(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0001576
(43) 공개일자 2012년01월04일

(51) Int. Cl.
C07D 209/82 (2006.01) *C07D 403/10* (2006.01)
H01L 31/042 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0126540
(22) 출원일자 2010년12월10일
심사청구일자 2010년12월10일
(30) 우선권주장
1020100062141 2010년06월29일 대한민국(KR)

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 종암로 1 (안암동5가, 고려대역)
(72) 발명자
김환규
대전광역시 중구 태평로 55, 403동 64호 (태평동, 삼부아파트)
송복주
충청남도 연기군 조치원읍 돌마루1길 10-4, 서초빌딩 302호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
한양특허법인

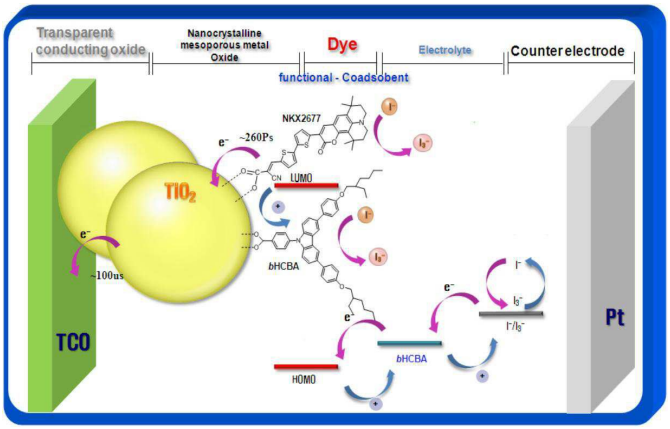
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 정공전도성을 갖는 화합물, 그의 공흡착체로서의 용도, 및 그를 포함하는 염료감응 태양전지

(57) 요 약

본 발명은, 하기 화학식1 또는 화학식2로 표시되는 정공전도특성을 갖는 화합물, 그의 공흡착체로서의 용도, 및 그를 포함하는 태양전지에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

서강득

대전광역시 대덕구 동춘당로23번길 37, 104동 706호 (송촌동, 서오아파트)

강민수

충청남도 연기군 조치원읍 세종로 2511 (고려대학교(조치원캠퍼스))

주명종

충청북도 청주시 흥덕구 신봉동 삼성아파트

송해민

충청남도 연기군 조치원읍 새내8길 61

최인택

전라남도 목포시 부흥로 88, 204동 311호 (옥암동, 부영아파트)

김상균

충청북도 청주시 흥덕구 서현북로 15, 508동 1301호 (가경동, 가경이-편한세상)

이명준

충청남도 천안시 서북구 성거읍 천흥4길 109-9

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

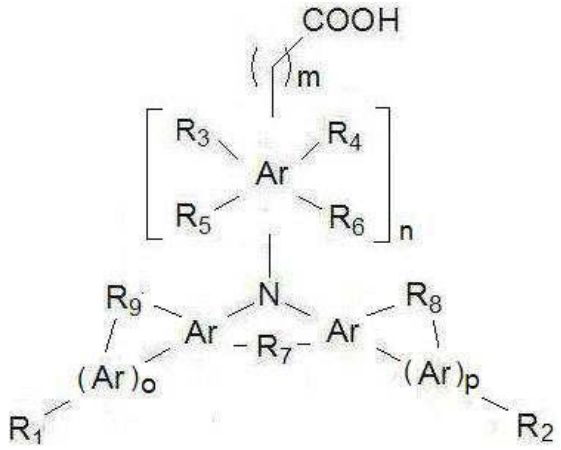
과제고유번호	ITAC1090102100040001000100100
부처명	정보통신연구진흥원
연구관리전문기관	고려대학교 산학협력단
연구사업명	대학정보통신연구센터지원사업
연구과제명	[3차년도-국고]모바일 태양광발전 시스템용 정보소재 연구
기여율	1/1
주관기관	고려대학교 산학협력단
연구기간	2010.01.01 ~ 2010.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식1로 표시되는 화합물:

[화학식1]



상기 식에서

R1, R2, R3, R4, R5 및 R6는 각각 독립적으로 수소; C1~C15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알킬; C1~C15의 알킬로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알콕시; C1~C15의 알콕시로 치환된 C1~C15의 알콕시; C1~C15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알킬, C1~C15의 알킬로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알콕시, 및 C1~C15의 알콕시로 치환된 C1~C15의 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 C5~C20의 아릴 또는 헤테로 아릴; 또는 C1~C15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알킬, C1~C15의 알킬로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알콕시, 및 C1~C15의 알콕시로 치환된 C1~C15의 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 C6~C22의 아릴알킬 또는 헤테로 아릴알킬기이며;

R7은 결합 또는 부존재이며,

R8 및 R9은 하나 또는 두개의 C1~C5의 알킬기로 치환 또는 비치환된 메틸렌기이거나 부존재이며;

Ar은 C5~C20의 방향족환 또는 방향족 헤테로환이며, 상기 헤테로환은 O, S 및 N으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1~3개의 헤테로 원소를 포함하며;

m은 0~5의 정수이고;

n, o 및 p는 각각 독립적으로 0 또는 1이며;

단, 상기 Ar이 방향족 헤테로환인 경우, R4, R5, R6 및 R7 중 하나 이상은 부존재하는 것일 수 있다.

청구항 2

청구항1에 있어서, 상기 화학식1에서 각각의 치환기에 포함된 C1~C15의 알킬기는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥틸, 헵틸 또는 옥틸기이고, C1~C15의 알콕시기는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜톡시, 헥톡시 또는 헵톡시기이고,

C5~C20의 아릴 또는 헤테로 아릴기, 및 C6~C22의 아릴알킬 또는 헤테로 아릴알킬기에 포함되는 아릴기 또는 헤테로 아릴기는 페닐, 나프틸, 티오페닐, 안트라실, 이미다졸, 피리딘, 옥사졸, 티아졸, 퀴놀린 또는 에닷(EDOT)이고,

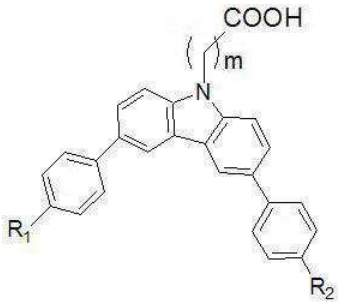
Ar은 페닐, 나프탈렌, 안트라센, 이미다졸, 피리딘, 옥사졸, 티아졸, 퀴놀린 또는 에닷(EDOT)이며;

각각의 치환기에 포함된 알킬기는 측쇄 또는 분지쇄인 것을 특징으로 하는 화합물.

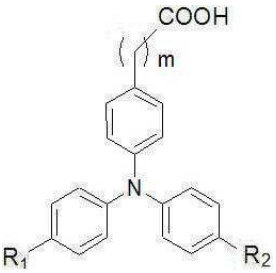
청구항 3

청구항1에 있어서, 상기 화학식1로 표시되는 화합물이 하기 화학식3 내지 화학식9의 화합물인 것을 특징으로 하는 화합물:

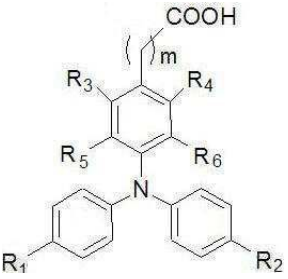
[화학식3]



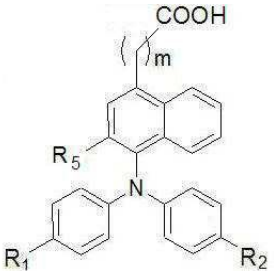
[화학식4]



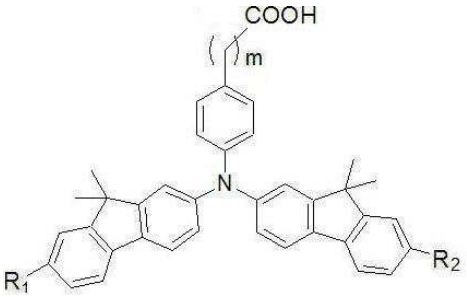
[화학식5]



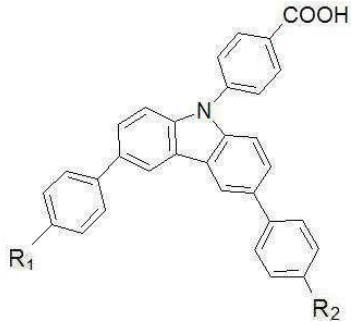
[화학식6]



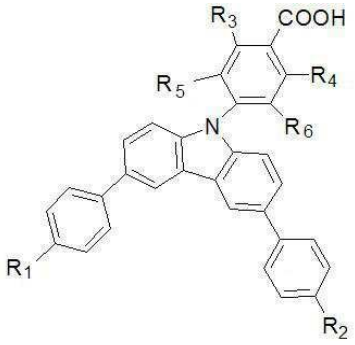
[화학식7]



[화학식8]



[화학식9]



상기 화학식3 내지 화학식9에서 R1, R2, R3, R4, R5, R6 및 m의 정의는 화학식1과 동일하다.

청구항 4

청구항3에 있어서, 상기 R1 및 R2는 C1~C15의 알킬로 치환된 C1~C15의 알콕시기인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 5

청구항3에 있어서, 상기 화학식3 내지 화학식9의 화합물이

4-(N,N-비스(4-(2-에틸헥실옥시)페닐)아미노)벤조산,

2-(4-(N,N-비스(4-(2-에틸헥실옥시)페닐)아미노)페닐)아세트산,

4-(3,6-비스(4-부톡시페닐)-9H-카바졸-9-일)벤조산

4-(N,N-비스(4-부톡시페닐)아미노)-2,3,5,6-테트라메틸벤조산,

4-(N,N-비스(4-부톡시페닐)아미노)-1-나프토산,

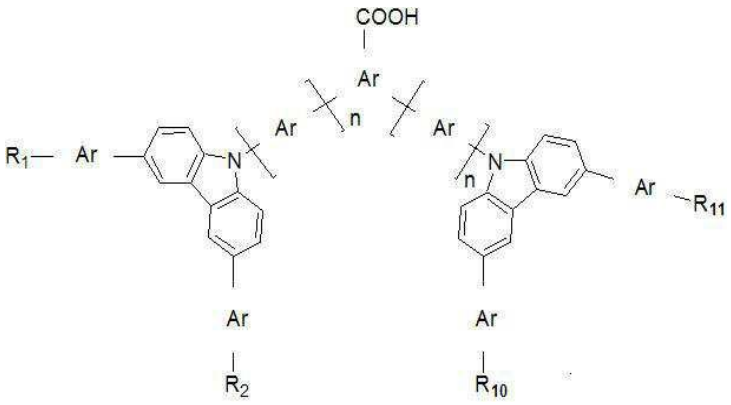
4-(N,N-비스(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)아미노)벤조산, 및

4-(3,6-비스(4-(2-에틸헥실옥시)페닐)-9H-카바졸-9-일)벤조산인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 6

하기 화학식2로 표시되는 화합물:

[화학식2]



상기 식에서

R1, R2, R10 및 R11은 각각 독립적으로 수소; C1~C15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알킬; C1~C15의 알킬로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알콕시; C1~C15의 알콕시로 치환된 C1~C15의 알콕시; C1~C15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알킬, C1~C15의 알킬로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알콕시, 및 C1~C15의 알콕시로 치환된 C1~C15의 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 C5~C20의 아릴 또는 헤테로 아릴; 또는 C1~C15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알킬, C1~C15의 알킬로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알콕시, 및 C1~C15의 알콕시로 치환된 C1~C15의 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 C6~C22의 아릴알킬 또는 헤테로 아릴알킬기이며;

Ar은 C5~C20의 방향족환 또는 방향족 헤테로환이며, 상기 헤테로환은 O, S 및 N으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1~3개의 헤테로 원소를 포함하며;

n은 0 내지 3의 정수이다.

