(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0082356
(43) 공개일자 2018년07월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 487/04 (2006.01) *C07D 417/14* (2006.01)
C07D 471/22 (2006.01) *C07D 487/22* (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/00* (2006.01)
H01L 51/05 (2006.01) *H01L 51/42* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07D 487/04 (2013.01)
C07D 417/14 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0003086
(22) 출원일자 2018년01월10일
심사청구일자 2018년01월10일
(30) 우선권주장
1020170003579 2017년01월10일 대한민국(KR)

(71) 출원인
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
김윤희
경상남도 진주시 석갑로 45 들말흥한아파트 110동 1301호
권순기
경상남도 진주시 내동로320번길 15 주공그린빌아파트 101동 1103호
이지은
경상남도 진주시 진주대로568번길 9, 203호
(74) 대리인
특허법인 플러스

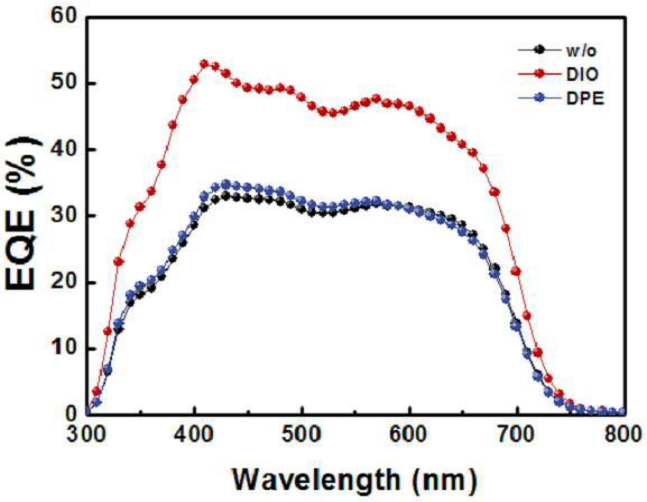
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **신규 화합물 및 이를 채용한 유기 전자 소자**

(57) 요 약

본 발명은 신규한 화합물 및 이를 채용한 유기 전자 소자에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 확장된 공액 길이를 가지며 평면성이 우수한 화합물을 제공하며, 이와 같은 구조적 특성에 의해 이를 채용한 유기 전자 소자는 단락 전류밀도, 충전률 및 개방전압 값의 향상을 동시에 실현시킴으로써 현저한 전력변환효율을 구현할 수 있다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류
C07D 471/22 (2013.01)
C07D 487/22 (2013.01)
C09K 11/06 (2013.01)
H01L 51/0072 (2013.01)
H01L 51/0558 (2013.01)
H01L 51/42 (2013.01)
H01L 51/50 (2013.01)
C09K 2211/1029 (2013.01)
Y02E 10/549 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2016-0953
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 중견연구자지원사업(도약연구)
연구과제명 새로운 설계 개념을 통한 친환경 공정 가능한 고성능 유기 전자 소재 개발
기 여 율 1/4
주관기관 한국연구재단
연구기간 2016.11.01 ~ 2017.10.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2015-1014
부처명 지식경제부
연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
연구사업명 지식경제 기술혁신사업
연구과제명 400㎠ 의 면적에서 효율 7% 이상을 갖는 유기 태양전지 서브 모듈 및 이를 위한 소재, 장비, 생산 공정원천 기술 개발
기 여 율 1/4
주관기관 LG화학
연구기간 2015.11.01 ~ 2016.10.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 20173010013000
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
연구사업명 산업기술혁신사업
연구과제명 고신뢰 OPV용 풀러렌-프리 광활성층 조합재료 및 R2R 공정에 의한 대면적 유기태양전지 모듈기술 개발
기 여 율 1/4
주관기관 경상대학교산학협력단
연구기간 2017.05.01 ~ 2020.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 10051463
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 전자정보디바이스 산업원천기술개발사업
연구과제명 디스플레이 적용을 위한 서브마이크론 픽셀급(1억 화소급)의 컬러필터 배제형 광다이오드의 개발
기 여 율 1/4
주관기관 (재)대구경북과학기술원
연구기간 2015.06.01 ~ 2020.05.31

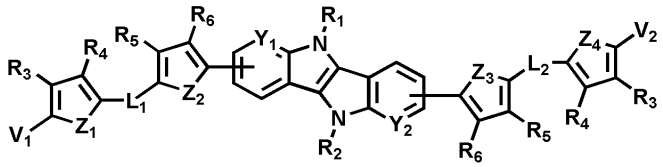
명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는, 화합물.

[화학식 1]



[상기 화학식 1에서,

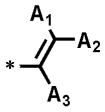
Y_1 및 Y_2는 각각 독립적으로 CR_{11} 또는 N이고, 상기 R_{11}은 수소, C_1~C_{20}알킬 또는 C_1~C_{20}알콕시이고;

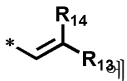
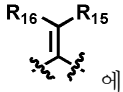
R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 C_1~C_{50}알킬이고;

Z_1 내지 Z_4는 각각 독립적으로 O, S 또는 Se이고;

R_3 내지 R_6은 각각 독립적으로 수소 또는 C_1~C_{20}알킬이고;

L_1 및 L_2은 각각 독립적으로 직접결합, 치환되거나 치환되지 않은 C_6~C_{20}아릴 또는 치환되거나 치환되지 않은 C_3~C_{20}헤테로아릴이고;

V_1 및 V_2는 각각 독립적으로  이며, 상기 A_1 내지 A_3은 각각 독립적으로 수소, 시아노 및 $-COOR_{12}$에서 선택거나 A_1 및 A_2는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고, R_{12}는 수소 또는 C_1~C_{20}알킬이며, 상기 A_1 내지 A_3이 동시에 수소는 아니고;

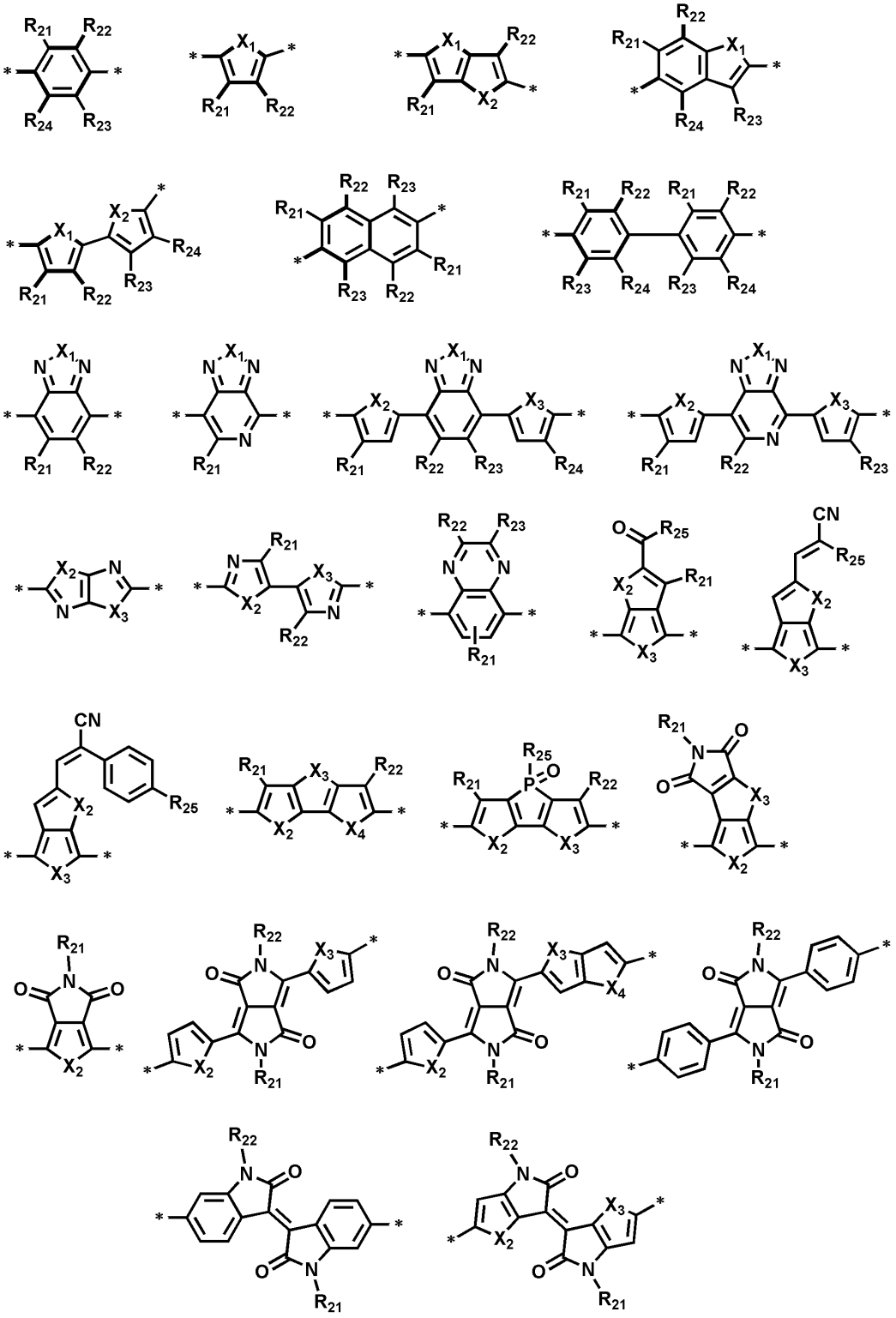
상기 L_1 및 L_2의 아릴 및 헤테로아릴과 상기 R_1 내지 R_6의 알킬과 상기 R_{11} 및 R_{12}의 알킬은 할로겐, 하이드록시, 시아노, C_1~C_{20}알킬, C_1~C_{20}알콕시, C_6~C_{20}아릴, C_3~C_{20}헤테로아릴, $-C(=O)R_{13}$ 및 에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있고, 상기 R_{13} 및 R_{14}는 각각 독립적으로 할로겐, 히드록시, 시아노, C_1~C_{20}알킬, C_1~C_{20}알콕시, C_6~C_{20}아릴, C_1~C_{20}알킬C_6~C_{20}아릴 및 C_3~C_{20}헤테로아릴에서 선택되고, A_1 및 A_2가 서로 연결되어 형성된 고리는 할로겐, 하이드록시, 시아노, C_1~C_{20}알킬, C_1~C_{20}알콕시, C_6~C_{20}아릴 및 C_3~C_{20}헤테로아릴에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있고, 상기 고리의 탄소 원자 $-CH_2-$는 ,  및 에서 선택되는 하나 이상에 의해 대체될 수 있고, 상기 R_{15} 및 R_{16}는 각각 독립적으로 할로겐, 히드록시, 시아노, C_1~C_{20}알킬, C_1~C_{20}알콕시, C_6~C_{20}아릴, C_1~C_{20}알킬C_6~C_{20}아릴 및 C_3~C_{20}헤테로아릴에서 선택되고;

상기 헤테로아릴은 B, N, O, S, Se, $-P(=O)-$, Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 L_1 및 L_2는 하기 구조에서 선택되는 것인, 화합물:



[상기 구조에서,

X_1 내지 X_4 는 서로 독립적으로 S 또는 Se이고;

R_{21} 내지 R_{24}는 서로 독립적으로 수소, 할로겐, 시아노, C_1~C_{20}알킬, C_1~C_{20}알콕시, C_6~C_{20}아릴 또는 C_3~C_{20}헤테로아릴이고;

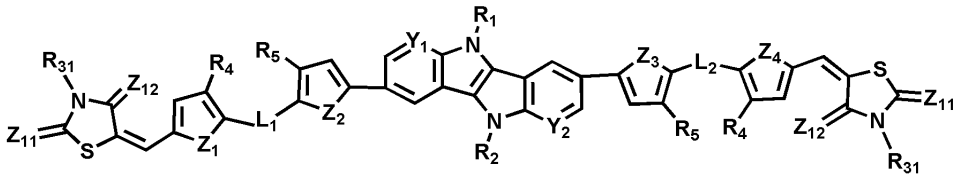
R_{25}는 수소 또는 C_1~C_{20}알킬이다.]

