

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 12월 23일 (23.12.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/194703 A1

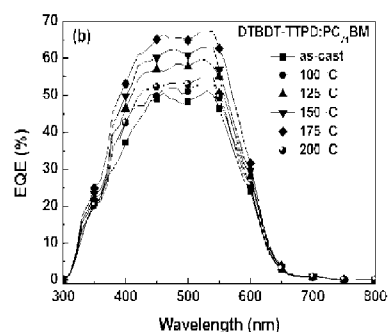
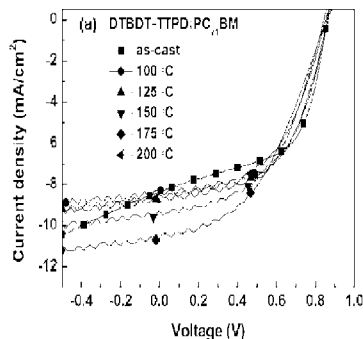
- (51) 국제특허분류:
C07D 495/22 (2006.01) C07D 417/14 (2006.01)
C07D 495/04 (2006.01) H01L 51/42 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/008884
- (22) 국제출원일: 2014년 9월 24일 (24.09.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0075538 2014년 6월 20일 (20.06.2014) KR
- (71) 출원인: 경상대학교산학협력단 (INDUSTRY-ACADEMIC 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, 101-1103, Gyeongsangnam-do (KR). 권순기 (KWON, Soon-Ki); 660-779 경상남도 진주시 내동로 348 번길 10, 101-1103, Gyeongsangnam-do (KR). 이기백 (LEE, Gi Back); 660-300 경상남도 진주시 진주대로 500 번길 35, 304 호, Gyeongsangnam-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 플러스 (PLUS INTERNATIONAL IP LAW FIRM); 35209 대전시 서구 한밭대로 809, 10층, 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, 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 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, 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: BENZODITHIENOTHIOPHENE DERIVATIVE AND ORGANIC SOLAR CELL USING SAME

(54) 발명의 명칭: 벤조다이사이노사이오펜 유도체 및 이를 채용하고 있는 유기태양전지



(57) Abstract: The present invention relates to a benzodithienothiophene derivative and an organic solar cell using the same. The benzodithienothiophene derivative of the present invention is a compound that has a benzodithienothiophene, which is an electron donor within a molecule, and at the same time has an alkyl group, which is an electron acceptor, and has high solubility. The organic solar cell using the same as an active layer material has excellent oxidation stability and a high open circuit voltage value and current density.

(57) 요약서: 본 발명은 벤조다이사이노사이오펜 유도체 및 이를 채용하고 있는 유기태양전지에 관한 것이다. 본 발명의 벤조다이사이노사이오펜 유도체는 분자 내 전자 주개인 벤조다이사이노사이오펜과 전자 받개인 알킬기를 동시에 가지는 화합물로, 높은 용해성을 가지며, 이를 활성층 재료로 채용한 유기태양전지는 우수한 산화안정성, 높은 개방전압값 및 전류밀도를 가진다.

WO 2015/194703 A1

명세서

발명의 명칭: 벤조다이사이엔노사이오펜 유도체 및 이를 채용하고 있는 유기태양전지

기술분야

- [1] 본 발명은 벤조다이사이엔노사이오펜 유도체 및 이를 채용하고 있는 유기태양전지에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 분자 내 전자 주개인 벤조다이사이엔노사이오펜과 전자 받개인 알킬기를 동시에 가지는 벤조다이사이엔노사이오펜 유도체 및 이를 활성층 재료로 도입한 유기태양전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 대표적 에너지원인 화석원료의 유한성과 화석원료 연소에 따른 이산화탄소 배출은 온실효과와 같은 환경 문제를 야기시키며, 환경 친화적 대체에너지 개발의 필요성 부각시켰다. 이러한 문제점을 극복하기 위한 노력의 일환으로 수력과 풍력 등 다양한 에너지원들이 연구되고 있으며, 무한한 사용이 가능한 태양광 역시 신 재생에너지의 에너지원으로서 연구되고 있다. 태양광을 이용한 태양전지는 크게 실리콘과 같은 무기물을 이용한 태양 전지와 유기물을 사용한 태양전지로 나눌 수 있는데 유기 박막 태양전지는 실리콘을 사용하는 무기 태양전지에 비해 낮은 생산단가와 자유자재로 구부릴 수 있는 플렉서블한 소자를 대면적화 할 수 있다는 장점으로 인하여 많은 연구가 진행되고 있다. 현재 유기 박막 태양전지의 대부분은 고분자 소재를 중심으로 연구되어 왔으나, 분자량 조절과 촉매제거가 힘들고 배치별 효율이 달라 태양전지 소자의 성능의 재현성이 떨어진다. 이러한 단점을 극복하고 고효율 유기태양전지를 만들기 위해서는 광흡수영역이 넓은 낮은 밴드갭을 가지고 있으며, 정공이동도가 우수하고, 적절한 분자 준위를 가지는 새로운 단분자를 개발할 필요성이 대두되고 있다.

- [3] 이에 본 발명자들은 낮은 에너지 밴드갭, 낮은 HOMO 값을 통한 큰 개방전압(Voc) 및 높은 전하이동도에 의한 높은 단락 전류(Jsc)를 가져 고효율 특성을 가질 것으로 예상되는 새로운 유기태양전지용 단분자 화합물로써, 벤조다이사이엔노사이오펜 유도체를 설계하여 합성하고, 그 물성을 평가하여 본 발명을 완성하였다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

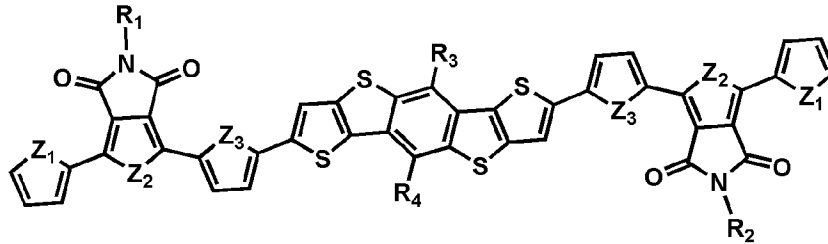
- [4] 본 발명의 목적은 분자 내 전자 주개인 벤조다이사이엔노사이오펜과 전자 받개인 알킬기를 동시에 가짐으로써, 낮은 에너지 밴드갭과 낮은 HOMO 값을 가지는 벤조다이사이엔노사이오펜 유도체 및 이를 활성층 재료로 도입한 유기태양전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[5] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 벤조다이사이노사이오펜 유도체를 제공한다.

[6] [화학식 1]

[7]

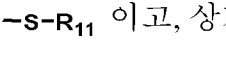
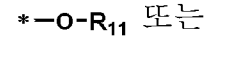
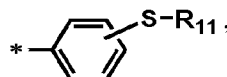
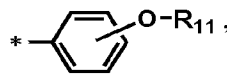
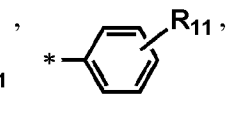
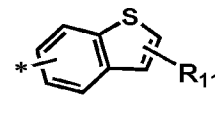
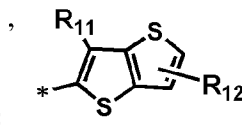
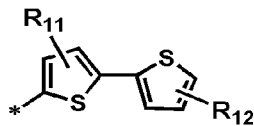
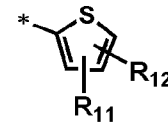


[8] [상기 화학식 1에서,

[9] Z₁ 내지 Z₃는 S, O 또는 Se이고;

[10] R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C30)알킬이며;

[11] R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, *



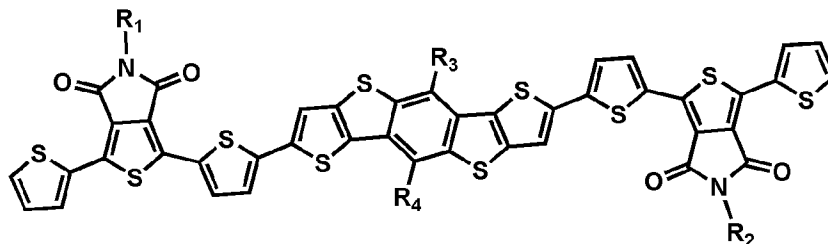
는 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C30)알킬이며;

[12] 상기 R₁ 내지 R₄, R₁₁ 및 R₁₂에서의 상기 알킬은 각각 독립적으로 (C1-C20)알킬, (C2-C20)알케닐, (C2-C20)알키닐, (C1-C30)알콕시, (C6~C30)아릴, (C3~C30)헤테로아릴, 아미노, 하이드록시 및 할로겐으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.]

[13] 본 발명의 일실시예에 따른, 상기 벤조다이사이노사이오펜 유도체는 하기 화학식 2로 표시되는 것일 수 있다.

[14] [화학식 2]

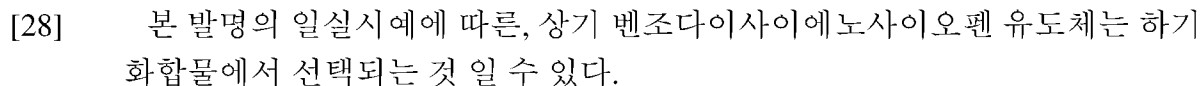
[15]



[16] [상기 화학식 2에서,

[17] R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C30)알킬이며;

[18]



Chemical structure of compound 10, showing a central benzene ring substituted with four thienyl groups. The thienyl groups are further substituted with thienyl and thiazolidine rings, and long alkyl chains (C₁₀H₂₁).