청구항 7

청구항6에 있어서, 상기 화학식2에서 각각의 치환기에 포함된 C1~C15의 알킬은 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥틸, 헵틸 또는 옥틸기이고, C1~C15의 알콕시는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜톡시, 헥톡시 또는 헵톡시기이고,

C5~C20의 아릴 또는 헤테로 아릴기, 및 C6~C22의 아릴알킬 또는 헤테로 아릴알킬기에 포함되는 아릴기 또는 헤테로 아릴기는 페닐, 나프틸, 티오페닐, 안트라실, 이미다졸, 피리딘, 옥사졸, 티아졸, 퀴놀린 또는 에닷(EDOT)이고,

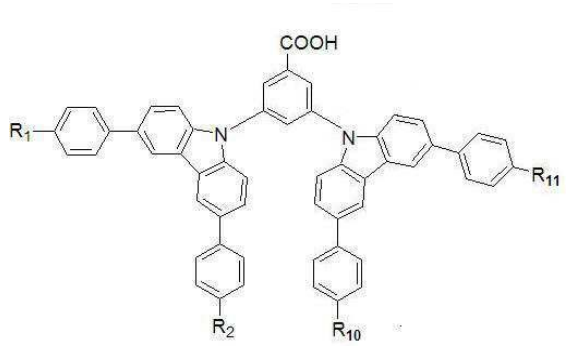
Ar은 페닐, 나프탈렌, 안트라센, 이미다졸, 피리딘, 옥사졸, 티아졸, 퀴놀린 또는 에닷(EDOT)이며;

각각의 치환기에 포함된 알킬기는 측쇄 또는 분지쇄인 것을 특징으로 하는 화합물.

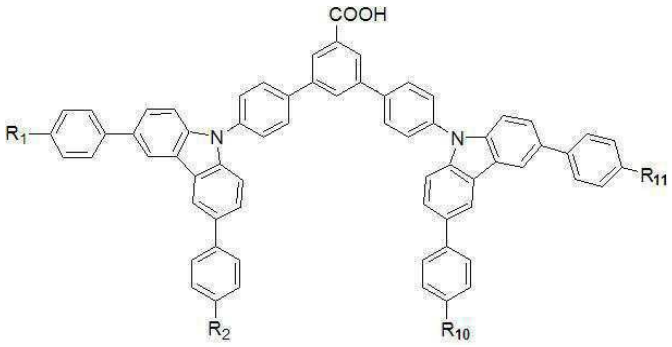
청구항 8

청구항6에 있어서, 상기 화학식2로 표시되는 정공전도특성을 갖는 화합물이 하기 화학식10 내지 화학식11의 화합물인 것을 특징으로 하는 화합물:

[화학식10]



[화학식11]



상기 화학식10 내지 화학식11에서 R1, R2, R10, R11의 정의는 상기 화학식2와 동일하다.

청구항 9

청구항8에 있어서, 상기 화학식10 내지 화학식11의 화합물이

3,5-비스[3,6-비스(4-부톡시페닐)-9H-카바졸-9-일]벤조산,

3,5-비스[3,6-비스(4-(2-에틸헥실옥시)페닐)-9H-카바졸-9-일]벤조산,

3,5-비스[4-(3,6-비스(4-부톡시페닐)-9H-카바졸-9-일)페닐]벤조산, 및

3,5-비스[4-(3,6-비스(4-(2-에틸헥실옥시)페닐)-9H-카바졸-9-일)페닐]벤조산인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 10

청구항1의 화학식1로 표시되는 화합물 또는 청구항6의 화학식2로 표시되는 화합물을 포함하는 정공전도특성을 갖는 공흡착체.

청구항 11

청구항10의 정공전도특성을 갖는 공흡착체를 포함하는 광흡수층을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

청구항 12

청구항11에 있어서, 상기 염료감응 태양전지는

전도성 투명 기판을 포함하는 제1전극;

상기 제1전극의 어느 일면에 형성된 광흡수층;

상기 광흡수층이 형성된 제1전극에 대향하여 배치되는 제2전극; 및

상기 제1전극과 제2전극 사이의 공간에 위치하는 전해질을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 정공전도특성을 갖는 화합물, 그의 공흡착체로서의 용도, 및 그를 포함하는 염료감응 태양전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 염료감응 태양전지의 작동원리는, 표면에 염료분자가 화학적으로 흡착된 n-형 나노입자 반도체 산화물 전극에 태양 빛(가시광선)이 흡수되면 염료분자가 전자-홀 쌍을 생성하고, 상기 전자는 반도체 산화물의 전도띠로 주입되어 나노입자간 계면을 통하여 투명 전도성 막으로 전달되어 전류를 발생시키며, 상기 홀은 산화-환원 전해질에 의해 전자를 받아 다시 환원되는 메카니즘으로 설명될 수 있다.

[0003] 특히, 염료감응 태양전지의 광전환 효율은 다른 종류의 태양전지와는 달리 셀 제작 공정보다도 재료의 특성에 크게 의존한다. 재료측면에서 염료감응 태양전지의 광전환 효율에 가장 많은 영향을 미치는 인자로는 염료(dye), 전해질(electrolyte), 및 투명 금속 산화물 나노 구조(metal oxide)를 들 수 있는데, 이 요소들을 얼마나 잘 조합시키느냐에 따라서 광전환 효율이 크게 좌우된다.

[0004] 유기염료는 1) 높은 흡광 효율(분자내 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이)을 나타내어 빛을 잘 흡수할 수 있고, 2) 다양한 구조의 분자설계가 용이하여 흡수 파장대를 자유롭게 조절할 수 있으며, 3) 금속을 사용하지 않음으로써 자원적인 제약이 없으며, 4) 유기금속 염료보다 훨씬 저가로 합성될 수 있다는 장점이 있다. 그에 반해 1) 유기금속 염료에 비해 아직은 효율이 낮고, 2) π-컨쥬게이션 유기 분자의 특성상 분자간 인력에 의한 π-π 스택킹(stacking)이 발생하기 쉬우며, 3) 유기물의 특성상 광흡수 후 여기 상태(π^*)의 수명이 짧으며, 4) 가시광선 영역에서 흡수 스펙트럼의 파장대 폭이 넓지 않아 가시광선 전파장대의 빛을 흡수하기 힘들다는 단점을 가지고 있다.

[0005] 현재까지 유기금속 염료를 사용하는 염료감응 태양전지의 효율은 11.2% 정도가 최고이며, 최근 유기염료가 빠른 속도로 발전하여 유기금속 염료의 최대효율에 접근하고 있지만, 아직까지 유기금속 염료보다 더 높은 효율이 보고된 적은 없으며, 유기금속 염료 또한 최고 효율이 지난 몇 년간 정체되어 있는 상태이다. 따라서 염료감응 태양전지의 효율을 증가시키려면 새로운 염료의 개발도 필요하지만, n형 반도체의 전도띠를 높일 수 있는 물질을 개발하여 개방전압(V_{oc})의 증가를 통하여 효율을 높일 수 있는 산화물 전극의 최적화가 필요하다.

[0006] DSSC(dye sensitized solar cell)에서 염료의 분자구조는 중요한 역할을 하게 된다. DSSC는 빛을 흡수한 후 염료와 금속 산화물의 계면에서 전하분리를 시작하는데, 이때 염료의 에너지 준위와 금속산화물 계면에서의 전자이동과정에 의해 태양전지의 성능이 결정된다.

[0007] 염료의 분자설계 이외에 부가물을 첨가함으로서 DSSC의 효율을 증가시킬 수 있는데, 그 예로 TBP(4-*tert*-butylpyridine)의 첨가나 공흡착체(co-adsorbent)로서 데옥시콜린산(deoxycholic acid, DCA)의 이용을 들 수 있다. 구체적으로, DCA는 금속 산화물 표면에서 염료의 응집을 방지하여 염료에서 금속 산화물로의 전자주입 효율을 향상시킨다. 그리고 DCA의 사용으로 금속 산화물 표면에 흡착되는 염료양이 감소되는 것도 광전류와 광전압을 개선시키는 효과를 제공한다. 개방회로 전압(V_{OC})의 최고 값은 태양광 시뮬레이터(AM 1.5G, 100mWcm^{-2})로 조명하였을 때 금속 산화물의 페르미(Fermi) 준위와 산화환원 쌍의 산화환원 퍼텐셜의 차이이다. 전해질에 TBP를 첨가하는 것은 금속 산화물의 전도띠 준위를 크게 올리고, DSSC의 V_{OC}와 fill factor(FF)를 향상시키기 때문에 전지의 전체적인 효율을 향상시킨다. V_{OC}의 향상은 암전류의 감소 즉, 주입된 전자와 전해질에 포함된 트리요오드(I_3^-) 사이의 재결합의 감소를 의미한다.

[0008] 그러나 상기와 같은 종래의 방법은 주입된 전자와 산화된 염료 및 전해질의 I_3^- 이온간의 재결합을 충분히 억제하지 못하기 때문에, DSSC가 이론적인 값보다 낮은 V_{OC}를 나타내는 실질적인 원인으로 작용하는 것으로 보인다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 기존에 사용해오던 데옥시콜린산(DCA)의 대용으로 사용할 수 있는 새로운 개념의 공흡착체로서,

[0010] 기존의 I_3^-/I^- 시스템의 산화-환원 전위 보다 낮은 새로운 산화-환원 전위를 형성하여 염료와의 개방전압손실을 줄이며, 또한 기본 전위 보다 낮아진 산화-환원 전위로 인하여 n형 반도체 전도띠의 페르미 레벨과의 전위차를 더욱 크게 형성하여 개방전압(V_{oc})을 높이며, 염료들의 응집을 방지하여 염료에서 금속 산화물로의 전자주입 효율을 높여 Jsc값을 상승시키며, 높은 정공(홀) 수송 능력으로 전기전도도 및 이온 전도도를 향상시켜서 TiO_2/염료/전해질 계면에서 저항을 낮추고 더 높은 Jsc값을 제공하며, 분자량이 작아서 기공 채움(Pore filling)에 대한 문제 없이 TiO_2 계면에 흡착이 가능하여 염료분자에 생긴 홀이 공흡착체 물질로 더욱더 빠르게 이동되게 하며, TiO_2로 구성되는 반도체층과 요오드를 포함하는 전해질의 계면에서 일어나는 전자의 재결합을 감소시키는 정공전도특성을 갖는 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

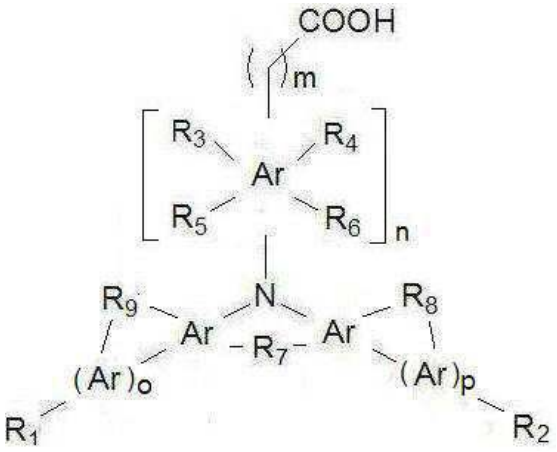
[0011] 또한, 본 발명은 상기 정공전도특성을 갖는 공흡착체를 광흡수층에 포함함으로써 광전류와 광전압이 개선되는 염료감응 태양전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은,

[0013] 하기 화학식1 또는 화학식2로 표시되는 화합물을 제공한다:

화학식 1

[0014] 

[0015] 상기 식에서

[0016] R1, R2, R3, R4, R5 및 R6는 각각 독립적으로 수소; C1~C15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알킬; C1~C15의 알킬로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알콕시; C1~C15의 알콕시로 치환된 C1~C15의 알콕시; C1~C15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알킬, C1~C15의 알킬로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알콕시, 및 C1~C15의 알콕시로 치환된 C1~C15의 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 C5~C20의 아릴 또는 헤테로 아릴; 또는 C1~C15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알킬, C1~C15의 알킬로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알콕시, 및 C1~C15의 알콕시로 치환된 C1~C15의 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 C6~C22의 아릴알킬 또는 헤테로 아릴알킬기이며;

[0017] R7은 결합 또는 부존재이며,

[0018] R8 및 R9은 하나 또는 두개의 C1~C5의 알킬기로 치환 또는 비치환된 메틸렌기이거나 부존재이며;

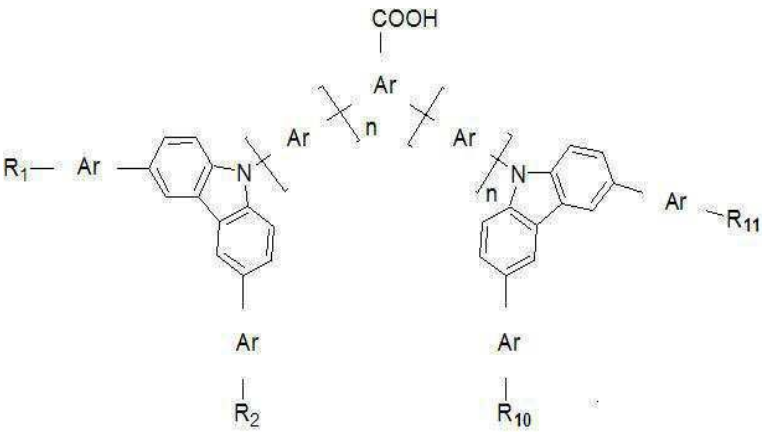
[0019] Ar은 C5~C20의 방향족환 또는 방향족 헤테로환이며, 상기 헤테로환은 O, S 및 N으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1~3개의 헤테로 원소를 포함하며;

[0020] m은 0~5의 정수이고;

[0021] n, o 및 p는 각각 독립적으로 0 또는 1이며;

[0022] 단, 상기 Ar이 방향족 헤테로환인 경우, R3, R4, R5 및 R6 중 하나 이상은 부존재하는 것일 수 있다.