청구항 3

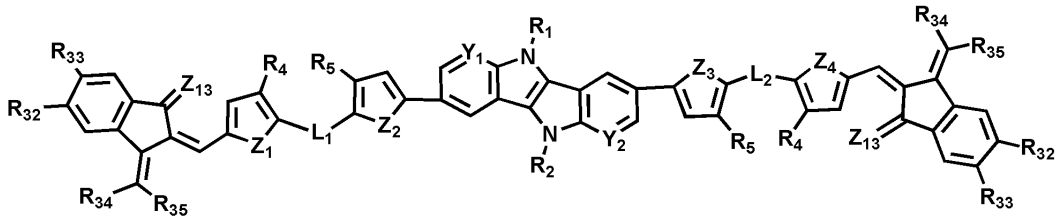
제 1항에 있어서,

상기 화합물은 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는, 화합물:

[화학식 2]



[화학식 3]



[상기 화학식 2 및 3에서,

Y_1 및 Y_2는 각각 독립적으로 CR_{11} 또는 N이고, 상기 R_{11}은 수소 또는 C_1~C_{20}알킬이고;

R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 C_1~C_{50}알킬이고;

Z_1 내지 Z_4는 각각 독립적으로 O, S 또는 Se이고;

R_4 및 R_5는 각각 독립적으로 C_1~C_{20}알킬이고;

L_1 및 L_2은 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 C_3~C_{20}헤테로아릴이고;

Z_{11} 내지 Z_{13}은 각각 독립적으로 O, S 또는 Se이고;

R_{31}은 각각 독립적으로 C_1~C_{20}알킬이고;

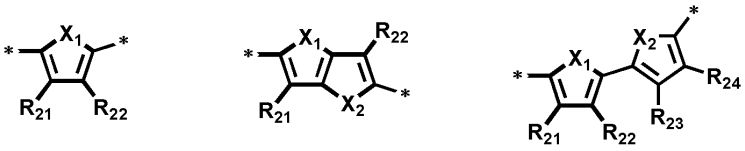
R_{32} 및 R_{33}은 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 하이드록시, 시아노 또는 C_1~C_{20}알킬이고;

R_{34} 및 R_{35}는 각각 독립적으로 할로겐, 하이드록시, 시아노 또는 C_1~C_{20}알킬이다.]

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 L_1 및 L_2는 하기 구조에서 선택되는 것인, 화합물:



[상기 구조에서,

X_1 및 X_2는 서로 독립적으로 S 또는 Se이고;

R_{21} 내지 R_{24}는 서로 독립적으로 수소, 할로겐, 시아노, C_1~C_{20}알킬, C_1~C_{20}알콕시, C_6~C_{20}아릴 또는 C_3~C_{20}헤테로아

릴이다.]

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 X_1 및 X_2는 서로 독립적으로 S 또는 Se이고;

상기 R_{21} 내지 R_{24}는 수소인, 화합물.

청구항 6

제 1항 내지 제 5항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하는, 유기 전자 소자.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 화합물을 유기 전자 소자의 광활성층에 포함하는 것인, 유기 전자 소자.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 광활성층은 전자 주게 및 전자 받게를 포함하며, 상기 전자 주게는 상기 화합물을 포함하는 것인, 유기 전자 소자.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 광활성층은 첨가제를 더 포함하는 것인, 유기 전자 소자.

청구항 10

제 6항에 있어서,

상기 유기 전자 소자는 유기 발광 소자, 유기 태양 전지, 유기 감광체, 유기 메모리 또는 유기 트랜지스터인 유기 전자 소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 신규한 화합물 및 이를 채용한 유기 전자 소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 유기 반도체 물질은 유연성 및 경량성, 분자 구조 제어를 통한 광전자적 특성 제어의 용이성, 낮은 공정비용 등의 다양한 장점으로 인해 무기물 실리콘 반도체를 대체할 수 있는 소재로 인식되고 있다. 기존에는 유기 반도체 물질의 낮은 전하 이동도와 구동 불안정성으로 인해 유기 트랜지스터는 차세대 전자 기기로의 상용화에 제약이 있다고 알려져 있었다. 하지만 최근 들어 고성능 유기 반도체 물질의 개발 및 소자 특성 개선에 관한 연구가 매우 활발하게 진행되었고 유기 반도체 물질 기반의 유기 트랜지스터에서 10 cm^2 /Vs 이상의 전하 이동도를 가지는 다수의 보고에 따라 기존의 무정형(amorphous) 실리콘 기반 전자소자를 대체할 수 있는 차세대 플렉서블(flexible)/웨어러블(wearable) 디스플레이, 스마트카드, 화학 및 바이오 센서 등을 구현하기 위한 핵심 재료로 재조명 받고 있다.

[0003] 이러한 유기 반도체 물질 기반의 유기 전자 소자가 향후 상업화가 되기 위해서는 기존의 공액 구조를 가지는 유기 반도체 물질의 근본적인 제한 요소를 해결하는 것이 가장 중요하다. 유기 전자 소자의 성능을 결정 짓는 가장 큰 제한 요소는 공액 구조를 가지는 유기 반도체 물질의 낮은 전하 이동도이다. 이러한 낮은 전하 이동도는 박막 필름 형성시 낮은 결정성에 기인한다.

[0004] 일반적으로 유기 반도체 물질의 전기적 특성을 극대화하기 위해서는 유기 반도체 물질의 결정 형성과 그 결정 크기를 키워야 하지만, 통상적인 결정화 방법으로는 이를 해결하기 어렵다. 결정화 방법의 일 예는 극성이 반대인 용매(anti-solvent)를 사용하거나 지속적인 용매증기를 노출시켜 결정을 유도하는 방법 등을 들 수 있다. 그러나, 이러한 결정화 방법은 유기 반도체 물질과 용매 간의 강한 인력 때문에 휘발되기 전까지 유기 반도체 물질의 분자 정렬을 방해하므로 소면적의 유기 단결정(short-range ordered organic single-crystal)과 다수의 결정립계(grain boundary)가 만들어지기 때문에 전하 이동에 매우 제한적일 수 밖에 없다.

[0005] 따라서, 유기 반도체 물질 기반 소자의 장점을 유지하면서 높을 전기적 특성을 발휘하기 위해서는 유기 반도체 물질의 결정립계는 최소화시키고 결정의 크기를 크게하기 위한 기술 개발이 요구되고 있다.

[0006] 이에, 본 발명자들은 상술한 바와 같은 특성을 만족할 수 있는 유기 반도체 물질에 대한 연구를 거듭한 결과, 특정 모핵을 가지는 새로운 형태의 단분자의 축합고리계 화합물을 고안하였으며, 이의 구조적 특성에 의해 화합물 간의 상호작용을 저하시켜 응집을 억제할 수 있으며, 이를 전자 주게 물질로 포함하는 벌크 헤테로 정션 필름을 형성할 때 전자 주게의 사이즈가 거대해지는 것을 억제할 수 있음을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

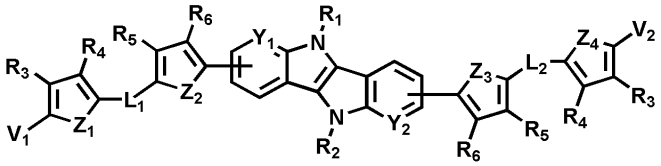
[0007] 본 발명의 목적은 높은 결정성을 갖는 신규한 단분자의 축합고리계 화합물을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 축합고리계 화합물을 포함하는 유기 전자 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상술된 목적을 구현하기 위해서, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이 제공된다.

[0010] [화학식 1]

[0011] 

[0012] [상기 화학식 1에서,

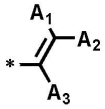
[0013] Y_1 및 Y_2는 각각 독립적으로 CR_{11} 또는 N이고, 상기 R_{11}은 수소, C_1~C_{20}알킬 또는 C_1~C_{20}알콕시이고;

[0014] R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 C_1~C_{50}알킬이고;

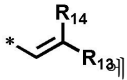
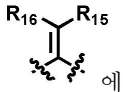
[0015] Z_1 내지 Z_4는 각각 독립적으로 O, S 또는 Se이고;

[0016] R_3 내지 R_6은 각각 독립적으로 수소 또는 C_1~C_{20}알킬이고;

[0017] L_1 및 L_2은 각각 독립적으로 직접결합, 치환되거나 치환되지 않은 C_6~C_{20}아릴 또는 치환되거나 치환되지 않은 C_3~C_{20}헤테로아릴이고;

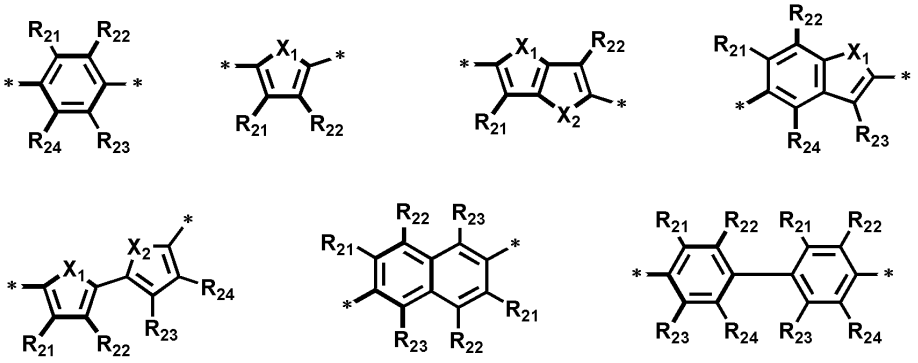
[0018] V_1 및 V_2는 각각 독립적으로  이며, 상기 A_1 내지 A_3은 각각 독립적으로 수소, 시아노 및 $-COOR_{12}$에서 선택되거나 A_1 및 A_2는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고, R_{12}는 수소 또는 C_1~C_{20}알킬이며, 상기 A_1 내지 A_3이 동시에 수소는 아니고;

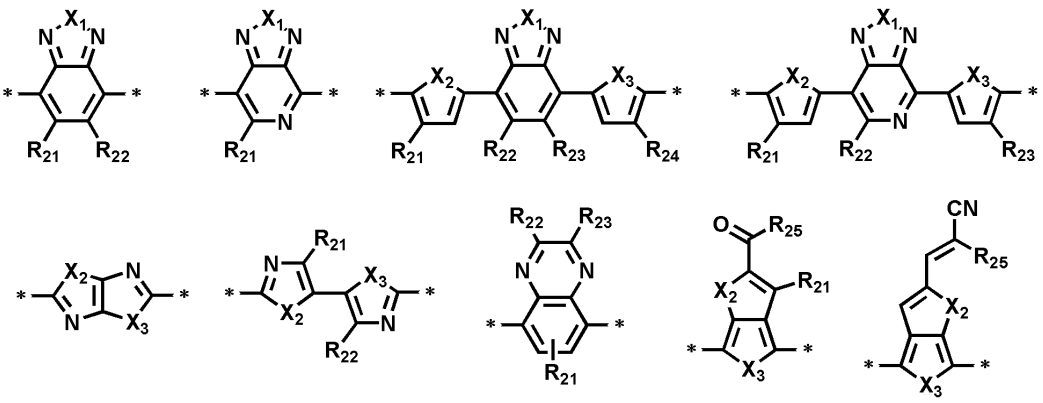
[0019] 상기 L_1 및 L_2의 아릴 및 헤테로아릴과 상기 R_1 내지 R_6의 알킬과 상기 R_{11} 및 R_{12}의 알킬은 할로겐, 하이드록시,

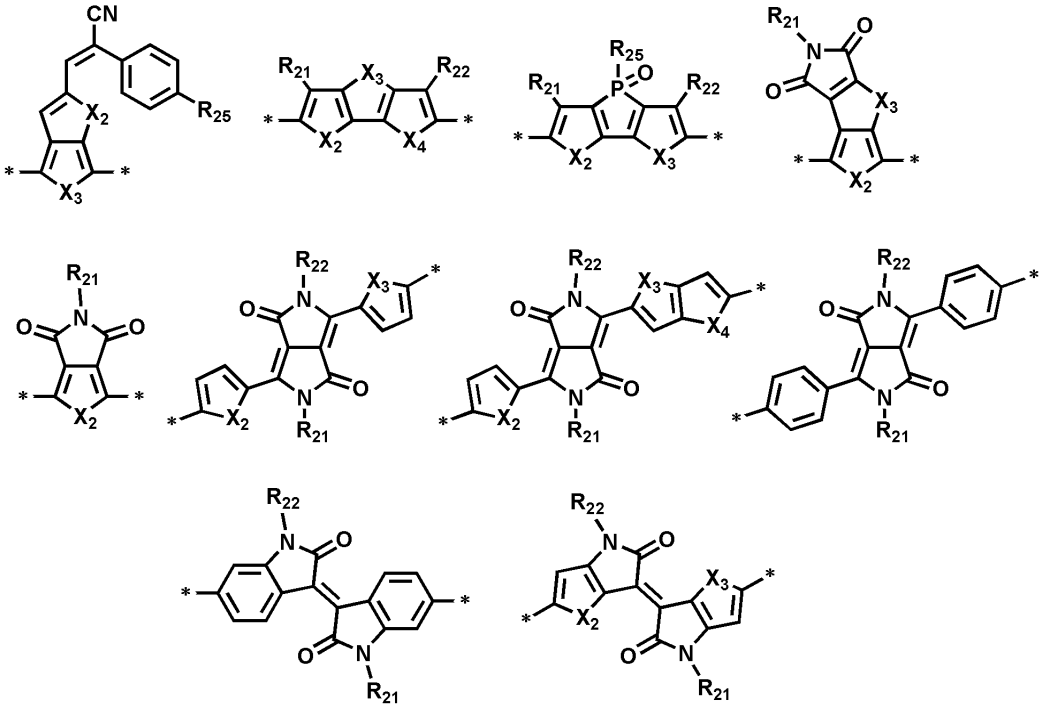
시아노, C_1~C_{20}알킬, C_1~C_{20}알콕시, C_6~C_{20}아릴, C_3~C_{20}헤테로아릴, -C(=O)R_{13} 및 에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있고, 상기 R_{13} 및 R_{14}는 각각 독립적으로 할로겐, 히드록시, 시아노, C_1~C_{20}알킬, C_1~C_{20}알콕시, C_6~C_{20}아릴, C_1~C_{20}알킬C_6~C_{20}아릴 및 C_3~C_{20}헤테로아릴에서 선택되고, A_1 및 A_2가 서로 연결되어 형성된 고리는 할로겐, 하이드록시, 시아노, C_1~C_{20}알킬, C_1~C_{20}알콕시, C_6~C_{20}아릴 및 C_3~C_{20}헤테로아릴에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있고, 상기 고리의 탄소 원자 -CH_2-는 ,  및 에서 선택되는 하나 이상에 의해 대체될 수 있고, 상기 R_{15} 및 R_{16}는 각각 독립적으로 할로겐, 히드록시, 시아노, C_1~C_{20}알킬, C_1~C_{20}알콕시, C_6~C_{20}아릴, C_1~C_{20}알킬C_6~C_{20}아릴 및 C_3~C_{20}헤테로아릴에서 선택되고;

[0020] 상기 헤테로아릴은 B, N, O, S, Se, -P(=O)-, Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]

[0021] 상기 화학식 1에 있어서, 상기 L_1 및 L_2는 하기 구조에서 선택되는 것일 수 있다.