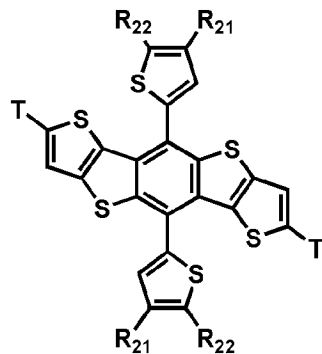
*N(R32)C(=O)c1c2ccsc2sc1O=C1C(=O)C2=C(C1=C2)C3=CC=CC=C3S2R21c1cc(R22)sc1

[39] [화학식 8]

[40] $T-X_1$

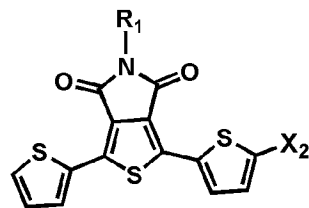
[41] [화학식 9]

[42]



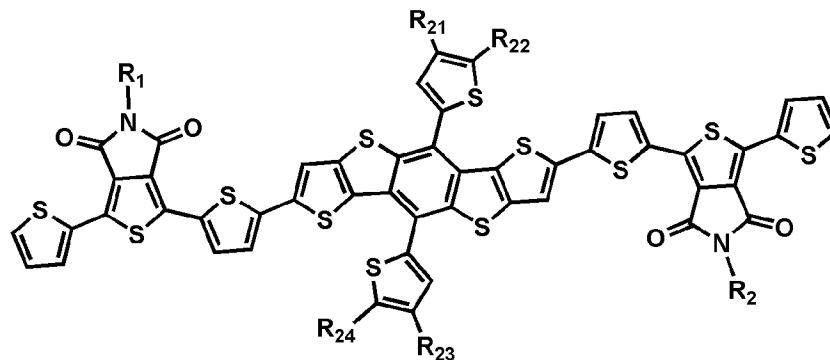
[43] [화학식 10]

[44]



[45] [화학식 3]

[46]



[47] [상기 화학식 3 내지 화학식 10에서,

[48] T 는 $-Sn(R_{41})(R_{42})(R_{43})$ 이고;

[49] R_1, R_2, R_{21} 내지 R_{24}, R_{31}, R_{32} 및 R_{41} 내지 R_{43} 은 각각 독립적으로 (C5-C10)알킬이며;

[50] X_1 및 X_2 는 할로젠이다.]

[51] 본 발명은 상기 벤조다이사이오노사이오펜 유도체를 포함하는 유기전자소자를 제공한다.

[52] 본 발명의 일실시예에 따른, 상기 유기전자소자는 유기태양전지일 수 있다.

발명의 효과

[53] 본 발명에 따른 벤조다이사이오노사이오펜 유도체는 사이오펜에 치환된 긴 사슬의알킬기를 가짐으로써 높은 용해도를 가질 뿐만 아니라 벤조다이사이오노사이오펜이 가지는 높은 전자 밀도로 인해 높은 단락 전류(J_{sc})를 가진다.

[54] 본 발명에 따른 벤조다이사이노시아노펜 유도체는 분자 내에 전자 주개와 전자 받개를 동시에 가짐으로써, 낮은 에너지 밴드갭과 낮은 HOMO 값을 가질 수 있어 이를 채용한 유기태양전지는 우수한 효율을 가질 수 있다.

[55] 또한, 본 발명에 따른 벤조다이사이노시아노펜 유도체에 있어서, 사이오펜에 치환된 알킬기의 구조에 따라 이를 채용한 유기태양전지는 우수한 산화안정성, 개방 전압값 및 전류밀도를 가진다.

도면의 간단한 설명

[56] 도 1은 실시예 1 에서 합성된 벤조다이사이노시아노펜 유도체(DTBD-TTPD)의 용액상 및 필름상의 UV-vis 흡수 스펙트라이며,

[57] 도 2는 실시예 1 에서 합성된 벤조다이사이노시아노펜 유도체(DTBD-TTPD)의 전기적 특성(cyclic voltammetry) 도면이며,

[58] 도 3은 실시예 1 에서 합성된 벤조다이사이노시아노펜 유도체(DTBD-TTPD)의 시차열량분석(DSC) 곡선이며,

[59] 도 4는 실시예 1 에서 합성된 벤조다이사이노시아노펜 유도체(DTBD-TTPD)의 열중량분석(TGA) 곡선이며,

[60] 도 5는 실시예 1 에서 합성된 벤조다이사이노시아노펜 유도체(DTBD-TTPD)를 도 3의 방법으로 측정하여 소자구현 시 나타나는 에너지 준위를 나타낸 도면이며,

[61] 도 6은 실시예 1 에서 합성된 벤조다이사이노시아노펜 유도체(DTBD-TTPD)를 유기태양전지로 제작하고, 이의 특성을 측정한 결과값을 어닐링 온도별로 나타낸 도면(a)이고, 내부양자효율에 관한 그래프(b) 이다.

발명의 실시를 위한 형태

[62] 본 발명은 벤조다이사이노시아노펜 유도체 및 이를 채용하고 있는 유기태양전지에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 유기태양전지의 활성층 재료로 사용되는 본 발명에 따른 상기 벤조다이사이노시아노펜 유도체는 분자 내 전자 주개인 벤조다이사이노시아노펜과 전자 받개인 알킬기를 포함하는 것을 특징으로 한다.

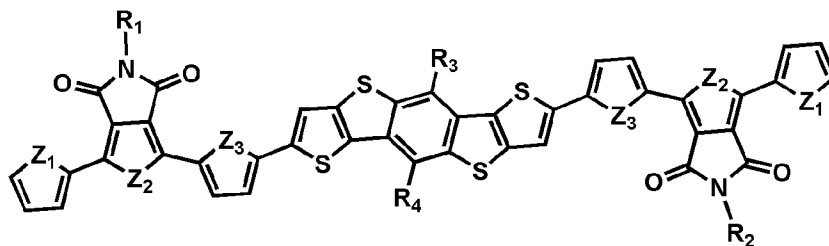
[63] 본 발명에 따른 상기 벤조다이사이노시아노펜 유도체는 전자 주개와 전자 받개를 동시에 가지므로 낮은 에너지 밴드갭과 낮은 HOMO 값을 가지게 된다. 따라서, 본 발명에 따른 화합물을 채용한 유기태양전지는 높은 전자 이동도에 의한 높은 단락 전류(Jsc)를 가져 고효율 특성을 가질 수 있으며, 산화안정성이 우수하고, 개방전압(Voc)을 향상시킬 수 있는 특징이 있다.

[64] 또한, 본 발명에 따른 상기 벤조다이사이노시아노펜 유도체는 단분자 화합물으로써, 고분자에 비해 불순물의 제거 할 수 있는 정제 공정이 용이하며, 화합물의 고순도화로 인해 전하이동특성 또한 우수하다.

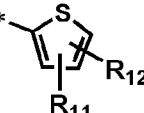
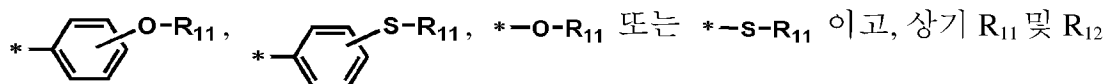
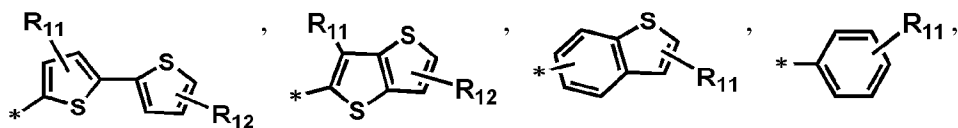
[65] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 벤조다이사이노시아노펜 유도체를 포함한다.

[66] [화학식 1]

[67]



[68] [상기 화학식 1에서,

[69] Z_1 내지 Z_3 는 S, O 또는 Se이고;[70] R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C30)알킬이며;[71] R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, ,

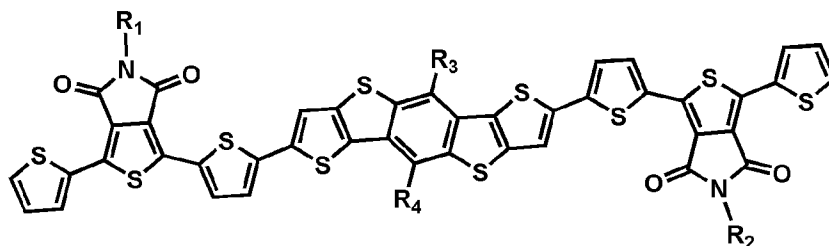
는 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C30)알킬이며;

[72] 상기 R_1 내지 R_4 , R_{11} 및 R_{12} 에서의 상기 알킬은 각각 독립적으로 (C1-C20)알킬, (C2-C20)알케닐, (C2-C20)알키닐, (C1-C30)알콕시, (C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, 아미노, 하이드록시 및 할로젠으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.]

[73] 또한 상기 화학식 1로 표시되는 벤조다이사이오노사시오펜 유도체에 있어서, 유기태양전지의 높은 광전변환효율을 획득하게 위하여, 상기 Z_1 내지 Z_3 은 S인 하기 화학식 2로 표시되는 벤조다이사이오노사시오펜 유도체일 수 있다. 이는 우수한 정공이동도와 높은 광흡수율을 보이는 물질인 사이오펜을 도입하여, 분자간 상호작용을 높여줌으로써, 이를 함유한 유기태양전지는 높은 전자 이동도를 나타낼 수 있다.

[74] [화학식 2]

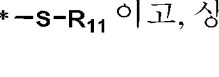
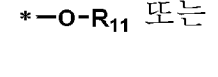
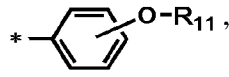
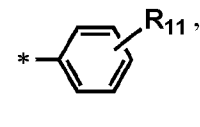
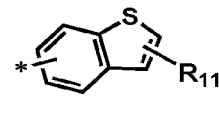
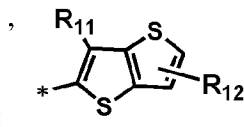
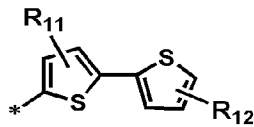
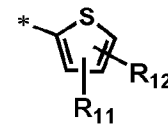
[75]



[76] [상기 화학식 2에서,

[77] R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C30)알킬이며;

[78] R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, *



는 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C30) 알킬이며;

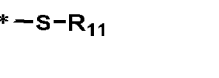
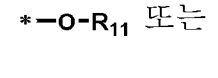
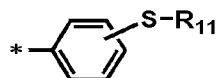
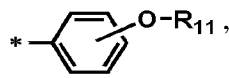
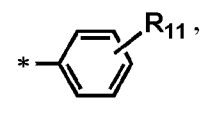
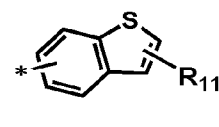
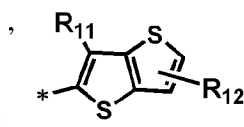
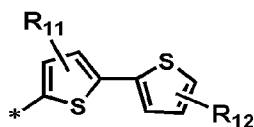
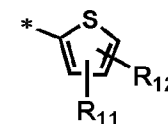
[79] 상기 R_1 내지 R_4 , R_{11} 및 R_{12} 에서의 상기 알킬은 각각 독립적으로 (C1-C20)알킬, (C2-C20)알케닐, (C2-C20)알키닐, (C1-C30)알콕시, (C6~C30)아릴, (C3~C30)헤테로아릴, 아미노, 하이드록시 및 할로겐으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.]