화학식 2

[0023] 

[0024] 상기 식에서

[0025] R1, R2, R10 및 R11은 각각 독립적으로 수소; C1~C15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알킬; C1~C15의 알킬로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알콕시; C1~C15의 알콕시로 치환된 C1~C15의 알콕시; C1~C15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알킬, C1~C15의 알킬로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알콕시, 및 C1~C15의 알콕시로 치환된 C1~C15의 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 C5~C20의 아릴 또는 헤테로 아릴; 또는 C1~C15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알킬, C1~C15의 알킬로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알콕시, 및 C1~C15의 알콕시로 치환된 C1~C15의 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 C6~C22의 아릴알킬 또는 헤테로 아릴알킬기이며;

[0026] Ar은 C5~C20의 방향족환 또는 방향족 헤테로환이며, 상기 헤테로환은 O, S 및 N으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1~3개의 헤테로 원소를 포함하며;

[0027] n은 0 내지 3의 정수이다.

[0028] 또한, 본 발명은,

[0029] 상기 화학식1 또는 화학식2로 표시되는 화합물을 포함하는 정공전도특성을 갖는 공흡착체를 제공한다.

[0030] 또한, 본 발명은,

[0031] 상기 정공전도특성을 갖는 공흡착체를 광흡수층에 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지를 제공한다.

발명의 효과

[0032] 본 발명의 정공전도특성을 갖는 화합물은 기존의 I_3^-/I^- 시스템의 산화-환원 전위 보다 새로운 산화-환원 전위를 형성하여 염료와의 개방전압손실을 줄여주며, 또한 낮아진 산화-환원 전위로 인하여 n형 반도체의 전도띠의 페르미 레벨과의 전위차를 더욱 크게 형성하여 개방전압(V_{oc})을 더욱 증가시키는 효과를 제공한다.

[0033] 또한, 염료들의 응집을 방지하여 염료에서 금속 산화물로의 전자주입 효율을 높여 Jsc값을 상승시키며, 높은 정공(홀) 수송 능력으로 전기전도도 및 이온 전도도를 향상시켜서 TiO_2/염료/전해질 계면 사이의 저항을 낮춰 더 높은 Jsc값을 제공하며, 분자량이 작아서 기공 채움에 대한 문제 없이 TiO_2 계면에 흡착 가능하여 염료분자에 생

긴 홀이 공흡착체 물질로 더욱더 빠르게 이동되게 하며, TiO_2로 구성되는 반도체층과 요오드를 포함하는 전해질의 계면에서 일어나는 전자의 재결합을 감소시켜서 궁극적으로 염료감응 태양전지의 광전류와 광전압을 향상시키는 효과를 제공한다.

[0034] 또한, 본 발명의 정공전도특성을 발현하는 화합물은 가격이 저렴하여 태양전지의 효율을 향상시키는데 매우 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도1은 염료감응 태양전지에서 정공전도특성을 갖는 공흡착체의 역할을 도식화하여 나타낸 것이다.

도2는 실시예 및 비교예에서 제조한 염료 용액을 TiO_2필름에 흡착시켜서 측정한 UV-vis absorption spectra 그래프이다.

도3은 실시예 및 비교예에서 제조한 염료감응 태양전지의 전류-전압곡선 그래프이다.

도4는 실시예 및 비교예에서 제조한 염료감응 태양전지의 광전변환효율(IPCE) 그래프이다.

도5는 염료감응 태양전지 내에서의 전하이동 저항을 측정하기 위하여 1 sun(100mW/cm^2) 조건하에서 AC 임피던스를 측정한 Nyquist plot이다.

도6은 실시예 및 비교예에서 제조한 염료 용액의 태양전지 내에서의 내부 저항을 구하기 위하여 설정한 등가회로를 나타낸다.

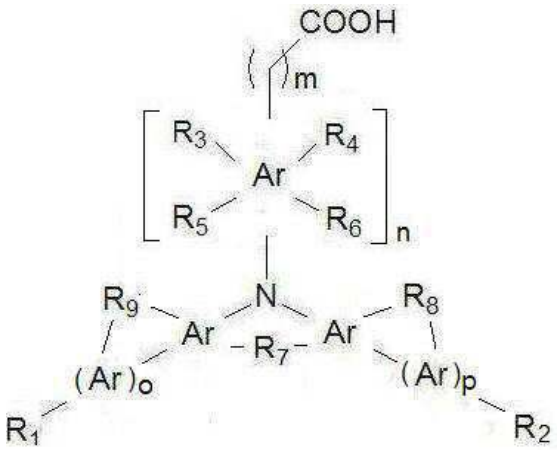
도7은 실시예 및 비교예에서 제조한 염료감응 태양전지의 전류-전압곡선 그래프이다.

도8은 실시예 및 비교예에서 제조한 염료감응 태양전지의 광전변환효율(IPCE) 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 본 발명은, 하기 화학식1로 표시되는 화합물에 관한 것이다:

[0037] [화학식1]

[0038] 

[0039] 상기 식에서

[0040] R1, R2, R3, R4, R5 및 R6는 각각 독립적으로 수소; C1~C15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알킬; C1~C15의 알킬로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알콕시; C1~C15의 알콕시로 치환된 C1~C15의 알콕시; C1~C15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알킬, C1~C15의 알킬로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알콕시, 및 C1~C15의 알콕시로 치환된 C1~C15의 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 C5~C20의 아릴 또는 헤테로 아릴; 또는 C1~C15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알킬, C1~C15의 알킬로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알콕시, 및 C1~C15의 알콕시로 치환된 C1~C15의 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 C6~C22의 아릴알킬 또는 헤테로 아릴알킬기이며;

[0041] R7은 결합 또는 부존재이며,

[0042] R8 및 R9은 하나 또는 두개의 C1~C5의 알킬기로 치환 또는 비치환된 메틸렌기이거나 부존재이며;

[0043] Ar은 C5~C20의 방향족환 또는 방향족 헤테로환이며, 상기 헤테로환은 O, S 및 N으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1~3개의 헤테로 원소를 포함하며;

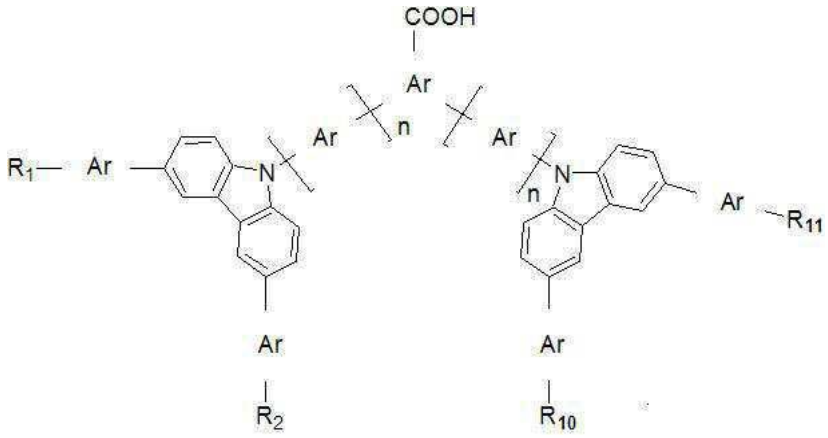
[0044] m은 0~5의 정수이고;

[0045] 단, 상기 Ar이 방향족 헤테로환인 경우, R3, R4, R5 및 R6 중 하나 이상은 부존재하는 것일 수 있다.

[0046] 상기 화학식1로 표시되는 화합물은 우수한 정공전도특성을 갖는다.

[0047] 본 발명은, 하기 화학식2로 표시되는 화합물에 관한 것이다:

[0048] [화학식2]

[0049] 

[0050] 상기 식에서

[0051] R1, R2, R10 및 R11은 각각 독립적으로 수소; C1~C15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알킬; C1~C15의 알킬로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알콕시; C1~C15의 알콕시로 치환된 C1~C15의 알콕시; C1~C15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알킬, C1~C15의 알킬로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알콕시, 및 C1~C15의 알콕시로 치환된 C1~C15의 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 C5~C20의 아릴 또는 헤테로 아릴; 또는 C1~C15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알킬, C1~C15의 알킬로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알콕시, 및 C1~C15의 알콕시로 치환된 C1~C15의 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 C6~C22의 아릴알킬 또는 헤테로 아릴알킬기이며;

[0052] Ar은 C5~C20의 방향족환 또는 방향족 헤테로환이며, 상기 헤테로환은 O, S 및 N으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1~3개의 헤테로 원소를 포함하며;

[0053] n은 1 내지 3의 정수이다.

[0054] 상기 화학식1로 표시되는 화합물은 우수한 정공전도특성을 갖는다.

[0055] 상기 화학식1 또는 화학식2에 있어서,

[0056] 각각의 치환기에 포함된 C1~C15의 알킬기로는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥틸, 헵틸 또는 옥틸기 등이 바람직하고, C1~C15의 알콕시기로는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜톡시, 헥톡시 또는 헵톡시기 등이 바람직하다.

[0057] 예컨대, C1~C15의 알콕시로 치환된 C1~C15의 알킬기로는 부톡시메틸, 부톡시에틸, 헥톡시메틸, 헵톡시메틸 등을 들 수 있으며, C1~C15의 알킬로 치환된 C1~C15의 알콕시기로는 2-에틸헵틸옥시, 3-에틸헵틸옥시, 2-메틸부틸옥시, 2-에틸펜틸옥시, 3-에틸펜틸옥시기 등을 들 수 있으며, C1~C15의 알콕시로 치환된 C1~C15의 알콕시기로는 3-메톡시펜톡시, 3-에톡시펜톡시, 3-프로톡시펜톡시, 2-메톡시헥톡시, 2-에톡시헥톡시, 2-프로톡시헥톡시기 등을 들 수 있다.

[0058] 또한, C5~C20의 아릴 또는 헤테로 아릴기, 및 C6~C22의 아릴알킬 또는 헤테로 아릴알킬기에 포함되는 아릴기 또는 헤테로 아릴기로는, 이에 한정되는 것은 아니나, 페닐, 나프틸, 티오페닐, 안트라실, 이미다졸, 피리딘, 옥사졸, 티아졸, 퀴놀린, 에닷(EDOT,3,4-ethylenedioxythiophene) 등을 들 수 있다.

[0059] 상기 Ar로는, 이에 한정되는 것은 아니지만, 페닐, 나프탈렌, 안트라센, 이미다졸, 피리딘, 옥사졸, 티아졸, 퀴놀린, 에닷(EDOT) 등을 들 수 있다.

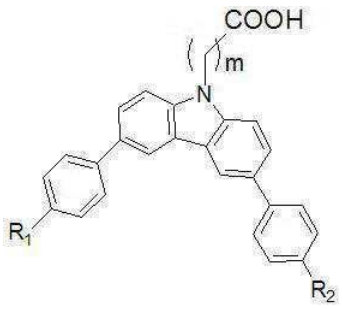
[0060] 본 발명의 치환기들에 포함된 알킬기는 측쇄 또는 분지쇄 형태일 수 있다.

[0061] 본 발명의 정공전도특성을 갖는 화합물은 염료감응 태양전지에 있어서 데옥시콜린산(DCA)의 대용으로 사용될 수 있는 새로운 개념의 정공전도특성을 갖는 공흡착체로서, 염료의 응집을 방지하는 기능이 우수할 뿐만 아니라, 작은 분자량에 의해 TiO_2 계면까지 침투하는 것이 가능하여 Pore filling 문제도 최소화하는 특징을 갖는다.

[0062] 이하에서, 본 발명의 신규한 화합물들의 구체예와 제조방법을 예를들어 설명한다.

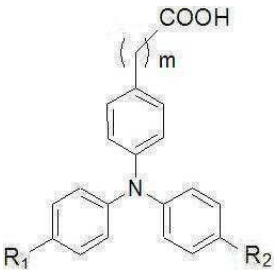
[0063] 상기 화학식1 및 화학식2의 화합물의 구체적인 예로는 하기 화학식3 내지 화학식10의 화합물을 들을 수 있다.

[0064] [화학식3]

[0065] 

[0066] 상기 화학식3의 화합물은 카바졸을 포함하는 것을 특징으로 하며, 구조 내에 비공유 전자쌍을 갖는 질소 원자와 2중 결합을 포함하므로 정공의 수송능력이 우수하다.