[0022] 

[0023] 



[0024]

[0025] [상기 구조에서,

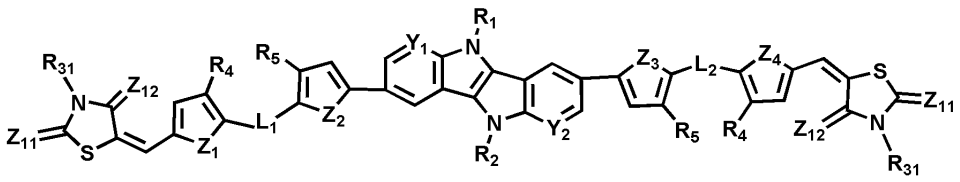
[0026] X_1 내지 X_4 는 서로 독립적으로 S 또는 Se이고;

[0027] R_{21} 내지 R_{24}는 서로 독립적으로 수소, 할로겐, 시아노, C_1~C_{20}알킬, C_1~C_{20}알콕시, C_6~C_{20}아릴 또는 C_3~C_{20}헤테로아릴이고;

[0028] R_{25}는 수소 또는 C_1~C_{20}알킬이다.]

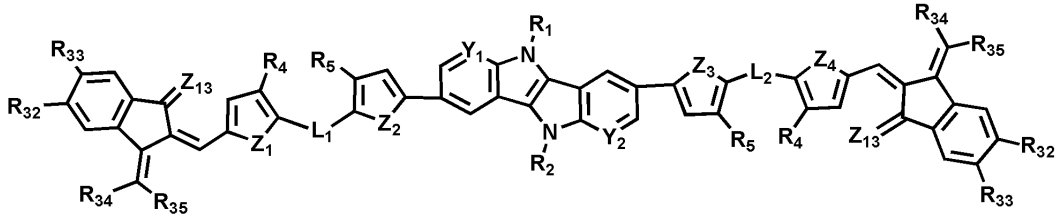
[0029] 상기 화합물은 구체적으로, 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 것일 수 있다.

[0030] [화학식 2]



[0031]

[0032] [화학식 3]



[0033]

[0034] [상기 화학식 2 및 3에서,

[0035] Y_1 및 Y_2는 각각 독립적으로 CR_{11} 또는 N이고, 상기 R_{11}은 수소 또는 C_1~C_{20}알킬이고;

[0036] R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 C_1~C_{50}알킬이고;

[0037] Z_1 내지 Z_4는 각각 독립적으로 O, S 또는 Se이고;

[0038] R_4 및 R_5는 각각 독립적으로 C_1~C_{20}알킬이고;

[0039] L_1 및 L_2은 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 C_3~C_{20}헤테로아릴이고;

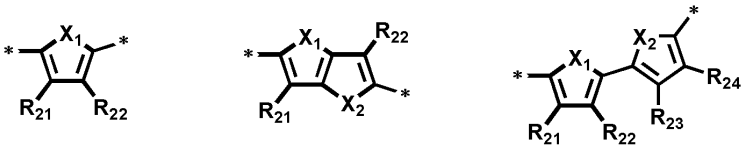
[0040] Z_{11} 내지 Z_{13}은 각각 독립적으로 O, S 또는 Se이고;

[0041] R_{31}은 각각 독립적으로 C_1~C_{20}알킬이고;

[0042] R_{32} 및 R_{33}은 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 하이드록시, 시아노 또는 C_1~C_{20}알킬이고;

[0043] R_{34} 및 R_{35}는 각각 독립적으로 할로겐, 하이드록시, 시아노 또는 C_1~C_{20}알킬이다.]

[0044] 상기 화학식 2 또는 화학식 3에 있어서, 상기 L_1 및 L_2는 하기 구조에서 선택되는 것일 수 있다.

[0045] 

[0046] [상기 구조에서,

[0047] X_1 및 X_2는 서로 독립적으로 S 또는 Se이고;

[0048] R_{21} 내지 R_{24}는 서로 독립적으로 수소, 할로겐, 시아노, C_1~C_{20}알킬, C_1~C_{20}알콕시, C_6~C_{20}아릴 또는 C_3~C_{20}헤테로아릴이다.]

[0049] 상기 화학식 2 또는 화학식 3에 있어서, 상기 X_1 및 X_2는 서로 독립적으로 S 또는 Se이고; 상기 R_{21} 내지 R_{24}는 수소인 것일 수 있다.

[0050] 상술된 목적을 구현하기 위해서, 상기 화합물을 포함하는 유기 전자 소자가 제공된다.

[0051] 상기 유기 전자 소자는 상기 화합물을 유기 전자 소자의 광활성층에 포함하는 것일수 있다.

[0052] 상기 유기 전자 소자의 상기 광활성층은 전자 주게 및 전자 받게를 포함하며, 상기 전자 주게는 상기 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[0053] 상기 유기 전자 소자의 상기 광활성층은 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0054] 상기 유기 전자 소자는 유기 발광 소자, 유기 태양 전지, 유기 감광체, 유기 메모리 또는 유기 트랜지스터 등일 수 있다.

발명의 효과

[0055] 본 발명의 화합물은 확장된 공액 길이를 가지며 분자간 경직성을 향상시킴으로써, 분자간 상호작용을 촉진하지 않도록 돕는다. 즉, 본 발명의 화합물은 우수한 결정성을 나타낸다. 또한 이와 같은 구조적 특징으로 화합물 간의 상호작용을 저하시켜 응집을 억제할 수 있으며, 결정화에 의한 박막(예, 벌크 헤테로 정션 필름)을 형성할 때, 전자 주게의 사이즈가 거대해지는 것을 효과적으로 억제할 수 있다.

[0056] 또한 본 발명의 화합물은 높은 결정성을 가지며, 화학적 안정성이 우수하다.

[0057] 또한 본 발명의 화합물은 분자 내 전자 주게 영역에 특정의 방향족 축합고리를 도입하고 곁사슬에 의한 확장된 공액을 제공함으로써, 높은 전자 밀도를 부여함과 동시에 유기 용매에 대한 높은 용해도를 부여하여 용액 공정 시 공정의 이점을 제공한다.

[0058] 나아가, 본 발명의 화합물은 유기 전자 소자에 채용됨으로써, 단락전류밀도, 충전률 및 개방전압 값의 향상을 동시에 실현시킬 수 있다. 특히, 본 발명의 화합물은 유기 태양 전지에서 광활성층의 전자주게로 사용되었을 때 높은 전력변환효율을 구현할 수 있으며, 첨가제와의 상용성을 높여 현저하게 향상된 전력변환효율을 구현할 수 있다.

[0059] 따라서, 본 발명의 화합물은 화학적 안정성이 우수한 단분자 화합물로, 간단한 공정으로 합성가능 하여 산업적

으로 적용 가능성이 매우 높다. 또한 본 발명의 화합물은 높은 평면성 및 높은 전자 밀도를 가지며, 화합물 간의 상호작용을 저하시켜 결정화에 의한 박막 형성시 전자 주게의 사이즈가 커지는 것을 효과적으로 억제한다. 즉, 본 발명에 따른 화합물은 유기 전자 소자의 광활성층에 단독 또는 혼합물질로 사용됨으로써, 높은 전하 이동도의 구현이 가능함은 물론이고, 효율의 향상, 화합물의 열적 안정성 등의 특성에 의한 소자의 수명 특성의 향상을 도모할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0060] 도 1은 실시예 4에서 제조된 유기 태양 전지의 광활성층(벌크 헤테로 정션 필름)에서, 첨가제 사용 유무에 따른 결정의 크기를 비교한 도면이다(스케일바는 600㎚임).

도 2는 실시예 4에서 제조된 유기 태양 전지의 J-V 특성 곡선을 도시한 것으로, 첨가제 사용 유무에 따른 단락 전류밀도를 확인한 것이다.

도 3은 실시예 4에서 제조된 유기 태양 전지의 외부 양자 효율(EQE, external quantum efficiency) 스펙트라를 도시한 것으로, 첨가제 사용 유무에 따른 외부 양자 효율을 확인한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0061] 본 발명에 따른 화합물(이하, 축합고리계 화합물), 이의 제조방법 및 이를 채용한 유기 전자 소자에 대하여 이하 상술하나, 이때 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0062] 본 명세서에 기재된 「알킬」, 「알콕시」 및 그 외 「알킬」부분을 포함하는 치환기는 직쇄 또는 분쇄 형태를 모두 포함한다. 본 발명의 일 양태에 따른 상기 R_1 및 R_2의 알킬과 R_3 내지 R_6에서 선택되는 하나 이상이 알킬인 경우, 탄소수 8 이상의 장쇄의 알킬인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 장쇄의 분쇄 형태를 갖는 알킬이 보다 바람직하여, 본 발명에서 우선된다. 또한, 이외 알킬, 또는 알콕시는 탄소수 7 이하의 단쇄인 경우가 바람직하나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0063] 또한 본 명세서에 기재된 「아릴」은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로, 각 고리에 적절하게는 4 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합고리계를 포함하며, 다수개의 아릴이 단일결합(직접결합)으로 연결되어 있는 형태까지 포함한다. 구체적인 예로 페닐, 나프틸, 비페닐, 터페닐, 안트릴, 인데닐, 플루오레닐, 페난트릴, 트라이페닐레닐, 피렌일, 페릴렌일, 크라이세닐, 나프타세닐, 플루오란텐일 등을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0064] 또한, 본 명세서에 기재된 「헤테로아릴」은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로 B, N, O, S, Se, -P(=O)-, Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 3 내지 8개의 고리원자를 포함하는 일환상 또는 다환상 방향족 탄화수소 라디칼일 수 있고, 각 고리에 적절하게는 3 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합고리계를 포함하며, 다수개의 헤테로아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함한다. 구체적인 예로 퓨릴, 티오펜일, 피롤릴, 피란일, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 티아디아졸릴, 이소티아졸릴, 이속사졸릴, 옥사졸릴, 옥사디아졸릴, 트리아진일, 테트라진일, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 퓨라잔일, 피리딜, 피라진일, 피리미딘일, 피리다진일 등의 단환 헤테로아릴; 및 벤조퓨란일, 벤조티오펜일, 이소벤조퓨란일, 벤조이미다졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조이소티아졸릴, 벤조이속사졸릴, 벤조옥사졸릴, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 벤조티아디아졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 신놀리닐, 퀴나졸리닐, 퀴놀리진일, 퀴녹살리닐, 카바졸릴, 페난트리딘일, 벤조디옥솔릴 등의 다환식 헤테로아릴; 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.

[0066] 일반적으로 공액 구조를 가지는 방향족 단량체 화합물은 낮은 결정성을 갖는다. 이러한 낮은 결정성은 낮은 전하 이동도를 야기한다.