[80] 상기 벤조다이사이오노사이오펜 유도체는 용해도를 높이기 위해, 이미드에 치환된 알킬 또는 사이오펜에 치환된 알킬의 길이 또는 알킬에 치환되는 치환기를 조절할 수 있다.

[81] 이때, 상기 이미드에 치환된 알킬 또는 사이오펜에 치환된 알킬은 전자를 공여할 수 있으면서 용해성을 높일 수 있도록 긴 사슬을 가지는 것이 유리하며, 바람직하게는 상기 화학식 1의 R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 (C5-C30)알킬 일 수 있으며, 상기 알킬은 (C1-C20)알킬, (C2-C20)알케닐, (C2-C20)알키닐, (C1-C30)알콕시, (C6~C30)아릴, (C3~C30)헤테로아릴, 아미노, 하이드록시 및 할로겐으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있고, 상기 헤테로아릴은 NH, O, S 및 Se로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 포함할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[82] 상기 화학식 2로 표시되는 벤조다이사이오노사이오펜 유도체에 있어서, 높은 용해성을 보이는 측면에서, 상기 R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 (C1-C20)알킬이며;

[83] R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, *



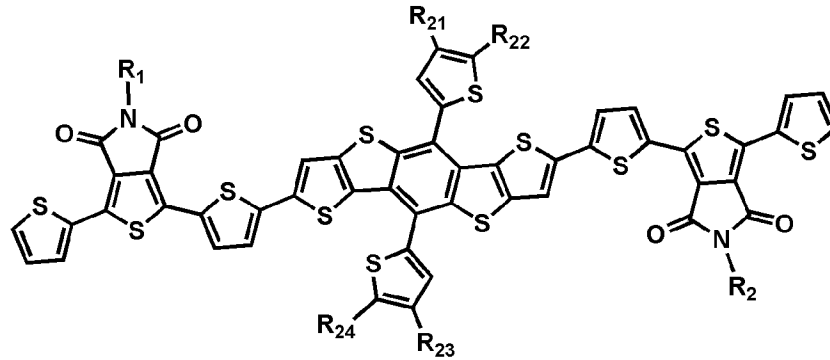
[84] R_{11} 및 R_{12} 는 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C20) 알킬 인 벤조다이사이오노사이오펜 유도체일 수 있다.

[85] 바람직하게는, 하기 화학식 3으로 표시되는 벤조다이사이오노사이오펜

유도체일 수 있다.

[86] [화학식 3]

[87]

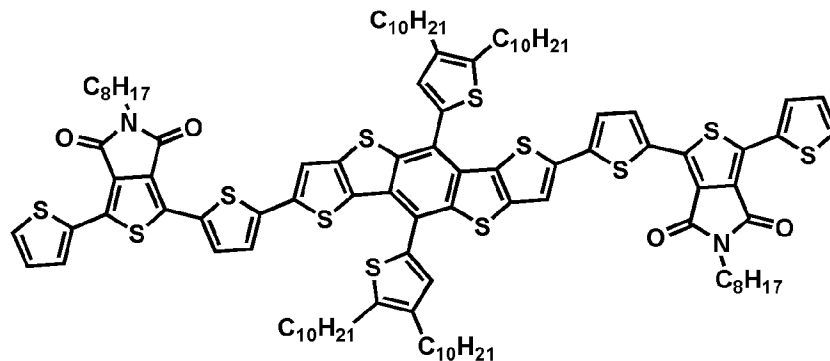


[88] [상기 화학식 3에서,

[89] 상기 R_1 , R_2 및 R_{21} 내지 R_{24} 는 각각 독립적으로 (C5-C10)알킬이다.]

[90] 또한, 낮은 에너지 밴드갭과 낮은 HOMO 값을 가지기 위한 측면에서, 하기 화합물에서 선택되는 것이 보다 바람직하다.

[91]

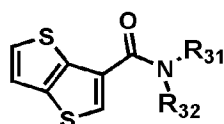


[92] 본 발명에 따른 벤조다이사이노사이오펜 유도체는 하기 제조방법으로 제조될 수 있다. 이는 하기 제조방법으로 한정되는 것은 아니며, 통상의 유기화학 반응에 의하여 제조될 수 있다.

[93] 본 발명에 따른 벤조다이사이노사이오펜 유도체는 하기 화학식 4으로 표시되는 화합물과 n-부틸 리튬 (n-BuLi)을 반응시켜 하기 화학식 5로 표시되는 화합물을 제조하는 단계; 하기 화학식 5로 표시되는 화합물과 화학식 6로 표시되는 화합물을 반응시켜 하기 화학식 7으로 표시되는 화합물을 제조하는 단계; 하기 화학식 7으로 표시되는 화합물과 하기 화학식 8로 표시되는 화합물을 반응시켜 화합물 9로 표시되는 화합물을 제조하는 단계; 및 하기 화학식 9로 표시되는 화합물과 하기 화학식 10로 표시되는 화합물을 반응시켜 화합물 3으로 표시되는 화합물을 제조하는 단계; 를 포함하는 벤조다이사이노사이오펜 유도체의 제조방법으로 제조될 수 있다.

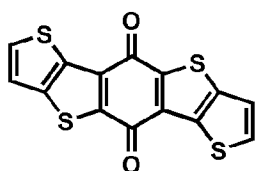
[94] [화학식 4]

[95]



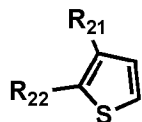
[96] [화·학·식 5]

[97]



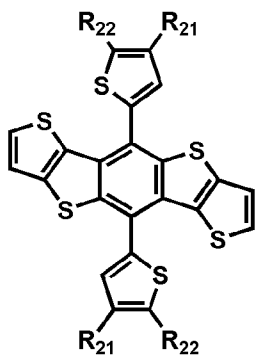
[98] [화·학·식 6]

[99]



[100] [화·학·식 7]

[101]

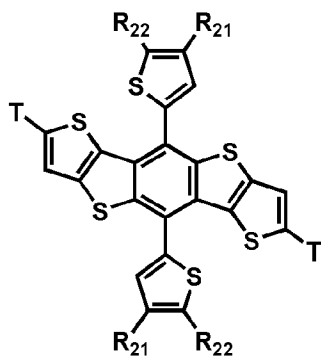


[102] [화·학·식 8]

[103] T-X₁

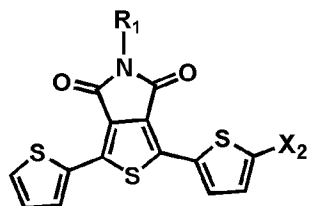
[104] [화·학·식 9]

[105]



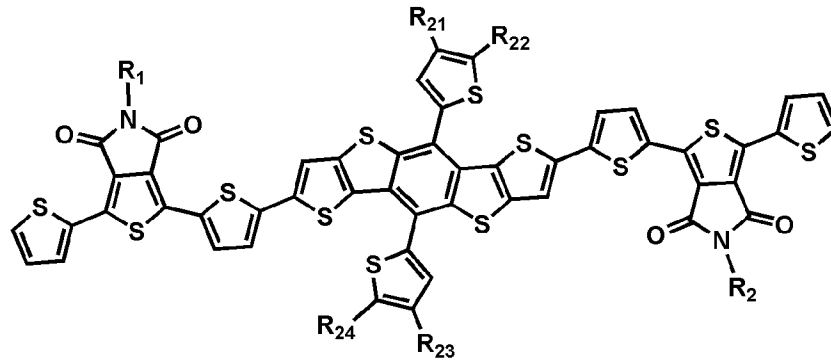
[106] [화·학·식 10]

[107]



[108] [화·학·식 3]

[109]



[110] [상기 화학식 3 내지 화학식 10에서,

[111] T는 $-\text{Sn}(\text{R}_{41})(\text{R}_{42})(\text{R}_{43})$ 이고;[112] $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_{21}$ 내지 $\text{R}_{24}, \text{R}_{31}, \text{R}_{32}$ 및 R_{41} 내지 R_{43} 은 각각 독립적으로 (C5-C10)알킬이며;[113] X_1 및 X_2 는 할로젠이다.][114] 상기 화학식 1에 있어서, 상기 R_3 와 R_4 는 서로 동일하거나 상이할 수 있으나, 서로 동일할 경우, 반응 효율 및 공정의 단순화로 인해 더욱 바람직하다.

[115] 또한 본 발명은 상기 벤조다이사이오노사이오펜 유도체를 포함하는 유기전자소자를 포함한다.

[116] 본 발명에 따른 상기 유기전자소자는 유기발광소자, 유기태양전지, 유기감광체 및 유기트랜지스터로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 보다 바람직하게는 유기태양전지 일 수 있다.

[117] 일반적으로 본 발명에 따른 유기태양전지는 이하 상술하는 방법으로 제조될 수 있으나 이는 일례를 들어 설명하는 것으로 이에 한정이 있는 것은 아니다.

[118] 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 제조된 유기태양전지는 기판, 제1전극, 정공수송층, 활성층, 전자수송층 및 제2전극으로 이루어질 수 있다.

[119] 상기 기판은 유리 및 석영판 이외에도 PET(polyethylene terephthalate), PEN(polyethylene naphthelate), PP(polypropylene), PI(polyimide), PC(polycarbonate), PS(polystyrene), POM(polyoxymethylene), AS 수지(acrylonitrile styrene copolymer), ABS 수지(acrylonitrile butadiene styrene copolymer) 및 TAC(Triacetyl cellulose) 등을 포함하는 플라스틱과 같은 유연하고 투명한 물질로 제조될 수 있다.