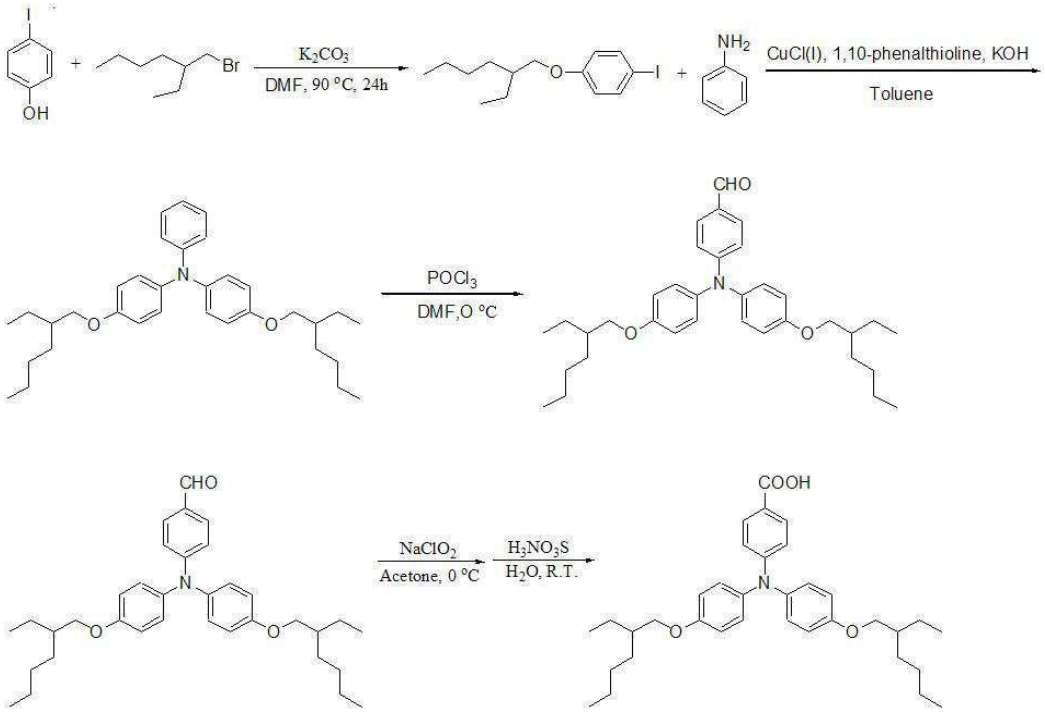
[0067] [화학식4]

[0068] 

[0069] 상기 화학식4의 화합물은 트리페닐아민 구조를 포함하는 것을 특징으로 하며, 구조 내에 비공유 전자쌍을 갖는 질소 원자와 2중 결합을 포함하므로 정공의 수송능력이 우수하다.

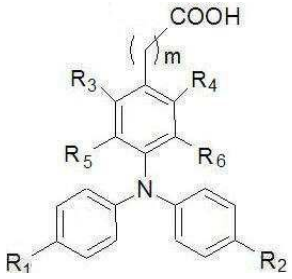
[0070] 상기 화학식4의 화합물 중 2-(4-(비스(4-(2-에틸헥실옥시)페닐)아미노)페닐)아세트산은 하기의 반응식1에 의해 제조될 수 있다. 더 자세한 내용은 하기 실시예1 에서 설명된다.

[0071] **[반응식1]**



[0072]

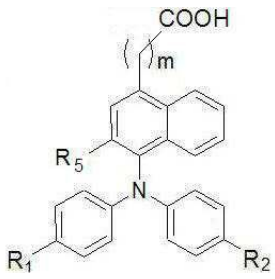
[0073] [화학식5]



[0074]

[0075] 상기 화학식5의 화합물은 트리페닐아민 구조를 포함하는 것을 특징으로 하며, 구조 내에 비공유 전자쌍을 갖는 질소 원자와 2중 결합을 포함하므로 정공의 수송능력이 우수하다.

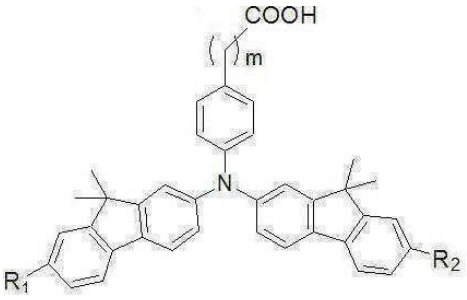
[0076] [화학식6]



[0077]

[0078] 상기 화학식6의 화합물은 나프탈렌과 다이페닐 아민 구조를 포함하는 것을 특징으로 하며, 구조 내에 비공유 전자쌍을 갖는 질소 원자와 2중 결합을 포함하므로 정공의 수송능력이 우수하다.

[0079] [화학식7]

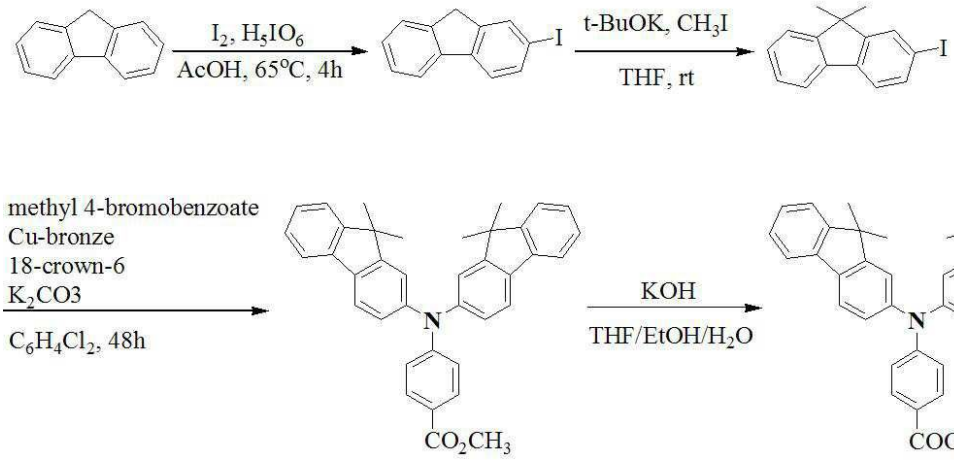


[0080]

[0081] 상기 화학식7의 화합물은 다이플루오렌과 페닐아민 구조를 포함하는 것을 특징으로 하며, 구조 내에 비공유 전자쌍을 갖는 질소 원자와 2중 결합을 포함하므로 정공의 수송능력이 우수하다.

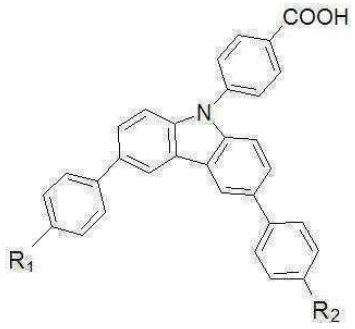
[0082] 상기 화학식7의 화합물 중 4-(비스(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)아미노)벤조산은 하기의 반응식2에 의해 제조될 수 있다. 더 자세한 내용은 하기 실시예2에서 설명된다.

[0083] **[반응식 2]**



[0084]

[0085] [화학식8]

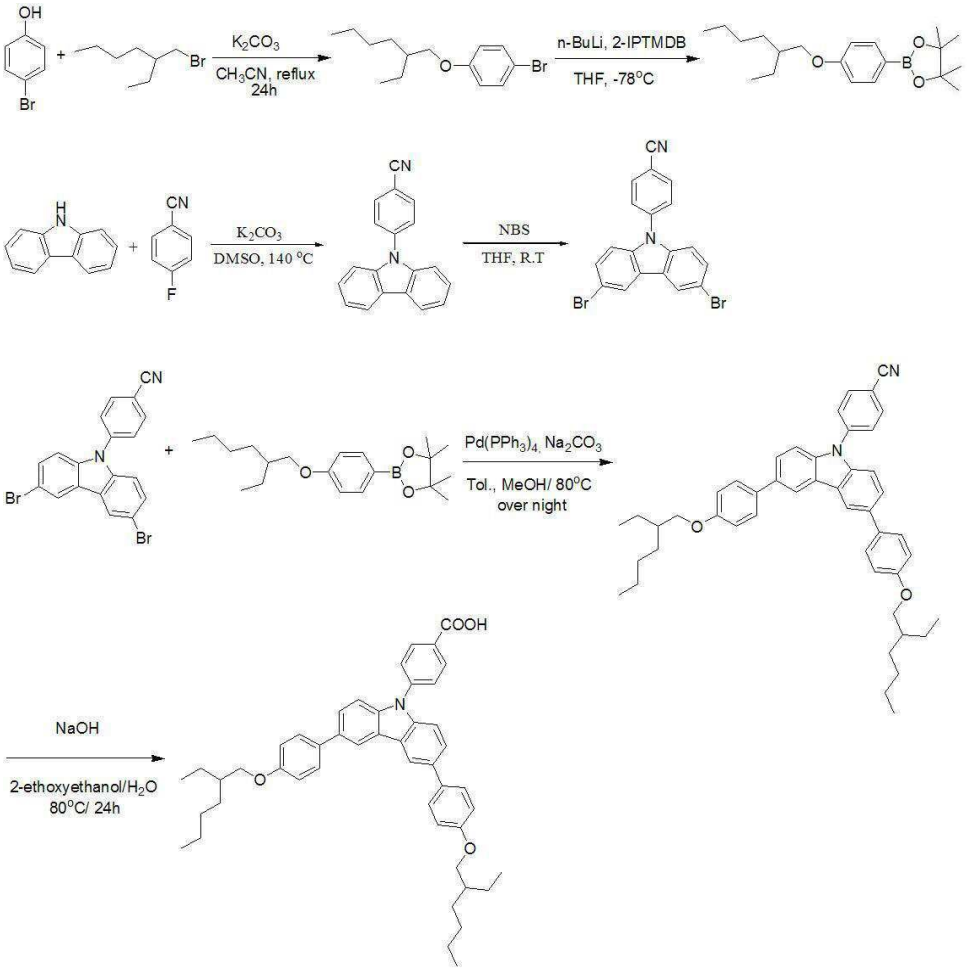


[0086]

[0087] 상기 화학식8의 화합물은 카바졸을 포함하는 것을 특징으로 하며, 구조 내에 비공유 전자쌍을 갖는 질소 원자와 2중 결합을 포함하므로 정공의 수송능력이 우수하다.

[0088] 상기 화학식8에 포함되는 화합물 중 4-(3,6-비스(4-(2-에틸헥실옥시)페닐)-9H-카바졸-9-일)벤조산은 하기의 반응식3에 의해 제조될 수 있다. 더 자세한 내용은 하기 실시예3에서 설명된다.

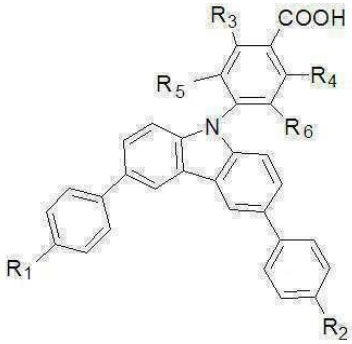
[0089] **[반응식 3]**



[0090]

[0091]

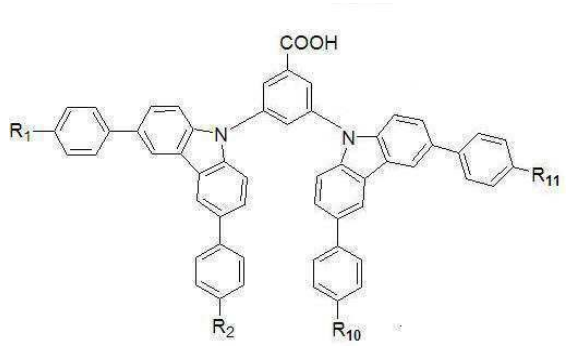
[0092] [화학식9]



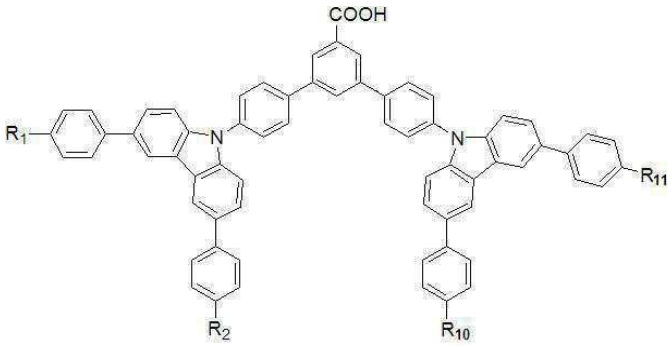
[0093]

[0094] 상기 화학식9의 화합물은 카바졸을 포함하는 것을 특징으로 하며, 구조 내에 비공유 전자쌍을 갖는 질소 원자와 2중 결합을 포함하므로 정공의 수송능력이 우수하다.