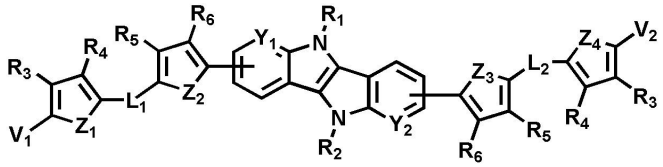
[0067] 이에, 본 발명자들은 유기 반도체 물질 기반 소자의 장점을 유지하면서 높을 전기적 특성을 발휘하기 위해 향상된 결정성 및 평면성을 갖는 신규한 단분자의 축합고리계 화합물을 고안하였다. 본 발명에 따른 축합고리계 화합물은 확장된 공액 길이를 가져 높은 전자 밀도를 부여함과 동시에 모핵에 치환되는 곁사슬의 규칙성을 제어함

으로써 분자간 경직성을 향상시킴으로써, 분자간 상효작용을 조절할 수 있다.

[0068] 본 발명에 따른 축합고리계 화합물은 형성된 엑시톤(exciton)이 분자 내에서 빠르게 이동하며, 엑시톤의 분극을 극대화할 수 있으며, 낮은 밴드갭의 특성을 가진다.

[0070] 본 발명의 일 양태에 따른 축합고리계 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.

[0071] [화학식 1]

[0072] 

[0073] [상기 화학식 1에서,

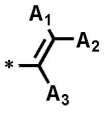
[0074] Y_1 및 Y_2는 각각 독립적으로 CR_{11} 또는 N이고, 상기 R_{11}은 수소, C_1~C_{20}알킬 또는 C_1~C_{20}알콕시이고;

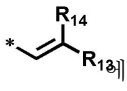
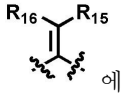
[0075] R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 C_1~C_{50}알킬이고;

[0076] Z_1 내지 Z_4는 각각 독립적으로 O, S 또는 Se이고;

[0077] R_3 내지 R_6은 각각 독립적으로 수소 또는 C_1~C_{20}알킬이고;

[0078] L_1 및 L_2은 각각 독립적으로 직접결합, 치환되거나 치환되지 않은 C_6~C_{20}아릴 또는 치환되거나 치환되지 않은 C_3~C_{20}헤테로아릴이고;

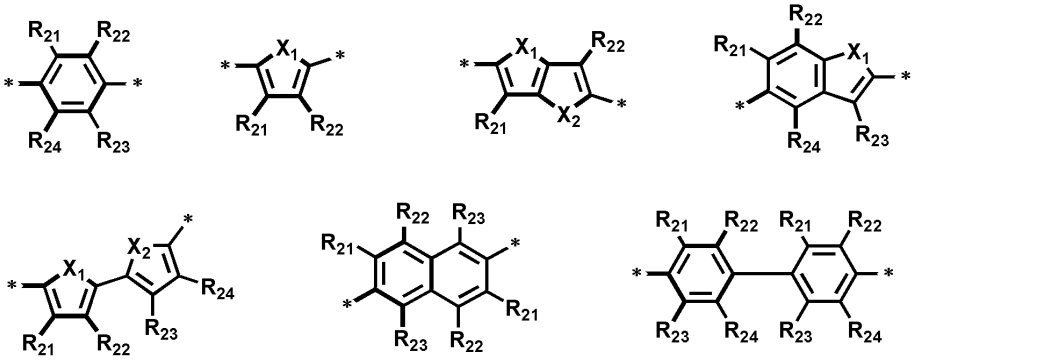
[0079] V_1 및 V_2는 각각 독립적으로  이며, 상기 A_1 내지 A_3은 각각 독립적으로 수소, 시아노 및 $-COOR_{12}$에서 선택거나 A_1 및 A_2는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고, R_{12}는 수소 또는 C_1~C_{20}알킬이며, 상기 A_1 내지 A_3이 동시에 수소는 아니고;

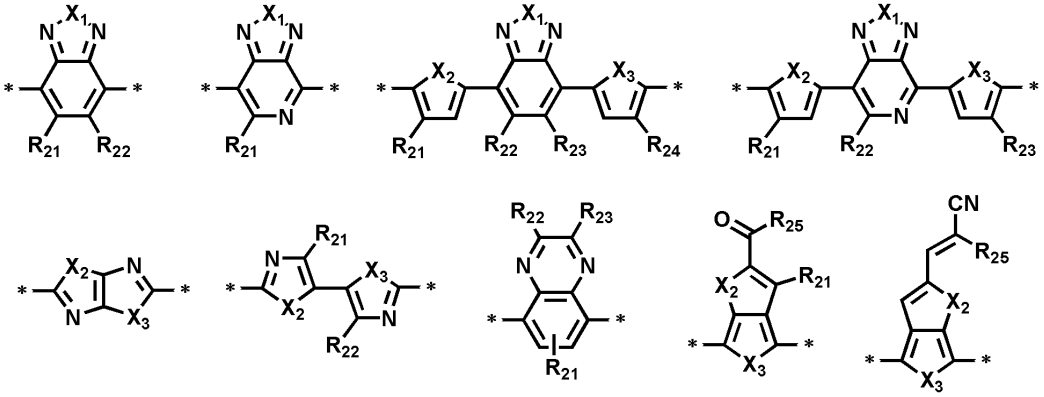
[0080] 상기 L_1 및 L_2의 아릴 및 헤테로아릴과 상기 R_1 내지 R_6의 알킬과 상기 R_{11} 및 R_{12}의 알킬은 할로겐, 하이드록시, 시아노, C_1~C_{20}알킬, C_1~C_{20}알콕시, C_6~C_{20}아릴, C_3~C_{20}헤테로아릴, $-C(=O)R_{13}$ 및 에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있고, 상기 R_{13} 및 R_{14}는 각각 독립적으로 할로겐, 히드록시, 시아노, C_1~C_{20}알킬, C_1~C_{20}알콕시, C_6~C_{20}아릴, C_1~C_{20}알킬C_6~C_{20}아릴 및 C_3~C_{20}헤테로아릴에서 선택되고, A_1 및 A_2가 서로 연결되어 형성된 고리는 할로겐, 하이드록시, 시아노, C_1~C_{20}알킬, C_1~C_{20}알콕시, C_6~C_{20}아릴 및 C_3~C_{20}헤테로아릴에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있고, 상기 고리의 탄소 원자 $-CH_2-$는 ,  및 에서 선택되는 하나 이상에 의해 대체될 수 있고, 상기 R_{15} 및 R_{16}는 각각 독립적으로 할로겐, 히드록시, 시아노, C_1~C_{20}알킬, C_1~C_{20}알콕시, C_6~C_{20}아릴, C_1~C_{20}알킬C_6~C_{20}아릴 및 C_3~C_{20}헤테로아릴에서 선택되고;

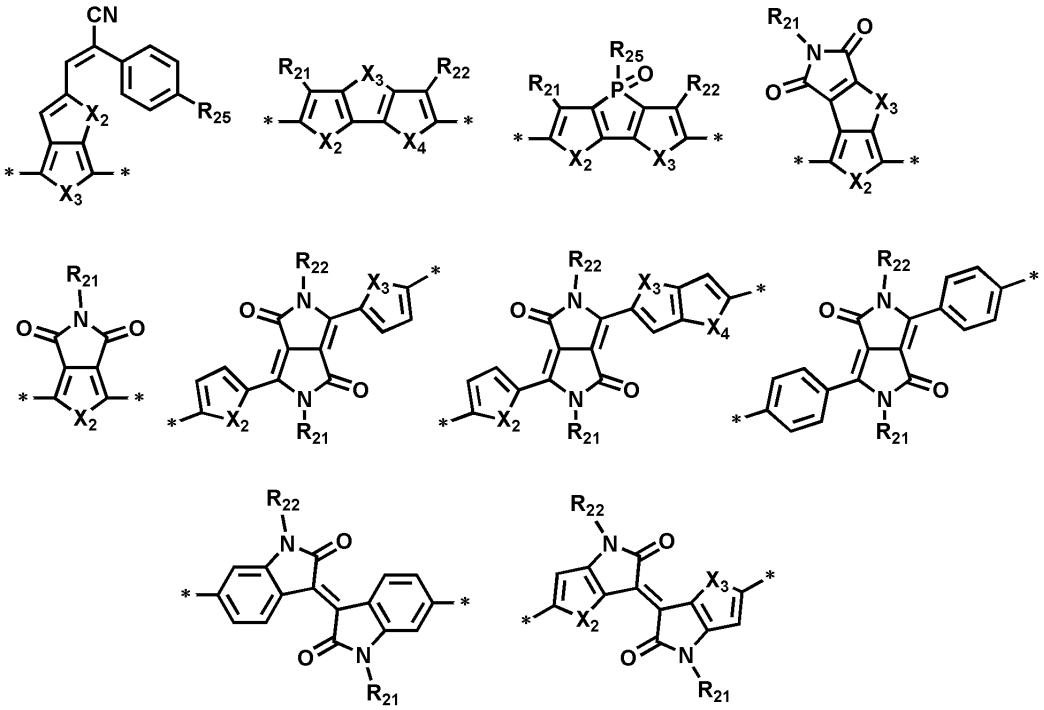
[0081] 상기 헤테로아릴은 B, N, O, S, Se, $-P(=O)-$, Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]

[0082] 본 발명의 일 양태에 따른 화합물은 보다 확장된 공액 길이로 높은 전자 밀도를 가지기 위한 측면에서, 상기 화학식 1의 상기 L_1 및 L_2가 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 C_6~C_{20}아릴 또는 치환되거나 치환되지 않은 C_3~C_{20}헤테로아릴인 것일 수 있다.

[0083] 일 예로, 상기 화학식 1의 상기 L_1 및 L_2는 각각 독립적으로 하기 구조에서 선택되는 것일 수 있다.

[0084] 

[0085] 

[0086] 

[0087] [상기 구조에서,

[0088] X_1 내지 X_4 는 서로 독립적으로 S 또는 Se이고;

[0089] R_{21} 내지 R_{24}는 서로 독립적으로 수소, 할로겐, 시아노, C_1~C_{20}알킬, C_1~C_{20}알콕시, C_6~C_{20}아릴 또는 C_3~C_{20}헤테로아릴이고;

[0090] R_{25}는 수소 또는 C_1~C_{20}알킬이다.]

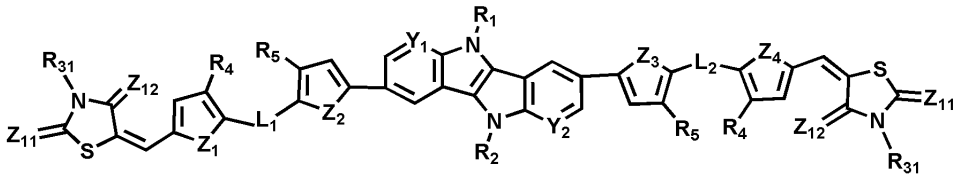
[0091] 화학식 1에서 모핵에 치환되는 곁사슬의 규칙성을 제어함으로써 분자간 경직성을 향상시켜 높은 결정성 및 평면성을 부여할 수 있다.

[0092] 일 예로, 상기 화학식 1에서 곁사슬의 헤테로방향족 고리가 수소외 치환기를 가지는 경우, 상기 L_1 및 L_2는 치환되지 않은 아릴 또는 헤테로아릴일 수 있다.

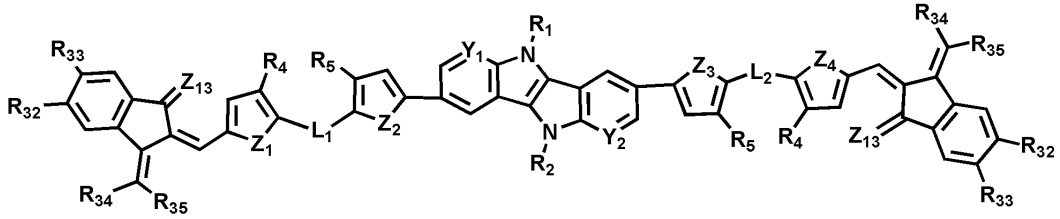
[0093] 일 예로, 상기 화학식 1에서 곁사슬의 헤테로방향족 고리가 수소외 치환기를 가지지 않는 경우, 상기 L_1 및 L_2는 적어도 하나 이상이 수소외 치환기를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴일 수 있다.

[0094] 구체적으로, 본 발명의 일 양태에 따른 화합물은 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 것일 수 있다.

