



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0013910
(43) 공개일자 2011년02월10일

(51) Int. Cl.

C07D 495/04 (2006.01) C07D 409/04 (2006.01)

C07D 495/22 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0071616

(22) 출원일자 2009년08월04일

심사청구일자 2009년08월04일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가 1

(72) 발명자

고재중

충청북도 청주시 흥덕구 가경동 효성아파트 101동 1003호

최현봉

충청북도 청주시 흥덕구 복대1동 영조아파트1차 101-1002

김덕현

충청남도 연기군 조치원읍 교리 11-1 계룡아파트 1-1205

(74) 대리인

송경근

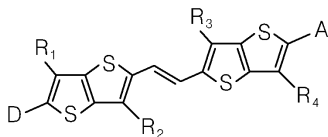
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 신규의 티에노티오펜-비닐렌-티에노티오펜을 함유하는 화합물, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 염료를 이용한 염료감응 태양전지

(57) 요약

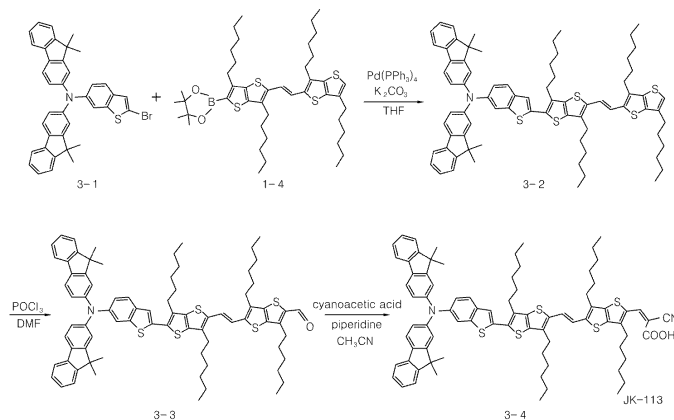
본 발명은 티에노티오펜-비닐렌-티에노티오펜을 함유하는 화합물인 화학식 1의 화합물과 이의 제조방법을 개시한다. 이 티에노티오펜-비닐렌-티에노티오펜을 함유하는 화합물을 포함하는 염료를 금속 산화물층에 흡착시켜 성능이 우수한 염료감응 태양전지를 형성할 수 있다.

<화학식 1>



여기서, D는 전자 주개(electron doner) 그룹이고, A는 전자 당김(electron acceptor) 그룹이며, R₁ 내지 R₄는 수소(H), 탄소수 1 내지 10의 알킬(alkyl)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다

대표도

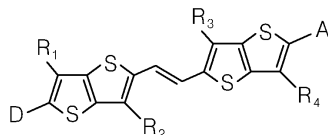


특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1의 티에노티오펜-비닐렌-티에노티오펜(thienothiophene-vinylene-thienothiophene)을 함유하는 화합물.

<화학식 1>



[상기 화학식 1의 D는 전자 주개(electron doner) 그룹이고, 상기 화학식 1의 A는 전자 당김(electron acceptor) 그룹이며, 상기 화학식 1의 R₁ 내지 R₄는 수소(H), 탄소수 1 내지 10의 알킬(alkyl)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.]

청구항 2

제1항에 있어서,

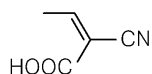
상기 화학식 1의 R₁ 내지 R₄는 헥실(hexyl)인 것을 특징으로 하는 티에노티오펜-비닐렌-티에노티오펜을 함유하는 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 A는 하기 화학식 2인 것을 특징으로 하는 티에노티오펜-비닐렌-티에노티오펜을 함유하는 화합물.

<화학식 2>

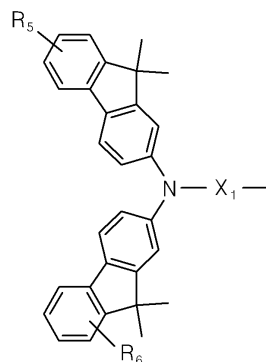


청구항 4

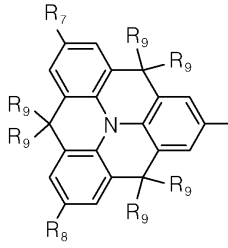
제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 D는 하기 화학식 3 내지 화학식 7로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 티에노티오펜-비닐렌-티에노티오펜을 함유하는 화합물.

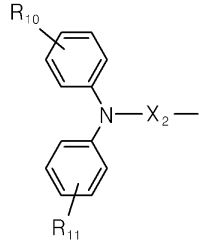
<화학식 3>



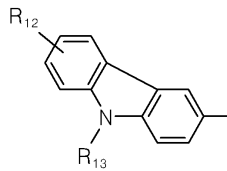
<화학식 4>



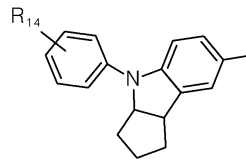
<화학식 5>



<화학식 6>



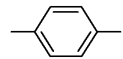
<화학식 7>



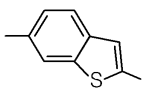
[상기 화학식 4의 R₉ 및 상기 화학식 6의 R₁₃은 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고,

상기 화학식 3의 X₁ 및 상기 화학식 5의 X₂는 하기 화학식 8 내지 화학식 11로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이며,

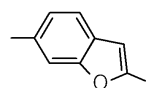
<화학식 8>



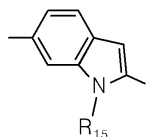
<화학식 9>



<화학식 10>



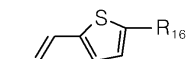
<화학식 11>



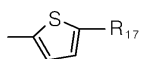
상기 화학식 11의 R₁₅는 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고,

상기 화학식 3의 R₅와 R₆, 상기 화학식 4의 R₇과 R₈, 상기 화학식 5의 R₁₀과 R₁₁, 상기 화학식 6의 R₁₂ 및 상기 화학식 7의 R₁₄는 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 알콕시(alkoxy), 하기 화학식 12 내지 화학식 19로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이며,

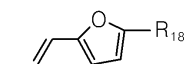
<화학식 12>



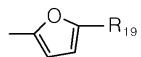
<화학식 13>



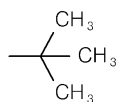
<화학식 14>



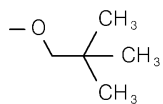
<화학식 15>



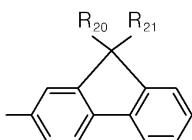
<화학식 16>



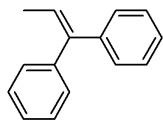
<화학식 17>



<화학식 18>



<화학식 19>



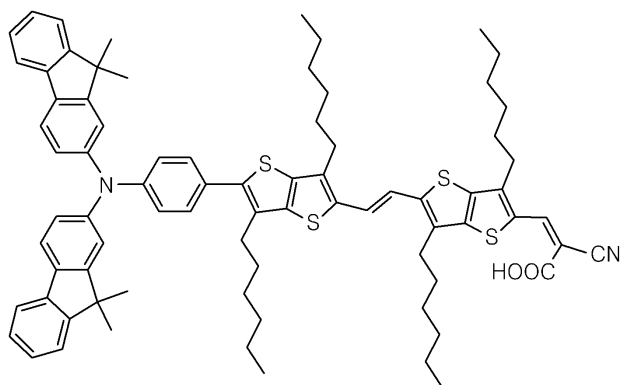
상기 화학식 12의 R_{16} , 상기 화학식 13의 R_{17} , 상기 화학식 14의 R_{18} , 상기 화학식 15의 R_{19} 및 상기 화학식 18의 R_{20} 과 R_{21} 은 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.]

청구항 5

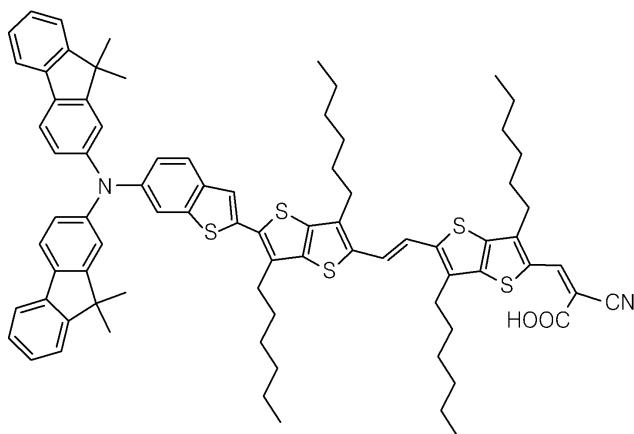
제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 20의 화합물 및 하기 화학식 21의 화합물 중 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 티에노티오펜-비닐렌-티에노티오펜을 함유하는 화합물.

<화학식 20>



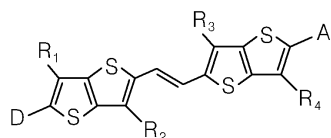
<화학식 21>



청구항 6

하기 화학식 22의 화합물과 하기 화학식 23의 화합물을 반응시켜 하기 화학식 24의 화합물을 형성하는 단계를 포함하여 하기 화학식 1의 화합물을 제조하는 것을 특징으로 하는 티에노티오펜-비닐렌-티에노티오펜(thienothiophene-vinylene-thienothiophene)을 함유하는 화합물의 제조방법.

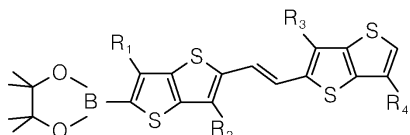
<화학식 1>



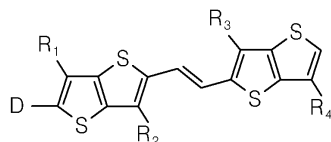
<화학식 22>



<화학식 23>



<화학식 24>



[상기 화학식 1, 화학식 22 및 화학식 24의 D는 전자 주개(electron doner) 그룹이고, 상기 화학식 1의 A는 전자 당김(electron acceptor) 그룹이며, 상기 화학식 1, 화학식 23 및 화학식 24의 R₁ 내지 R₄는 수소(H), 탄소 수 1 내지 10의 알킬(alkyl)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.]

청구항 7

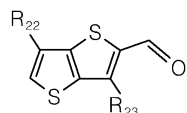
제6항에 있어서,

상기 화학식 23의 화합물은,

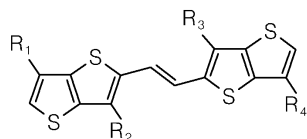
TiCl₄와 Zn가 포함되어 있는 THF 용액에 하기 화학식 25의 화합물을 첨가하여 하기 화학식 26의 화합물을 형성하는 단계; 및

하기 화학식 26의 화합물과 하기 화학식 27의 화합물(pinacol borate)을 반응시켜 상기 화학식 23의 화합물을 형성하는 단계;를 포함하여 제조하는 것을 특징으로 하는 티에노티오펜-비닐렌-티에노티오펜을 함유하는 화합물의 제조방법.

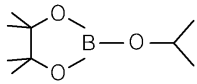
<화학식 25>



<화학식 26>



<화학식 27>



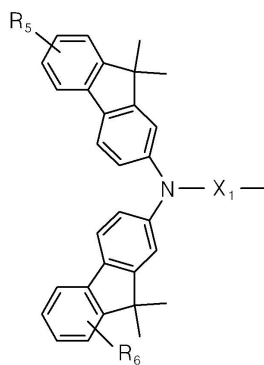
[상기 화학식 25의 R_{22} 와 R_{23} 및 화학식 26의 R_1 내지 R_4 는 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.]

청구항 8

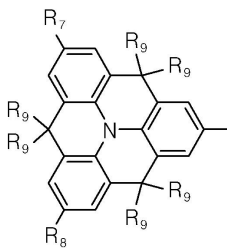
제6항 또는 제7항에 있어서,

상기 화학식 1, 화학식 22 및 화학식 24의 D는 하기 화학식 3 내지 화학식 7로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 티에노티오펜-비닐렌-티에노티오펜을 함유하는 화합물의 제조방법.

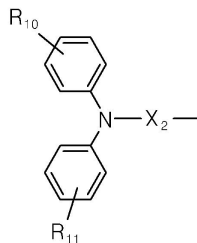
<화학식 3>



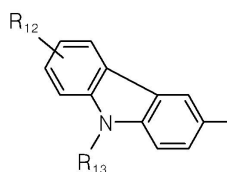
<화학식 4>



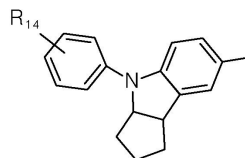
<화학식 5>



<화학식 6>



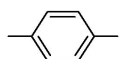
<화학식 7>



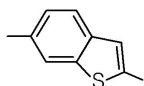
[상기 화학식 4의 R_9 및 상기 화학식 6의 R_{13} 은 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고,

상기 화학식 3의 X_1 및 상기 화학식 5의 X_2 는 하기 화학식 8 내지 화학식 11로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이며,

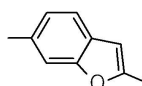
<화학식 8>



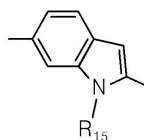
<화학식 9>



<화학식 10>



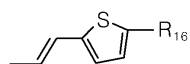
<화학식 11>



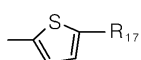
상기 화학식 11의 R_{15} 는 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고,

상기 화학식 3의 R_5 와 R_6 , 상기 화학식 4의 R_7 과 R_8 , 상기 화학식 5의 R_{10} 과 R_{11} , 상기 화학식 6의 R_{12} 및 상기 화학식 7의 R_{14} 는 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 알콕시(alkoxy), 하기 화학식 12 내지 화학식 19로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이며,

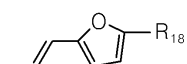
<화학식 12>



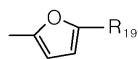
<화학식 13>



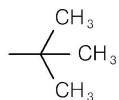
<화학식 14>



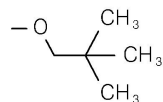
<화학식 15>



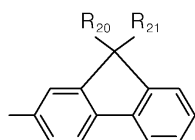
<화학식 16>



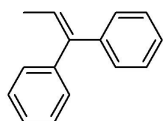
<화학식 17>



<화학식 18>



<화학식 19>



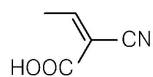
상기 화학식 12의 R₁₆, 상기 화학식 13의 R₁₇, 상기 화학식 14의 R₁₈, 상기 화학식 15의 R₁₉ 및 상기 화학식 18의 R₂₀과 R₂₁은 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.]

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 화학식 1의 A는 하기 화학식 2인 것을 특징으로 하는 티에노티오펜-비닐렌-티에노티오펜을 함유하는 화합물의 제조방법.

<화학식 2>

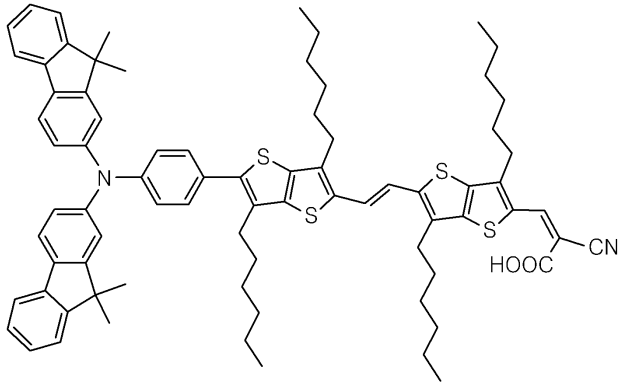


청구항 10

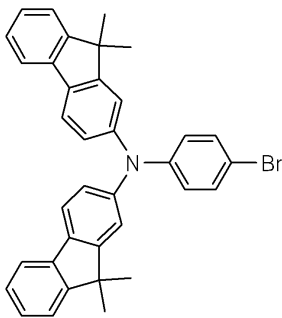
제9항에 있어서,

상기 화학식 22의 화합물은 하기 화학식 28의 화합물이고, 상기 화학식 23의 화합물은 하기 화학식 29의 화합물이며, 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 20의 화합물인 것을 특징으로 하는 티에노티오펜-비닐렌-티에노티오펜을 함유하는 화합물의 제조방법.