[0095] [화학식10]

[0096] 

[0097] [화학식11]

[0098] 

[0099] 상기 화학식10 및 11의 화합물은 벤조산의 메타 위치에 두 개의 카바졸을 포함하는 것을 특징으로 하며, 구조 내에 비공유 전자쌍을 갖는 질소 원자와 2중 결합을 포함하므로 정공전도 능력이 우수하다.

[0100] 상기 화학식3 내지 화학식11에서, R1, R2, R3, R4, R5, R6, R10, R11 및 m의 정의는 상기 화학식1 및 화학식2에서 정의된 바와 같다.

[0101] 상기 화학식1 및 화학식2의 화합물의 구체적인 예는 다음과 같다:

[0102] 4-(N,N-비스(4-(2-에틸헥실옥시)페닐)아미노)벤조산,

[0103] 2-(4-(N,N-비스(4-(2-에틸헥실옥시)페닐)아미노)페닐)아세트산,

[0104] 4-(3,6-비스(4-부톡시페닐)-9H-카바졸-9-일)벤조산

[0105] 4-(N,N-비스(4-부톡시페닐)아미노)-2,3,5,6-테트라메틸벤조산,

[0106] 4-(N,N-비스(4-부톡시페닐)아미노)-1-나프토산,

[0107] 4-(N,N-비스(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)아미노)벤조산,

[0108] 4-(3,6-비스(4-(2-에틸헥실옥시)페닐)-9H-카바졸-9-일)벤조산,

[0109] 3,5-비스[3,6-비스(4-부톡시페닐)-9H-카바졸-9-일]벤조산,

[0110] 3,5-비스[3,6-비스(4-(2-에틸헥실옥시)페닐)-9H-카바졸-9-일]벤조산,

[0111] 3,5-비스[4-(3,6-비스(4-부톡시페닐)-9H-카바졸-9-일)페닐]벤조산,

[0112] 3,5-비스[4-(3,6-비스(4-(2-에틸헥실옥시)페닐)-9H-카바졸-9-일)페닐]벤조산

[0113] 상기 화학식1 및 화학식2로 표시되는 화합물은 공흡착체로서 유용하게 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명은 상기 화학식1 및 화학식2로 표시되는 화합물을 포함하는 전공전도특성을 갖는 공흡착체를 제공한다.

[0114] 또한, 본 발명은,

[0115] 상기 전공전도특성을 갖는 공흡착체를 광흡수층에 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지에 관한 것이다.

[0116] 본 발명의 정공전도특성을 갖는 화합물을 광흡수층에 포함하는 염료감응 태양전지는 상기 공흡착체에 의한 홀전도성이 우수하여 염료의 재충전이 빨라지며, 염료간의 π-π스태킹(staking)이 방지되며, TiO_2로 넘어간 전자가 전해질 또는 염료로 재결합되는 것을 방지하여 높은 JSC값과 높은 V_{OC}값을 갖는다.

[0117] 본 발명에서 염료감응 태양전지는, 이에 한정되는 것은 아니나, 다음과 같은 구성을 가질 수 있다:

[0118] 전도성 투명 기판을 포함하는 제1전극;

[0119] 상기 제1전극의 어느 일면에 형성된 광흡수층;

[0120] 상기 광흡수층이 형성된 제1전극에 대향하여 배치되는 제2전극; 및

[0121] 상기 제1전극과 제2전극 사이의 공간에 위치하는 전해질.

[0122] 상기 태양전지를 구성하는 소재들을 예를 들어 설명하면 다음과 같다.

[0123] 전도성 투명 기판을 포함하는 제1전극은 인듐 틴 옥사이드, 플루오린 틴 옥사이드, ZnO- Ga_2O_3, ZnO-Al_2O_3 및 주석계 산화물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 물질로 형성된 투광성 전극을 포함하는 유리 기판 또는 플라스틱 기판일 수 있다.

[0124] 상기 광흡수층은 반도체 미립자, 염료, 정공전도특성을 갖는 화합물 등을 포함하며, 상기 반도체 미립자는, 이에 한정되는 것은 아니나, 이산화티탄(TiO_2), 이산화주석(SnO_2), 산화아연(ZnO) 등의 나노입자 산화물로 형성될 수 있다. 상기 반도체 미립자 상에 흡착되는 염료로는 가시광선 영역의 빛을 흡수할 수 있으며, 나노산화물 표면과 견고한 화학결합을 이루며, 열 및 광확적 안정성을 지니고 있는 것이라면 제한 없이 사용될 수 있다. 대표적인 예로서, 루테늄계 유기금속화합물을 들 수 있다. 그리고 상기 정공전도특성을 갖는 공흡착체는 빛을 흡수하여 전자를 내준 염료에 생긴 홀을 채우며 자신이 다시 홀이 되며, 다시금 전해질에 의하여 홀을 채운다.

[0125] 상기 제2전극으로는 상기 제1전극과 동일한 것이 사용될 수 있으며, 제1전극의 투광성 전극 상에 백금 등으로 집전층이 더 형성된 것이 사용될 수도 있다.

[0126] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 구체적으로 설명한다. 그러나, 이러한 실시예는 본 발명을 좀 더 명확하게 설명하기 위하여 제시되는 것일 뿐, 본 발명의 범위를 제한하는 목적으로 제시되는 것은 아니다. 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위의 기술적 사상에 의해 정해질 것이다.

[0127] **실시예.**

[0128] **사용된 시약**

[0129] 테트라하이드로퓨란, 아세토나이트릴, 황산, 톨루엔, 메탄올, 아세트산, 에탄올, 아세톤, 에틸아세테이트, 헥산, 디클로로메탄은 동양화학사 제품을 사용하였다.

[0130] 2-에톡시에탄올, 디메틸 설폭사이드, 1,2-디클로로벤젠, 디메틸 설페이트, N,N-디메틸 포름아마이드, 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란(2-isopropoxy-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-dioxaborolane), *N*-브로모숙신이미드, 설파민산(sulfamic acid), 아염소산나트륨(sodium chlorite), 염화포스포릴, 염화구리(I), 1,10-펜안트롤린(1,10-phenanthroline), 수산화칼륨, 탄산칼륨(potassium carbonate), 요오드, 오르토과요오드산(orthoperiodic acid), 요오드화메틸, 메틸 4-브로모벤조에이트, Cu-브론즈, 19-crown-6, N-부틸리튬, 탄산나트륨, 수산화나트륨, 중탄산나트륨, 황산나트륨, 9H-플루오렌, 4-요오드페놀, 3-(브로모메틸)헥산, 카바졸, 4-플루오로벤조나이트릴, 포타슘-tert-부톡사이드, 3,5-다이브로모벤조나이트릴, 1,2-디메틸-3-프로필이미다졸리움 요오드, LiI, I_2, 테트라부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트는 Aldrich사 제품을 구입하여 사용하였다.

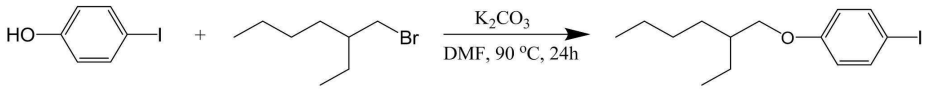
[0131] 상기의 시약들은 별다른 정제과정 없이 사용하였다.

[0132] **합성된 화합물의 확인방법**

[0133] 모든 새로운 화합물은 ^{1}H-NMR과 ^{13}C-NMR 그리고 FT-IR로 구조를 확인하였다. ^{1}H-NMR은 Varian 300 분광기를 사용하여 기록하였고, 모든 화학적 이동도는 내부 표준물질인 테트라메틸 실란에 대해 ppm 단위로 기록하였다. IR 스펙트럼은 Perkin-Elmer Spectrometer를 사용하여 KBr 펠렛으로 측정하였다.

[0134] **실시예1: 2-(4-(비스(4-(2-에틸헥실옥시)페닐)아미노)페닐)아세트산의 합성**

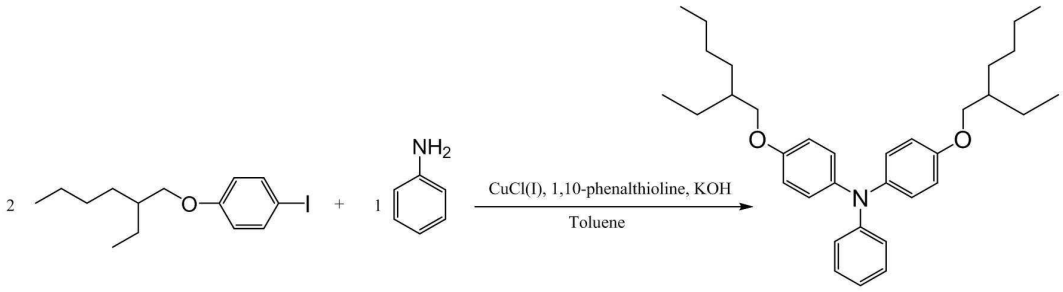
[0135] **1-1: 1-(2-에틸헥실옥시)-4-요오도벤젠의 합성**

[0136] 

[0137] 250 mL 둥근 플라스크에 4-요오도페놀(요오도페놀, 15 g, 68.18 mmol), K_2CO_3(24.5 g, 177.26 mmol), DMF 70 mL를 넣고 2시간 동안 환류, 교반한 후, 2-에틸헥실브로마이드(17.12 g, 88.63 mmol)을 주사기를 사용하여 첨가한 후 24시간 동안 환류, 교반하였다. 반응이 종결되면 온도를 상온으로 내리고, 70 mL의 2몰 HCl 수용액으로 산처리 한 후 메틸렌 클로라이드로 추출 하고, 증류수로 여러 번 세척하였다. 유기층은 $MgSO_4$ 로 건조한 후 감압 하에서 용매를 제거하고, 관크로마토그래피(실리카, CH_2Cl_2:헥산 = 3:2)로 생성물을 분리하였다. 수득률은 93 %이었다.

[0138] ^{1}H NMR($CDCl_3$, ppm): δ7.55-7.52(d, 2H, Ar-H), 6.69-6.66(d, 2H, Ar-H), 3.80-3.79(d, 2H, CH_2-O), 1.73-1.67(m, 1H,$(CH_2)_3$-H), 1.53-1.28(m, 8H, -CH_2), 0.97-0.88(t, 6H, -CH_3).

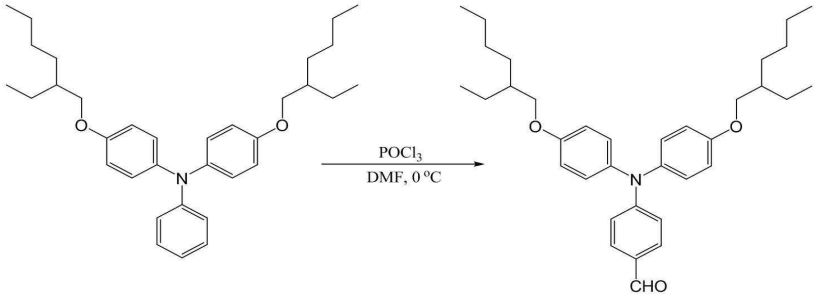
[0139] **1-2: 4-디(4-(2-에틸헥실옥시)페닐)아미노벤젠의 합성**

[0140] 

[0141] 250 mL 둥근 플라스크에 4-(2-에틸헥실옥시)벤질요오다이드(19.03 g, 59.06 mmol), 아닐린(2.5 g, 26.84 mmol), 염화구리(0.27 g, 2.68 mmol), 1,10-펜안트롤린(0.48 g, 2.68 mmol), KOH(9.04g, 161.07 mmol)를 넣고 질소 하에서 주사기로 정제된 톨루엔 20 mL를 첨가한 후, 125℃에서 24시간 동안 환류, 교반하였다. 반응이 종료되면 온도를 상온으로 내리고, 톨루엔으로 추출하여 증류수로 여러 번 세척하였다. 유기층은 $MgSO_4$로 건조한 후 감압 하에서 용매를 제거하고, 관크로마토그래피(실리카, CH_2Cl_2: 헥산 = 2:3)로 생성물을 분리하였다. 수득률은 80%이었다.