[120] 또한 상기 제1 전극은 스퍼터링, E-Beam, 열증착, 스핀코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅, 닥터블레이드 또는 그라비아 프린팅법을 사용하여 투명전극 물질을 상기 기판의 일면에 도포되거나 필름형태로 코팅됨으로써 형성된다. 제1 전극(120)은 애노드의 기능을 하는 부분으로써, 후술하는 제2 전극(160)에 비해 일함수가 큰 물질로 투명성 및 도전성을 갖는 임의의 물질이 사용될 수 있다. 예를 들면, ITO(indium tin oxide), 금, 은, 플로린이 도핑된 틴 옥사이드(fluorine doped tin oxide; FTO), 알루미늄이 도핑된 징크 옥사이드(aluminium doped zinc oxide, AZO), IZO(indium zinc oxide), ZnO-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃ 및 ATO(antimony tin oxide) 등이 있으며, 바람직하게는 ITO를 사용하는 것이 좋다.

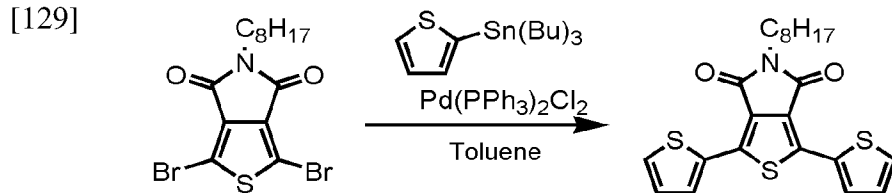
- [121] 상기 제1 전극의 상부에는 정공 수송층이 스펀코팅 또는 딥코팅 등의 방법을 통해 도입되는데, 본 발명에서는 전도성 고분자 용액으로서 폴리리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(4-스티렌설포네이트)[PEDOT:PSS]를 사용하는 것이 바람직하다. 이는 전자가 양극인 ITO(indium tin oxide)층으로 이동하는 것을 막아주면서 정공의 수송을 원활하게 도와준다.
- [122] 또한 상기 활성층에는 본 발명에 따른 벤조다이사이에노사이오펜 유도체를 포함할 수 있으며, 이의 배합량은 용도에 따라 적절하게 조절될 수 있다. 또한 상기 벤조다이사이에노사이오펜 유도체는 PCBM 유도체 및 첨가제(DIO;다이아이오도옥탄, ODT;옥타다이싸이올)와 함께 포함될 수 있으며, 용도에 따라 적절하게 배합되어 사용될 수 있다. 상기 벤조다이사이에노사이오펜 유도체는 유기용매에 용해시키는데, 바람직하게는 아세톤, 메탄올, THF, 톨루엔, 자일렌, 테트라린, 클로로포름, 클로로벤젠, 디클로로벤젠 또는 이들의 혼합용매를 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 벤조다이사이에노사이오펜 유도체는 60 내지 120nm 두께로 활성층에 도입되는 것이 바람직하다. 또한 본 발명에 따른 벤조다이사이에노사이오펜 유도체를 포함하는 상기 활성층은 높은 전자 밀도로 인하여, 단락전류밀도(short circuit current density) 및 개방전압(open circuit voltage)이 증가하여 에너지변환효율에 좋다.
- [123] 상기 전자수송층은 전자수송층의 모폴로지를 향상시키기 위해 계면활성제(surfactant)를 첨가하여 제조할 수 있다. 이때, 상기 전자수송층은 친전자성 기능을 가지는 수용성 고분자를 물, 에탄올또는 이들의 혼합용매에 용해하고, 상기 고분자 용액에 계면활성제를 첨가한 후 여과하여 박막을형성하는 단계를 포함하여 제조할수 있다. 이때, 상기 친전자성 기능기를 가지는 수용성 고분자로써는 폴리[9,9-비스(6'-디에탄올아미노)헥실]-플루오렌]이 바람직하며, 상기 계면활성제는 2,4,7,9-테트라메틸-5-데킨-4,7-디올인 것이 바람직하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한 상기 수용성 고분자 및 계면활성제가 혼합된 용액을 스펀 코팅 등의 방법으로 2 내지 20nm 코팅하여 열처리하는 것이 좋다. 이때, 상기 전자수송층은 스펀코팅의 방법 외에도 딥코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅, 그라비아 프린팅, 스프레이 코팅, 닥터블레이드 또는 브러쉬 페인팅 등의 방법을 응용할 수 있으며, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [124] 또한 상기 제2 전극은 전자수송층이 도입된 상태에서 열증착기를 이용하여 증착될 수 있다. 이때 사용가능한 전극재료로는 불화리튬/알루미늄, 불화리튬/칼슘/알루미늄, 칼슘/알루미늄, 불화바륨/알루미늄, 불화바륨/바륨/알루미늄, 바륨/알루미늄, 알루미늄, 금, 은, 마스네슘:은 및 리튬:알루미늄 중에서 선택될 수 있으며, 바람직하게는 불화바륨/바륨/알루미늄 구조로 제작된 전극을 사용하는 것이 좋다.

[125]

[126] 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 명확히 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적에 불과하며 발명의 영역을 제한하고자 하는 것은 아니다.

[127] [실시예 1] 화합물 1의 제조

[128] [a단계] 5-octyl-1,3-di(thiophen-2-yl)-4H-thieno[3,4-c]pyrrole-4,6(5H)-dione의 제조



[130] 잘 건조시킨 500 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에

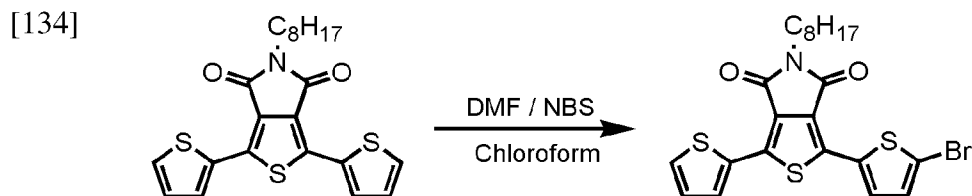
1,3-dibromo-5-octyl-4H-thieno[3,4-c]pyrrole-4,6(5H)-dione (10.0 g, 23.63 mmol)과 tributyl(thiophen-2-yl)stannane (21.16 g, 56.71 mmol)을 넣고 toluene 300 mL에 녹였다. 질소가 담긴 풍선을 이용하여, 10 분 동안 질소기류 하를 유지시킨 후 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (1.65 g, 2.36 mmol)을 넣고, 온도를 100 °C로 올린 후, 질소기류 하에서 12 시간동안 교반시켰다. 상기 혼합물을 클로로포름으로 추출하고 유기층을 물로 씻어준 다음 MgSO_4 로 건조시킨 후, 회전식 증발기를 이용하여 용매를 제거시켰다. 이를 n-Hexane/dichloromethane (4/1)의 혼합 용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리시켜 노란색 고체화합물을 6.1 g (60%) 을 수득하였다.

[131] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.00 (s, 2H), 7.45 (s, 2H), 7.15 (t, 2H), 3.68(t, 2H), 1.72 (m, 2H), 1.32 (m, 10H), 0.88 (t, 3H).

[132]

[133] [b단계]

1-(5-bromothiophen-2-yl)-5-octyl-3-(thiophen-2-yl)-4H-thieno[3,4-c]pyrrole-4,6(5H)-dione의 제조



[135] 잘 건조시킨 250 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에

5-octyl-1,3-di(thiophen-2-yl)-4H-thieno[3,4-c]pyrrole-4,6(5H)-dione (5.50 g, 12.79 mmol)과 Chloroform 100mL 및 DMF 100 mL 에 녹였다. NBS (2.27 g, 12.79 mmol)를 Chloroform 50mL 및 DMF 50mL와 같이 녹인 후, -5 °C로 내린 플라스크 용기에 천천히 적가시켰다. 10 시간 후, 혼합물을 클로로포름으로 추출하고 유기층을 물로 씻어준 다음 MgSO_4 로 건조시킨 후, 회전식 증발기를 이용하여 용매를 제거시켰다. 이를 n-Hexane/dichloromethane (5/1)의 혼합 용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리하고, n-Hexane 으로 재결정 후 노란색 고체화합물을 3.44

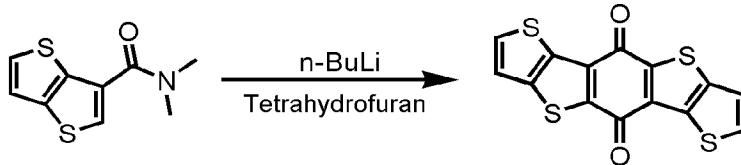
g (53%)을 수득하였다.

[136] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.00 (s, 2H), 7.45 (s, 2H), 7.15 (t, 2H), 3.68(t, 2H), 1.72 (m, 2H), 1.32 (m, 10H), 0.88 (t, 3H).

[137]

[138] [A 단계] 5,10-Dione-Benzodithieno[3,2-b]thiophene(DTBD)의 제조

[139]



[140] 잘 건조시킨 100 mL 이구 둥근 바닥 플라스크에

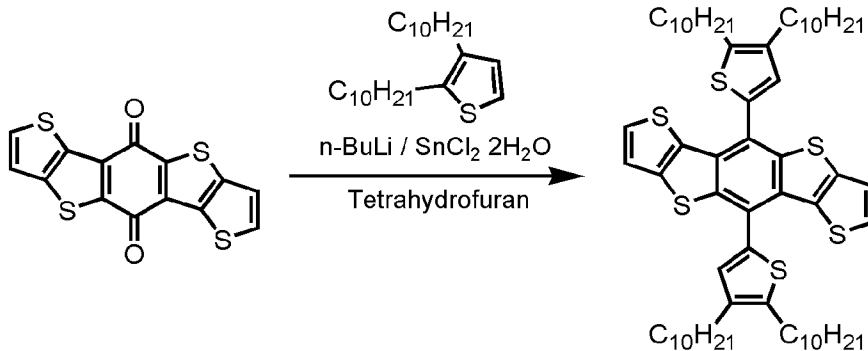
N,N-dimethylthieno[3,2-b]thiophene-3-carboxamid (3.90 g, 18.46 mmol)을 넣고 THF (40 mL)에 녹였다. 실온에서 n-BuLi (2.5 M in hexane, 8.125 mL, 20.31 mmol)을 천천히 적가하였다. 질소 기류 하에서 30 분 동안 교반한 다음 물을 사용하여 반응을 종결시킨 후 올리브색 침전이 가라앉으면 유리거르개로 거른 다음 과량의 물과 THF로 씻은 후 건조시켜 갈색 고체 화합물 1.4 g (91.9%)을 수득하였다.