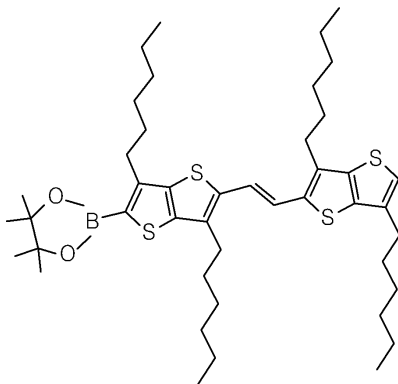
<화학식 20>



<화학식 28>



<화학식 29>

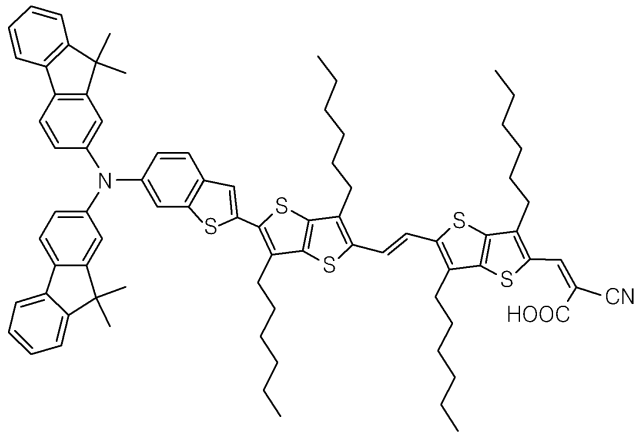


청구항 11

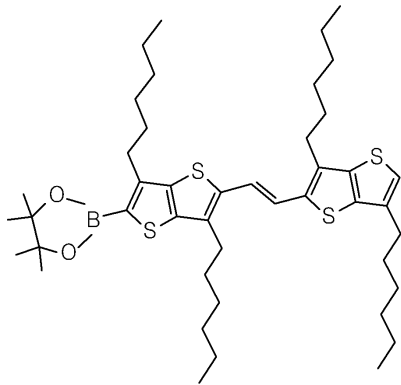
제9항에 있어서,

상기 화학식 22의 화합물은 하기 화학식 30의 화합물이고, 상기 화학식 23의 화합물은 하기 화학식 29의 화합물이며, 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 21의 화합물인 것을 특징으로 하는 티에노티오펜-비닐렌-티에노티오펜을 함유하는 화합물의 제조방법.

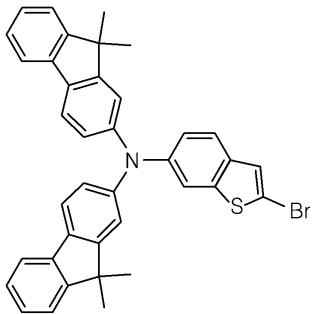
<화학식 21>



<화학식 29>



<화학식 30>



청구항 12

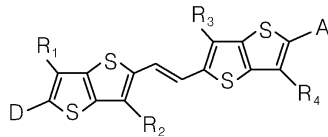
전도성 기관;

상기 전도성 기관 상에 형성되고, 하기 화학식 1의 화합물을 포함하는 염료가 흡착된 금속 산화물층을 포함하는 반도체 전극;

대향 전극; 및

상기 반도체 전극과 상기 대향 전극 사이를 채우는 전해질(electrolyte);을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료 감응 태양전지.

<화학식 1>



[상기 화학식 1의 D는 전자 주개(electron doner) 그룹이고, 상기 화학식 1의 A는 전자 당김(electron acceptor) 그룹이며, 상기 화학식 1의 R₁ 내지 R₄는 수소(H), 탄소수 1 내지 10의 알킬(alkyl)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.]

청구항 13

제12항에 있어서,

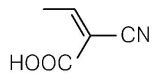
상기 화학식 1의 R₁ 내지 R₄는 헥실(hexyl)인 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 화학식 1의 A는 하기 화학식 2인 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

<화학식 2>

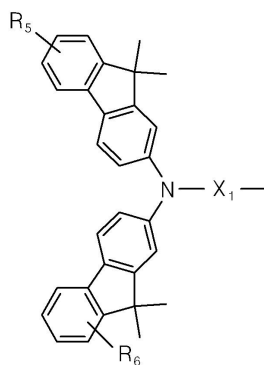


청구항 15

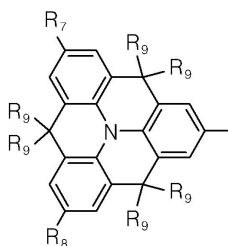
제12항에 있어서,

상기 화학식 1의 D는 하기 화학식 3 내지 화학식 7로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 티에노티오펜-비닐렌-티에노티오펜을 함유하는 화합물.

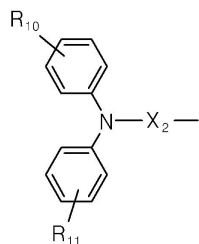
<화학식 3>



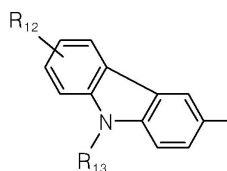
<화학식 4>



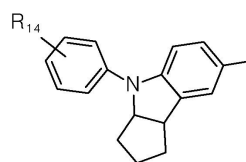
<화학식 5>



<화학식 6>



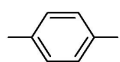
<화학식 7>



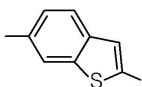
[상기 화학식 4의 R₉ 및 상기 화학식 6의 R₁₃은 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고,

상기 화학식 3의 X₁ 및 상기 화학식 5의 X₂는 하기 화학식 8 내지 화학식 11로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이며,

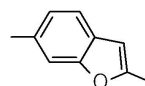
<화학식 8>



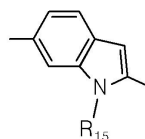
<화학식 9>



<화학식 10>



<화학식 11>

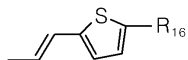


상기 화학식 11의 R₁₅는 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고,

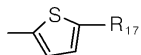
상기 화학식 3의 R₅와 R₆, 상기 화학식 4의 R₇과 R₈, 상기 화학식 5의 R₁₀과 R₁₁, 상기 화학식 6의 R₁₂ 및 상기 화

학식 7의 R₁₄는 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 알콕시(alkoxy), 하기 화학식 12 내지 화학식 19로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이며,

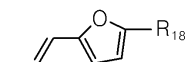
<화학식 12>



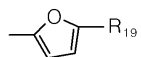
<화학식 13>



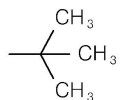
<화학식 14>



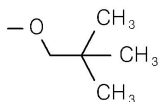
<화학식 15>



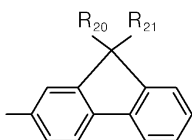
<화학식 16>



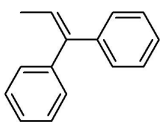
<화학식 17>



<화학식 18>



<화학식 19>



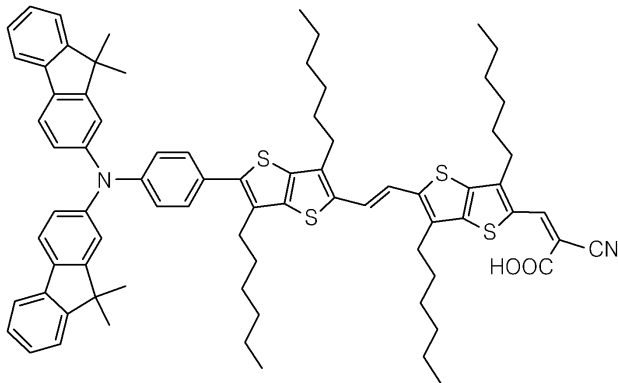
상기 화학식 12의 R₁₆, 상기 화학식 13의 R₁₇, 상기 화학식 14의 R₁₈, 상기 화학식 15의 R₁₉ 및 상기 화학식 18의 R₂₀과 R₂₁은 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.]

청구항 16

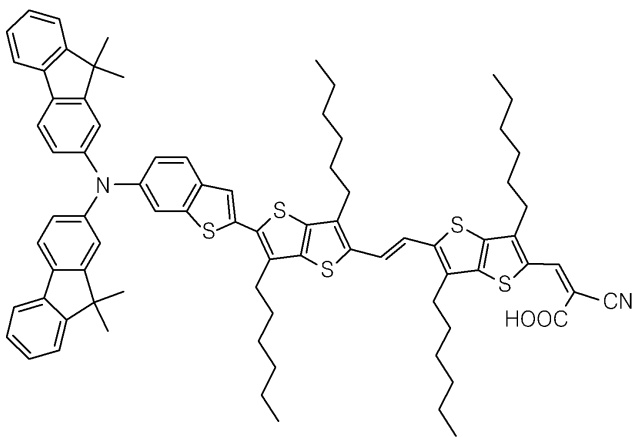
제12항에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 20의 화합물 및 하기 화학식 21의 화합물 중 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 티에노티오펜-비닐렌-티에노티오펜을 함유하는 화합물.

<화학식 20>



<화학식 21>



청구항 17

제12항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속 산화물층에는 첨가제(coadsorbent)가 더 흡착되어 있는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 첨가제는 DCA·TBA(tetrabutylammonium chenodeoxycholic acid salt)인 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

청구항 19

제12항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전해질은 고체 상태(solid-state) 전해질인 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 고체 상태 전해질은 Spiro-OMeTAD(2,2',7,7'-tetrakis(N,N-dimethoxyphenylamine)-9,9'-spiro-bifluorene)인 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

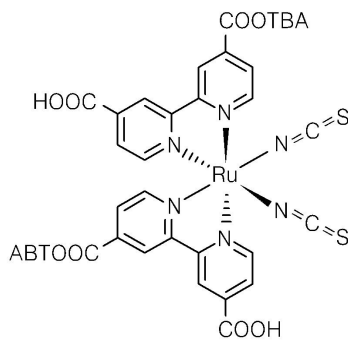
[0001] 본 발명은 신규한 티에노티오펜-비닐렌-티에노티오펜을 함유하는 화합물과 이를 염료로 사용한 염료감응 태양전지에 관한 것이다.

배경 기술

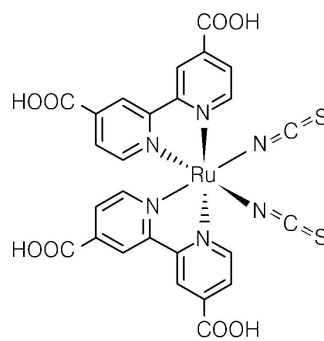
[0002] 염료감응 태양전지는 실리콘 태양전지와는 달리 감광성 염료분자와 전이금속 산화물을 구성 재료로 하는 광전기 화학적 태양전지이다. 상세하게 상기 감광성 염료분자는 가시광선을 흡수하여 전자-홀 쌍(electron-hole pair)을 생성하고, 상기 생성된 전자가 상기 전이금속 산화물에 의해 기관으로 전달되어 광전기화학적 특성을 갖는다.

[0003] 지금까지 알려진 염료감응 태양전지 중 대표적인 예가 스위스의 그라첼(Gratzel) 등에 의하여 발표된 염료감응 태양전지가 있다(미국 특허 제4,927,721호 및 동 제 5,350,644호). 일반적으로 그라첼 등에 의한 염료감응 태양전지들은 염료분자가 입혀진 나노입자 이산화티탄(TiO_2)으로 이루어지는 반도체 전극, 백금 전극, 그리고 이들 사이에 채워진 전해질 용액으로 구성되어 있다. 상기와 같은 염료감응 태양전지는 실리콘 태양전지에 비해 전력당 제조 원가가 저렴하기 때문에 태양전지로 유용성이 있다는 점에서 주목받아 왔다. 염료감응 태양전지에 이용되는 염료는 크게 두 가지로 나뉘어진다. 하나는 유기금속 염료(organometallic dye)이고, 다른 하나는 유기염료(organic dye)이다.

[0004] <유기금속 염료의 예>



<N-719>



<N3>

[0005]

[0006] 유기금속 염료는 $\text{Ru(II)-polypyridyl}$ 화합물을 연결시킨 $\text{Ru(dcb)(bpy)}_2^{2+}$ 가 주요 염료로 알려져 있다(미국특허 제5,350,644호 참조). 또한 Ru, Os, Cu, Zn 등의 전이 금속에 질소를 포함하는 다양한 리간드를 포함하는 염료 등이 있다(미국특허, 제 6,350,946호, 미국특허 제 6,291,763, 미국특허 제6,310, 262, 일본특허 특개2000-294306). 상기 염료들 중에서 나노입자 염료감응 태양전지의 Ru계 염료로 붉은 주홍색과 진한 청색을 나타내는 상기 화학식의 화합물들이(상표명: 'N719', 'N3' 등) 유기금속 염료로 가장 널리 사용되고 있다.

[0007] 유기염료는 가시광선 영역에서 높은 흡광효율을 나타내고, 유기금속 염료에 비해 저가 합성이 가능하다는 이유로 점차 주목받고 있는 실정이다. 그러나 유기염료는 여기 상태에서의 지속시간이 짧고, 염료의 응집(aggregation) 현상이 발생하여, 효율이 우수하지 않다는 문제점이 있다. 따라서 응집이 방지되며, 효율이 우수한 신규한 유기염료의 필요성이 증가하고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0008] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 신규한 티에노티오펜-비닐렌-티에노티오펜을 함유하는 화합물을 제공하는 것이다.

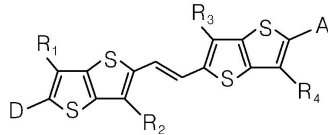
[0009] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 기술적 과제는 신규한 티에노티오펜-비닐렌-티에노티오펜을 함유하는 화합물의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는 상기의 신규한 화합물을 포함하는 염료를 이용하여, 효율이 우수한 염료감응 태양전지를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0011] 상기의 기술적 과제를 해결하기 위한, 본 발명에 따른 티에노티오펜-비닐렌-티에노티오펜(thienothiophene-vinylene-thienothiophene)을 함유하는 화합물은 하기 화학식 1의 화합물이다.

[0012] <화학식 1>

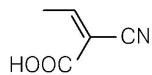


[0013]

[0014] 상기 화학식 1의 D는 전자 주개(electron donor) 그룹이고, 상기 화학식 1의 A는 전자 당김(electron acceptor) 그룹이며, 상기 화학식 1의 R₁ 내지 R₄는 수소(H), 탄소수 1 내지 10의 알킬(alkyl)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.

[0015] 본 발명에 따른 티에노티오펜-비닐렌-티에노티오펜을 함유하는 화합물에 있어서, 상기 화학식 1의 R₁ 내지 R₄는 헥실(hexyl)일 수 있고, 상기 화학식 1의 A는 하기 화학식 2일 수 있다.

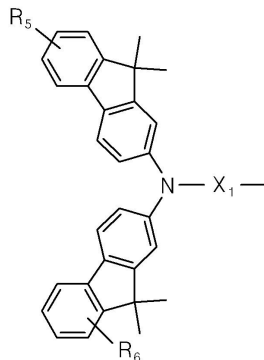
[0016] <화학식 2>



[0017]

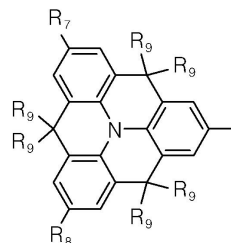
[0018] 본 발명에 따른 티에노티오펜-비닐렌-티에노티오펜을 함유하는 화합물에 있어서, 상기 화학식 1의 D는 하기 화학식 3 내지 화학식 7로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0019] <화학식 3>



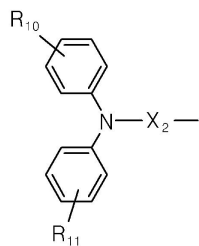
[0020]

[0021] <화학식 4>



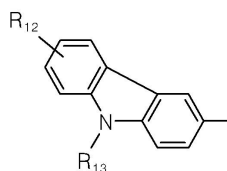
[0022]

[0023] <화학식 5>



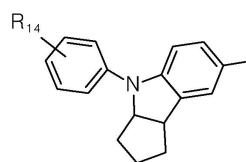
[0024]

[0025] <화학식 6>



[0026]

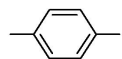
[0027] <화학식 7>



[0028]

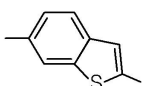
[0029] 상기 화학식 4의 R₉ 및 상기 화학식 6의 R₁₃은 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고, 상기 화학식 3의 X₁ 및 상기 화학식 5의 X₂는 하기 화학식 8 내지 화학식 11로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.