[0142] ^{1}H NMR($CDCl_3$, ppm): δ7.23-7.21(t, 1H, Ar-H), 6.85-6.81(t, 2H, Ar-H), 6.79-6.75(d, 4H, Ar-H), 6.63-6.61(d, 2H, Ar-H), 6.55-6.52(d, 4H, Ar-H), 3.80-3.79(d, 4H, CH_2-O), 1.73-1.67(m, 2H,$(CH_2)_3$-H), 1.53-1.28(m, 16H, -CH_2), 0.97-0.88(t, 12H, -CH_3).

[0143] **1-3: 4-디(4-(2-에틸헥실옥시)페닐)아미노벤즈알데히드의 합성**

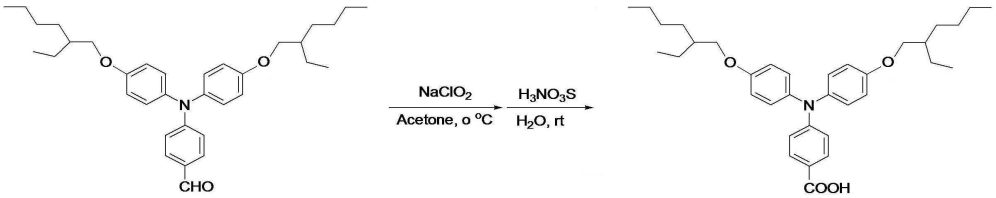


[0144]

[0145] 250 mL 슈렝크 플라스크에 4-(2-에틸헥실옥시)-N-(4-(2-에틸헥실옥시)페닐)-N-페닐벤젠아민(5g, 20.38mmol)이 담긴 적하 깔대기을 장치하고 진공으로 건조하였다. 건조가 완료되면 질소 환류 하에서 주사기를 사용하여 $POCl_3$(3.28g, 21.04 mmol), DMF 30 mL를 플라스크에 첨가 하였다. 그 후 적하 깔대기에 20 mL의 DMF를 추가로 첨가 한 후 0℃에서 천천히 적하 하였다. 적하가 완료된 후 90℃에서 24시간 동안 환류, 교반하였다. 반응이 종료되면 온도를 상온으로 내리고, MC로 추출하여 증류수로 세척하였다. 유기층을 $MgSO_4$로 건조한 후 감압 하에서 용매를 제거하고, 관크로마토그래피(실리카, CH_2Cl_2: 헥산 = 2:3)로 생성물을 분리하였다. 수득률은 80%이었다.

[0146] ^{1}H NMR($CDCl_3$. ppm): δ9.9(s, 1H, H-C=O), 7.09-7.07(d, 2H, Ar-H), 6.85-6.82(d, 2H, Ar-H), 6.77-6.74(d, 4H, Ar-H), 6.54-6.52(d, 4H, Ar-H), 3.80-3.79(d, 4H, CH_2-O), 1.73-1.67(m, 2H,$(CH_2)_3$-H), 1.53-1.28(m, 16H, -CH_2), 0.97-0.88(t, 12H, -CH_3).

[0147] **1-4: 4-디(4-(2-에틸헥실옥시)페닐)아미노벤조산의 합성**



[0148]

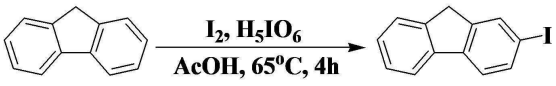
[0149] 4-디(4-(2-에틸헥실옥시페닐)아미노벤즈알데히드와 아염소산나트륨($NaClO_2$)을 아세톤에 넣고 0℃에서 천천히 교반시켰다. 그리고 다시 설파믹산과 물을 넣어주면서 실온에서 12시간 교반 시켰다. 물과 에틸아세테이트로 추출하여 유기층을 $MgSO_4$로 건조한 후 감압 하에서 용매를 제거하고, 관크로마토그래피(실리카, CH_2Cl_2)로 생성물을 분리하였다. 수득률은 80%이었다.

[0150] ^{1}H NMR($CDCl_3$. ppm): δ12.7(s, 1H, H-O-C=O), δ7.09-7.07(d, 2H, Ar-H), 6.85-6.82(d, 2H, Ar-H), 6.77-6.74(d, 4H, Ar-H), 6.54-6.52(d, 4H, Ar-H), 4.61(s, 2H, CH_2), 3.80-3.79(d, 4H, CH_2-O), 1.73-1.67(m, 2H,$(CH_2)_3$-H), 1.53-1.28(m, 16H, -CH_2), 0.97-0.88(t, 12H, -CH_3).

[0151]

[0152] **실시예 2: 4-(비스(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)아미노)벤조산의 합성**

[0153] **2-1: 2-요오도 플루오렌의 합성**



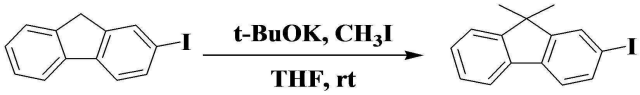
[0154]

[0155] 플루오렌(30.0 g, 180 mmol)을 끓는 용매(아세틱산:물:황산/100:20:3(v/v/v))에 녹인 후 퍼아이오딕산 디하이드레이트(8.0 g, 45 mmol)와 요오드(23.0 g, 91.0 mmol)를 첨가하였다. 65℃에서 4시간 교반 후 생성된 침전물을 여과한 후 여과물을 2N 소듐카보네이트 수용액과 물로 세척하였다. 생성된 결정은 헥산에서 재결정하였다. 수득

률은 72%이었다.

[0156] ^{1}H NMR(300 MHz, $CDCl_3$) δ(TMS, ppm): 3.81(2H, s, -CH2), 7.31(2H, m, Ar-H), 7.44(2H, m, Ar-H), 7.66(1H, d, Ar-H), 7.73(1H, d, Ar-H), 7.85(1H, s, Ar-H).

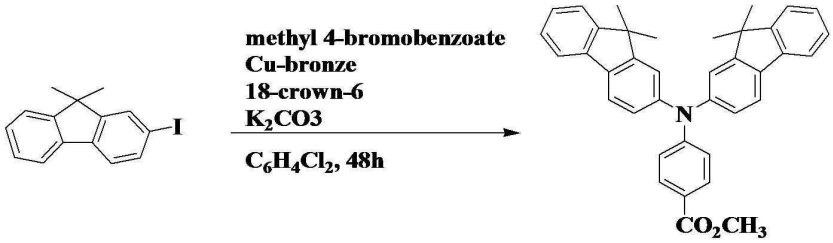
[0157] **2-2: 9,9-디메틸-2-요오도 플루오렌의 합성**

[0158] 

[0159] 2-요오도 플루오렌(25.0 g, 85.6 mmol)이 녹아 있는 냉각된 무수 테트라하이드로퓨란에 포타슘터트부톡사이드(21.8 g, 0.19 mol)를 첨가한 후 실온에서 1.5.시간 교반한다. 메틸요오드(28.2 g, 0.19 mol)를 첨가한 후 두 시간 교반하였다. 생성된 요오드화칼륨을 여과한 후 감압하에 용매를 제거하고 이를 실리카 컬럼 크로마토그래피(헥산)로 정제하였다. 수득률은 70%이었다.

[0160] ^{1}H NMR(300 MHz, $CDCl_3$) δ(TMS, ppm): 1.47(6H, s, $-CH_3$), 7.31(2H, m, Ar-H)), 7.45(2H, m, Ar-H), 7.66(1H, d, Ar-H), 7.73(1H, d, Ar-H), 7.85(1H, s, Ar-H).

[0161] **2-3: 메틸 4-(비스(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)아미노)벤조에이트의 합성**

[0162] 

[0163] 상기에서 얻은 9,9-디메틸-2-요오도 플루오렌(5.00 g, 15.6 mmol), 메틸-4-아미노 벤조에이트(1.00 g, 6.62 mol), 구리-주석 합금(0.12 g, 0.66 mmol), 18-크라운-6(0.180 g, 0.68 mmol), 포타슘 카보네이트(4.1 g, 29.6 mmol)을 1,2-디클로로벤젠에 녹인 후 2일 동안 환류, 교반하였다. 반응이 종결된 후, 혼합물을 디클로로메탄과 물로 수회 추출한 후 유기층을 무수 마그네슘설페이트로 건조하고, 여과한 후, 감압하에 용매를 제거하고 이를 실리카 컬럼 크로마토그래피(디클로로메탄-헥산=2:1)로 정제하였다. 수득률은 59%이었다.

[0164] ^{1}H NMR(300 MHz, $CDCl_3$) δ(TMS, ppm): 1.43(12H, s, $-CH_3$), 3.89(3H, s, $-CH_3$), 7.31(4H, m, Ar-H)), 7.45(2H, m, Ar-H), 7.66(6H, m, Ar-H), 7.73(4H, d, Ar-H), 7.85(2H, d, Ar-H).

[0165] **2-4: 4-(비스(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)아미노)벤조산의 합성**

[0166] 

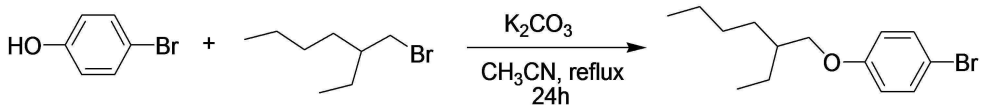
[0167] 250 mL 플라스크에 상기에서 얻은 메틸 4-(비스(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)아미노)벤조에이트(300 mg, 0.58 mmol), KOH(330 mg, 5.88 mmol), THF-에탄올(1:1) 100 mL, 증류수 30 mL를 넣고 하루동안 환류, 교반하였다. 반응이 종결되면 온도를 상온으로 내리고, 진한 염산을 첨가하여 용액을 pH 2로 맞추었다. 이 용액을 CH_2Cl_2로

추출하고, 유기층을 중탄산나트륨(sodium bicarbonate) 수용액과 물로 수회 세척하고, 무수 황산나트륨으로 건조하였다. 감압하에서 용매를 제거하고, 생성물을 속성 관크로마토그래피(실리카, CH_2Cl_2 : EA = 3 : 2)로 분리하였다. 분리된 생성물을 차가운 에탄올로 세척하고, 진공 하에서 건조하였다. 수득률은 80%이었다.

[0168] ^{1}H NMR(300 MHz, $CDCl_3$) δ(TMS, ppm): 1.43(12H, s, $-CH_3$), 7.31(4H, m, Ar-H)), 7.45(2H, m, Ar-H), 7.66(6H, m, Ar-H), 7.73(4H, d, Ar-H), 7.85(2H, d, Ar-H).

[0169] **실시예 3: 2-(4-(비스(4-(2-에틸헥실옥시)페닐)아미노)페닐)아세트산의 합성**

[0170] **3-1: 1-브로모-4-(2-에틸헥실옥시)벤젠의 합성**

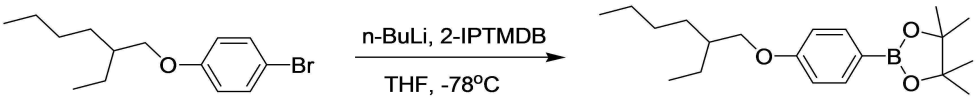
[0171] 

[0172] 4-브로모페놀(5g,28.8mmol) 및 K_2CO_3(9.99g,43.2mmol)를 아세토나이트릴(30ml) 안에 넣고 실온에서 1시간 교반 후에 3-(브로모메틸)헵탄(6.67g,34.6mmol)을 천천히 적하하고 23시간 동안 실온에서 교반시켰다. 반응 후 물과 에틸아세테이트를 넣고 추출하여 $MgSO_4$ 넣고 건조시킨 후, 관크로마토그래피(*n*-헥산/DCM=2/1)로 생성물을 분리하였다. 수득율은 67%(5.52g)이었다.

[0173] ^{1}HNMR(300MHz,$CDCl_3$)δ7.55-7.52(d, 2H, Ar-H), 6.69-6.66(d, 2H, Ar-H), 3.80-3.79(d, 2H, CH_2-O),1.73-1.67(m,1H,$(CH_2)_3$-H),1.53-1.28(m,8H,$-CH_2$),0.97-0.88(t,6H,$-CH_3$)

[0174]

[0175] **3-2: 2-(4-(2-에틸헥실옥시)페닐)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란의 합성**

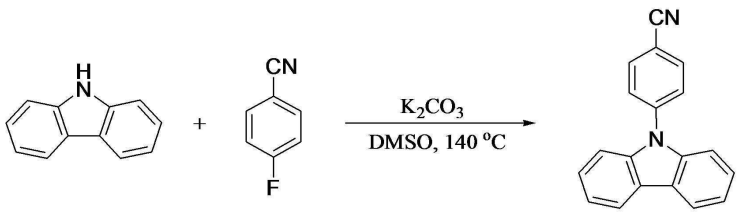
[0176] 

[0177] 상기에서 얻은 1-브로모-4-(2-에틸헥실옥시)벤젠(5.52g, 19.4 mmol)을 THF(150 ml)에 넣고 -78℃에서 *n*-BuLi(1.61g, 25.2mmol, 2.5Min, *n*-hexane)를 적하시켰다. 1시간 교반후에 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란(4.32 g, 23.2 mmol)을 반응물에 다시 적하하고 1시간 동안 교반한후, 실온에서 12시간 동안 더 교반시켰다. 반응 종료 후 용매를 제거하고 반응물을 물과 에틸 아세테이트로 추출하고, $MgSO_4$로 건조한 후에 관크로마토그래피(*n*-헥산/DCM=3/1)로 생성물을 분리하였다. 수득율은 92%(5.9g)이었다.