[0095] [화학식 2]

[0096] 

[0097] [화학식 3]

[0098] 

[0099] [상기 화학식 2 및 3에서,

[0100] Y_1 및 Y_2는 각각 독립적으로 CR_{11} 또는 N이고, 상기 R_{11}은 수소 또는 C_1~C_{20}알킬이고;

[0101] R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 C_1~C_{50}알킬이고;

[0102] Z_1 내지 Z_4는 각각 독립적으로 O, S 또는 Se이고;

[0103] R_4 및 R_5는 각각 독립적으로 C_1~C_{20}알킬이고;

[0104] L_1 및 L_2은 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 C_3~C_{20}헤테로아릴이고;

[0105] Z_{11} 내지 Z_{13}은 각각 독립적으로 O, S 또는 Se이고;

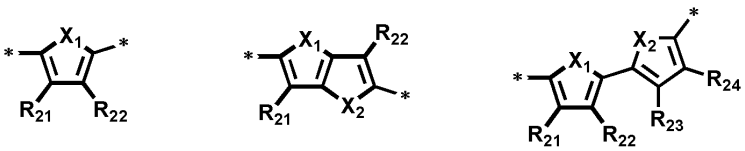
[0106] R_{31}은 각각 독립적으로 C_1~C_{20}알킬이고;

[0107] R_{32} 및 R_{33}은 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 하이드록시, 시아노 또는 C_1~C_{20}알킬이고;

[0108] R_{34} 및 R_{35}는 각각 독립적으로 할로겐, 하이드록시, 시아노 또는 C_1~C_{20}알킬이다.]

[0109] 본 발명의 일 양태에 따른 화합물은 높은 전자밀도로 높은 전하 이동도를 구현할 수 있는 측면에서, 구체적으로 상기 화학식 2 또는 화학식 3의 상기 L_1 및 L_2가 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 C_3~C_{12}헤테로아릴일 수 있다.

[0110] 일 예로, 상기 화학식 2 또는 화학식 3의 상기 L_1 및 L_2는 각각 독립적으로 하기 구조에서 선택되는 것일 수 있다.

[0111] 

[0112] [상기 구조에서,

[0113] X_1 및 X_2는 서로 독립적으로 S 또는 Se이고;

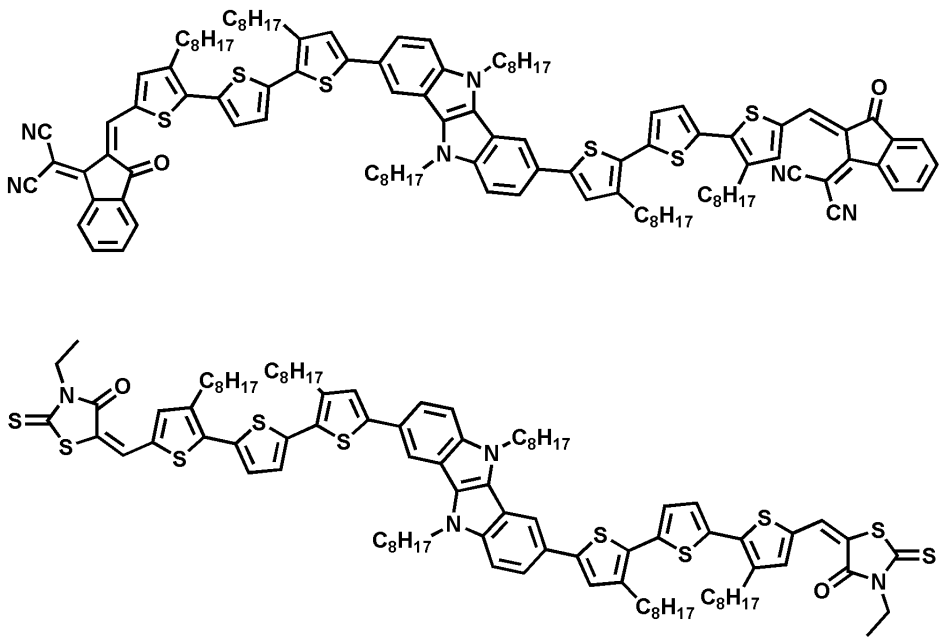
[0114] R_{21} 내지 R_{24}는 서로 독립적으로 수소, 할로겐, 시아노, C_1~C_{20}알킬, C_1~C_{20}알콕시, C_6~C_{20}아릴 또는 C_3~C_{20}헤테로아릴이다.]

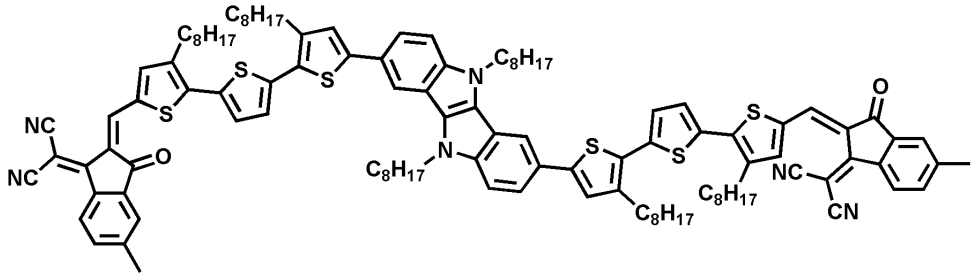
[0115] 본 발명의 일 양태에 따른 화합물은 분자간 경직성을 향상시켜 보다 높은 결정성을 부여하기 위한 측면에서, 구체적으로 상기 구조의 상기 X_1 및 X_2는 서로 독립적으로 S 또는 Se이고; 상기 R_{21} 내지 R_{24}는 수소인 것일 수 있다.

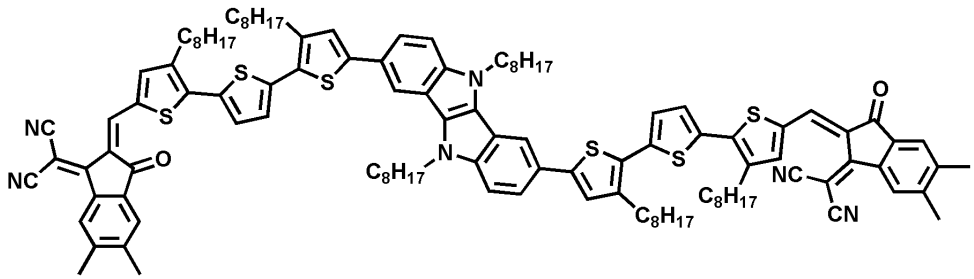
[0116] 본 발명의 일 양태에 따른 화합물은 구체적으로, 상기 화학식 2의 상기 R_{31}이 각각 독립적으로 C_1~C_7알킬인 것일 수 있다.

[0117] 본 발명의 일 양태에 따른 화합물은 구체적으로, 상기 화학식 3의 상기 R_{32} 및 R_{33}이 각각 독립적으로 수소, 할로겐 또는 C_1~C_7알킬이고; 상기 R_{34} 및 R_{35}는 각각 독립적으로 할로겐, 하이드록시 또는 시아노인 것일 수 있다.

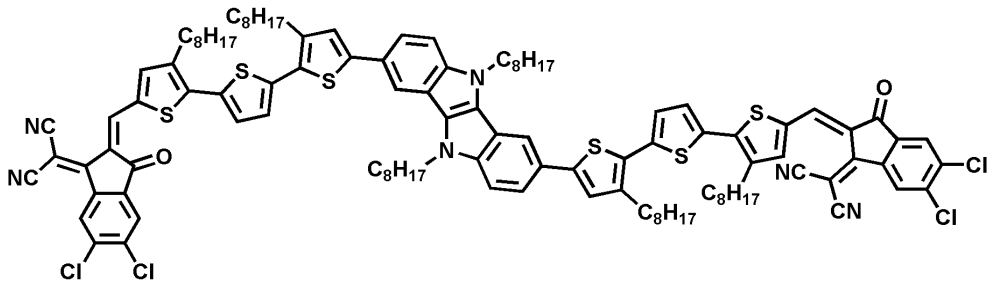
[0118] 본 발명의 일 양태에 따른 화합물은 보다 구체적으로, 하기 구조에서 선택되는 것일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0119] 

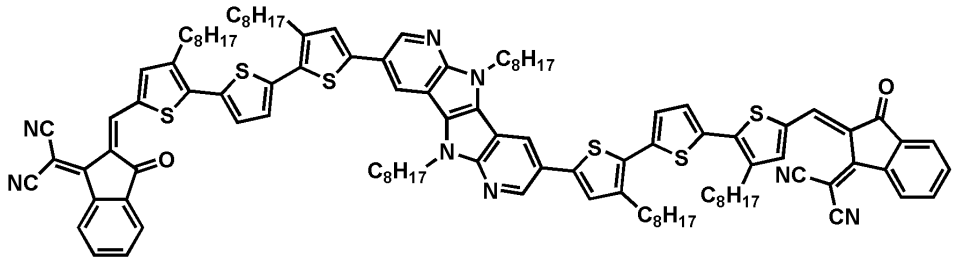


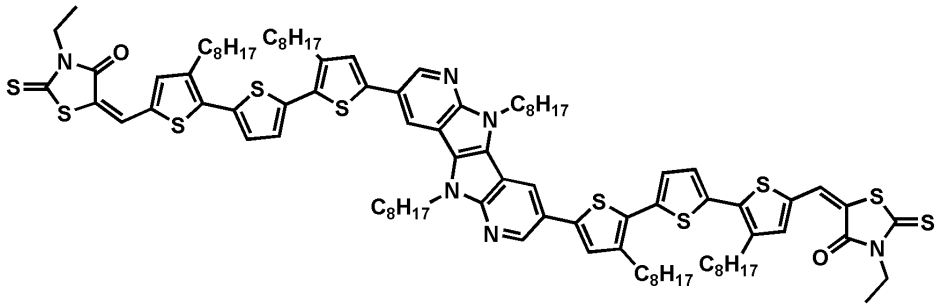


[0120]

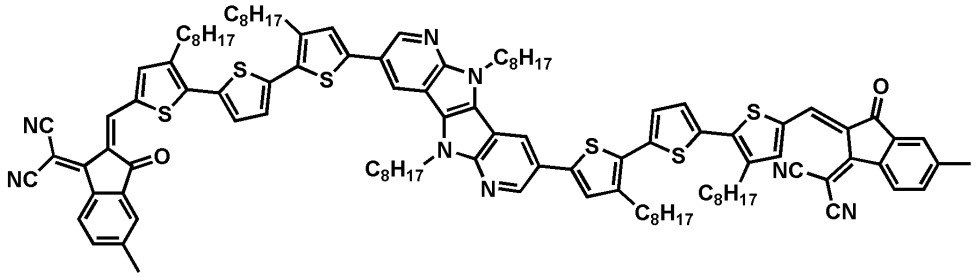


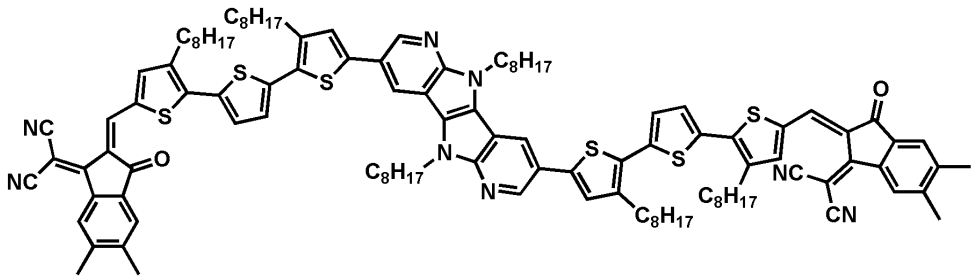
[0121]



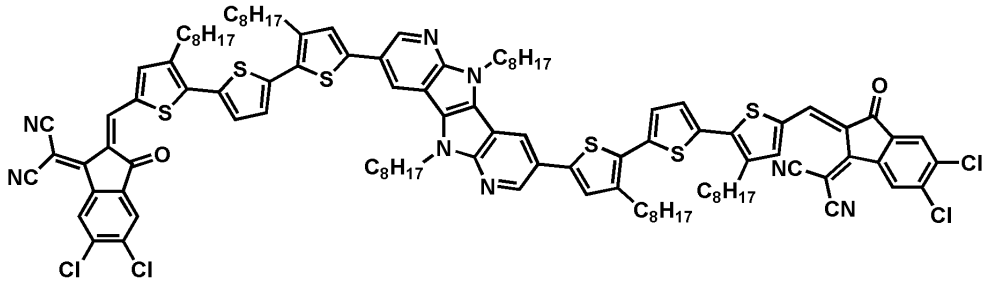


[0122]





[0123]



[0124]

[0125] 본 발명의 일 양태에 따른 화합물은 좌우 대칭적인 구조 덕분에 형태의 변화가 일정하고, 이의 제조시 높은 수율과 재현성을 가질 수 있다. 또한, 상기 화학식 1의 상기 R_1 및 R_2와 모핵에 치환되는 곁사슬에 하나 이상의 장쇄 알킬이 치환됨으로써, 유기 용매에 대한 현저하게 향상된 용해도를 나타낼 수 있다. 또한, 상술된 구조적 특징으로 분자간의 규칙성을 제어함으로써 모폴로지(morphology)를 향상시킬 수 있다.

[0127] 본 발명의 일 양태에 따른 화합물은 통상의 유기합성방법을 통하여 제조될 수 있음은 물론이며, 이에 사용되는 유기 용매는 제한되지 않으며, 반응시간과 온도 또한 발명의 핵심을 벗어나지 않는 범위 내에서 변경이 가능함은 물론이다.