[0030] <화학식 8>



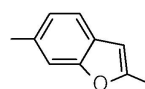
[0031]

[0032] <화학식 9>



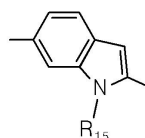
[0033]

[0034] <화학식 10>



[0035]

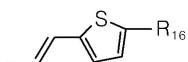
[0036] <화학식 11>



[0037]

[0038] 상기 화학식 11의 R₁₅는 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고, 상기 화학식 3의 R₅와 R₆, 상기 화학식 4의 R₇과 R₈, 상기 화학식 5의 R₁₀과 R₁₁, 상기 화학식 6의 R₁₂ 및 상기 화학식 7의 R₁₄는 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 알콕시(alkoxy), 하기 화학식 12 내지 화학식 19로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.

[0039] <화학식 12>



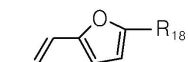
[0040]

[0041] <화학식 13>



[0042]

[0043] <화학식 14>



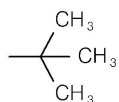
[0044]

[0045] <화학식 15>



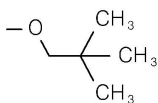
[0046]

[0047] <화학식 16>



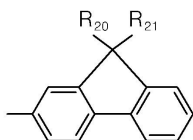
[0048]

[0049] <화학식 17>



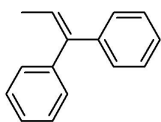
[0050]

[0051] <화학식 18>



[0052]

[0053] <화학식 19>

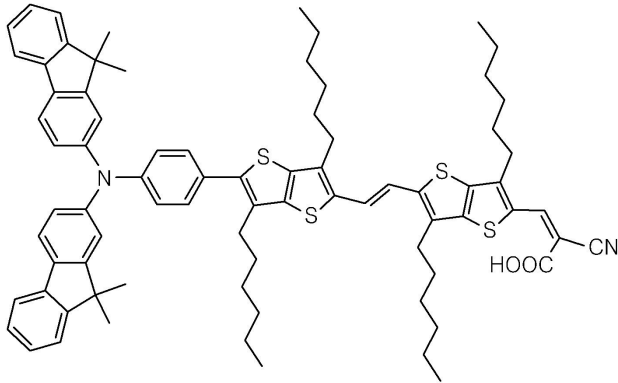


[0054]

[0055] 상기 화학식 12의 R₁₆, 상기 화학식 13의 R₁₇, 상기 화학식 14의 R₁₈, 상기 화학식 15의 R₁₉ 및 상기 화학식 18의 R₂₀과 R₂₁은 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.

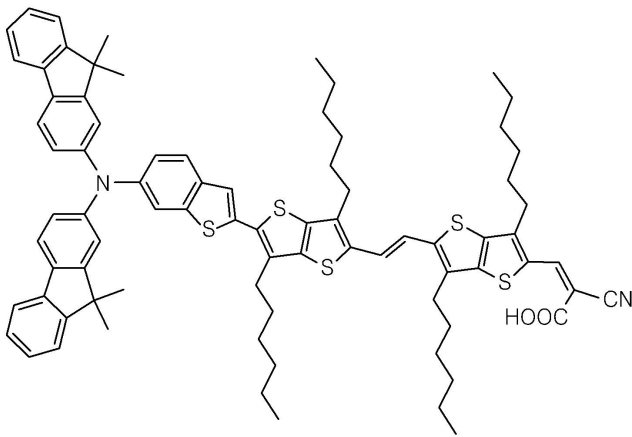
[0056] 본 발명에 따른 티에노티오펜-비닐렌-티에노티오펜을 함유하는 화합물에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 20의 화합물 및 하기 화학식 21의 화합물 중 적어도 하나일 수 있다.

[0057] <화학식 20>



[0058]

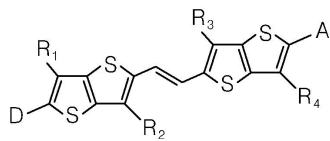
[0059] <화학식 21>



[0060]

[0061] 상기의 다른 기술적 과제를 해결하기 위한, 본 발명에 따른 티에노티오펜-비닐렌-티에노티오펜 (thienothiophene-vinylene-thienothiophene)을 함유하는 화합물의 제조방법은 하기 화학식 22의 화합물과 하기 화학식 23의 화합물을 반응시켜 하기 화학식 24의 화합물을 형성하는 단계를 포함하여 하기 화학식 1의 화합물을 제조한다.

[0062] <화학식 1>



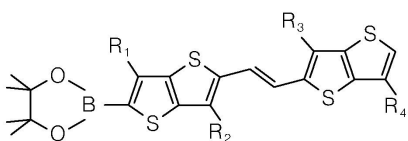
[0063]

[0064] <화학식 22>



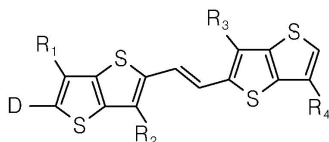
[0065]

[0066] <화학식 23>



[0067]

[0068] <화학식 24>

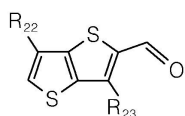


[0069]

[0070] 상기 화학식 1, 화학식 22 및 화학식 24의 D는 전자 주개(electron doner) 그룹이고, 상기 화학식 1의 A는 전자 당김(electron acceptor) 그룹이며, 상기 화학식 1, 화학식 23 및 화학식 24의 R₁ 내지 R₄는 수소(H), 탄소수 1 내지 10의 알킬(alkyl)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.

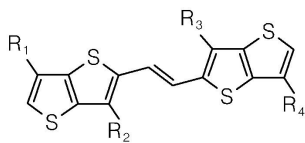
[0071] 본 발명에 따른 티에노티오펜-비닐렌-티에노티오펜을 함유하는 화합물의 제조방법에 있어서, 상기 화학식 23의 화합물은, TiCl₄와 Zn가 포함되어 있는 THF 용액에 하기 화학식 25의 화합물을 첨가하여 하기 화학식 26의 화합물을 형성하는 단계; 및 하기 화학식 26의 화합물과 하기 화학식 27의 화합물(pinacol borate)을 반응시켜 상기 화학식 23의 화합물을 형성하는 단계;를 포함하여 제조할 수 있다.

[0072] <화학식 25>



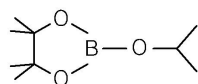
[0073]

[0074] <화학식 26>



[0075]

[0076] <화학식 27>

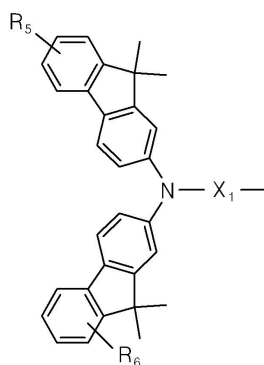


[0077]

[0078] 상기 화학식 25의 R₂₂와 R₂₃ 및 화학식 26의 R₁ 내지 R₄는 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.

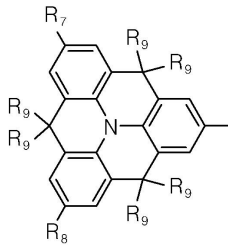
[0079] 본 발명에 따른 티에노티오펜-비닐렌-티에노티오펜을 함유하는 화합물의 제조방법에 있어서, 상기 화학식 1, 화학식 22 및 화학식 24의 D는 하기 화학식 3 내지 화학식 7로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0080] <화학식 3>



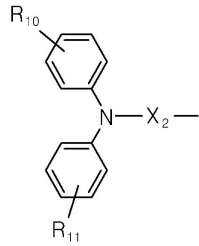
[0081]

[0082] <화학식 4>



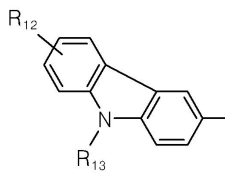
[0083]

[0084] <화학식 5>



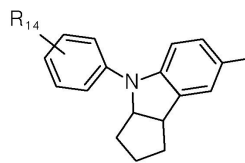
[0085]

[0086] <화학식 6>



[0087]

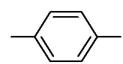
[0088] <화학식 7>



[0089]

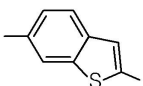
[0090] 상기 화학식 4의 R₉ 및 상기 화학식 6의 R₁₃은 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고, 상기 화학식 3의 X₁ 및 상기 화학식 5의 X₂는 하기 화학식 8 내지 화학식 11로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.

[0091] <화학식 8>



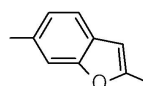
[0092]

[0093] <화학식 9>



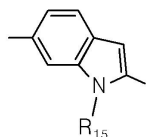
[0094]

[0095] <화학식 10>



[0096]

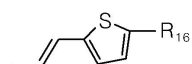
[0097] <화학식 11>



[0098]

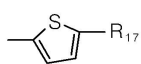
[0099] 상기 화학식 11의 R₁₅는 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고, 상기 화학식 3의 R₅와 R₆, 상기 화학식 4의 R₇과 R₈, 상기 화학식 5의 R₁₀과 R₁₁, 상기 화학식 6의 R₁₂ 및 상기 화학식 7의 R₁₄는 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 알콕시(alkoxy), 하기 화학식 12 내지 화학식 19로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.

[0100] <화학식 12>



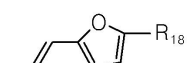
[0101]

[0102] <화학식 13>



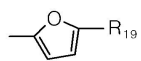
[0103]

[0104] <화학식 14>



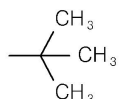
[0105]

[0106] <화학식 15>



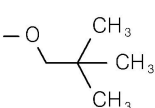
[0107]

[0108] <화학식 16>



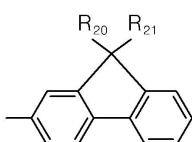
[0109]

[0110] <화학식 17>



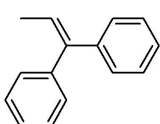
[0111]

[0112] <화학식 18>



[0113]

[0114] <화학식 19>

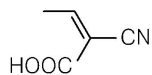


[0115]

[0116] 상기 화학식 12의 R₁₆, 상기 화학식 13의 R₁₇, 상기 화학식 14의 R₁₈, 상기 화학식 15의 R₁₉ 및 상기 화학식 18의 R₂₀과 R₂₁은 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.

[0117] 본 발명에 따른 티에노티오펜-비닐렌-티에노티오펜을 함유하는 화합물의 제조방법에 있어서, 상기 화학식 1의 A는 하기 화학식 2일 수 있다.

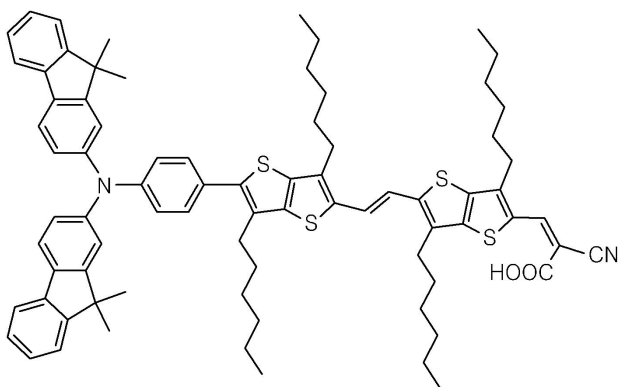
[0118] <화학식 2>



[0119]

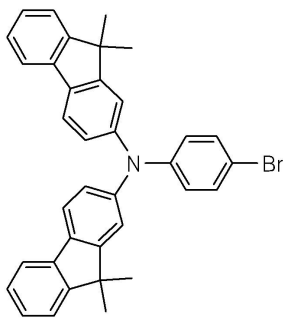
[0120] 본 발명에 따른 티에노티오펜-비닐렌-티에노티오펜을 함유하는 화합물의 제조방법에 있어서, 상기 화학식 22의 화합물은 하기 화학식 28의 화합물이고, 상기 화학식 23의 화합물은 하기 화학식 29의 화합물이며, 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 20의 화합물일 수 있다.

[0121] <화학식 20>



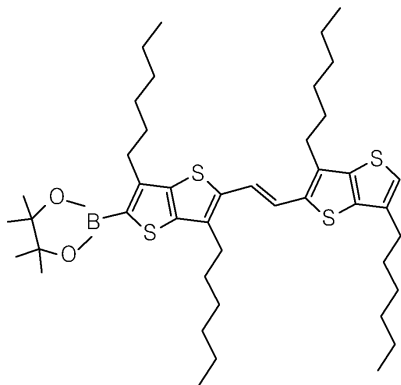
[0122]

[0123] <화학식 28>



[0124]

[0125] <화학식 29>

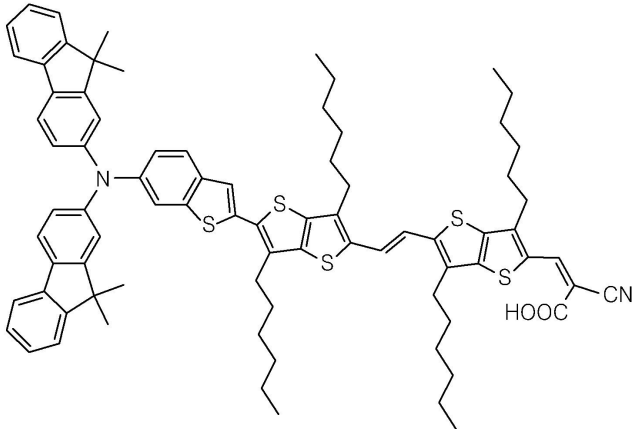


[0126]

[0127] 본 발명에 따른 티에노티오펜-비닐렌-티에노티오펜을 함유하는 화합물의 제조방법에 있어서, 상기 화학식 22의

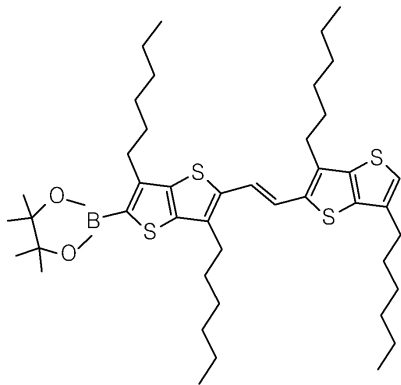
화합물은 하기 화학식 30의 화합물이고, 상기 화학식 23의 화합물은 하기 화학식 29의 화합물이며, 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 21의 화합물일 수 있다.

[0128] <화학식 21>



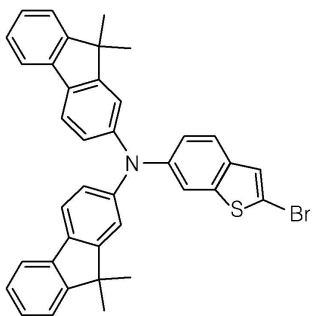
[0129]

[0130] <화학식 29>



[0131]

[0132] <화학식 30>

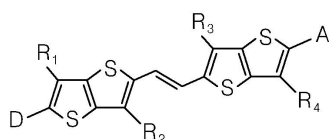


[0133]

[0134] 상기의 또 다른 기술적 과제를 해결하기 위한, 본 발명에 따른 염료감응 태양전지는 전도성 기관;

[0135] 상기 전도성 기관 상에 형성되고, 하기 화학식 1의 화합물을 포함하는 염료가 흡착된 금속 산화물층을 포함하는 반도체 전극; 대향 전극; 및 상기 반도체 전극과 상기 대향 전극 사이를 채우는 전해질(electrolyte);을 구비한다.