[0178] ^{1}HNMR(300MHz,$CDCl_3$)δ7.55-7.52(d, 2H, Ar-H), 6.69-6.66(d, 2H, Ar-H), 3.80-3.79(d, 2H, CH_2-O),1.73-1.67(m,1H,$(CH_2)_3$-H),1.53-1.28(m,8H,$-CH_2$),1.28-1.32(s,12H,$-CH_3$)1.53-1.28(m,8H,$-CH_2$),0.97-0.88(t,6H,$-CH_3$)

[0179]

[0180] **3-3: 4-(9H-카바졸-9-일)벤조나이트릴의 합성**

[0181] 

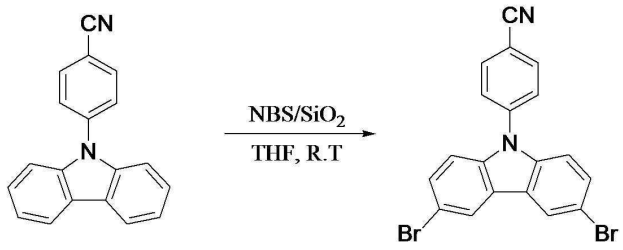
[0182] 9H-카바졸(3 g, 17.94 mmol)을 K_2CO_3(8.22g,26.91mmol)와 DMSO(30ml)에 넣고 실온에서 1시간 교반시킨 후, 4-플루오로벤조나이트릴(2.61g,21.5mmol)을 적하시키고 150℃ 12시간 동안 교반시켰다. 반응 종료후 용매를 제거하고 물과 에틸 아세테이트로 추출한 후, $MgSO_4$로 건조하고 관크로마토그리피(*n*-헥산/EtOAc=2/1)로 생성물을 분

리하였다. 수득율은 94%(4.5g)이었다.

[0183] ^{1}HNMR(300MHz,$CDCl_3$) 8.13(d, Ar-H, 2H), 7.44(d, Ar-H, 2H), 7.38(m, Ar-H, 2H), 7.32(d, Ar-H, 2H), 7.27(m, Ar-H, 2H), 7.10(d, Ar-H, 2H)

[0184]

[0185] **3-4: 4-(3,6-디브로모-9H-카바졸-9-일)벤조나이트릴의 합성**



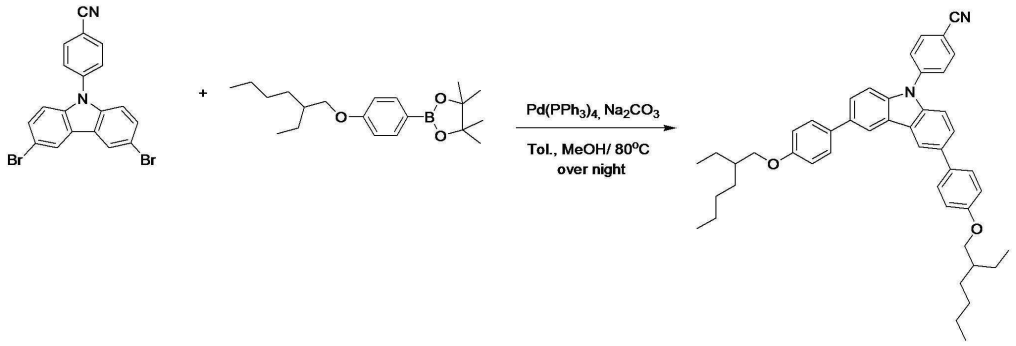
[0186]

[0187] 4-(9H-카바졸-9-일)벤조나이트릴(4.5 g, 16.8 mmol)을 THF(50 ml)에 녹이고 *N*-브로모숙신이미드(5.9g,33.9mmol)를 넣어주었다. 실온에서 4시간 반응시킨 후, 용매를 날리고 물과 에틸 아세테이트로 추출하였다. 상기 추출물을 $MgSO_4$로 건조시킨 후, 관크로마토그래피(*n*-헥산/EtOAc=4/1)로 분리하였다. 수득률은 90%(6.5g)이었다.

[0188] ^{1}HNMR(300MHz,$CDCl_3$) δ 7.01-7.03(d,-Ar,4H),7.48-7.51(d,-Ar,2H), 8.27(s,-Ar,2H)

[0189]

[0190] **3-5: 4-(3,6-비스(4-(2-에틸헥실옥시)페닐)-9H-카바졸-9-일)벤조나이트릴의 합성**

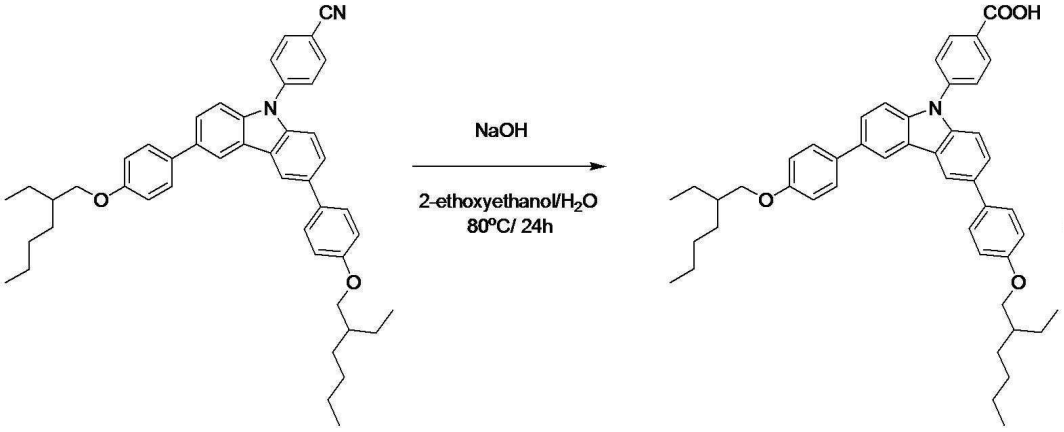


[0191]

[0192] 4-(3,6-디브로모-9H-카바졸-9-일)벤조나이트릴(3.0g, 7.04 mmol)과 2-(4-(2-에틸헥실옥시)페닐)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란(4.68 g, 14.08mmol), 탄산나트륨(1.87 g, 10.56 mmol), 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(Pd(PPh_3)$_4$)(0.68g,0.35mmol)을 톨루엔/테트라히드로퓨란/H_2O/에탄올(3:1:1:1(v/v/v/v)) 100ml에 넣고 질소하에서 녹인 후 80℃에서 12시간동안 환류 교반시켰다. 반응물질을 물과 에틸 아세테이트로 추출한 후 $MgSO_4$로 건조시킨 후, 관크로마토그래피(*n*-hexane/EtOAc=3/1)로 분리하였다. 수득율은 60%(2.9g)이었다.

[0193] ^{1}HNMR(300MHz,$CDCl_3$) δ 7.55-7.52(d, 2H, Ar-H), 6.69-6.66(d, 2H, Ar-H), 3.80-3.79(d, 2H, CH_2-O),1.73-1.67(m,1H,$(CH_2)_3$-H),1.53-1.28(m,8H,-CH_2),0.97-0.88(t,6H,-CH_3), δ 7.01-7.03(d, -Ar, 4H), 7.48-7.51(d, -Ar, 2H), 7.63-7.65(m, -Ar, 6H), 8.27(s, -Ar, 2H).

[0194] **3-6: 4-(3,6-비스(4-(2-에틸헥실옥시)페닐)-9H-카바졸-9-일)벤조산의 합성**



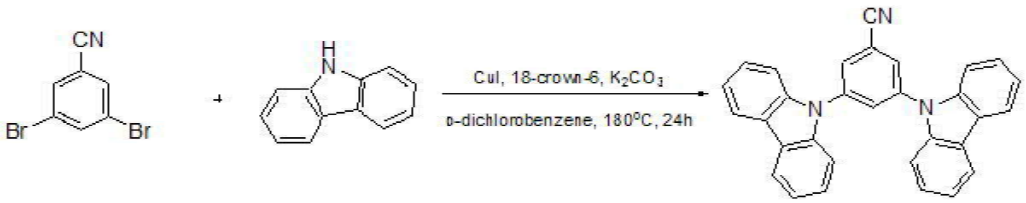
[0195]

[0196] 4-(3,6-비스(4-(2-에틸헥실옥시)페닐)-9H-카바졸-9-일)벤조나이트릴(2.9 g, 4.28 mmol)와 수산화나트륨(0.51g, 12.85 mmol)을 2-에톡시에탄올/H_2O(2:1(v/v)) 20ml에 넣고 80℃에서 24시간 동안 교반시켰다. 물과 에틸 아세테이트로 추출한 후, $MgSO_4$로 건조시키고 관크로마토그래피(*n*-헥산/EtOAc=2/1)로 분리하였다. 수득율은 94%(4.5g)이었다.

[0197] ^{1}HNMR(300MHz,$CDCl_3$) δ 7.55-7.52(d, 2H, -Ar), 6.69-6.66(d, 2H, -Ar), 3.80-3.79(d, 2H, CH_2-O),1.73-1.67(m,1H,$(CH_2)_3$-H),1.53-1.28(m,8H,-CH_2),0.97-0.88(t,6H,-CH_3), δ 7.01-7.03(d, -Ar, 4H), 7.48-7.51(d, -Ar, 2H), 7.63-7.65(m, -Ar, 6H), 8.27(s, -Ar, 2H),(s, OH, H)

[0198] **실시예 4: 3,5-비스(3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸-9-일)벤조산의 합성**

[0199] **4-1: 3,5-디(9H-카바졸-9-일)벤조나이트릴의 합성**

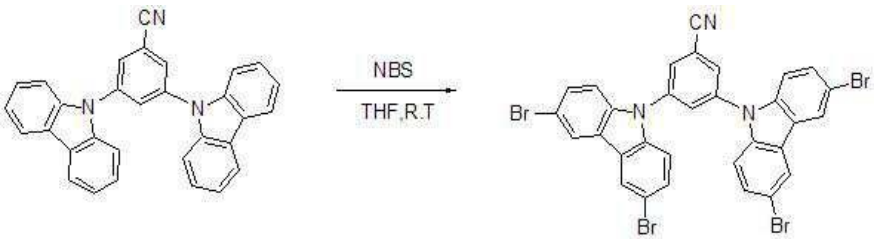


[0200]

[0201] 9H-카바졸(6.4 g, 40.00 mmol)을 K_2CO_3(10.6g,76.64mmol), CuI(0.91g, 4.79mmol), 3,5-디브로모벤조나이트릴(5 g, 19.16mmol), 18-crown-6(1.01g, 3.83mmol)과 *O*-다이클로로벤젠(40mL)을 넣고 180℃에서 24시간 동안 교반시켰다. 반응 종료 후 거름종이로 염과 Cu를 거른 후에 용매를 제거하고 물과 에틸 아세테이트로 추출한 후, $MgSO_4$로 건조하고 관크로마토그리피(*n*-헥산/EtOAc=2/1)로 생성물을 분리하였다. 수득율은 60%(4.9g)이었다.

[0202] ^{1}HNMR(300MHz,$CDCl_3$) 8.13(d, -Ar, 4H), 7.50(s, -Ar, 3H), 7.08-7.20(d, -Ar, 8H) 7.27(m, -Ar, 4H)

[0203] **4-2: 3,5-비스(3,6-디브로모-9H-카바졸-9-일)벤조나이트릴의 합성**

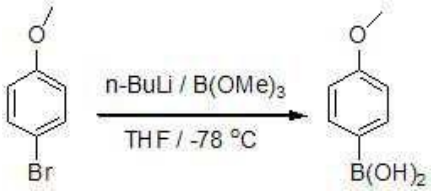


[0204]

[0205] 3,5-디(9H-카바졸-9-일)벤조나이트릴(4.9 g, 16.8 mmol)을 THF(50 ml)에 녹이고 *N*-브로모숙신이미드(8.25g, 46.34mmol)를 넣어주었다. 실온에서 4시간 반응시킨 후, 용매를 날리고 물과 에틸 아세테이트로 추출하였다. 상기 추출물을 $MgSO_4$로 건조시킨 후, 관크로마토그래피(*n*-헥산/EtOAc=4/1)로 분리하였다. 수득률은 80%(6.8g)이었다.