[141] EI, MS m/z (%): 332 (100, M^+)

[142]

[143] [B 단계] DTBDAT 의 제조

[144]



[145] 잘 건조시킨 100 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 2,3-didecylthiophene (13.6 g, 37.4 mmol)를 넣고 THF (50 ml) 에 녹였다. 온도를 0 °C로 낮추고 n-BuLi (2.5 M in hexane, 16.5 mL, 42.2 mmol)을 천천히 적가하고, 50 °C로 올리고 질소 기류 하에서 2 시간 동안 교반한 다음 DTBD (4.155 g, 12.5 mmol) 을 재빠르게 넣어주고 50 °C로 올리고 질소 기류 하에서 1 시간 동안 교반하고 RT로 온도를 내려주고 $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 10% HCl(30ml)을 넣고 1 시간 교반시켰다. 이를 얼음물에 분고, Ether로 추출하고 유기층을 물로 씻어준 다음 MgSO_4 로 건조시킨 후 회전식 증발기를 사용하여 용매를 제거시켰다. 이를 n-Hexane 용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리해서 노란 고체 화합물 4.0 g (31.2%)을 수득하였다.

[146] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.47-7.45 (d, 2H), 7.31-7.29 (d, 2H), 7.12 (s, 2H), 2.93-2.70 (m, 8H), 2.17-2.15 (m, 8H), 1.60-1.41 (m, 56H), 0.92-0.89 (m, 12H);

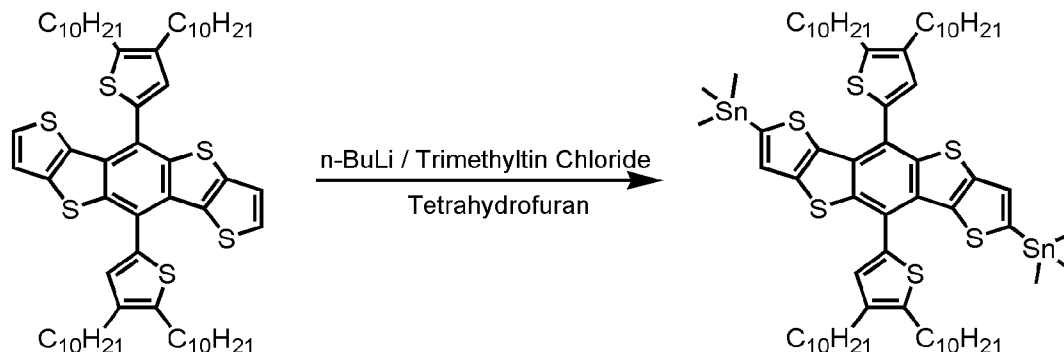
[147] ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 143.8, 142.3, 139.7, 139.6, 134.4, 132.8, 131.4, 130.7, 130.2, 124.7, 120.5, 32.78, 32.72, 31.62, 31.35, 30.50, 30.44, 30.38, 30.24, 30.17, 30.07, 29.08, 28.78, 23.48, 14.65;

[148] EI, MS m/z (%): 1027 (100, M^+)

[149]

[150] [C단계] DTBDATTin 의 제조

[151]



[152] 잘 건조시킨 100 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 DTBDAT (1.0 g, 0.9729 mmol)를 넣고 THF (30 ml) 에 녹였다. 온도를 0 °C로 낮추고 n-BuLi (2.5 M in hexane, 0.856 mL, 0.2141 mmol)을 천천히 적가하고, 50 °C로 올리고 질소 기류 하에서 2 시간 동안 교반한 다음 RT로 온도를 내려준다. 그리고 trimethyltin chloride (1 M in THF, 2.14 mL, 2.14 mmol) 을 천천히 적가해주고, RT에서 3 시간동안 교반시켰다. 이를 얼음물에 붓고, Ether로 추출하고 유기층을 물로 씻어준 다음 MgSO_4 로 건조시킨 후 회전식 증발기를 사용하여 저온에서 용매를 제거하였다. n-Hexane과 IPA (isopropyl alcohol)의 혼합용매를 이용하여 재결정하고, 필터로 걸러서 고체화합물인 DTBDATTin 1.0 g (75%)을 수득하였다.

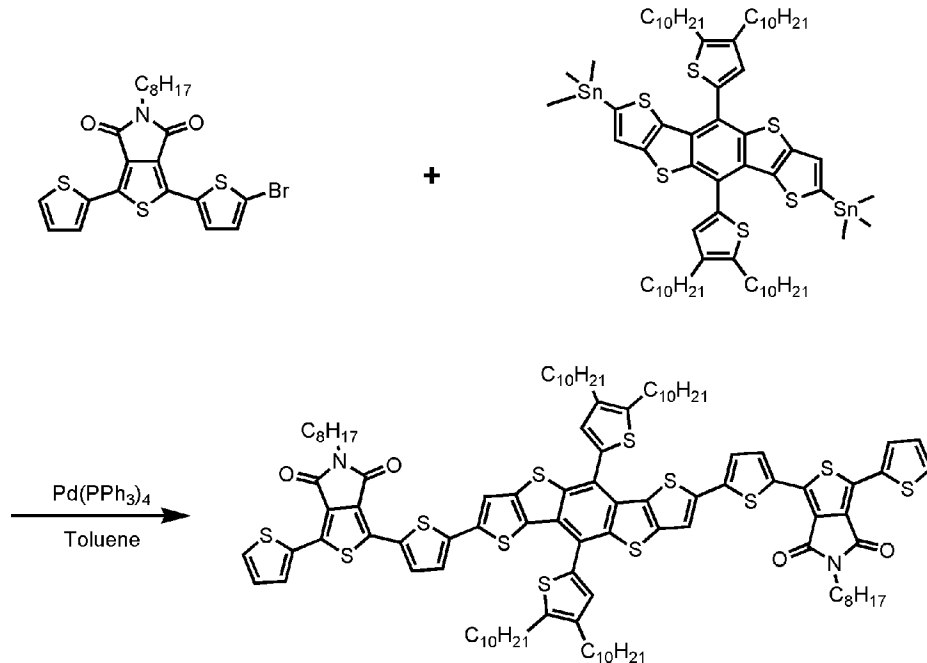
[153] ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.32 (s, 2H), 7.13 (s, 2H), 2.96-2.67 (m, 8H), 1.83-1.73 (m, 8H), 1.49-1.31 (m, 56H), 0.92-0.88 (m, 12H), 0.50-0.31 (m, 18H);

[154] EI, MS m/z (%): 1353 (100, M^+)

[155]

[156] [D단계] DTBD-TTPD 의 제조

[157]



- [158] 잘 건조시킨 100 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 DTBDATTin (0.6 g, 0.44 mmol)과 1-(5-bromothiophen-2-yl)-5-octyl-3-(thiophen-2-yl)-4H-thieno[3,4-c]pyrrole-4,6(5H)-dione (0.49 g, 0.97 mmol)을 넣고 Toluene 18 mL에 녹였다. 질소가 담긴 풍선을 이용하여, 10 분동안 질소가류 하를 유지시켜준다. $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.03 g, 0.026 mmol)을 넣고, 온도를 100 °C로 올린 후, 질소가류 하에서 12 시간동안 교반시켰다. 상기 혼합물을 클로로포름으로 추출하고 유기층을 물로 씻어준 다음 MgSO_4 로 건조시킨 후, 회전식 증발기를 이용하여 용매를 제거시켰다. 이를 Ethyl acetate, chloroform 순서로 Soxhlet extractor를 이용하여 정제하여 검붉은 고체화합물 0.43 g (51%)을 수득하였다.
- [159] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3), δ = 7.96 (d, 2H), 7.80 (d, 2H), 7.40 (d, 2H), 7.28 (s, 2H), 7.06(m, 4H), 6.94 (d, 2H), 3.66 (t, 4H), 2.95 (t, 4H), 2.72 (t, 4H), 1.80-1.70 (br, 12H), 1.57-1.29 (br, 76H), 1.07-0.87 (m, 18H).

[160]

[161] [실시예 2] 유기태양전지제작

[162] 세척된 투명전극인 ITO가 코팅된 유리기관 위에 PEDOT-PSS(Baytron P TP AI 4083, Bayer AG)를 스핀 코팅하여, 40 nm 두께로 코팅한 후 120 °C에서 10 분간 어닐링을 하여 용매를 제거하였다. 활성층에 실시예1로부터 얻어진 벤조다이사이오노사이오펜 유도체 (DTBDT-TTPD) 5 mg 을 사용하여 PCBM 유도체(PC_{71}BM) 와 1:2 중량비로 1,2-디클로로벤젠에 20 mg/ml 농도로 혼합한 후 60 °C에서 12 시간동안 교반시킨 후 0.2 μm 크기의 폴리테트라플루오로에틸렌 필터로 물질을 필터한 후 PEDOT-PSS 층위에 1000 rpm의 속도로 60초간 스핀 코팅하였다. 그 후에 고진공 (2×10^{-6} torr)에서 0.8 nm 두께로 LiF를 코팅하고

금속 전극으로 알루미늄(Al)을 80 nm 두께로 증착하여 유기태양전지를 제조하였다.

- [163] 상기 방법으로 제조된 유기태양전지의 전류밀도-전압 (J-V) 특성을 Oriel 1000W solar simulator에 의해 100 mW/cm²(AM 1.5G)로써 태양광을 모사한 조명하에서 측정하고, Voc(open circuit voltage), JSC(short-circuit current density), FF(fill factor), 및 에너지 변환 효율(η , overall conversion efficiency)의 광전 파라미터(photovoltaic parameter)를 표 2에 정리 도시하였다.
- [164] 상기 실시예1로부터 얻어진 벤조다이사이에노사이오펜 유도체 (DTBDT-TTPD)의 광 흡수영역은 용액상태와 필름상태에서 측정하여 결과를 도 1에 도시하였다. 또한 실시예1로부터 얻어진 벤조다이사이에노사이오펜 유도체 (DTBDT-TTPD)의 전기화학적 특성을 분석하기 위해서 Bu₄NClO₄(0.1 몰농도)의 용매 하에서 50 mV/s의 조건에서 사이클로 볼타메트리(cyclic voltammetry)를 이용하여 측정한 결과를 도 2에 도시하였으며, 측정 시 카본 전극을 사용하여 코팅을 통해 전압을 인가하였다.
- [165] 하기 표 1에 실시예1로부터 얻어진 벤조다이사이에노사이오펜 유도체 (DTBDT-TTPD)의 광학적 및 전기화학적 성질을 기재하였다. 여기서 HOMO값은 도 5에서 측정한 결과값을 이용하여 계산한 값이다. 또한 밴드갭은 필름상태에서 UV흡수파장에서 구하였다.