[0136] <화학식 1>

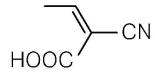


[0137]

[0138] 상기 화학식 1의 D는 전자 주개(electron doner) 그룹이고, 상기 화학식 1의 A는 전자 당김(electron acceptor) 그룹이며, 상기 화학식 1의 R₁ 내지 R₄는 수소(H), 탄소수 1 내지 10의 알킬(alkyl)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.

[0139] 본 발명에 따른 염료감응 태양전지에 있어서, 상기 화학식 1의 R₁ 내지 R₄는 헥실(hexyl)일 수 있고, 상기 화학식 1의 A는 하기 화학식 2일 수 있다.

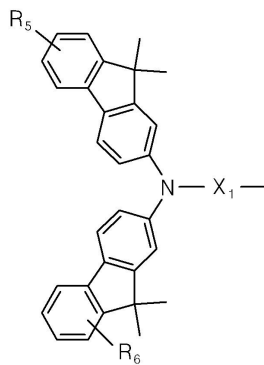
[0140] <화학식 2>



[0141]

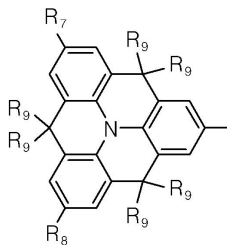
[0142] 본 발명에 따른 염료감응 태양전지에 있어서, 상기 화학식 1의 D는 하기 화학식 3 내지 화학식 7로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0143] <화학식 3>



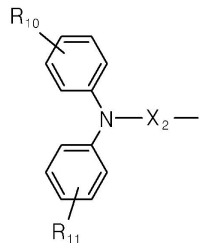
[0144]

[0145] <화학식 4>



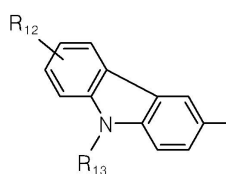
[0146]

[0147] <화학식 5>



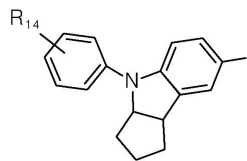
[0148]

[0149] <화학식 6>



[0150]

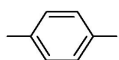
[0151] <화학식 7>



[0152]

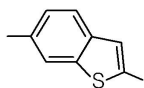
[0153] 상기 화학식 4의 R₉ 및 상기 화학식 6의 R₁₃은 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고, 상기 화학식 3의 X₁ 및 상기 화학식 5의 X₂는 하기 화학식 8 내지 화학식 11로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.

[0154] <화학식 8>



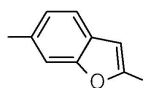
[0155]

[0156] <화학식 9>



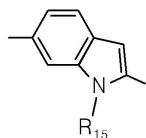
[0157]

[0158] <화학식 10>



[0159]

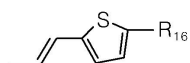
[0160] <화학식 11>



[0161]

[0162] 상기 화학식 11의 R₁₅는 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고, 상기 화학식 3의 R₅와 R₆, 상기 화학식 4의 R₇과 R₈, 상기 화학식 5의 R₁₀과 R₁₁, 상기 화학식 6의 R₁₂ 및 상기 화학식 7의 R₁₄는 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 알콕시(alkoxy), 하기 화학식 12 내지 화학식 19로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.

[0163] <화학식 12>



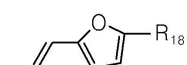
[0164]

[0165] <화학식 13>



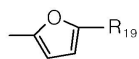
[0166]

[0167] <화학식 14>



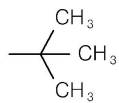
[0168]

[0169] <화학식 15>



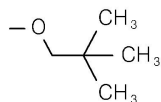
[0170]

[0171] <화학식 16>



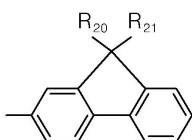
[0172]

[0173] <화학식 17>



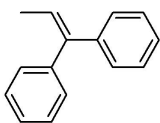
[0174]

[0175] <화학식 18>



[0176]

[0177] <화학식 19>

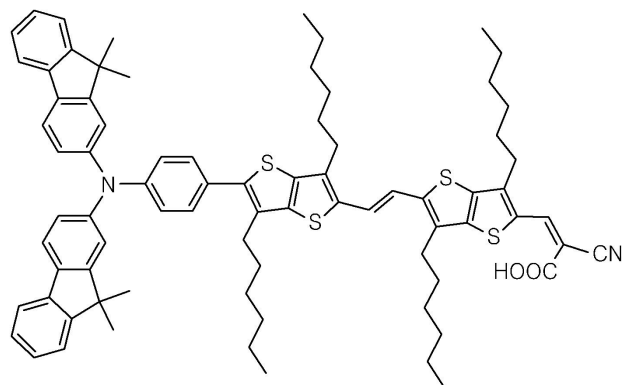


[0178]

[0179] 상기 화학식 12의 R₁₆, 상기 화학식 13의 R₁₇, 상기 화학식 14의 R₁₈, 상기 화학식 15의 R₁₉ 및 상기 화학식 18의 R₂₀과 R₂₁은 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.

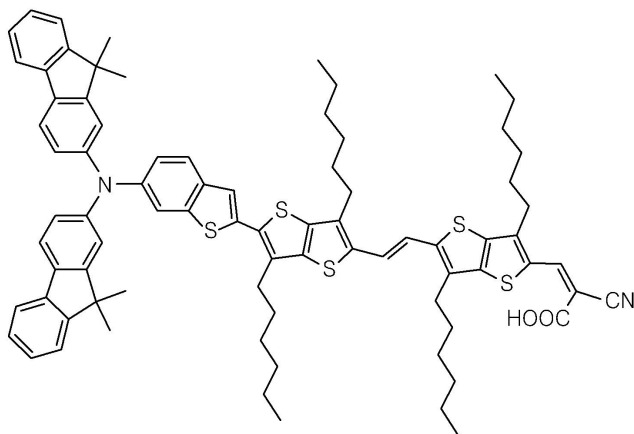
[0180] 본 발명에 따른 염료감응 태양전지에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 20의 화합물 및 하기 화학식 21의 화합물 중 적어도 하나일 수 있다.

[0181] <화학식 20>



[0182]

[0183] <화학식 21>



[0184]

[0185] 본 발명에 따른 염료감응 태양전지에 있어서, 상기 금속 산화물층에는 첨가제(coadsorbent)가 더 흡착되어 있을 수 있으며, 상기 첨가제는 DCA·TBA(tetrabutylammonium chenodeoxycholic acid salt)일 수 있다. 그리고 상기 전해질은 고체 상태(solid-state) 전해질일 수 있으며, 상기 고체 상태 전해질은 Spiro-OMeTAD(2,2',7,7'-tetrakis(N,N-dimethoxyphenylamine)-9,9'-spiro-bifluorene)일 수 있다.

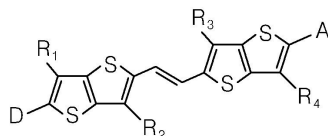
효과

[0186] 본 발명은 염료의 원료로 이용되는 신규한 티에노티오펜-비닐렌-티에노티오펜을 함유하는 화합물과 이의 제조방법을 제공한다. 또한, 본 발명은 상기의 신규한 티에노티오펜-비닐렌-티에노티오펜을 함유하는 화합물이 염료로 이용되는 염료감응 태양전지를 제공한다. 상기의 신규한 티에노티오펜-비닐렌-티에노티오펜을 함유하는 화합물은 흡광광계수가 높아 얇은 TiO_2 층을 사용할 수 있고, 그로 인해, 광전변환효율이 9.5 % 정도로 상당히 증가하게 된다. 그리고 분자 전체가 평면 구조에 가까워서 장파장을 흡수하는 것이 가능하고, 헥실(hexyl)기의 도입에 따라 분자 간의 응집(aggreaion)이 방지되고, 열적, 광적 안정성이 증대된다. 또한, 고체전해질을 사용하는 경우에도 광전변환효율이 4.8 % 정도로 아주 우수한 효율을 나타낸다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0187] 본 발명은 화학식 1의 화합물을 포함하는 티에노티오펜-비닐렌-티에노티오펜(thienothiophene-vinylene-thienothiophene)을 함유하는 화합물에 관한 것이다.

[0188] <화학식 1>

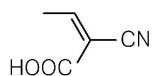


[0189]

[0190] 여기서, D는 전자 주개(electron doner) 그룹이고, A는 전자 당김(electron acceptor) 그룹이며, R_1 내지 R_4 는 수소(H), 탄소수 1 내지 10의 알킬(alkyl)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.

[0191] 화학식 1의 R_1 내지 R_4 는 헥실(hexyl)일 수 있고, 화학식 1의 A는 화학식 2일 수 있다.

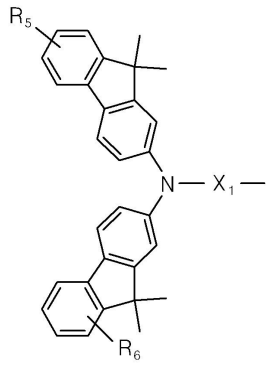
[0192] <화학식 2>



[0193]

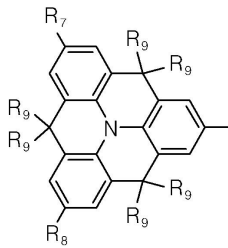
[0194] 그리고 화학식 1의 D는 화학식 3 내지 화학식 7로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0195] <화학식 3>



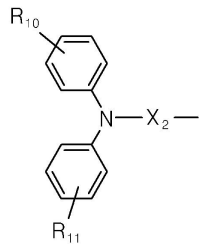
[0196]

[0197] <화학식 4>



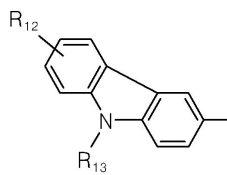
[0198]

[0199] <화학식 5>



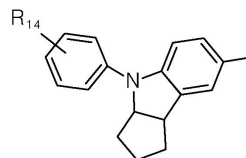
[0200]

[0201] <화학식 6>



[0202]

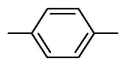
[0203] <화학식 7>



[0204]

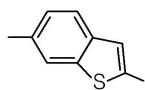
[0205] 여기서, R₉ 및 R₁₃은 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고, X₁ 및 X₂는 화학식 8 내지 화학식 11로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다. 그리고 R₅, R₆, R₇, R₈, R₁₀, R₁₁, R₁₂ 및 R₁₄는 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 알콕시(alkoxy), 화학식 12 내지 화학식 19로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.

[0206] <화학식 8>



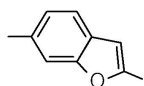
[0207]

[0208] <화학식 9>



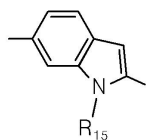
[0209]

[0210] <화학식 10>



[0211]

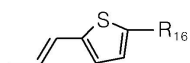
[0212] <화학식 11>



[0213]

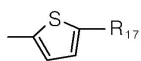
[0214] 여기서, R₁₅는 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.

[0215] <화학식 12>



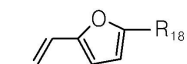
[0216]

[0217] <화학식 13>



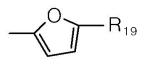
[0218]

[0219] <화학식 14>



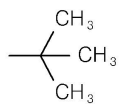
[0220]

[0221] <화학식 15>



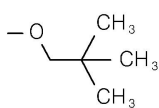
[0222]

[0223] <화학식 16>



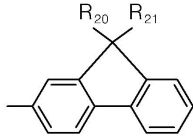
[0224]

[0225] <화학식 17>



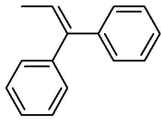
[0226]

[0227] <화학식 18>



[0228]

[0229] <화학식 19>

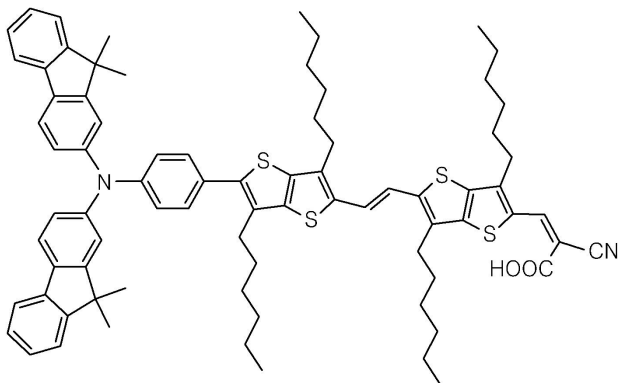


[0230]

[0231] 여기서, R₁₆, R₁₇, R₁₈, R₁₉ 및 R₂₀, R₂₁은 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.

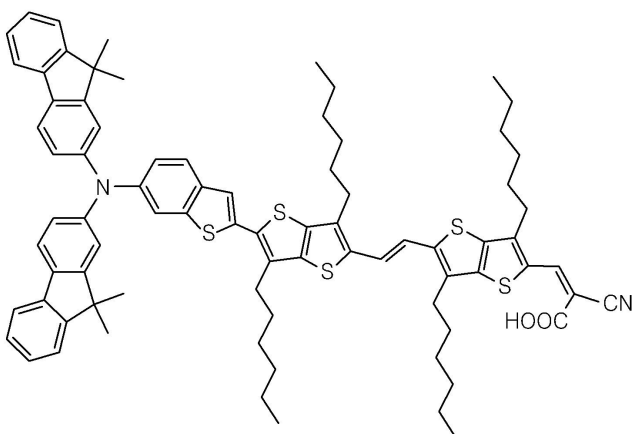
[0232] 본 발명에 따른 바람직한 티에노티오펜-비닐렌-티에노티오펜을 함유하는 화합물 화학식 20의 화합물 및 화학식 21의 화합물이다.

[0233] <화학식 20>



[0234]

[0235] <화학식 21>



[0236]

[0237] 여기서, 화학식 20의 화합물은 JK-112로 명명하고, 화학식 21의 화합물은 JK-113으로 명명한다.

[0238] 티에노티오펜-비닐렌-티에노티오펜을 함유하는 화합물은 몰흡광계수가 높아 얇은 TiO₂층을 사용할 수 있고, 그로 인해, 광전변화효율이 상당히 증가하게 된다. 그리고 티에노티오펜-비닐렌-티에노티오펜을 함유하는 화합물은 두 티에노티오펜 사이에 형성되어 있는 이중결합 구조에 의해 분자 전체가 평면 구조를 이루고 있어서 컨쥬게이션(conjugation)이 잘 이루어진다. 이로 인해, 두 티에노티오펜이 단일 결합에 결합되어 이루어진 화합물에 비해, 장파장의 빛을 잘 흡수한다. 그리고 헥실(hexyl)기의 도입에 따라 분자 간의 응집(aggreaion)이 방지되고,

열적, 광적 안정성이 증대된다.

[0239] 이러한 티에노티오펜-비닐렌-티에노티오펜을 함유하는 화합물은 염료감응 태양전지의 염료로 이용하기에 적합하며, 두 티에노티오펜이 단일 결합에 결합되어 이루어진 화합물 비해, J_{sc} 값이 현저히 증가하여 효율이 우수하게 된다. 그리고 티에노티오펜-비닐렌-티에노티오펜을 함유하는 화합물은 고체전해질을 사용하는 경우에도 우수한 광전변환효율을 나타낸다.

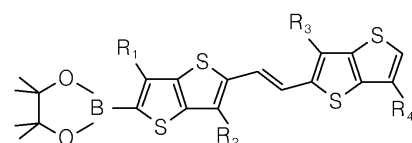
[0240] 또한, 본 발명은 화학식 1로 표현되는 티에노티오펜-비닐렌-티에노티오펜을 함유하는 화합물 제조방법을 포함한다. 화학식 1의 화합물은 화학식 22의 화합물과 화학식 23의 화합물을 반응시켜 화학식 24의 화합물을 형성하는 단계를 포함하여 제조한다.