[0129] 또한 본 발명은 상기 화합물을 채용한 유기 전자 소자를 제공한다. 이때, 상기 유기 전자 소자는 제한되지는 않으나 바람직하게는 유기 발광 소자, 유기 태양 전지, 유기 감광체(OPC), 유기 메모리 및 유기 트랜지스터 등일 수 있다.

[0130] 이하, 본 발명의 일 양태에 따른 화합물을 채용한 유기 태양 전지에 대하여 설명하나, 이는 일 예를 들어 설명하는 것으로 이에 한정이 있는 것은 아니다.

[0131] 상기 화합물은 유기 태양 전지의 광활성층에 포함되는 것일 수 있다.

[0132] 본 발명의 일 양태에 따른 유기 태양 전지는 기판, 제1전극, 정공수송층, 광활성층 및 제2전극 등으로 이루어진다.

[0133] 상기 광활성층은 전자 주게 및 전자 받게를 포함하는 것일 수 있다. 이때, 상기 화합물은 광활성층의 전자주게로 사용되어 향상된 외부 양자 효율을 구현할 수 있다. 이때, 상기 광활성층의 전자 주게 및 전자 받게는 벌크 헤테로 정션(BHJ, Bulk-heterojunction)을 구성한다. 벌크 헤테로 정션이란 광활성층에서 전자 주게 및 전자 받

게에 해당하는 각 화합물이 서로 섞여 있는 것을 의미한다.

[0134] 상기 광활성층은 상기 화합물은 광활성층의 전자주게로 포함하고, 전자 받게와 함께 벌크 헤테로 정션을 구성하는 것일 수 있다.

[0135] 상기 기판은 유리 및 석영판 이외에도 PET(polyethylene terephthalate), PEN(polyethylene naphthelate), PP(polyperopylene), PI(polyimide), PC(polycarbornate), PS(polystylene), POM(polyoxyethlene), 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.

[0136] 또한 상기 제1 전극은 스퍼터링, E-Beam, 열증착, 스핀코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅, 닥터 블레이드 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 zink oxide, AZO), IZO(indium zink oxide), ZnO-Ga_2O_3, ZnO-Al_2O_3 및 ATO(antimony tin oxide) 등이 있으며, 바람직하게는 ITO를 사용하는 것이 좋다.

[0137] 상기 제1 전극의 상부에는 정공 수송층이 스핀코팅 또는 딥코팅 등의 방법을 통해 도입되는데, 본 발명에서는 전도성 고분자 용액으로서 폴리리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(4-스티렌설포네이트)[PEDOT:PSS]를 사용하는 것이 바람직하며, 이는 전자가 양극인 ITO(indium tin oxide)층으로 이동하는 것을 막아주면서 정공의 수송을 원활하게 도와준다.

[0138] 또한 상기 광활성층에는 본 발명에 따른 화합물을 포함할 수 있으며, 이의 배합량은 용도에 따라 적절하게 조절될 수 있다. 또한 상기 광활성층은 유기 용매 및 전자받게를 더 포함할 수 있다. 이때, 본 발명에 따른 화합물을 광활성층의 전자주게로 포함하는 경우, 전자받게로 사용되는 PCBM((6,6)-phenyl-C61-butyric acid-methylester) 유도체 등의 상대적으로 낮은 광 흡수 계수를 효과적으로 보완하여 향상된 단락전류밀도(J_{sc})는 물론 향상된 충전률(FF)을 동시에 구현할 수 있으며, 광활성층을 형성할 때 전자 주게의 사이즈가 커지는 것을 억제할 수 있다.

[0139] 또한 상기 광활성층에는 활성층의 모폴로지와 결정성을 조절하여 탁월하게 향상된 효율을 구현하기 위하여, 추가의 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 첨가제의 일 예로는 1,8-디아이오도옥탄(DIO:1,8-diiodooctane), 1-클로로나프탈렌(1-CN:1-chloronaphthalene), 다이페닐에테르(DPE:diphenylether), 옥탄디싸이올(octane dithiol) 및 테트라브로모싸이오펜(tetrabromothiophene) 등을 들 수 있으며, 용도에 따라 적절하게 배합되어 사용될 수 있다. 바람직하게, 본 발명에 따른 화합물은 1,8-디아이오도옥탄과 함께 사용되는 경우 현저하게 향상된 결정성을 구현하여, 단락전류밀도(J_{sc}) 및 충전률(FF)의 향상은 물론 현저하게 향상된 외부 양자 효율을 구현할 수 있다(도 3 참조).

[0140] 상기 화합물은 유기 용매에 용해시켜 사용될 수 있으며, 상기 유기 용매는 아세톤, 메탄올, THF, 톨루엔, 자일렌, 테트랄린, 클로로포름, 클로로벤젠, 디클로로벤젠 또는 이들의 혼합용매로 사용될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 화합물은 60 내지 120 nm 두께로 광활성층에 도입되는 것이 바람직하나 이에 한정되는 것은 아니다. 또한 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 상기 광활성층은 높은 전자 밀도 및 높은 결정성에 기인하여, 높은 외부 양자 효율 및 우수한 전력변환효율을 구현할 수 있어 좋다.

[0141] 상기 유기 태양 전지는 전자수송층을 더 포함할 수 있다. 상기 전자수송층은 전자수송층의 모폴로지를 향상시키기 위해 계면활성제(surfactant)를 첨가하여 제조 할 수 있다. 이때, 상기 전자수송층은 친전자성 기능을 가지는 수용성 고분자를 물, 에탄올 또는 이들의 혼합용매에 용해하고, 상기 고분자 용액에 계면활성제를 첨가한 후 여과하여 박막을 형성하는 단계를 포함하여 제조할 수 있다. 이때, 상기 친전자성 기능기를 가지는 수용성 고분자로는 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 스핀 코팅 등의 방법으로 2 내지 20nm 코팅하여 열처리하는 것이 좋다. 이때, 상기 전자수송층은 스핀코팅의 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.

[0142] 또한 상기 제2 전극은 전자수송층이 도입된 상태에서 열증착기를 이용하여 증착될 수 있다. 이때 사용가능한 전

극재료로는 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 알루미늄, 불화바륨/바륨/알루미늄 구조로 제작된 전극을 사용하는 것이 좋다.

[0144] 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 명확히 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적에 불과하며 발명의 영역을 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0145] 또한 본 발명에서 언급되는 용어 중 특별히 정의하지 않는다면 당업자들 사이에서 통상적으로 사용되는 의미로 이해되는 것을 의미한다.

[0146] EQE(external quantum efficiency): 외부양자효율을 의미하며, 내부양자효율과 광추출 효율의 곱으로 정의될 수 있다.

[0147] HOMO(highest occupied molecular orbital): 최고점유 분자궤도를 의미한다.

[0148] LUMO(lowest unoccupied molecular orbital): 최저비점유 분자궤도를 의미한다.

[0149] Band gap: HOMO와 LUMO 사이의 공간을 의미한다.

[0150] Voc: 개방전압을 의미하며, 특정한 온도와 일조 강도에서 부하를 연결하지 않은(개방 상태의)태양광발전장치 양단에 걸리는 전압을 의미한다.

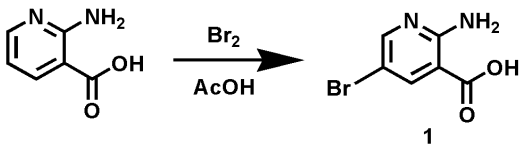
[0151] Jsc: 단락전류밀도를 의미하여, 특정한 온도와 일조 강도에서 단락 조건에 있는 유기 태양 전지나 모듈 등 태양광발전장치의 출력 전류 또는 단위 면적당 단락전류를 의미한다.

[0152] FF: 충전률을 의미하여, 개방전압과 단략 전류의 곱에 대한 최대 출력의 비율, 태양전지로서의 전류 전압 특성 곡선(I-V 곡선)의 질을 나타내는 지표이며, 주로 내부의 직렬, 병렬 저항과 다디오드 성능 지수(diode quality factor)에 따라 달라진다.

[0153] PCE : 전력변환효율을 의미하여, 유기 태양 전지의 최대 출력(Pmax)을 발전하는 면적(태양전지 면적 A)과 규정된 시험 조건에서 측정한 입사 조사 강도(incidence irradiance ; E)의 곱으로 나누 값을 백분율로 정의될 수 있으며, %로 표시한다.

[0154] (실시예 1) DHP-TR 의 합성

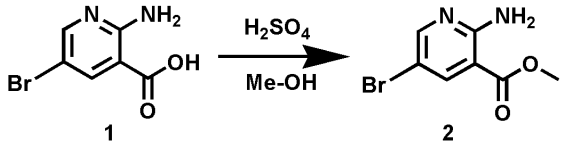
[0155] 단계1.

[0156] 

[0157] 잘 건조시킨 1000 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 2-아미노니코티닉산(2-aminonicotinic acid, 25.0g, 181.00mmol)를 넣고 아세트산(150mL)를 넣었다. 아세트산(50mL)에 브로민(Bromine, 11.85mL, 230.02 mmol)을 천천히 적가하였다. 질소 기류하에서 20 시간 동안 상온에서 교반하였다. 얻어진 생성물을 증류수 500mL에 부은 후 30분간 교반하였다. 생성물을 유리 거르개에 거른 후 에테르 및 아세톤으로 씻고 건조하여 화합물 1을 얻었다(27.4g, 수율 70%).

[0158] ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 8.26 (m, 2 H), 3.02 (s, 3 H)

[0159] 단계2.

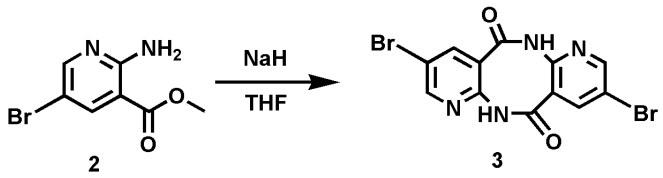
[0160] 

[0161] 잘 건조시킨 1000mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 상기 실시예 1의 단계1에서 수득된 화합물 1(27.40g,

126.88mmol)을 넣고 얼음물을 담은 수조에 넣었다. 메탄올 250mL를 넣고 15분간 교반하였다. 이에 황산(125.80mL, 2360.00mmol)을 천천히 적가하였다. 질소 기류하 80℃의 온도에서 8시간 동안 교반하였다. 얼음물 1500mL에 생성물을 붓고 pH가 7이 될 때까지 $NaHCO_3$로 중화하였다. 디클로로메탄으로 추출한 후 100% 디클로로메탄으로 컬럼 분리하였다. 생성된 고체를 건조하여 화합물 2를 얻었다(18.5g, 수율 63%).

[0162] ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 8.25 (m, 2 H), 3.91 (s, 3 H), 1.63 (s, 3 H),

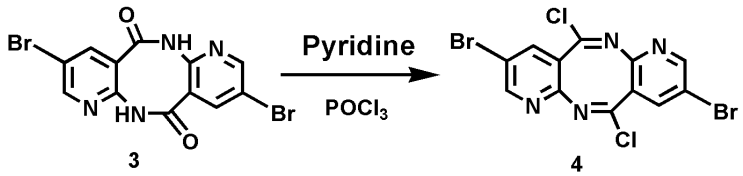
[0163] 단계3.

[0164] 

[0165] 잘 건조시킨 1000mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 상기 실시예 1의 단계2에서 수득된 화합물 2(18.5g, 80.45mmol)를 테트라히드로푸란(THF, 500mL)에 녹였다. NaH(5.79g, 241.34mmol)을 넣고 90℃에서 72시간 동안 교반하였다. 용매를 제거한 후 최소량의 증류수에 녹여 유리 거르개로 걸렀다. 염산(30mL, 12M)을 넣고 다시 유리 거르개로 걸렀다. THF로 씻어준 후 에테르로 씻어주었다. 생성된 고체를 건조하여 화합물 3을 얻었다(7.7g, 수율 39%).

[0166] ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 11.19 (s, 2 H), 8.65 (d, 2 H,), 8.23 (d, 2 H,)

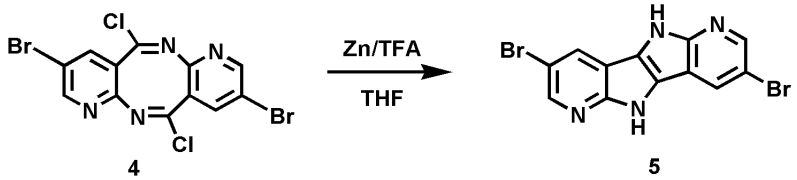
[0167] 단계4.