[166] 표 1

[Table 1]

	광학적 특성			전기화학적 특성		
	UV λ_{max}^{sol} (nm)	UV λ_{max}^{film} (nm)	UV-edge (nm)	Band gap (optical) (eV)	Oxidation onset (eV)	E _{HOMO} (eV)
실시예 1 (DTBDT-TTPD)	497,519	536,580	630	2.15	1.46	-5.77

- [167] 표 1의 결과에서 보이는 바와 같이, 본 발명에 따른 벤조다이사이에노사이오펜 유도체는 밴드갭이 넓어 장파장의 빛까지 흡수할 수 있으며 즉, 태양광과 유사한 파장영역의 빛까지 흡수가 가능하기 때문에 보다 많은 전류를 생산하게 되어 높은 단락전류가 발생할 수 있다. 또한, 상기 표 1에 나타난 바와 같이 상기 유기 반도체 화합물은 낮은 HOMO값을 가지는 것을 알 수 있는데, 이는 기존의 Acceptor보다 상대적으로 전자를 잘 잡아당기기 때문에 낮은 값을 가지는 것으로 설명할 수 있으며, 낮은 HOMO값으로 인해, 높은 개방전압의 형성이 가능할 뿐만 아니라 산화안정성도 높아지게 되어 상용화에 큰 이득이 된다.
- [168] 또한 도 5에서는 실시예1로부터 얻어진 벤조다이사이에노사이오펜 유도체 (DTBDT-TTPD)의 에너지 레벨을 도시한 것이다. 이때, 실시예1로부터 얻어진 벤조다이사이에노사이오펜 유도체 (DTBDT-TTPD)의 에너지 레벨은 2.15 eV 의 에너지 밴드갭을 가지며, 낮은 HOMO값을 가지기 때문에 높은 개방전압(Voc) 및

산화안정성을 가질 것으로 예상된다. 또한 LUMO값이 -3.62 eV로 쉽게 전자가 전극으로 이동할 수 있을 것이라 예상할 수 있다.

[169] 도 3에서는 실시예1로부터 얻어진 벤조다이사이에노사이오펜 유도체 (DTBDT-TTPD)에 대한 열적 안정성을 측정하기 위해 DSC를 이용하여 측정한 결과를 도시한 것으로 유리전이온도값이 측정되지 않았으며, 이것으로 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물을 비정질의 특성을 가지는 것을 알 수 있었다.

[170] 도 4에서는 실시예1로부터 얻어진 벤조다이사이에노사이오펜 유도체 (DTBDT-TTPD)의 분해온도를 TGA를 이용하여 측정한 결과를 도시한 것으로, 실시예1(DTBDT-TTPD)의 5 % 분해가 일어나는 온도는 463 °C 으로 측정되었다. 이와 같이 높은 온도에서도 분해가 일어나지 않아 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물은 열적으로 안정한 화합물인 것을 알 수 있었다.

[171] 유기태양전지의 특성은 크게 4가지 특성으로 나타낼 수 있는데, 단락전류(Short circuit current; J_{sc}), 개방전압(Open circuit voltage; V_{oc}), 충전율(Fill factor; FF), 전력 변환 효율(Power conversion efficiency; PCE)이다. 이들 간의 상관관계는 아래의 식 1로 표현할 수 있다.

[172] [식1]

$$[173] \quad \eta = P_{out} / P_{in} = J_{sc} \times V_{oc} \times FF / P_{in}$$

[174] 상기 식1에서, 상기 P_{in} 은 유기태양전지에 입사되는 광세기이고, P_{out} 은 광조사하에서 낼 수 있는 최대 전력이고, J_{sc} 는 단락전류이며, V_{oc} 는 개방전압값이며, FF 는 충전율이다.

[175] 식 1에 의하면 고효율을 구현하기 위해서는 소자에 높은 단락전류와 개방전압이 필요하다. 또한 높은 충전율을 가져야만 고효율의 소자구현이 가능하다. 높은 단락전류를 구현하기 위해서는 재료적으로 높은 전하이동도를 가져야 하며 높은 개방전압은 분자 내 전자 공여체의 HOMO 값과 LUMO 값에 연관이 있다. 따라서 위와 같은 여러 가지 조건이 충족되었을 때 비로소 고효율의 유기태양전지가 가능해 진다.

[176] 도 6에서는 실시예 2에서 합성된 유기 반도체 화합물을 이용한 유기태양전지 특성을 측정한 결과값을 도시하였다. 또한 해당하는 결과값을 하기 표 2 및 도6에 나타내었다.

[177] 표 2

[Table 2]

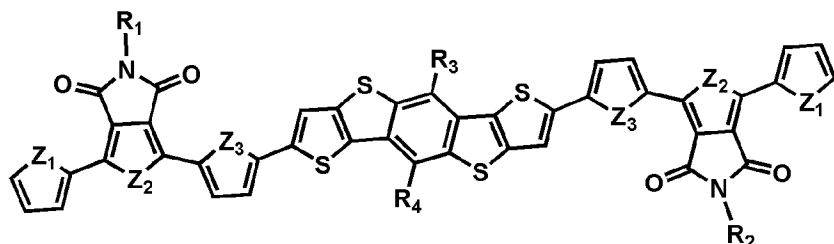
Small molecule : PCBM	Annealing Temperature(°C)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE(%)
DTBDT-TTPD : PC ₇₁ BM	as	0.86	8.3	56.7	4.08
	100	0.87	8.5	55.4	4.10
	125	0.86	9.2	53.5	4.24
	150	0.85	10.1	51.6	4.35
	175	0.85	11.3	47.0	4.48
	200	0.86	9.0	53.6	4.15

- [178] 그 결과, 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물은 밴드갭이 넓어 장파장의 빛까지 흡수할 수 있어, 보다 많은 전류를 생산함으로써, 높은 단락전류 값을 가지며, 낮은 HOMO값으로 인해, 높은 개방전압의 형성이 가능하므로, 효율이 우수한 유기태양전지로 제작될 수 있음을 확인할 수 있었다.

청구범위

[청구항 1]

하기 화학식 1로 표시되는 벤조다이사이에노사이오펜 유도체.
[화학식 1]

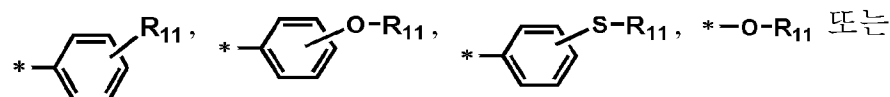
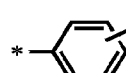
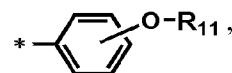
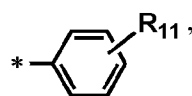
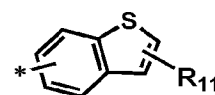
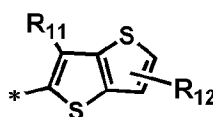
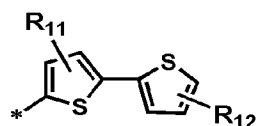
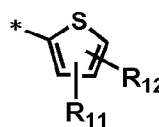


[상기 화학식 1에서,

Z₁ 내지 Z₄는 S, O 또는 Se이고;

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C30)알킬이며;

R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, *



*-S-R₁₁ 이고, 상기 R₁₁ 및 R₁₂는 각각 독립적으로 수소 또는

(C1-C30)알킬이며;

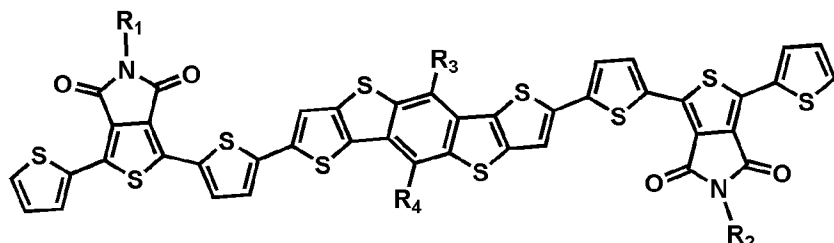
상기 R₁ 내지 R₄, R₁₁ 및 R₁₂에서의 상기 알킬은 각각 독립적으로 (C1-C20)알킬, (C2-C20)알케닐, (C2-C20)알키닐, (C1-C30)알콕시, (C6~C30)아릴, (C3~C30)헤테로아릴, 아미노, 하이드록시 및 할로젠으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.]

[청구항 2]

제 1항에 있어서,

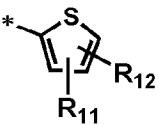
하기 화학식 2로 표시되는 벤조다이사이에노사이오펜 유도체.

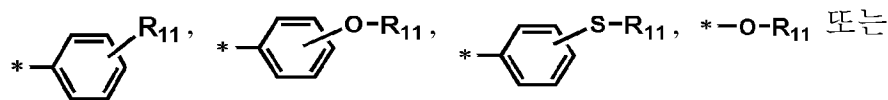
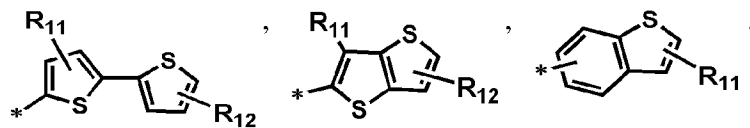
[화학식 2]



[상기 화학식 2에서,

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C30)알킬이며;

R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, ,



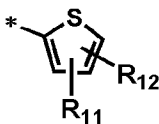
*-S-R₁₁ 이고, 상기 R₁₁ 및 R₁₂는 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C30) 알킬이며;

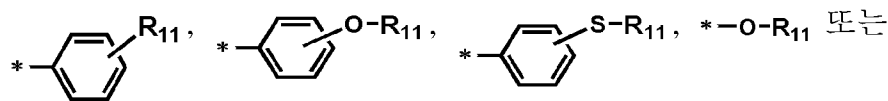
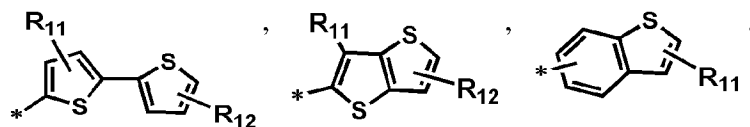
상기 R₁ 내지 R₄, R₁₁ 및 R₁₂에서의 상기 알킬은 각각 독립적으로 (C1-C20)알킬, (C2-C20)알케닐, (C2-C20)알키닐, (C1-C30)알콕시, (C6~C30)아릴, (C3~C30)헤테로아릴, 아미노, 하이드록시 및 할로젠으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.]