[0241] <화학식 22>



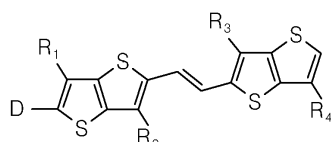
[0242]

[0243] <화학식 23>



[0244]

[0245] <화학식 24>

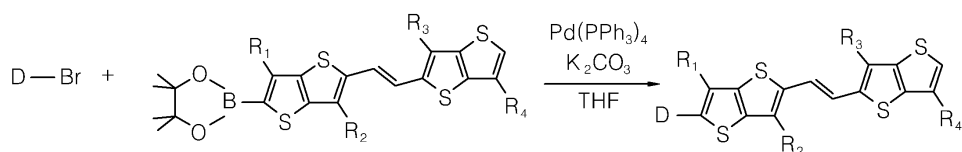


[0246]

[0247] 여기서, D는 전자 주개 그룹이고, R_1 내지 R_4 는 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬(alkyl)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.

[0248] 화학식 22의 화합물과 화학식 23의 화합물을 반응시켜 화학식 24의 화합물을 형성하는 단계를 반응식 1에 나타내었다.

[0249] <반응식 1>



[0250] <화학식22>

<화학식23>

<화학식24>

[0251]

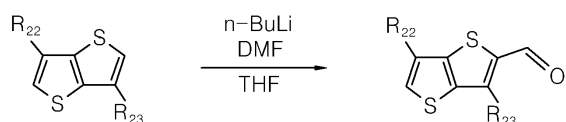
[0251] 여기서, D는 전자 주개 그룹이고, R_1 내지 R_4 는 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬(alkyl)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.

[0252] $Pd(PPh_3)_4$ (tetrakis(triphenylphosphine)palladium)와 탄산칼륨(K_2CO_3)을 함께 첨가하여 반응식 1의 반응을 수행할 수 있다. 반응식 1의 반응은 THF(tetrahydrofuran)에서 수행될 수 있다.

[0253] 화학식 24의 화합물을 형성하기 위해 이용되는 화학식 23의 화합물은 아래의 반응식 2 내지 반응식 4 단계를 통해 제조할 수 있다.

[0254] 화학식 23의 화합물을 제조하기 위해서는 우선, 반응식 2에 나타난 바와 같이, 화학식 31의 화합물을 $n-BuLi$ (n-butyllithium)와 DMF(dimethylformamide)와 순차적으로 반응시켜 화학식 25의 화합물을 형성한다. 반응식 2의 반응은 THF에서 수행될 수 있다.

[0255] <반응식 2>



[0256]

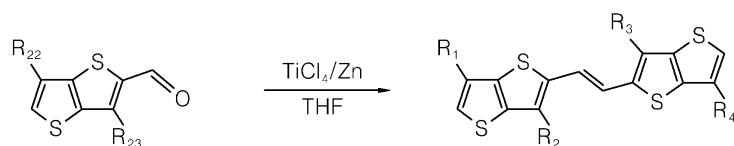
<화학식31>

<화학식25>

[0257] 여기서, R₂₂와 R₂₃은 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.

[0258] 그리고 반응식 3에 나타난 바와 같이, 화학식 25의 화합물을 TiCl₄와 Zn가 포함되어 있는 THF 용액에 첨가하여 화학식 26의 화합물을 형성할 수 있다.

[0259] <반응식 3>



<화학식25>

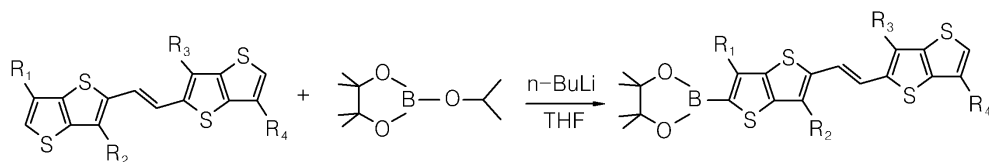
<화학식26>

[0260]

[0261] 여기서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₂₂ 및 R₂₃은 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.

[0262] 다음으로, 반응식 4에 나타난 바와 같이, 화학식 26의 화합물을 화학식 27의 화합물과 반응시켜 화학식 23의 화합물을 형성한다. 이때, n-BuLi를 첨가하여 반응식 4의 반응을 수행할 수 있으며, 반응식 4의 반응은 THF에서 수행될 수 있다.

[0263] <반응식 4>



<화학식26>

<화학식27>

<화학식23>

[0264]

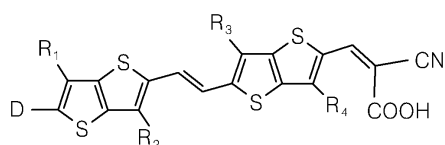
[0265] 여기서, R₁ 내지 R₄는 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.

[0266] 상기 반응식 2 내지 반응식 4의 반응을 통해 제조된 화학식 23의 화합물을 이용하여 반응식 1의 반응을 수행할 수 있다.

[0267] 반응식 1에 표현된 D는 화학식 3 내지 화학식 7로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있고, R₁ 내지 R₄는 핵실일 수 있다.

[0268] 그리고 화학식 1의 A는 화학식 2일 수 있다. A가 화학식 2인 화학식 1의 화합물을 화학식 32에 나타내었다.

[0269] <화학식 32>



[0270]

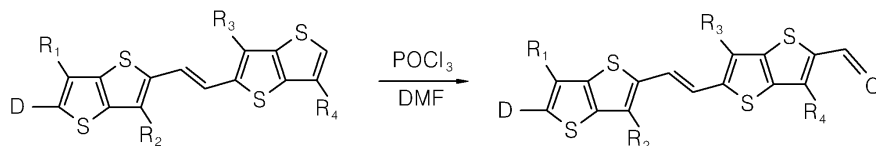
[0271] 여기서, D는 전자 주개 그룹이고, R₁ 내지 R₄는 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬로 이루어진 군에서 선택된 어느

하나이다.

[0272] 화학식 32의 화합물은 화학식 24의 화합물로부터 형성할 수 있는데, 그 과정을 아래의 반응식 5와 반응식 6에 나타내었다.

[0273] 화학식 32의 화합물을 형성하기 위해서는 우선, 반응식 5에 나타난 바와 같이 화학식 24의 화합물을 DMF와 반응시켜 화학식 33의 화합물을 형성한다. 이때 POCl_3 가 첨가될 수 있다.

[0274] <반응식 5>



<화학식24>

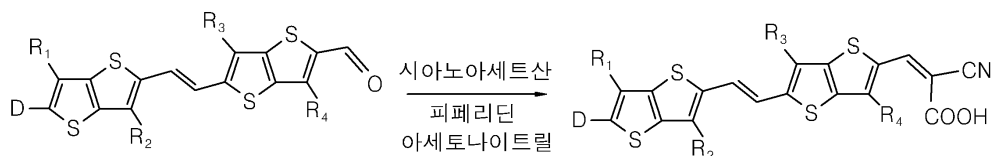
<화학식33>

[0275]

[0276] 여기서, D는 전자 주개 그룹이고, R_1 내지 R_4 는 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.

[0277] 그리고 반응식 6에 나타난 바와 같이, 화학식 33의 화합물을 시아노아세트산(cyanoacetic acid)을 반응시켜 화학식 32의 화합물을 형성한다. 반응식 6의 반응은 피페리딘(piperidine)과 아세토나이트릴(acetonitrile, CH_3CN)을 함께 첨가하여 수행될 수 있다.

[0278] <반응식 6>



<화학식33>

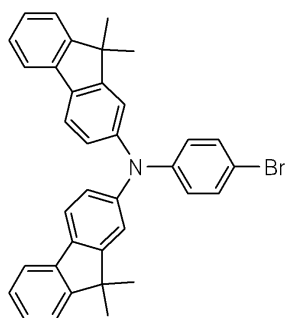
<화학식32>

[0279]

[0280] 여기서, D는 전자 주개 그룹이고, R_1 내지 R_4 는 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.

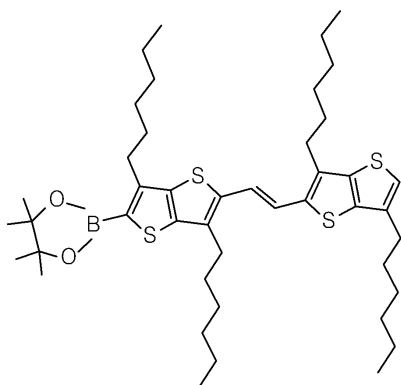
[0281] 이때, 화학식 32의 화합물이 화학식 20의 화합물인 JK-112를 형성하기 위해서, 화학식 22의 화합물은 화학식 28의 화합물이고, 화학식 23의 화합물은 화학식 29의 화합물일 수 있다.

[0282] <화학식 28>



[0283]

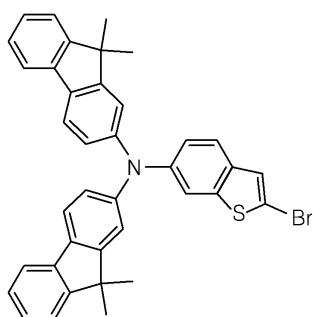
[0284] <화학식 29>



[0285]

[0286] 그리고 화학식 32의 화합물이 화학식 21의 화합물인 JK-113을 형성하기 위해서, 화학식 22의 화합물은 화학식 30의 화합물이고, 화학식 23의 화합물은 화학식 29의 화합물일 수 있다.

[0287] <화학식 30>



[0288]

[0289] 이하, 본 발명에 따른 티에노티오펜-비닐렌-티에노티오펜을 함유하는 화합물 중 JK-112와 JK-113를 제조하는 방법에 대한 실시예들을 보다 상세하게 설명한다. 이하의 실시예들에 의해 본 발명은 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수 있다.

[0290] 우선, 이하의 실시예에 이용되는 화학식 29의 화합물의 제조방법에 대해 먼저 설명한다.

[0291] **화학식 29의 화합물의 제조예**

[0292] 화학식 29의 화합물((E)-2-(5-(2-(3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophen-2-yl)vinyl)-3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophen-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane)의 제조과정을 도 1에 나타내었다.

[0293] **1) 3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophene-2-carbaldehyde(1-2) 합성**

[0294] 0 °C, 아르곤(Ar) 분위기 하에서, 3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophene(1-1)(2 g, 6.48 mmol)이 용해되어 있는 THF 용액에 n-BuLi(2.85 ml, 2.5 M 헥산 용액)를 첨가하였다. 그리고 한 시간 경과 후, 0 °C, 아르곤 분위기 하에서, DMF(1 g, 6.48 mmol)를 첨가하였다. 이 용액을 5 % HCl 용액으로 세정한 후, MgSO₄로 건조시키고, 용매를 증발시켜, 3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophene-2-carbaldehyde(1-2)를 얻을 수 있었다. 수율은 90 %이었다.

[0295] ¹H NMR (CDCl₃): δ 10.09 (s, 1H), 7.26 (s, 1H), 3.09 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 2.72 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 1.72 (br, 4H), 1.36 (m, 12H), 0.89 (t, J = 6.8 Hz, 3H), 0.86 (t, J = 6.8 Hz, 3H).

[0296] ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 182.1, 142.1, 141.5, 137.5, 135.6, 131.1, 121.3, 31.7, 31.6, 30.5, 30.0, 29.4, 29.2, 28.9, 28.5, 28.0, 22.7, 14.3, 14.2.

[0297] **2) (E)-1,2-bis(3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophen-2-yl)ethene(1-3) 합성**

[0298] 0 °C, 아르곤 분위기 하에서, 아연(Zn) 파우더(1.165 g, 17.82 mmol)이 용해되어 있는 THF 용액에 TiCl₄(1.95 ml, 17.82 mmol)을 첨가하였다. 그리고 한 시간 경과 후, 0 °C, 아르곤 분위기 하에서, 3,6-

dihexylthieno[3,2-b]thiophene-2-carbaldehyde(1-2)가 용해되어 있는 THF 용액을 첨가하였다. 이 혼합용액을 70 °C에서 10 시간 동안 저어준 후, 냉각시켰다. 그리고 유기물질을 추출하고, MgSO₄로 건조시킨 후, 용매를 증발시켜, (E)-1,2-bis(3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophen-2-yl)ethene(1-3)를 얻을 수 있었다. 수율은 60 %이었다.

[0299] ¹H NMR (CDCl₃): δ 9.82 (s, 1H), 7.65 (t, J = 6.3 Hz, 2H), 7.09 (s, 1H), 7.08 (s, 1H), 6.95 (s, 1H), 2.97 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 2.81 (m, 4H), 2.70 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 1.73 (m, 8H), 1.35 (m, 24H), 0.89 (m, 12H).

[0300] ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 146.2, 146.0, 140.9, 140.2, 138.4, 138.2, 136.4, 135.6, 137.7, 133.6, 133.2, 125.9, 122.0, 121.3, 83.9, 31.7, 31.6, 30.5, 30.0, 29.9, 29.4, 28.8, 28.5, 28.1, 22.9, 22.7, 14.2, 14.1.

[0301] **3) (E)-2-(5-(2-(3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophen-2-yl)vinyl)-3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophen-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane(1-4) 합성**

[0302] -78 °C, 아르곤 분위기 하에서, (E)-1,2-bis(3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophen-2-yl)ethene(1-3)이 용해되어 있는 THF 용액에 n-BuLi(0.24 ml, 2.5 M 헥산 용액)를 첨가하였다. 그리고 한 시간 경과 후, -78 °C, 아르곤 분위기 하에서, pinacol borate(2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane)(0.121 g, 0.655 mmol)를 첨가하였다. 이 혼합 용액을 20 °C에서 1시간 동안 저어준 후, 냉각시켰다. 그리고 유기물질을 추출하고, MgSO₄로 건조시킨 후, 용매를 증발시켜, 화학식 33의 화합물인 (E)-2-(5-(2-(3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophen-2-yl)vinyl)-3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophen-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane(1-4)를 얻을 수 있었다. 수율은 60 %이었다.

[0303] ¹H NMR (CDCl₃): δ 9.82 (s, 1H), 7.65 (t, J = 6.3 Hz, 2H), 7.09 (s, 1H), 7.08 (s, 1H), 6.95 (s, 1H), 2.97 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 2.81 (m, 4H), 2.70 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 1.73 (m, 8H), 1.35 (m, 24H), 0.89 (m, 12H).

[0304] ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 146.2, 146.0, 140.9, 140.2, 138.4, 138.2, 136.4, 135.6, 137.7, 133.6, 133.2, 125.9, 122.0, 121.3, 83.9, 31.7, 31.6, 30.5, 30.0, 29.9, 29.4, 28.8, 28.5, 28.1, 22.9, 22.7, 14.2, 14.1.

[0305] **실시예 1: JK-112(화학식 20의 화합물)의 제조**

[0306] JK-112의 제조단계를 도 2에 나타내었다.

[0307] **1) (E)-N-(4-(5-(2-(3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophen-2-yl)vinyl)-3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophen-2-yl)phenyl)-N-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-amine(2-2) 합성**

[0308] N,N-bis(9,9-dimethylfluoren-2-yl)-4-bromoaniline(2-1)(0.138 g, 0.25 mmol), (E)-2-(5-(2-(3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophen-2-yl)vinyl)-3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophen-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane(1-4)(0.191 g, 0.25 mmol), K₂CO₃(0.20g, 1.5 mmol) 및 Pd(PPh₃)₄(0.029 g, 0.025 mmol)가 용해되어 있는 THF 용액을 12 시간 동안 환류시켰다. 이 용액을 냉각시킨 후, 유기물질을 추출하고, MgSO₄로 건조시킨 후, 용매를 증발시켜, (E)-N-(4-(5-(2-(3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophen-2-yl)vinyl)-3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophen-2-yl)phenyl)-N-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-amine(2-2)를 얻을 수 있었다. 수율은 70 %이었다.