[0168] 

[0169] 잘 건조시킨 100mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 상기 실시예 1의 단계3에서 수득된 화합물 3(5.0g, 12.63mmol)을 넣고 염화 포스포릴 50mL를 넣었다. 질소 기류 하 무수 피리딘(2.25mL, 27.79mmol)을 천천히 넣었다. 180℃에서 2시간 동안 교반하였다. 얼음물 1500mL에 생성물을 붓고 NaOH로 중화하였다. 클로로포름으로 추출한 후 100% 클로로포름으로 컬럼 분리하였다. 생성된 고체를 건조하여 화합물 4를 얻었다(3.1g, 수율 57%).

[0170] ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 8..60 (d, 2 H), 7.91 (d, 2 H)

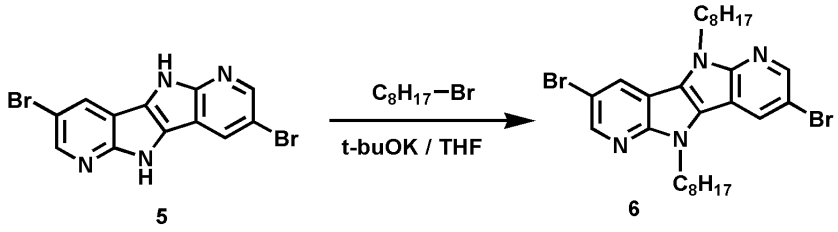
[0171] 단계5.

[0172] 

[0173] 잘 건조시킨 500mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 실시예 1의 단계4에서 수득된 화합물 4(5.4g, 12.42mmol)을 넣고 THF 200mL에 녹였다. 트리플루오로아세트산(22.82mL, 298.00mmol)을 넣은 후 Zn(16.24g, 248.33mmol)을 넣었다. 상온에서 24시간 동안 교반하였다. 생성물을 500mL의 증류수에 부은 후 30분간 교반하였다. 생성물을 유리 거르개로 거른 후 THF로 속슬렛(Soxhlet) 정제를 하였다. 생성된 고체를 건조하여 화합물 5를 얻었다(2.1g, 수율 46%).

[0174] ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 12.10 (s, 2 H), 8.40 (d, 2 H), 8.27 (d, 2 H)

[0175] 단계6.

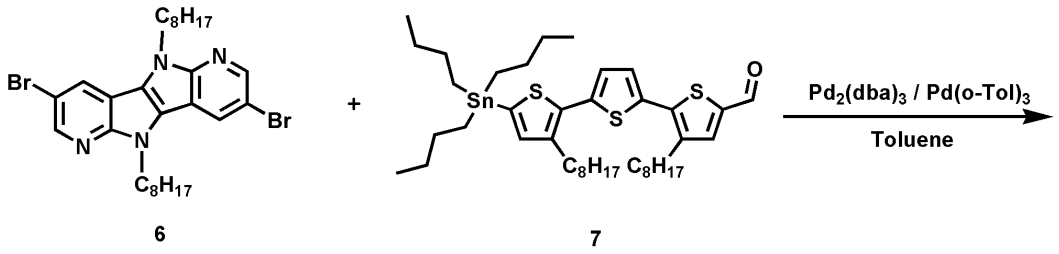


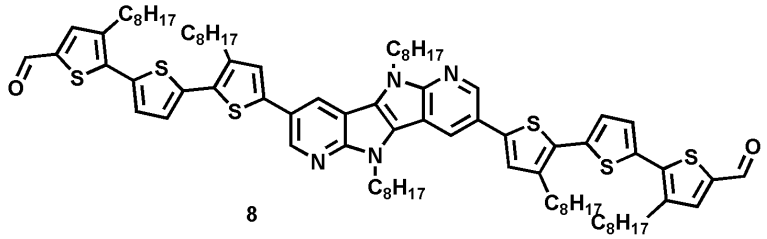
[0176]

[0177] 잘 건조시킨 100 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 실시예 1의 단계5에서 수득된 화합물 5(1.0g, 2.73mmol)를 THF 100mL에 녹였다. t-BuOK(0.92g, 8.20mmol)을 넣고 30분간 상온에서 교반하였다. 1-브로모옥탄을 넣고, 90℃에서 36시간 동안 교반하였다. 용매를 제거한 후 디클로로메탄으로 추출하고, 100% n-헥산으로 컬럼분리하였다. 생성된 고체를 건조하여 화합물 6을 얻었다(1.2g, 수율 74%).

[0178] ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 12.10 (s, 2 H), 8.42 (d, 2 H) , 8.20 (d, 2 H) , 2.20 (br, 2 H) 1.26-1.31 (br, 20 H), 0.89 (br, 6 H)

[0179] 단계7.



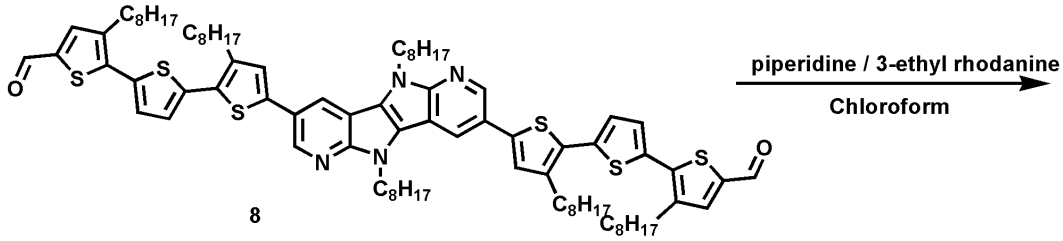


[0180]

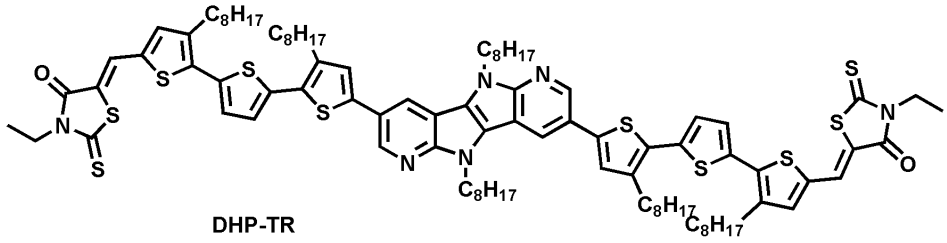
[0181] 잘 건조시킨 100mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 실시예 1의 단계6에서 수득된 화합물 6 (0.2 g, 0.3387 mmol), 3,3''-dioctyl-5''-(tributylstannyl)-[2,2':5',2''-terthiophene]-5-carbaldehyde(7) (0.78g, 0.9484mmol)을 넣고 톨루엔 30mL를 넣었다. 질소기류 하 $Pd_2(dba)_3$, $P(o\text{-}tol)_3$를 넣고, 110℃에서 24시간 동안 교반하였다. 디클로로메탄으로 추출한 후 *n*-Hexane/ tetrahydrofuran (4/1)용매를 사용하여 컬럼분리하였다. 생성된 고체를 건조하여 화합물 8을 얻었다(0.15g, 수율 31%).

[0182] ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 9.87 (s, 2 H), 8.72 (d, 2 H) , 8.28 (d, 2 H) , 7.64(d, 2H), 7.30(d, 2H), 7.23(d, 2H), 7.21(d, 2H) 4.75(m, 4 H), 2.88 (m, 8 H) 1.77(br, 4 H), 1.57(br, 8 H), 1.26-1.31 (br, 60 H), 0.89 (br, 18 H)

[0183] 단계8.



8



DHP-TR

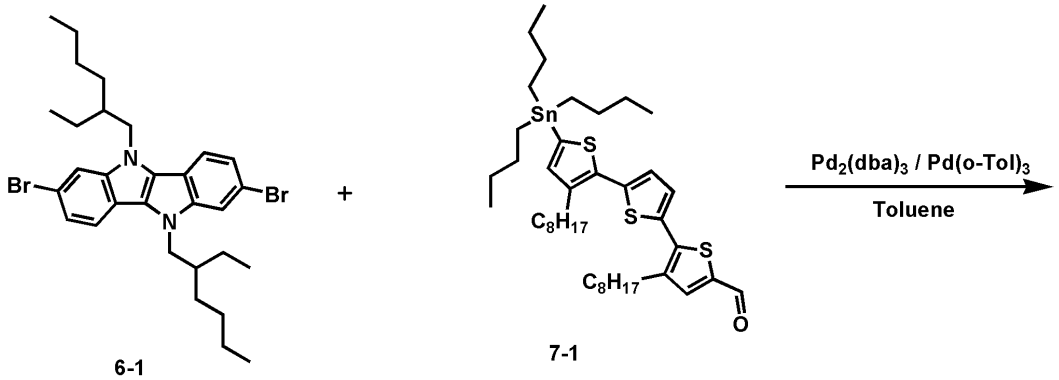
[0184]

[0185] 잘 건조시킨 100 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 실시예 1의 단계7에서 수득된 화합물 8 (0.2 g, 0.1398 mmol), 을 넣고 Chloroform 30mL를 넣었다. Piperidine (0.1mL)을 넣고 10분간 교반하였다. 3-ethyl rhodanine을 넣고 80 ℃에서 48시간 동안 교반하였다. Chloroform으로 추출한 후 Chloroform으로 컬럼분리하였다. 생성된 고체를 건조하여 최종 목적 화합물(DHP-TR)을 얻었다(0.1g, 수율 42%).

[0186] ^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.71 (d, 2 H), 8.27 (d, 2 H) , 7.82 (d, 2 H) , 7.27(d, 6H), 7.21(d, 2H), 4.75(m, 4 H), 4.23(d, 4 H), 2.88 (m, 8 H) 2.01(m, 4 H),, 1.75(m, 4 H), 1.57(m, 8 H), 1.25-1.40 (br, 60 H), 0.90 (m, 18 H)

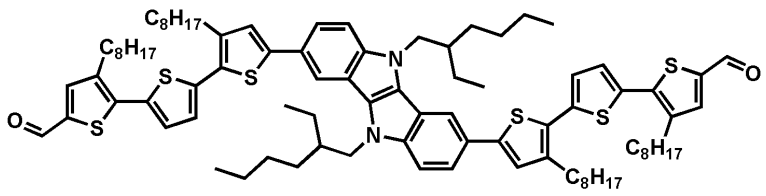
[0187] (실시예 2) DHII-TTR 의 합성

[0188] 단계1.



6-1

7-1



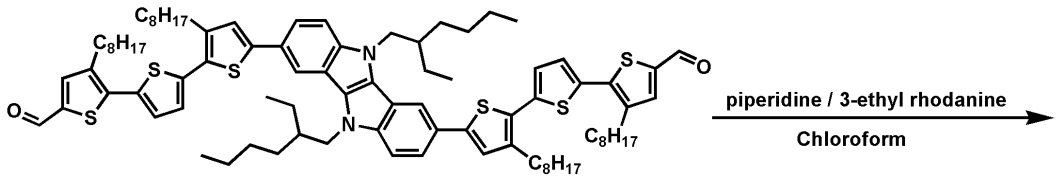
8-1

[0189]

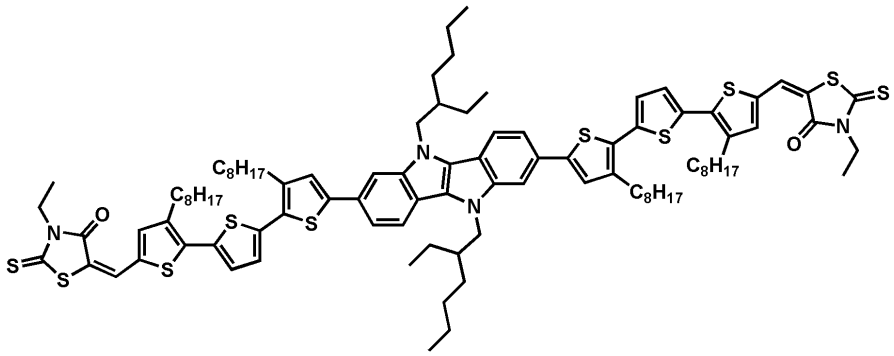
[0190] 3,8-dibromo-5,10-bis(2-ethylhexyl)-5,10-dihydroindolo[3,2-b]indole(6-1) (1g, 0.001699mol) tributyl(4-octylthiophen-2-yl)stannane(7-1) (3.35g, 0.004248mol)을 톨루엔 50mL에 녹이고 질소 치환을 실시하였다. 그 후 촉매 $Pd_2(dba)_3$ (0.046g, 0.000051mol)와 트리-o-톨릴포스핀(0.062g, 0.000204mol)을 넣고 110℃에서 24시간 동안 환류시켰다. 그런 다음, 상기 반응용액을 증류수로 반응 종결 시키고 디클로로메탄으로 추출하고, 유기층을 물로 씻어준 다음 $MgSO_4$로 건조 시킨 후, 회전식 증발기를 이용하여 용매를 제거하였다. *n*-Hexane/tetrahydrofuran (4/1)용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리해서 검붉은색 고체인 화합물 8-1을 얻었다 (1.3g, 수율 52%).