[청구항 3]

제 2항에 있어서,

상기 R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 (C1-C20)알킬이며;

R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, ,



*-S-R₁₁ 이고;

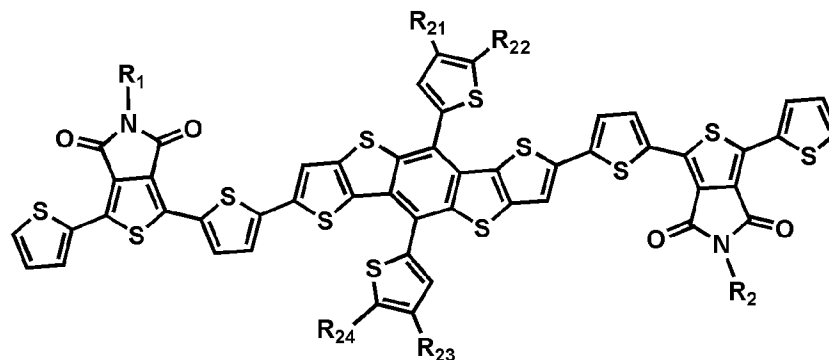
R₁₁ 및 R₁₂는 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C20) 알킬; 인 벤조다이사이엔노사이오펜 유도체.

[청구항 4]

제 3항에 있어서,

하기 화학식 3으로표시되는 벤조다이사이엔노사이오펜 유도체.

[화학식 3]



[상기 화학식 3에서,

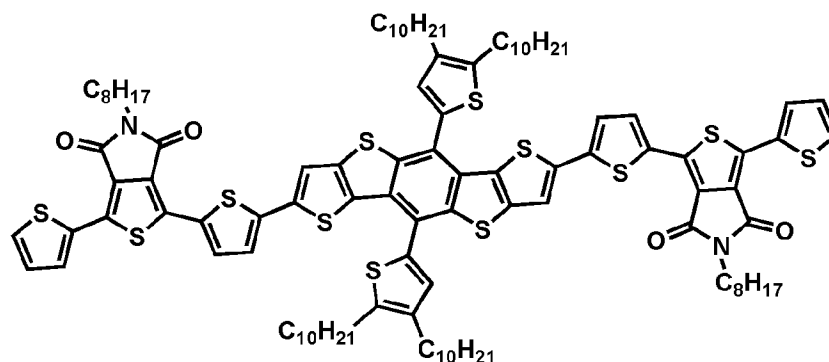
상기 R₁, R₂ 및 R₂₁ 내지 R₂₄는 각각 독립적으로 (C5-C10)알킬이다.]

[청구항 5]

제 4항에 있어서,

하기 화합물에서 선택되는 것을 특징으로 하는

벤조다이사이에노사이오펜 유도체.



[청구항 6]

하기 화학식 4으로 표시되는 화합물과 n-부틸 리튬 (n-BuLi)을

반응시켜 하기 화학식 5로 표시되는 화합물을 제조하는 단계;

하기 화학식 5로 표시되는 화합물과 화학식 6로 표시되는

화합물을 반응시켜 하기 화학식 7으로 표시되는 화합물을

제조하는 단계;

하기 화학식 7으로 표시되는 화합물과 하기 화학식 8로 표시되는

화합물을 반응시켜 화합물 9로 표시되는 화합물을 제조하는 단계;

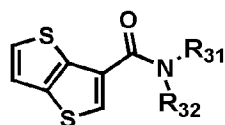
및

하기 화학식 9로 표시되는 화합물과 하기 화학식 10로 표시되는

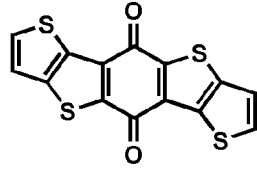
화합물을 반응시켜 화합물 3으로 표시되는 화합물을 제조하는

단계; 를 포함하는 벤조다이사이에노사이오펜 유도체의 제조방법.

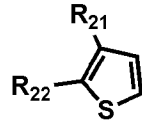
[화학식 4]



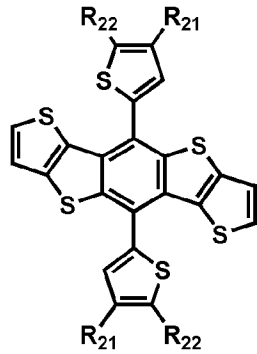
[화학식 5]



[화학식 6]



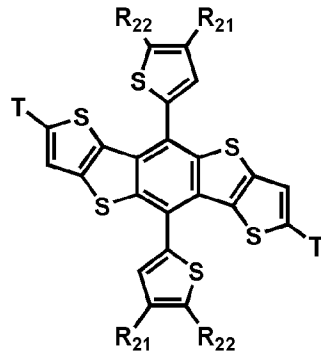
[화학식 7]



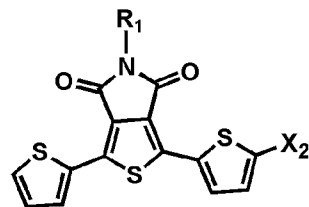
[화학식 8]

T-X₁

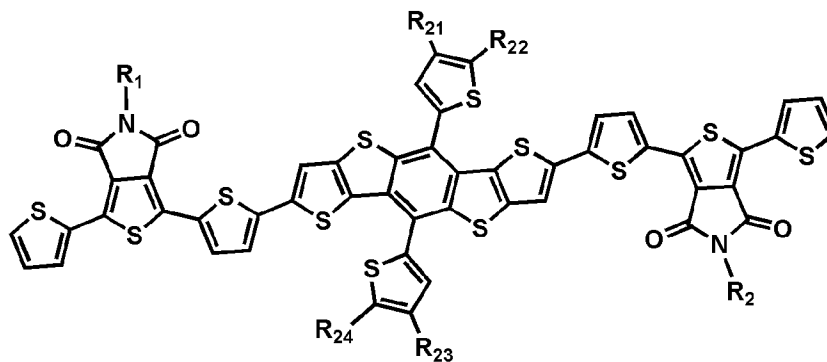
[화학식 9]



[화학식 10]



[화학식 3]



[상기 화학식 3 내지 화학식 10에서,

T는 $-\text{Sn}(\text{R}_{41})(\text{R}_{42})(\text{R}_{43})$ 이고;

R₁, R₂, R₂₁ 내지 R₂₄, R₃₁, R₃₂ 및 R₄₁ 내지 R₄₃은 각각 독립적으로 (C5-C10)알킬이며;

X₁ 및 X₂는 할로젠이다.]

[청구항 7]

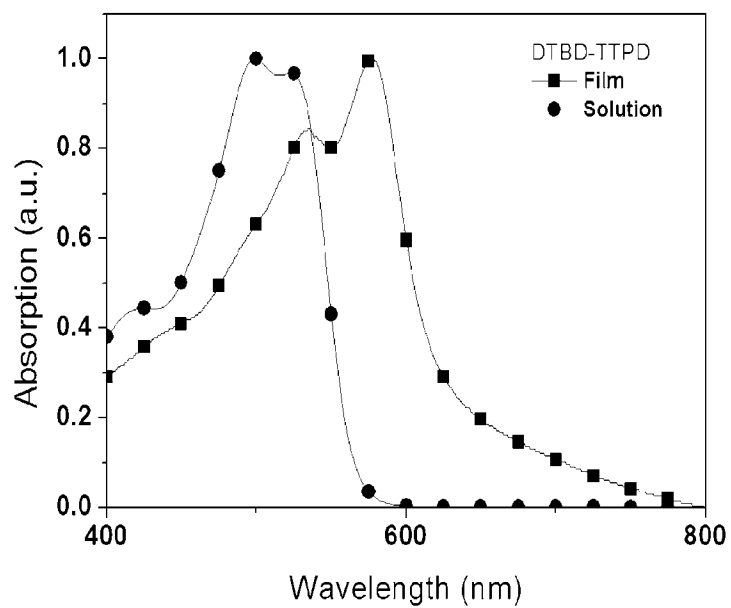
제 1항 내지 제 5항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 벤조다이사이노사이오펜 유도체를 포함하는 유기전자소자.

[청구항 8]

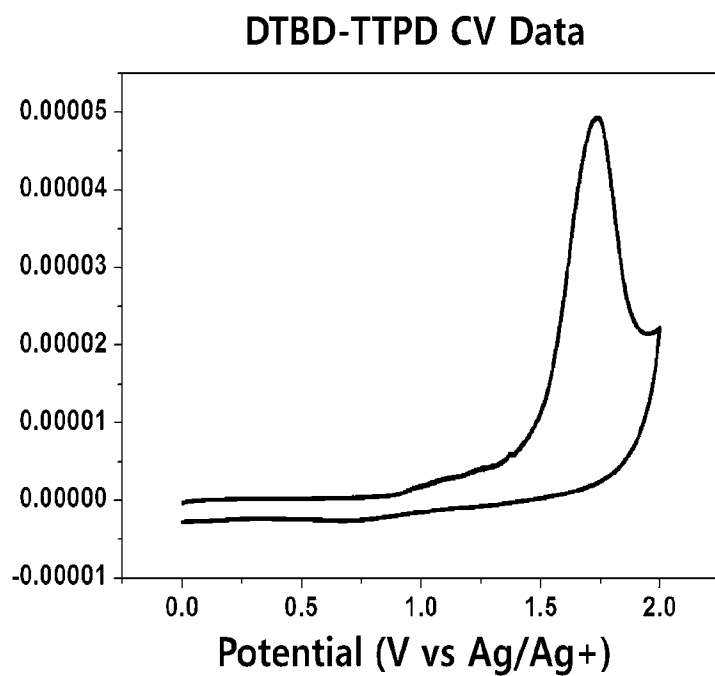
제 7항에 있어서,

상기 유기전자소자는 유기태양전지인 유기전자소자.