[0309] ¹H NMR (CDCl₃): δ 7.65 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.63 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.40 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.35 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.33-7.25 (m, 6H), 7.24 (s, 2H), 7.16 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.13 (s, 1H), 7.10 (s, 1H), 7.00 (s, 1H), 2.82 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 2.81-2.71 (m, 6H), 1.85-1.71 (m, 8H), 1.43 (s, 12H), 1.34-1.24 (m, 24H), 0.89 (t, J = 6.8 Hz, 3H), 0.88-0.86 (m, 6H), 0.85 (t, J = 6.8 Hz, 3H).

- [0310] $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 155.2, 153.6, 147.6, 147.2, 140.4, 139.3, 139.0, 136.8, 135.5, 135.3, 134.6, 132.3, 132.1, 132.0, 131.3, 130.8, 130.1, 129.7, 128.8, 128.7, 128.5, 127.1, 126.7, 125.6, 123.6, 123.3, 122.6, 120.8, 119.6, 119.0, 47.0, 31.8, 31.7, 31.6, 31.5, 30.5, 30.4, 30.0, 29.8, 29.6, 29.4, 29.3, 29.2, 29.0, 28.9, 28.7, 28.5, 28.3, 28.0, 27.8, 27.6, 27.1, 22.7, 14.3, 14.2, 14.1.
- [0311] 2) (E)-5-(2-(5-(4-(bis(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)amino)phenyl)-3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophen-2-yl)vinyl)-3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophene-2-carbaldehyde(2-3) 합성
- [0312] 0 °C에서 (E)-N-(4-(5-(2-(3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophen-2-yl)vinyl)-3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophen-2-yl)phenyl)-N-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-amine(2-2)가 용해되어 있는 DMF(10 mL) 용액에 DMF(0.1 mL)와 POCl_3 (0.06 mL)으로부터 얻어지는 빌스마이어 시약(Vilsmeier reagent)을 첨가하였다. 그리고 이 용액을 70 °C에서 4 시간 동안 저어준 후, 냉각시켰다. 이 용액을 냉각시킨 후, 유기물질을 추출하고, MgSO_4 로 건조시킨 후, 용매를 증발시켜, (E)-5-(2-(5-(4-(bis(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)amino)phenyl)-3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophen-2-yl)vinyl)-3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophene-2-carbaldehyde(2-3)를 얻을 수 있었다. 수율은 85 %이었다.
- [0313] ^1H NMR (CDCl_3): δ 10.05 (s, 1H), 7.65 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 7.62 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.36 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.35 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 7.33-7.25 (m, 5H), 7.24 (s, 2H), 7.19 (d, J = 15.6 Hz, 1H), 7.13 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.06 (d, J = 15.6 Hz, 1H), 6.98 (s, 1H), 3.08 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 2.81-2.82 (m, 4H), 2.71 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 1.85-1.71 (m, 8H), 1.43 (s, 12H), 1.34-1.24 (m, 24H), 0.89 (t, J = 6.8 Hz, 3H), 0.88-0.86 (m, 6H), 0.85 (t, J = 6.8 Hz, 3H).
- [0314] $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 181.2, 155.4, 153.2, 147.3, 147.1, 140.4, 139.3, 139.0, 136.8, 135.7, 135.3, 134.6, 133.4, 132.3, 132.1, 132.0, 130.3, 130.8, 130.1, 129.7, 128.8, 128.7, 128.5, 128.1, 127.7, 126.6, 124.6, 123.4, 122.6, 120.8, 120.6, 47.0, 31.8, 31.7, 31.6, 31.5, 30.5, 30.4, 30.0, 29.8, 29.6, 29.4, 29.3, 29.2, 29.0, 28.9, 28.7, 28.5, 28.3, 28.0, 27.8, 27.6, 27.1, 22.7, 14.3, 14.2, 14.1.
- [0315] 3) (Z)-3-(5-((E)-2-(5-(4-(bis(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)amino)phenyl)-3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophen-2-yl)vinyl)-3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophen-2-yl)-2-cyanoacrylic acid(2-4)(JK-112) 합성
- [0316] (E)-5-(2-(5-(4-(bis(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)amino)phenyl)-3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophen-2-yl)vinyl)-3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophene-2-carbaldehyde(2-3)(0.16 g, 0.140 mmol)와 시아노아세트산(cyanoacetic acid)(0.024 g, 0.28 mmol) 혼합물을 진공에서 건조시킨 후, 아세토나이트릴(MeCN)(60 mL)와 피페리딘(piperidine)(0.012 g, 0.140 mmol)을 첨가된 용액을 제조하였다. 이 용액을 6 시간 동안 환류시킨 후, 냉각시키고, 유기층을 제거하여 (Z)-3-(5-((E)-2-(5-(4-(bis(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)amino)phenyl)-3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophen-2-yl)vinyl)-3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophen-2-yl)-2-cyanoacrylic acid(2-4)(JK-112)를 얻을 수 있었다. 수율은 51 %이었다.
- [0317] ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$): δ 8.20 (s, 1H), 7.77 (t, J = 8.1 Hz, 2H), 7.50 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.42 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.32 (t, J = 8.1 Hz, 2H), 7.30-7.25 (m, 6H), 7.24 (s, 2H), 7.21 (d, J = 15.6 Hz, 1H), 7.13 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.10 (d, J = 15.6 Hz, 1H), 7.08 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 3.19 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 2.93 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 2.71-2.68 (m, 4H), 1.81-1.71 (m, 8H), 1.37 (s, 12H), 1.34-1.24 (m, 24H), 0.82-0.79 (m, 12H).
- [0318] $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 166.1, 155.8, 154.9, 153.2, 152.1, 150.1, 147.7, 146.4, 145.5, 145.3, 140.8, 139.8, 139.0, 138.4, 137.2, 137.0, 135.7, 134.6, 133.4, 132.1, 130.7, 130.1, 129.4, 128.5, 127.8, 127.1, 126.8, 123.6, 123.4, 122.6, 120.3, 119.5, 119.1, 46.4, 31.8, 31.7, 31.6, 31.4, 30.5, 30.4, 30.1, 29.9, 29.7, 29.5, 29.3, 29.2, 29.0, 28.8, 28.7, 28.5, 28.3, 28.0, 27.8, 27.6, 27.1, 22.6, 14.3, 14.2, 14.1.
- [0319] 실시예 2: JK-113(화학식 21의 화합물)의 제조

[0320] JK-113의 제조단계를 도 3에 나타내었다.

[0321] 1) (E)-2-(5-(2-(3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophen-2-yl)vinyl)-3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophen-2-yl)-N,N-bis(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)benzo[b]thiophen-6-amine(3-2) 합성

[0322] N,N-bis(9,9-dimethylfluoren-2-yl)-4-bromoaniline(2-1) 대신, 6-(bis(9,9-dimethylfluoren-2-yl)amino)-2-bromobenzo[b]thiophene(3-1) (0.16 g, 0.261 mmol)을 이용한다는 것을 제외하면, 실시예 1의 1) 과정과 동일한 방법을 이용하여, (E)-2-(5-(2-(3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophen-2-yl)vinyl)-3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophen-2-yl)-N,N-bis(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)benzo[b]thiophen-6-amine(3-2)를 얻을 수 있었다. 수율은 51 %이었다.

[0323] ^1H NMR (CDCl_3): δ 7.64 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 7.59 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.58 (t, J = 8.1 Hz, 2H), 7.56 (s, 1H), 7.39 (t, J = 8.1 Hz, 2H), 7.36 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 7.32-7.28 (m, 4H), 7.25 (s, 2H), 7.19 (s, 1H), 7.13 (s, 1H), 7.11 (s, 1H), 7.10 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 2.82 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 2.81-2.71 (m, 6H), 1.85-1.71 (m, 8H), 1.43 (s, 12H), 1.34-1.24 (m, 24H), 0.89 (t, J = 6.8 Hz, 3H), 0.88-0.86 (m, 6H), 0.85 (t, J = 6.8 Hz, 3H).

[0324] $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 155.3, 153.7, 147.5, 146.5, 145.4, 143.7, 142.2, 141.1, 139.0, 138.4, 137.5, 136.5, 135.2, 134.8, 134.4, 134.1, 133.9, 133.8, 132.8, 132.3, 131.2, 130.9, 129.8, 128.7, 127.1, 126.7, 126.5, 126.3, 123.2, 122.7, 120.8, 119.5, 118.6, 116.7, 47.0, 31.8, 31.7, 31.6, 31.5, 30.5, 30.4, 30.0, 29.8, 29.6, 29.4, 29.3, 29.2, 29.0, 28.9, 28.7, 28.5, 28.3, 28.0, 27.8, 27.6, 27.1, 22.7, 14.3, 14.2, 14.1.

[0325] 2) (E)-5-(2-(5-(6-(bis(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)amino)benzo[b]thiophen-2-yl)-3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophen-2-yl)vinyl)-3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophene-2-carbaldehyde(3-3) 합성

[0326] (E)-N-(4-(5-(2-(3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophen-2-yl)vinyl)-3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophen-2-yl)phenyl)-N-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-amine(2-2) 대신, (E)-2-(5-(2-(3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophen-2-yl)vinyl)-3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophen-2-yl)-N,N-bis(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)benzo[b]thiophen-6-amine(3-2)(0.3 g, 0.249 mmol)을 이용한다는 것을 제외하면, 실시예 1의 2) 과정과 동일한 방법을 이용하여, (E)-5-(2-(5-(6-(bis(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)amino)benzo[b]thiophen-2-yl)-3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophen-2-yl)vinyl)-3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophene-2-carbaldehyde(3-3)를 얻을 수 있었다. 수율은 51 %이었다.

[0327] ^1H NMR (CDCl_3): δ 10.05 (s, 1H), 7.64 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 7.59 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.58 (t, J = 8.1 Hz, 2H), 7.61 (s, 1H), 7.39 (t, J = 8.1 Hz, 2H), 7.36 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 7.32-7.28 (m, 4H), 7.25 (s, 2H), 7.19 (d, J = 15.6 Hz, 1H), 7.10 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.06 (d, J = 15.6 Hz, 1H), 6.98 (s, 1H), 3.07 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 2.96 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 2.82 (t, J = 7.8 Hz, 4H), 1.85-1.71 (m, 8H), 1.43 (s, 12H), 1.34-1.24 (m, 24H), 0.89 (t, J = 6.8 Hz, 3H), 0.88-0.86 (m, 6H), 0.85 (t, J = 6.8 Hz, 3H).

[0328] $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 180.8, 155.6, 154.7, 148.5, 147.5, 145.3, 143.7, 142.2, 141.1, 139.0, 138.4, 137.5, 136.5, 136.2, 134.8, 134.4, 134.1, 133.9, 133.8, 133.4, 132.8, 132.3, 131.8, 131.2, 130.8, 129.5, 128.5, 127.1, 126.7, 126.5, 126.3, 123.2, 122.7, 120.8, 119.5, 47.0, 31.8, 31.7, 31.6, 31.5, 30.5, 30.4, 30.0, 29.8, 29.6, 29.4, 29.3, 29.2, 29.0, 28.9, 28.7, 28.5, 28.3, 28.0, 27.8, 27.6, 27.1, 22.7, 14.3, 14.2, 14.1.

[0329] 3) (Z)-3-(5-((E)-2-(5-(6-(bis(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)amino)benzo[b]thiophen-2-yl)-3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophen-2-yl)vinyl)-3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophen-2-yl)-2-cyanoacrylic acid(3-4)(JK-113) 합성

[0330] (E)-5-(2-(5-(4-(bis(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)amino)phenyl)-3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophen-2-yl)vinyl)-3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophene-2-carbaldehyde(2-3) 대신, (E)-5-(2-(5-(6-(bis(9,9-

dimethyl-9H-fluoren-2-yl)amino)benzo[b]thiophen-2-yl)-3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophen-2-yl)vinyl)-3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophene-2-carbaldehyde(3-3)(0.21 g, 0.175 mmol)을 이용한다는 것을 제외하면, 실시예 1의 3) 과정과 동일한 방법을 이용하여, (Z)-3-(5-((E)-2-(5-(6-(bis(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)amino)benzo[b]thiophen-2-yl)-3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophen-2-yl)vinyl)-3,6-dihexylthieno[3,2-b]thiophen-2-yl))-2-cyanoacrylic acid(3-4)(JK-113)를 얻을 수 있었다. 수율은 53 %이었다.

[0331] ^1H NMR (CDCl_3): δ 8.19 (s, 1H), 7.77 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 7.69 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.61 (t, J = 8.1 Hz, 2H), 7.58 (s, 1H), 7.39 (t, J = 8.1 Hz, 2H), 7.36 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 7.32-7.28 (m, 4H), 7.25 (s, 2H), 7.22 (d, J = 15.6 Hz, 1H), 7.16 (d, J = 15.6 Hz, 1H), 7.13 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.10 (s, 1H), 3.07 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 2.96 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 2.82 (t, J = 7.8 Hz, 4H), 1.85-1.71 (m, 8H), 1.43 (s, 12H), 1.34-1.24 (m, 24H), 0.89 (t, J = 6.8 Hz, 3H), 0.88-0.86 (m, 6H), 0.85 (t, J = 6.8 Hz, 3H).

[0332] $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 166.2, 156.2, 155.6, 154.7, 148.5, 147.5, 146.5, 145.3, 143.7, 142.2, 141.1, 139.0, 138.4, 137.5, 136.5, 136.2, 134.8, 134.4, 134.1, 133.9, 133.8, 133.4, 132.8, 132.3, 131.8, 131.2, 130.8, 129.5, 128.5, 127.1, 126.7, 126.5, 126.3, 123.2, 122.7, 120.8, 119.5, 47.0, 31.8, 31.7, 31.6, 31.5, 30.5, 30.4, 30.0, 29.8, 29.6, 29.4, 29.3, 29.2, 29.0, 28.9, 28.7, 28.5, 28.3, 28.0, 27.8, 27.6, 27.1, 22.7, 14.3, 14.2, 14.1.

[0333] 이하에서 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명에 따른 신규의 티에노티오펜-비닐렌-티에노티오펜을 함유하는 화합물을 포함하는 염료를 이용한 염료감응 태양전지의 바람직한 실시예에 대해 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다.

[0334] 도 4는 본 발명에 따른 염료감응 태양전지를 개략적으로 나타낸 도면이다.

[0335] 도 4를 참조하면, 본 발명에 따른 염료감응 태양전지(100)는 제1기판(110), 반도체 전극(120), 대향 전극(130), 제2기판(140), 전해질(150) 및 고분자층(160)을 구비한다.

[0336] 제1기판(110)은 전도성 유리로 이루어질 수 있다. 바람직하게는 유리(glass) 기판 위에 ITO(indium tin oxide), FTO(fluorine-doped tin oxide)가 코팅되어 있다. 그리고 제1기판(110)과 반도체 전극(120) 사이에는 TiCl_4 층(미도시)이 형성될 수 있다.

[0337] 반도체 전극(120)은 제1기판(110) 상에 형성되며, 염료가 흡착되어 있는 나노입자 금속 산화물층으로 이루어진다. 반도체 전극(120)은 5 ~ 15 μm 정도의 두께로 형성될 수 있다. 나노입자 금속 산화물층을 이루는 금속 산화물은 이산화티탄(TiO_2), 이산화주석(SnO_2) 또는 산화아연(ZnO)일 수 있으며, 약 5 ~ 30 nm 정도의 크기를 가질 수 있다.