[0191] ^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ9.86 (s, 2H), 7.84 (d, 2H), 7.65 (d, 4H), 7.45 (m, 4H), 7.20 (d, 2H), 4.42 (m, 4H), 2.90 (m, 8H), 2.19 (m, 2H), 1.79 (m, 8H), 1.47-1.31 (br, 56H), 1.00 (m, 6H), 0.90(m, 18H)

[0192] 단계2.



8-1



DHII-EH-TTR

[0193]

[0194] 상기 실시예 2의 단계1에서 수득된 8-1(0.15g, 0.0001007mol)를 클로로포름 20mL에 녹이고 피페리딘을 5방울 천천히 넣었다. 다음 3-에틸 로다닌(3-ethyl rhodanine, 0.1g, 0.0006047mol)을 천천히 넣었다. 그 후 80℃에서 48시간 동안 환류시켰다. 그런 다음, 상기 반응용액을 증류수로 반응 종결 시키고 디클로로메탄으로 추출하고 유기층을 물로 씻어준 다음 $MgSO_4$로 건조 시킨 후, 회전식 증발기를 이용하여 용매를 제거하였다. *n*-Hexane/tetrahydrofuran (4/1)용매 용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리해서 검붉은 고체인 최종 목적 화합물(DHII-TTR)을 얻었다(0.08g, 44%).

[0195] ^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ7.85 (d, 2H), 7.82 (s, 2H), 7.66 (s, 2H), 7.48 (d, 2H), 7.32 (m, 6H), 7.23 (d, 2H), 4.40 (m, 4H), 4.21 (d, 4H), 2.92 (m, 8H), 2.23 (m, 2H), 1.78 (m, 8H), 1.47-1.32 (br, 58H), 0.90 (m, 24H)

[0196] 상기 실시예 1 및 2에서 제조된 화합물(DHP-TR, DHII-TTR)의 광 흡수영역을 용액상태와 필름상태에서 측정하여, 그 결과를 하기 표 1에 도시하였으며, 상기 실시예 1 및 2에서 제조된 화합물의 열적특성을 측정하여, 그 결과값을 하기 표 1에 정리하였다.

표 1

[0197]

	$T_{d,\ 5\%}$ (℃)	λ_{max}^{sol} (nm)	λ_{max}^{film} (nm)	UV_{max}(150℃) (nm)	UV-edge (nm)	E_g (eV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)
실시예 1 (DHP-TR)	353	376, 496	394, 549, 591(s)	394, 552, 605(s)	694.48	1.79	-5.38	-3.59
실시예 2 (DHII-TTR)	357	447, 511	642	661	755	-	-5.70	-4.06

[0198] 상기 표 1의 결과에서 보이는 바와 같이, 본 발명에 따른 화합물은 밴드갭이 낮다. 구체적으로, 본 발명에 따른 화합물은 1.79eV(실시예 1) 및 1.64eV(실시예 2)의 밴드갭을 갖는다. 즉, 본 발명에 따른 화합물은 PC70BM 등의 플러렌계 전자 받게와 에너지 레벨이 유사하여 광활성층 계면에서 우수한 전하 이동 및 전하의 분리가 예상된다.

[0199] 또한, 상기 화합물은 열중량분석기를 통한 열적특성을 확인한 결과, 무게비율로 5 %의 분해가 시작되는 분해온도(Td)가 353℃ 및 357℃로 높게 나타냈다. 즉, 상기 화합물은 열적으로 안정함을 의미한다.

[0200] 또한 하기 도 1은 실시예 2의 화합물(DHII-TTR) 및 이에 첨가제(DIO)가 혼합된 혼합물의 결정의 크기를 비교한 도면이다.

[0201] 즉, 본 발명에 따른 화합물은 소자 내의 전자 주게 간의 상호작용을 저하시킴으로써, 결정화에 의한 박막(예, 벌크 헤테로 정션 필름)을 형성할 때, 전자 주게의 사이즈가 거대해지는 것을 효과적으로 억제할 수 있다.

[0202] (실시예 3) 유기 태양 전지 제작

[0203] ITO(Indium Tin Oxide)가 코팅된 유리기판을 아세톤과 이소프로필알코올(IPA, Isopropylalcohol)로 세척한 후에, PEDOT-PSS(Baytron P TP AI 4083, Bayer AG)를 ITO층 위에 코팅하였다. 이때 두께는 40 nm 정도가 되도록 하며 120℃에서 60분간 어닐링을 실시하였다. 광활성층으로 상기 실시예 1에서 제조한 화합물(DHP-TR)과 PCBM 유도체($PC_{70}BM$)를 무게비 7:3(wt:wt)의 비율로 클로로벤젠에 용해하여 60℃에서 12 시간동안 교반시킨 후에 0.45㎛ 크기의 필터로 물질을 필터한 후에 PEDOT-PSS 층위에 스핀코팅을 이용하여 93 nm 두께로 코팅하였다. 그 후에 고진공 (10^{-6} torr)에서 알루미늄(Al)을 100 nm 두께로 증착하여 유기 태양 전지를 제작하였다.

[0204] 상기 방법으로 제작된 유기 태양 전지의 전류밀도-전압 (J-V) 특성을 Oriel 1000W solar simulator에 의해 100 mW/㎠(AM1.5G)로써 태양광을 모사한 조명하에서 측정하고, Voc(open circuit voltage), JSC(short-circuit current density), FF(fill factor), PCE(power Conversion Efficiency) 및 EQE(external quantum efficiency)를 측정하였다.

[0205] 또한 상기 방법으로 제작된 유기 태양 전지에서 첨가제(0.4vol%)의 사용 유무에 따른 효과를 확인하여, 그 결과를 하기 표 2에 도시하였다. 상기 첨가제로는 1,8-디아이오도옥탄(DIO), 1-클로로나프탈렌(CN) 또는 다이페닐에테르(DPE)를 사용하였다.

[0206] (실시예 4) 유기 태양 전지 제작

[0207] 상기 실시예 3에서 실시예 1에서 제조한 화합물(DHP-TR) 대신 실시예 2에서 제조한 화합물(DHII-TTR)을 사용하는 것을 제외하고는 동일한 방법으로 유기 태양 전지를 제작하였다.

[0208] 또한 상기 방법으로 제조된 유기 태양 전지의 전류밀도-전압 (J-V) 특성 및 의 광전 파라미터를 상기 실시예 3와 동일한 방법으로 측정하여, 그 결과를 하기 표 2 및 하기 도 2 내지 3에 도시하였다.

표 2

[0209]

유기 태양 전지 (첨가제)	광활성층		Voc [V]	Jsc [mA/cm^2]	FF [%]	PCE [%]
	Acceptor	Donor				
실시예 4(DIO)	$PC_{70}BM$	실시예 2	0.68	10..20	0.47	3.22

[0210] 상기 표 2 및 도 2 내지 3의 결과에서 보이는 바와 같이, 본 발명에 따른 화합물을 채용한 유기 태양 전지는 단

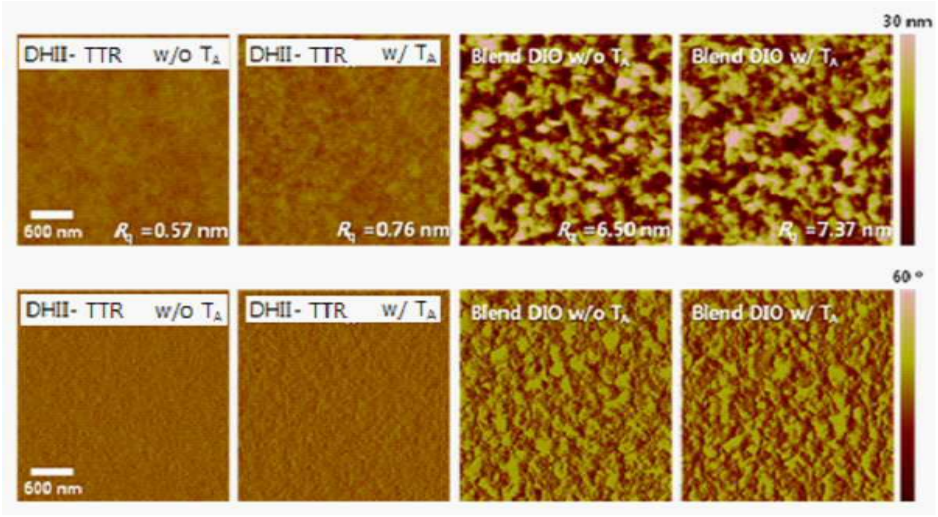
락전류밀도, 충전률 및 개방전압 값의 향상을 동시에 실현시킴으로써 현저한 전력변환효율을 구현할 수 있음을 확인하였다.

[0211] 또한 본 발명에 따른 화합물은 추가의 첨가제 없이도 높은 전력변환효율을 구현할 수 있음은 물론이고 추가의 첨가제와의 높은 상용성을 구현할 수 있음을 확인하였다. 구체적으로, 본 발명에 따른 화합물과 1,8-디아이오도옥탄을 첨가제로 사용하는 경우, 전하-캐리어 이동도를 측정한 결과 값은 8.96 μ_{hole}/μ_{e}이었다. 이는 첨가제를 사용하지 않은 경우의 전하-캐리어 이동도 값인 6.56 μ_{hole}/μ_{e} 대비 136% 이상 향상된 전하-캐리어 이동도 값에 해당한다.

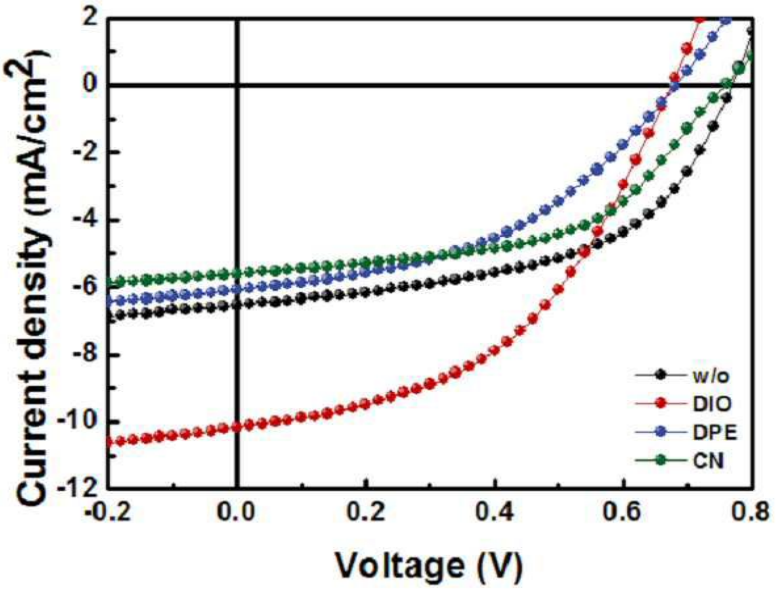
[0212] 따라서, 본 발명에 따른 화합물을 채용한 유기 태양 전지는 향상된 평면성 및 분자 간 강한 페이스-온 파이-파이 상호작용으로부터 기인하여, 높은 전력변환효율을 구현할 수 있다. 나아가, 본 발명에 따른 화합물과 첨가제와의 블랜드로 균형잡힌 μ_{hole}/μ_{e}비율을 유도하여 신뢰성 높은 유기 태양 전지를 제공할 수 있을 것으로 기대된다.

도면

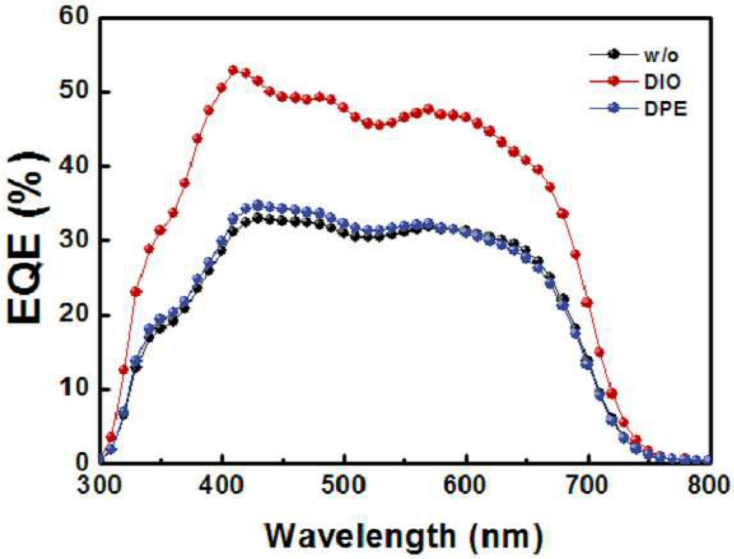
도면1



도면2



도면3


60
50
40
30
20
10
0
EQE (%)
300
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)
w/o
DIO
DPE