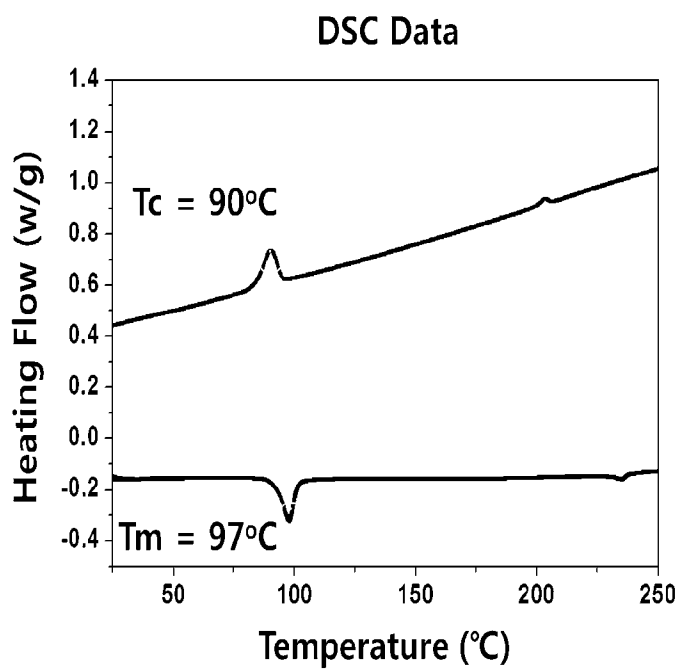
[Fig. 1]



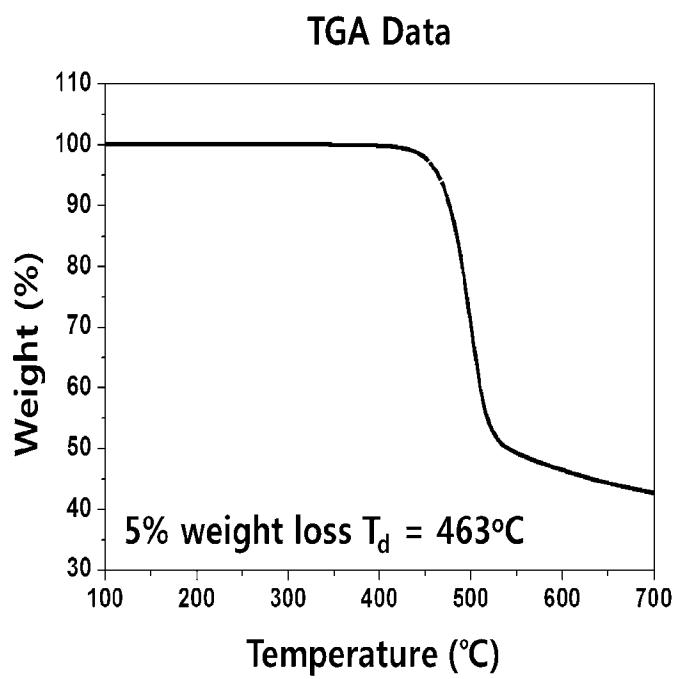
[Fig. 2]



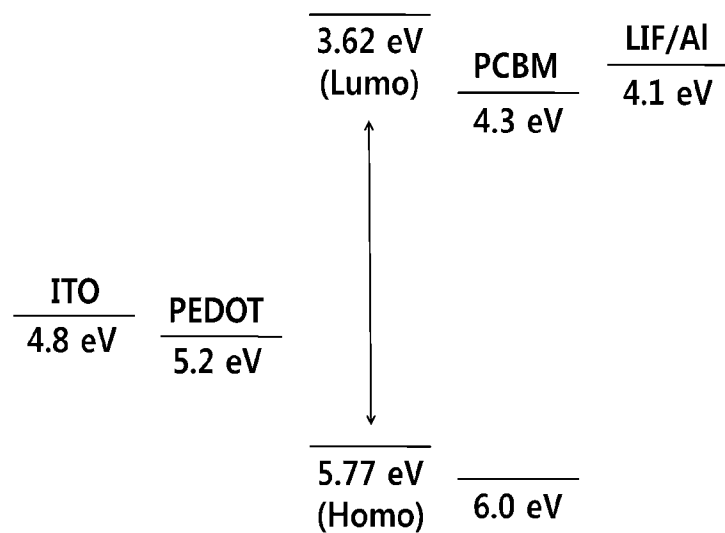
[Fig. 3]



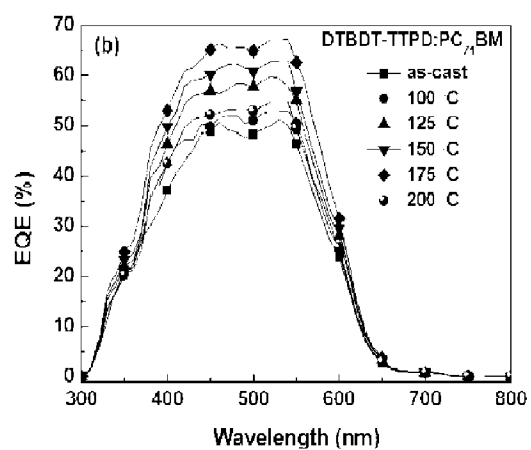
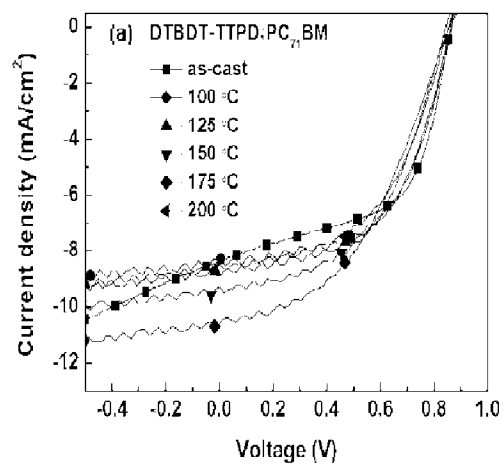
[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/008884**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C07D 495/22(2006.01)i, C07D 495/04(2006.01)i, C07D 417/14(2006.01)i, H01L 51/42(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 495/22; C07D 409/14; C07D 495/04; C07D 417/14; H01L 51/42

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), STN(REG, CAplus) & Keywords: organic solar cell, organic electronic device, organic photovoltaics, organic solar cells, dithienobenzodithiophene, thienopyrroledione

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2014-0047812 A (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION GYEONGSANG NATIONAL UNIVERSITY) 23 April 2014 See paragraph [0042], compound of formula 4; examples 2 to 4, compounds 2 and 3; claims 3, 11-12	1-8
X	CN 102585177 A (CHINESE ACAD. INST. CHEMISTRY) 18 July 2012 See abstract; page 20, figure 8, compound "PDTBDT-DTBT"	1-8
X	KIM, Jonggi, et al., " β -alkyl substituted dithieno[2,3-d;2',3'-d']benzo[1,2-b;4,5-b'] dithiophene semiconducting materials and their application to solution-processed organic transistors", Chemistry of Materials, 2012, Volume 24, Issue 17, Pages 3464-3472 See figure 2; scheme 1	1-8
A	WANG, Dongmei, et al., "Rational design and characterization of high-efficiency planar A- π -D- π -A type electron donors in small molecule organic solar cells: A quantum chemical approach", Materials Chemistry and Physics, 16 June 2014, Volume 145, Issue 3, Pages 387-396 See the entire document	1-8



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

"I" 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

16 MARCH 2015 (16.03.2015)

Date of mailing of the international search report

16 MARCH 2015 (16.03.2015)

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

International application No.

PCT/KR2014/008884

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SUN, Shuo, et al., "Synthetically controlling the optoelectronic properties of dithieno [2,3-d:2',3'-d']benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-alt-diketopyrrolo-pyrrole-conjugated polymers for efficient solar cells", Journal of Materials Chemistry A, 21 May 2014, Volume 2, Pages 15316-15325 See the entire document	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/008884

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2014-0047812 A	23/04/2014	KR 10-1484007 B1	26/01/2015
		WO 2014-061867 A1	24/04/2014
CN 102585177 A	18/07/2012	CN 102585177 B	07/05/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C07D 495/22(2006.01)i, C07D 495/04(2006.01)i, C07D 417/14(2006.01)i, H01L 51/42(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C07D 495/22; C07D 409/14; C07D 495/04; C07D 417/14; H01L 51/42

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), STN(REG, CAplus) & 키워드 : 유기태양전지, 유기전자소자, organic photovoltaics, orgnic solar cells, dithienobenzodithiophene, thienopyrroledione

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2014-0047812 A (경상대학교산학협력단) 2014.04.23 단락 [0042], 화학식 4의 화합물; 실시예 2 내지 4, 화합물 2 및 3; 청구항 3, 11-12 참조	1-8
X	CN 102585177 A (CHINESE ACAD INST CHEMISTRY) 2012.07.18 적요; 20 면, 도 8, `PDTBDT-DTBT` 화합물 참조	1-8
X	KIM, Jonggi, et al., `β-alkyl substituted dithieno[2,3-d;2',3'-d'] benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophene semiconducting materials and their application to solution-processed organic transistors', Chemistry of Materials, 2012, Volume 24, Issue 17, Pages 3464-3472 그림 2; 스킴 1 참조	1-8
A	WANG, Dongmei, et al., `Rational design and characterization of high- efficiency planar A-π-D-π-A type electron donors in small molecule organic solar cells: A quantum chemical approach`, Materials Chemistry and Physics, 16 June 2014, Volume 145, Issue 3, Pages 387-396 문서 전체 참조	1-8

☒ 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

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2015년 03월 16일 (16.03.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 03월 16일 (16.03.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 ++82 42 472 7140

심사관

민경난

전화번호 +82-42-481-3336



C(계속). 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	SUN, Shuo, et al., `Synthetically controlling the optoelectronic properties of dithieno[2,3-d:2',3'-d']benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-alt-diketopyrrolo-pyrrole-conjugated polymers for efficient solar cells', Journal of Marerials Chemistry A, 21 May 2014, Volume 2, Pages 15316-15325 문서 전체 참조	1-8

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0047812 A	2014/04/23	KR 10-1484007 B1 WO 2014-061867 A1	2015/01/26 2014/04/24
CN 102585177 A	2012/07/18	CN 102585177 B	2014/05/07