[0338] 나노입자 금속 산화물에 흡착되어 있는 염료는 화학식 1의 화합물로 표현되는 티에노티오펜-비닐렌-티에노티오펜을 함유하는 화합물이다. 화학식 1의 화합물은 상술한 바와 같으며, 화학식 1의 R_1 내지 R_4 는 핵실일 수 있다. 그리고 화학식 1의 A(전자 당김 그룹)는 화학식 2일 수 있고, 화학식 1의 D(전자 주개 그룹)는 화학식 3 내지 화학식 7로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다. 바람직하게는 화학식 20의 화합물인 JK-112 및 화학식 21의 화합물인 JK-113 중 적어도 하나가 염료로 이용된다.

[0339] 나노입자 금속 산화물에는 화학식 1의 화합물 염료와 함께 첨가제(coadsorbent)가 더 흡착되어 있을 수 있다. 이 첨가제는 $\text{DCA} \cdot \text{TBA}$ (tetrabutylammonium chenodeoxycholic acid salt)일 수 있다.

[0340] 제2기판(140)은 제1기판(110)과 마찬가지로 전도성 유리, 즉 ITO 또는 FTO가 코팅되어 있는 유리 기판일 수 있다.

[0341] 대향 전극(130)은 제2기판(140) 상에 형성되며, 백금(Pt)으로 이루어질 수 있다. 그리고 대향 전극(130)은 반도체 전극(120)과 대향되도록 배치된다.

[0342] 전해질(150)은 반도체 전극(120)과 대향 전극(130) 사이의 공간을 채우는 물질이다. 전해질(150)은 전해질 용액, 용매가 제거된(solvent-free) 이온성 액체(ionic-liquid) 전해질 또는 고체 상태(solid-state)의 전해질

이 이용될 수 있다. 전해질 용액은 아세토나이트릴(acetonitrile)에 0.6 M DMPImI, 0.05 I₂, 0.1 M LiI 및 0.5 M tert-butylpyridine이 용해되어 있는 용액일 수 있다. 용매가 제거된 이온성 액체 전해질은 PMMI/EMINCS(13:7) 내에 0.2 M I₂, 0.5 M NMBI 및 0.1 M GuNCS가 포함되어 있는 전해질일 수 있다. 그리고 고체 상태의 전해질은 Spiro-OMeTAD(2,2',7,7'-tetrakis(N,N-dimethoxyphenylamine)-9,9'-spiro-bifluorene)일 수 있다.

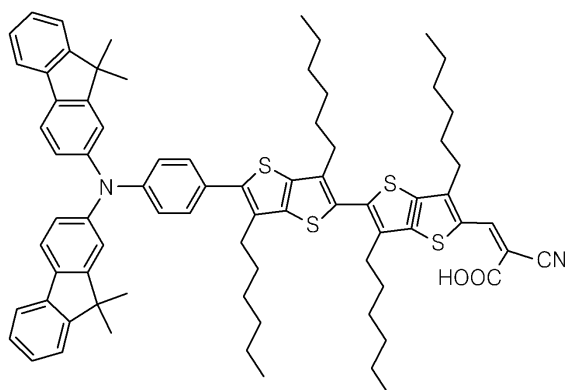
[0343] 도 4에 예시된 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 염료감응 태양전지의 작동을 설명하면 다음과 같다.

[0344] 먼저, 제1기판(110)을 투과한 태양 빛이 반도체 전극(120)의 나노입자 금속 산화물에 흡착된 화학식 1의 화합물의 염료 분자에 의하여 흡수되면, 여기 상태로 들뜨게 된 염료 분자는 전자를 나노입자 금속 산화물의 전도대로 주입하게 된다. 나노입자 금속 산화물로 주입된 전자는 입자간 계면을 통하여 제1기판(110)에 전달되고 외부 전선을 통하여 대향 전극(120)으로 이동된다.

[0345] 전자 전이의 결과로 산화된 염료 분자는 전해질(150) 내의 요오드 이온의 산화 환원 작용($3I^- \rightarrow I_3^- + 2e^-$)에 의하여 제공되는 전자를 받아 다시 환원되며, 산화된 요오드 이온(I₃⁻)은 대향 전극(130)에 도달한 전자에 의해 다시 환원되어 염료감응 태양전지의 작동과정이 완성된다.

[0346] 본 발명에 따른 티에노티오펜-비닐렌-티에노티오펜을 함유하는 화합물이 염료감응 태양전지의 염료로 이용되는 경우의 특성을 살펴보기 위해, 본 발명에 따른 티에노티오펜-비닐렌-티에노티오펜을 함유하는 화합물 중 바람직한 예들인 JK-112와 JK-113을 염료로 이용하여 염료감응 태양전지를 제작하였다. 그리고 비교예인 아래의 JK-81로 명명된 화합물((Z)-3-(5-(4-(bis(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)amino)phenyl)-3,3',6,6'-tetrahexyl-2,2'-bithieno[3,2-b]thiophen-5'-yl)-2-cyanoacrylic acid)을 염료로 이용하여 염료감응 태양전지를 제작하였다.

[0347] <비교예(JK-81)>



[0348]

[0349] 티에노티오펜-비닐렌-티에노티오펜을 함유하는 화합물은 두 티에노티오펜 사이에 형성되어 있는 이중결합 구조가 형성되어 있음에 반해, 비교예에 나타난 화합물(JK-81)은 두 티에노티오펜이 단일 결합에 결합되어 있다. 이러한 차이로 인해, 염료감응 태양전지의 염료로 이용하였을 경우, 특성의 차이가 발생하는데, 이를 도 5 내지 도 10에 나타내었다.

[0350] 도 5는 JK-112와 JK-113이 염료감응 태양전지의 염료로 이용된 경우, 파장에 따른 흡수계수를 나타내는 도면이다.

[0351] 도 5에 도시된 바와 같이, JK-81를 염료로 이용한 염료감응 태양전지의 경우에는 하나의 파장(372 nm)의 빛만을 잘 흡수하는 반면에, JK-112를 염료로 이용한 염료감응 태양전지의 경우에는 365 nm와 480 nm의 파장을 갖는 빛을 잘 흡수하고, JK-113을 염료로 이용한 염료감응 태양전지의 경우에는 365 nm, 490 nm의 파장을 갖는 빛을 잘 흡수한다. 즉, JK-112, 113의 경우가 JK-81의 경우에 비해, 다양한 파장의 빛을 잘 흡수하며, 특히 가시광선 영역대의 장파장의 빛을 잘 흡수하는 특성을 나타낸다.

[0352] 도 6은 JK-112와 JK-113이 염료감응 태양전지의 염료로 이용된 경우, 파장에 따른 IPCE(incident photon-to-current conversion efficiency)를 나타내는 도면이다.

[0353] 도 6에 도시된 바와 같이, JK-112와 JK-113을 염료감응 태양전지의 염료로 이용하게 되면, JK-81의 경우에 비해, IPCE 값이 현저히 커서, 입사되는 빛이 전류로 전환되는 효율이 우수하게 됨을 알 수 있다.

[0354] 도 7은 JK-112와 JK-113이 염료감응 태양전지의 염료로 이용된 경우, 전압에 따른 전류밀도를 나타내는 도면이다.

[0355] 도 7에 도시된 바와 같이, JK-112와 JK-113을 염료감응 태양전지의 염료로 이용한 경우와 JK-81을 염료감응 태양전지의 염료로 이용한 경우를 비교해 보면, V_{oc} (open circuit voltage) 값은 유사하나, J_{sc} (short circuit current) 값에서 큰 차이가 있음을 알 수 있다. 즉, JK-112와 JK-113의 경우가 JK-81의 경우에 비해 J_{sc} 가 현저히 크다는 것을 알 수 있는데, 이는 JK-112와 JK-113을 염료로 이용한 태양전지가 현저히 큰 전류를 생산한다는 것을 의미한다.

[0356] 도 6 및 도 7의 결과를 포함해서 JK-81, JK-112 및 JK-113이 염료로 이용된 염료감응 태양전지의 종합적인 특성을 표 1에 나타내었다. 이때, 전해질(150)은 아세토나이트릴(acetonitrile)에 0.6 M DMPImI, 0.05 I_2 , 0.1 M LiI 및 0.5 M tert-butylpyridine이 용해되어 있는 용액을 사용하였고, 1 sun의 태양광이 조사되었다.

[0357] [표 1]

염료	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	F.F. (%)	η (%)
JK-81	9.4	710	75	5.1
JK-112	15.7	690	74	8.0
JK-113	17.6	710	72	9.1

[0358]

[0359] 표 1에 나타난 바와 같이, 두 티에노티오펜이 이중 결합 구조에 의해 연결되어 있는 구조를 갖는 염료(JK-112, JK-113)를 사용한 경우가 단일 결합에 의해 티에노티오펜 사이를 연결한 구조를 갖는 염료(JK-81)에 비해 J_{sc} 값과 효율(η)이 현저하게 증가하였음을 알 수 있다. 특히 JK-113은 JK-81에 비해 효율이 월등히 증가(5.1 % → 9.1 %)하였음을 알 수 있다. 그리고 DCA·TBA(tetrabutylammonium chenodeoxycholic acid salt) 첨가제를 JK-113 염료와 함께 금속 산화물층에 흡착시키게 되면, 효율이 9.5 %까지 증가되었다.

[0360] 전해질(150)로 용매가 제거된 이온성 액체 전해질은 PMMI/EMINCS(13:7) 내에 0.2 M I_2 , 0.5 M NMBI 및 0.1 M GuNCS가 포함되어 있는 전해질을 이용한 경우에도 JK-113의 경우 효율이 7.9 % 정도이었다.

[0361] 본 발명에 따른 티에노티오펜-비닐렌-티에노티오펜을 함유하는 화합물은 액체 전해질뿐 아니라, 고체 상태의 전해질에도 이용가능하다. 고체 상태의 전해질로 Spiro-OMeTAD(2,2',7,7'-tetrakis(N,N-dimethoxyphenylamine)-9,9'-spiro-bifluorene)을 이용하고, 0.1 sun의 태양광이 조사된 경우의 JK-112 및 JK-113이 염료로 이용된 염료감응 태양전지의 종합적인 특성을 표 2에 나타내었다.

[0362] [표 2]

염료	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	F.F. (%)	η (%)
JK-112	0.8	780	73	4.8
JK-113	0.7	810	70	4.2

[0363]

[0364] 고체 상태의 전해질을 이용한 경우, 전해질 용액을 이용한 경우에 비해 J_{sc} 값이 감소하여 전체적인 효율은 감소하였으나, 4.8 % 정도의 효율은 고체 상태의 전해질을 사용하여 지금까지 알려진 효율 중 가장 우수한 효율에 해당한다.

[0365] 도 8은 JK-112와 JK-113이 염료감응 태양전지의 염료로 이용된 경우, 시간의 경과에 따른, J_{sc} , V_{oc} , FF(Fill Factor) 및 효율(η)의 변화를 나타내는 도면이다. 이때, 온도는 60 °C로 유지하였고, 전해질(150)은 PMMI/EMINCS(13:7) 내에 0.2 M I_2 , 0.5 M NMBI 및 0.1 M GuNCS가 포함되어 있는 용매가 제거된 이온성 액체 전

해질을 사용하였다.

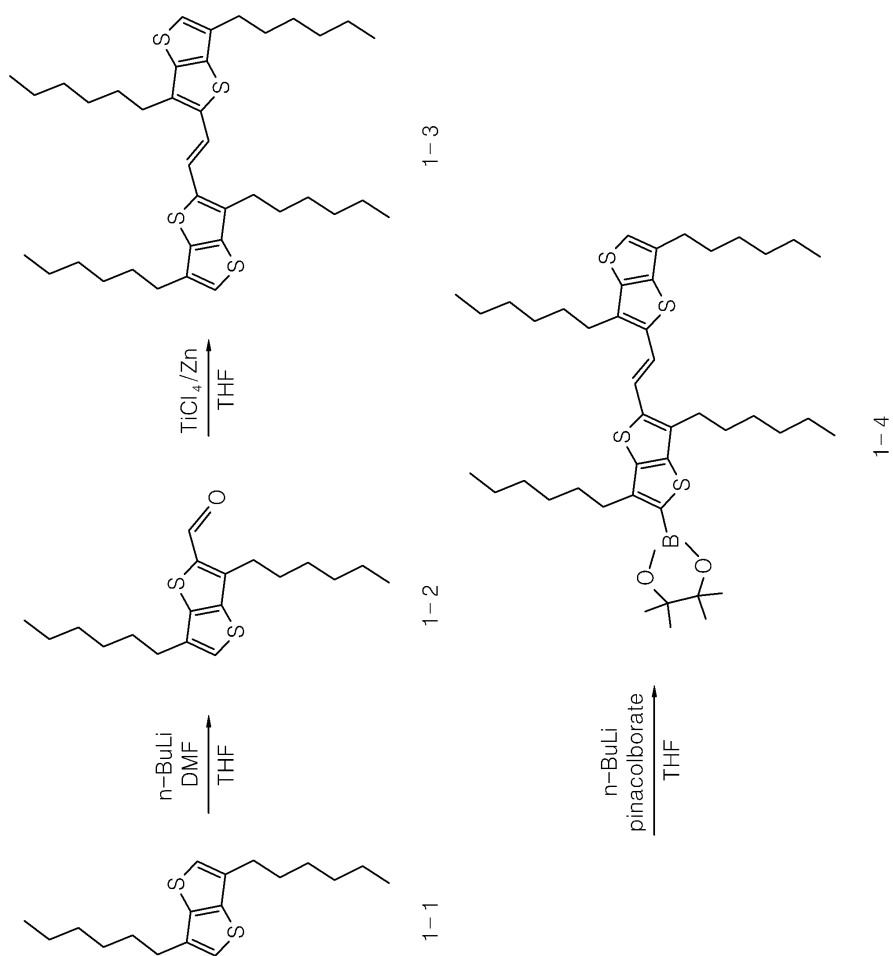
- [0366] 도 8에 도시된 바와 같이, JK-112와 JK-113를 염료로 이용하는 염료감응 태양전지는 1000 시간이 경과하더라도 J_{sc} , V_{oc} , Fill Factor 및 효율 값이 거의 일정하여, 열적 안정성이 매우 우수함을 알 수 있다.
- [0367] 도 9는 JK-112와 JK-113이 염료감응 태양전지의 염료로 이용된 경우, 외부광이 조사될 때의 임피던스 변화를 나타내는 도면이고, 도 10은 JK-112와 JK-113이 염료감응 태양전지의 염료로 이용된 경우, 외부광이 조사되지 않을 때의 임피던스 변화를 나타내는 도면이다.
- [0368] 도 9에 도시된 바와 같이, 외부광이 조사되는 경우에는 10 Ω 정도의 작은 임피던스 값을 가져 전류의 흐름이 원활하게 되고, 도 10에 도시된 바와 같이, 외부광이 조사되지 않을 때는 50 Ω 이상의 큰 임피던스 값을 가져 방전이 잘 되지 않게 되어, 우수한 특성을 나타냄을 알 수 있다.
- [0369] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대해 도시하고 설명하였으나, 본 발명은 상술한 특정의 바람직한 실시예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변형 실시가 가능한 것은 물론이고, 그와 같은 변경은 청구범위 기재의 범위 내에 있게 된다.

도면의 간단한 설명

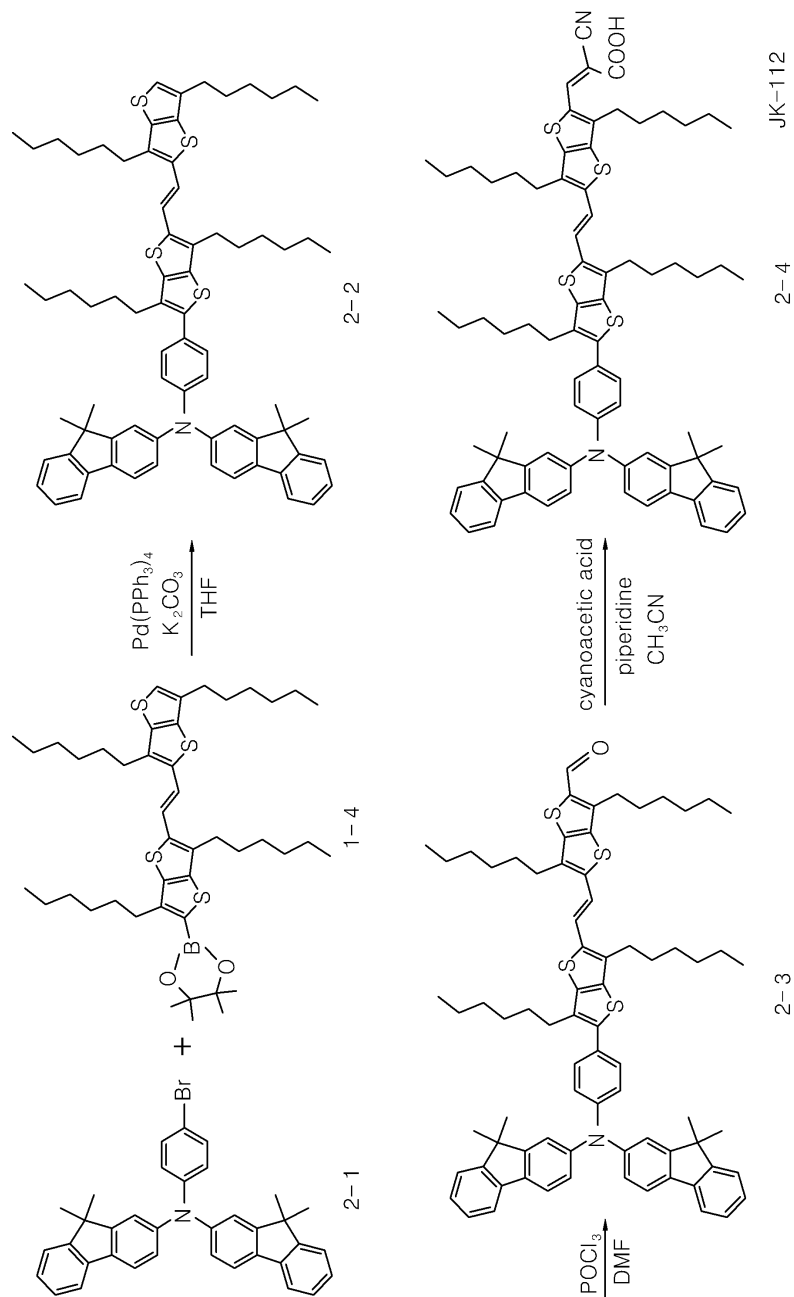
- [0370] 도 1은 본 발명에 이용되는 화학식 29의 화합물의 제조방법을 간략하게 나타내는 도면이다.
- [0371] 도 2는 본 발명에 따른 티에노티오펜-비닐렌-티에노티오펜을 함유하는 화합물 제조방법의 실시예로, JK-112의 제조방법을 간략하게 나타내는 도면이다.
- [0372] 도 3은 본 발명에 따른 티에노티오펜-비닐렌-티에노티오펜을 함유하는 화합물 제조방법의 실시예로, JK-113의 제조방법을 간략하게 나타내는 도면이다.
- [0373] 도 4는 본 발명에 따른 염료감응 태양전지의 개략적인 구성을 나타내는 도면이다.
- [0374] 도 5는 JK-112와 JK-113이 염료감응 태양전지의 염료로 이용된 경우, 파장에 따른 흡수계수를 나타내는 도면이다.
- [0375] 도 6은 JK-112와 JK-113이 염료감응 태양전지의 염료로 이용된 경우, 파장에 따른 IPCE(incident photon-to-current conversion efficiency)를 나타내는 도면이다.
- [0376] 도 7은 JK-112와 JK-113이 염료감응 태양전지의 염료로 이용된 경우, 전압에 따른 전류밀도를 나타내는 도면이다.
- [0377] 도 8은 JK-112와 JK-113이 염료감응 태양전지의 염료로 이용된 경우, 시간의 경과에 따른, J_{sc} , V_{oc} , FF(Fill Factor) 및 효율(η)의 변화를 나타내는 도면이다.
- [0378] 도 9는 JK-112와 JK-113이 염료감응 태양전지의 염료로 이용된 경우, 외부광이 조사될 때의 임피던스 변화를 나타내는 도면이다.
- [0379] 도 10은 JK-112와 JK-113이 염료감응 태양전지의 염료로 이용된 경우, 외부광이 조사되지 않을 때의 임피던스 변화를 나타내는 도면이다.

도면

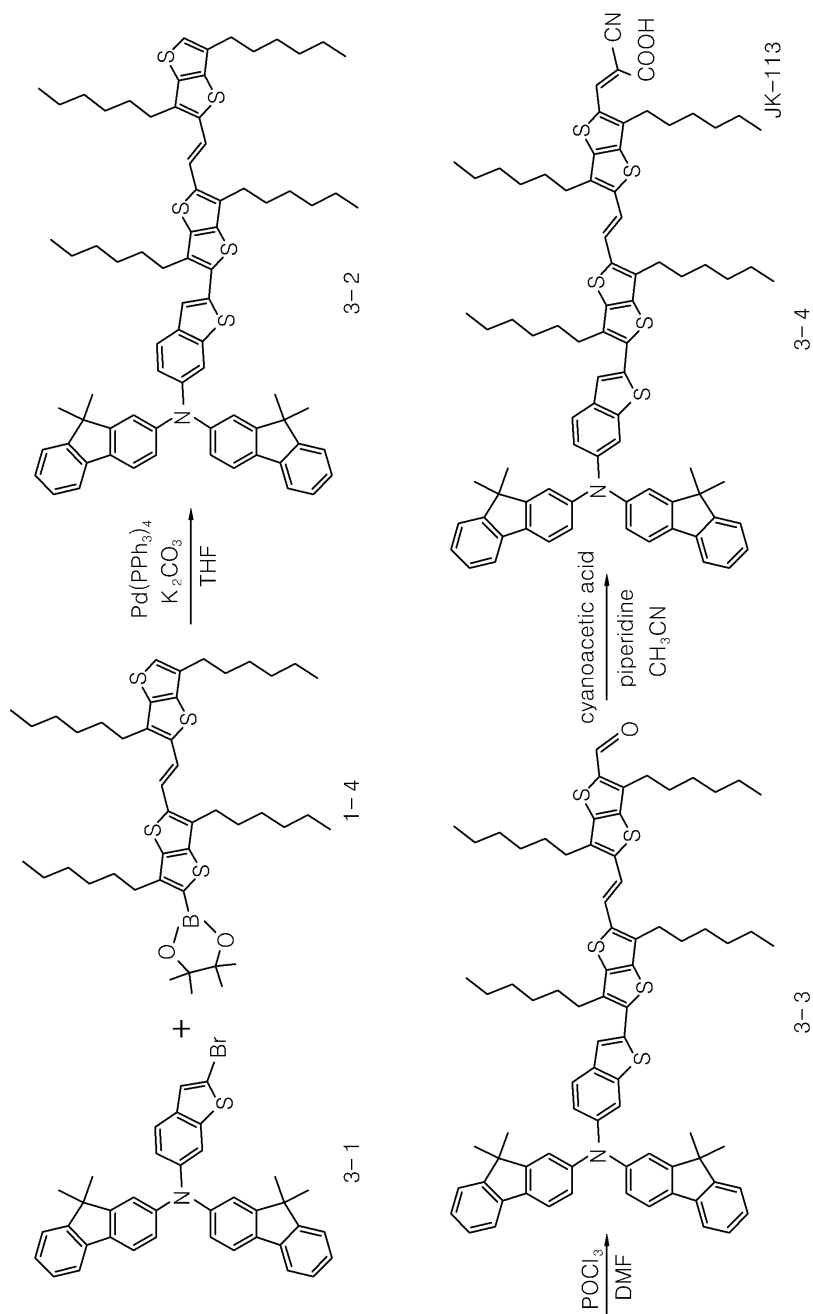
도면1



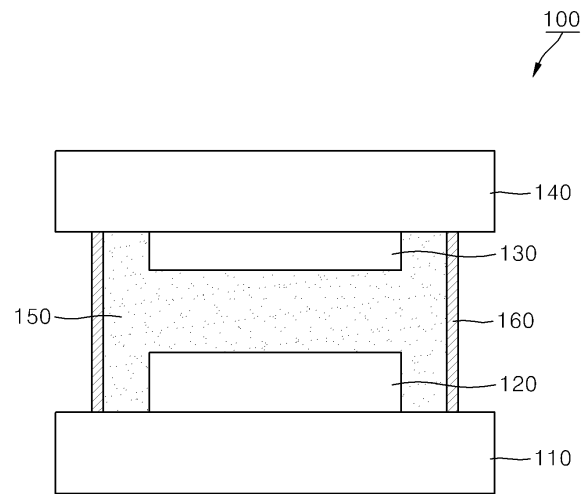
도면2



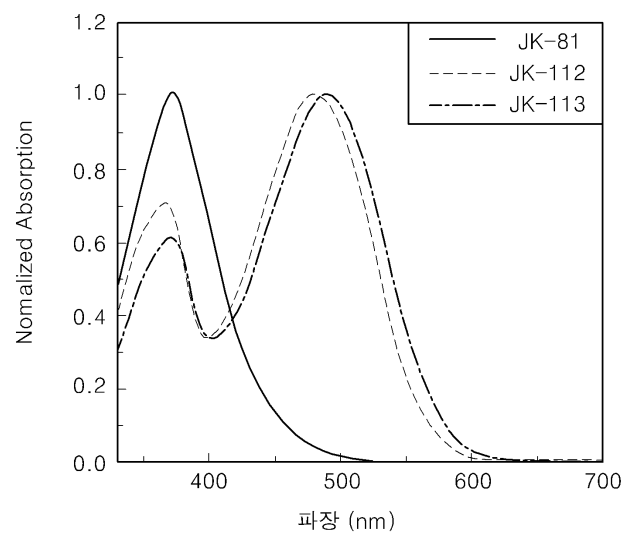
도면3



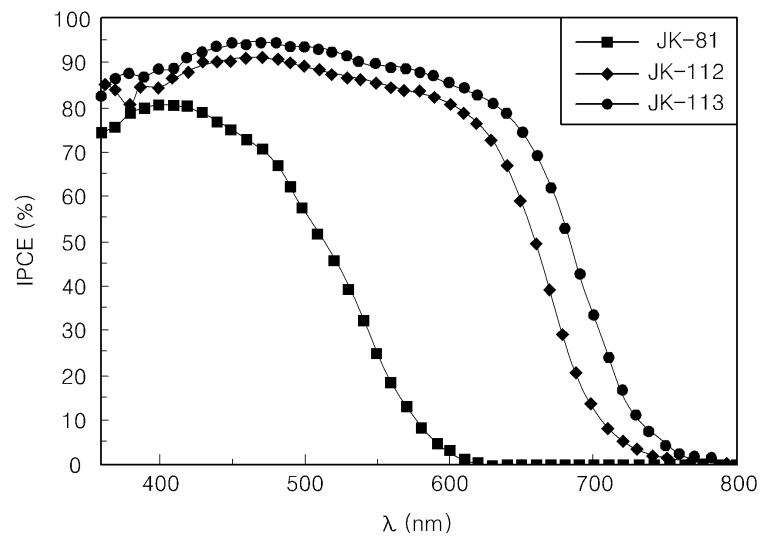
도면4



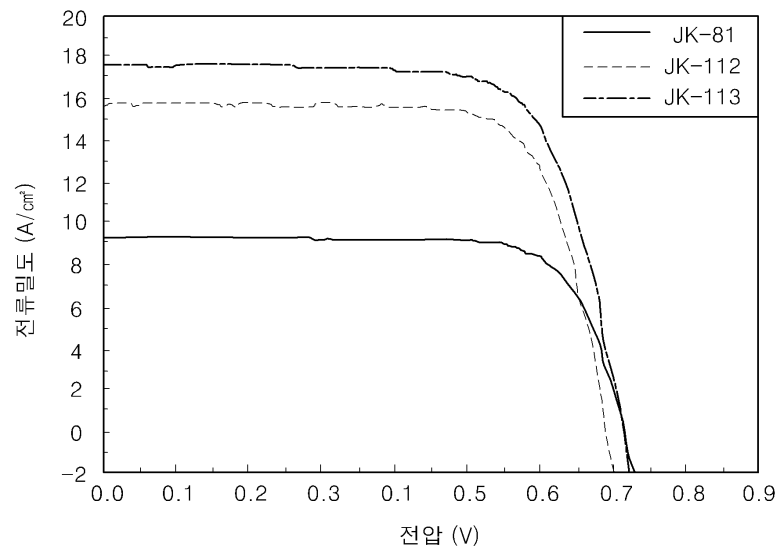
도면5



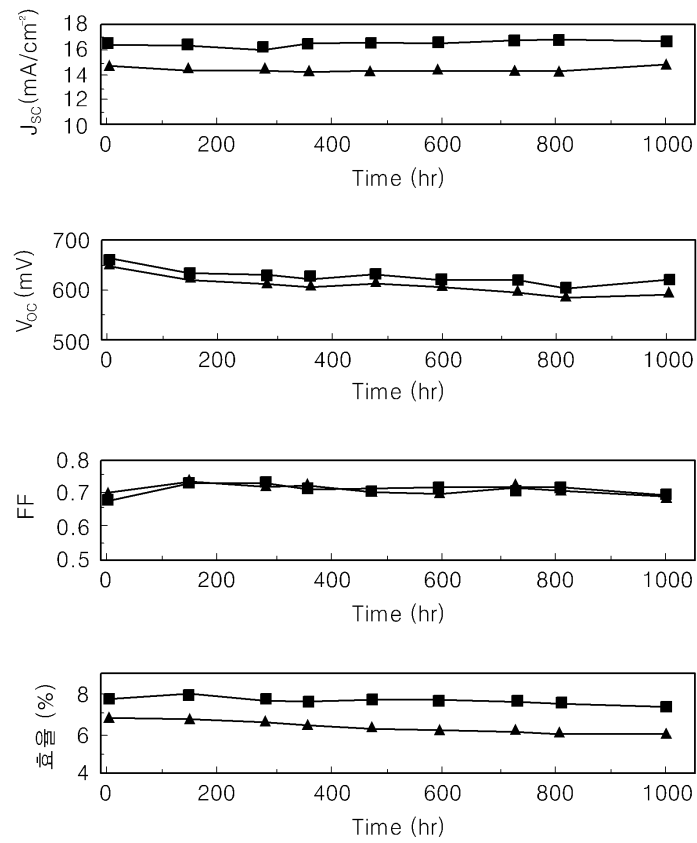
도면6



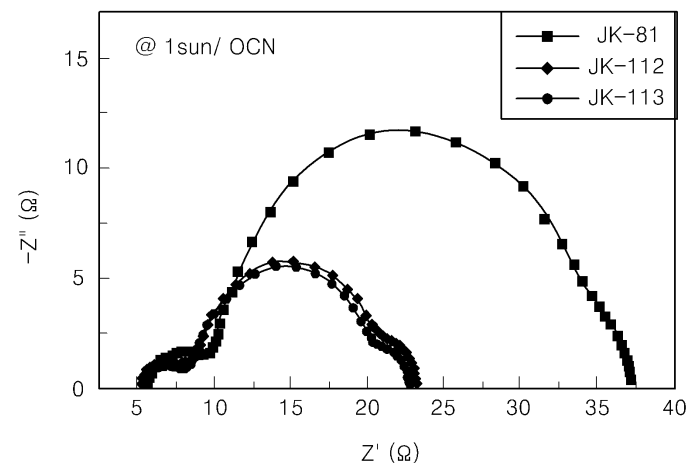
도면7



도면8



도면9



도면10