[0206] ^{1}HNMR(300MHz,$CDCl_3$) 8.21(d, -Ar, 4H), 7.50(s, -Ar, 3H), 7.25-7.29(d, Ar-H, 8H)

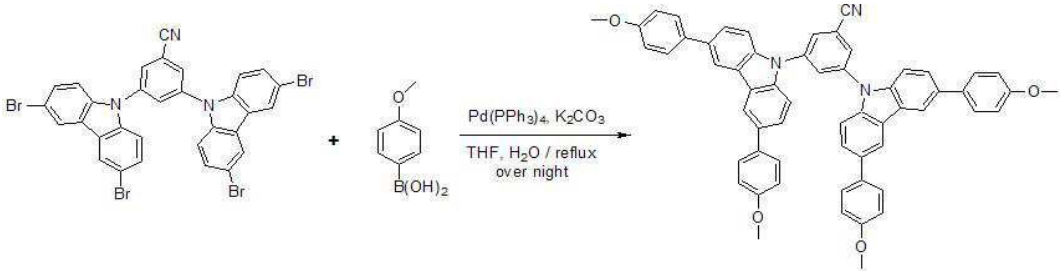
[0207] **4-3: 4-메톡시페닐보론산의 합성**

[0208] 

[0209] 1-브로모-4-메톡시벤젠(15.0g, 80.2mmole)을 테트라하이드로퓨란 150ml에 녹이고 -78℃로 온도를 유지하면서 부틸리튬(5.65g, 88.2mmole)을 천천히 적가한 후 1시간 동안 교반시켰다. 같은 온도에서 트리메틸보레이트(16.7g, 160.4mmole)를 천천히 적가한 후 1시간동안 교반 시킨 후, 실온에서 밤새 교반하였다. 반응 종료후 6M-HCl로 pH를 2로 맞추고 물과 에틸아세테이트로 추출한 후 유기용매와 수용액층을 분리하고 유기용매층을 무수 마그네슘 설페이트로 건조시키고 여과하였다. 유기용매를 증발시키고 잔류물을 소량의 에테르에 녹인 후 0℃에서 n-헥산을 적가하여 결정으로 석출시켜 여과하고 건조시켰다. 수득률은 66%(8.0g)이었다.

[0210] ^{1}H NMR(300MHz, $CDCl_3$) δ 3.81(s, $-OCH_3$, 3H), 6.89-6.91(d, -Ar, 2H), 7.72-7.74(d, -Ar, 2H)

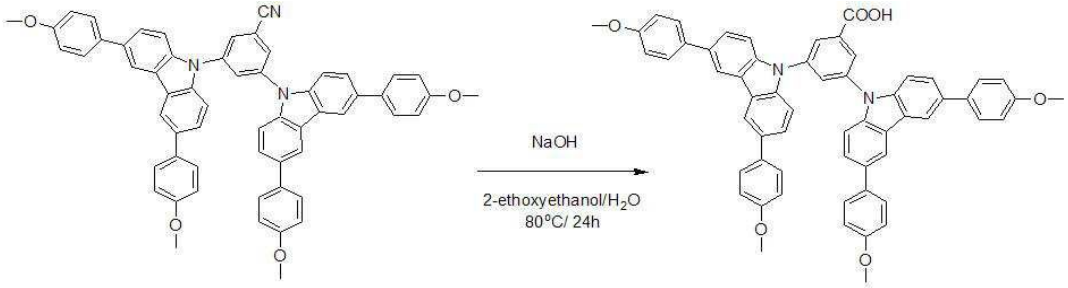
[0211] **4-4: 3,5-비스(3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸-9-일)벤조나이트릴의 합성**

[0212] 

[0213] 3,5-비스(3,6-디브로모-9H-카바졸-9-일)벤조나이트릴(6.8g, 15.69mmole), 4-메톡시페닐보론산(10.75g, 64.31mmol), 탄산칼륨(17.34g, 125.49mmole), 테트라키스(트리페닐포스포린)팔라듐(0)(3.63g, 3.14mmole)을 THF/H_2O(10:3) 100ml에 녹이고 80℃에서 반응 종료 후 물과 에틸아세테이트로 추출한 후, 무수 마그네슘 설페이트로 건조시키고 여과한 후, 유기용매를 증발시키고 관크로마토그래피(*n*-헥산/EtOAc=2/1)로 분리하였다. 수득률은 54%(7.3g)이었다.

[0214] ^{1}HNMR(300MHz,$CDCl_3$) 8.21(d, -Ar, 4H), 7.50(s, -Ar, 3H), 7.25-7.29(d, -Ar, 8H), 3.8(s, CH_3-O, 12H), 6.89-6.91(d, -Ar, 8H), 7.72-7.74(d, -Ar, 8H)

[0215] **4-5: 3,5-비스(3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸-9-일)benzoic acid의 합성**



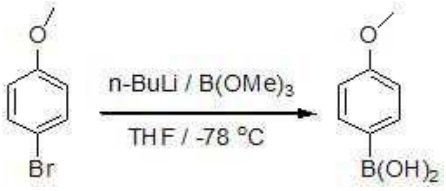
[0216]

[0217] 3,5-비스(3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸-9-일)벤조나이트릴(7.3 g, 7.93 mmol)와 수산화나트륨(0.95g, 23.78 mmol)을 2-에톡시에탄올/H_2O(2:1(v/v)) 40ml에 넣고 80℃에서 24시간 동안 교반시켰다. 물과 에틸 아세테이트로 추출한 후, $MgSO_4$로 건조시키고 관크로마토그래피(*n*-헥산/EtOAc=3/1)로 분리하였다. 수득율은 80%(5.5 g)이었다.

[0218] ^{1}HNMR(300MHz,$CDCl_3$) 8.21(d, -Ar, 4H), 7.50(s, -Ar, 3H), 7.25-7.29(d, Ar-H, 8H), 3.8(s, CH_3-O, 12H), 6.89-6.91(d, -Ar, 8H), 7.72-7.74(d, -Ar, 8H), 12.7(s, OH, H)

[0219] **실시예 5: 9-[3,5-비스(페닐)-3,6-비스(4-메톡시페닐))-9H-카바졸-9-일]벤조산의 합성**

[0220] **5-1: 4-메톡시페닐보론산의 합성**

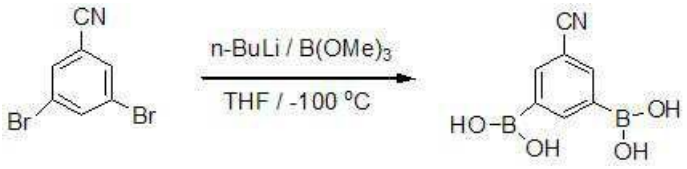


[0221]

[0222] 1-브로모-4-메톡시벤젠(15.0g, 80.2mmole)을 테트라하이드로퓨란 150ml에 녹이고 -78℃로 온도를 유지하면서 부틸리튬(5.65g, 88.2mmole)을 천천히 적가한 후 1시간 교반시켰다. 같은 온도에서 트리메틸보레이트(16.7g, 160.4mmole)를 천천히 적가한 후, 1시간동안 교반 시킨고 실온에서 밤새 교반하였다. 반응 종료후 6M-HCl로 pH를 2로 맞추고 물과 에틸아세테이트로 추출한 후 유기용매와 수용액층을 분리하고 유기용매층을 무수 마그네슘 설페이트로 건조시키고 여과하였다. 유기용매를 증발시키고 잔류물을 소량의 에테르에 녹인 후, 0℃에서 n-헥산을 적가하여 결정으로 석출시켜 여과하고 건조시켰다. 수득률은 66%(8.0g)이었다.

[0223] ^{1}H NMR(300MHz, $CDCl_3$) δ 3.81(s, $-OCH_3$, 3H), 6.89-6.91(d, -Ar, 2H), 7.72-7.74(d, -Ar, 2H)

[0224] **5-2: 5-시아노-1,3-페닐렌디보론산의 합성**

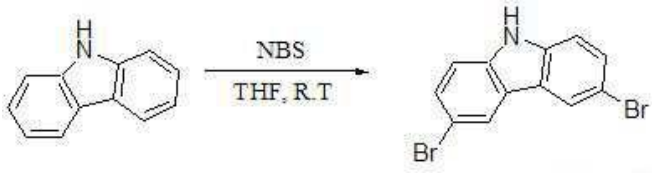


[0225]

[0226] 3,5-디브로모벤조나이트릴(15.0g, 57.49mmole)을 테트라하이드로퓨란 150ml에 녹이고 -100℃로 온도를 유지하면서 부틸리튬(8.10g, 126.48mmole)을 천천히 적가한 후 1시간 동안 교반시켰다. 같은 온도에서 트리메틸보레이트(23.90g, 229.96mmole)를 천천히 적가한 후 1시간동안 교반 시킨고 실온에서 밤새 교반하였다. 반응 종료후 6M-HCl로 pH를 2로 맞추고 물과 에틸아세테이트로 추출한 후 유기용매와 수용액층을 분리하고 유기용매층을 무수 마그네슘 설페이트로 건조시키고 여과하였다. 유기용매를 증발시키고 잔류물을 소량의 에테르에 녹인 후 0℃에서 n-헥산을 적가하여 결정으로 석출시켜 여과하고 건조시켰다. 수득률은 74%(8.0g)이었다.

[0227] ^{1}H NMR(300MHz, $CDCl_3$) δ 7.54(s, -Ar, 3H), 2.0(s, OH, 4H)

[0228] **5-3: 3,6-디브로모-9H-카바졸의 합성**

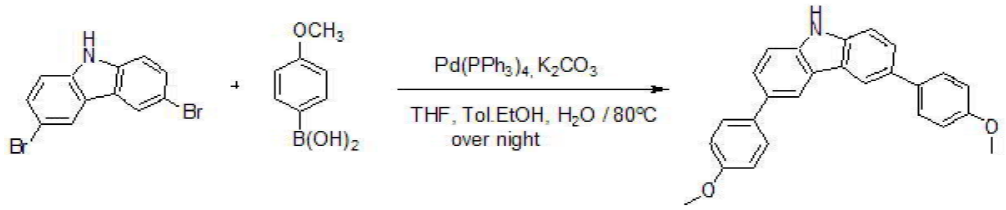


[0229]

[0230] 카바졸(5.0 g, 29.9 mmol)을 THF(50 ml)에 녹이고 *N*-브로모숙신이미드(11.18g, 62.80mmol)를 넣어주었다. 실온에서 4시간 반응시킨 후, 용매를 날리고 물과 에틸 아세테이트로 추출하였다. 상기 추출물을 $MgSO_4$로 건조시킨 후, 관크로마토그래피(*n*-헥산/EtOAc=4/1)로 분리하였다. 수득률은 83%(8.1g)이었다.

[0231] ^{1}HNMR(300MHz,$CDCl_3$) 8.21(d, -Ar, 2H), 7.25-7.29(d, -Ar, 4H), 11.70(s, N-H, H)

[0232] **5-4: 3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸의 합성**

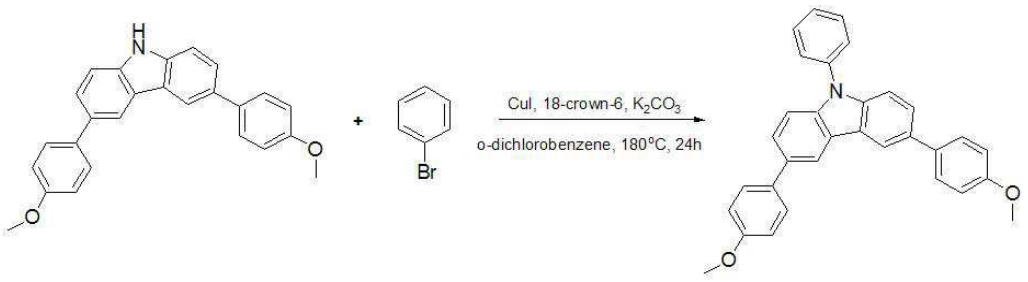


[0233]

[0234] 3,6-디브로모-9H-카바졸(8.1g, 24.92mmole), 4-메톡시페닐보론산(8.75g, 52.34mmol), 탄산칼륨(10.33g, 77.77mmole), 테트라키스(트리페닐포스포린)팔라듐(0)(2.88g, 2.49mmole)을 THF/톨루엔/에탄올/H_2O(비피비=1:1:1:1) 100ml에 녹이고 80℃에서 반응 종료 후 물과 에틸아세테이트로 추출한 후 무수 마그네슘 설페이트로 건조시키고 여과한 후, 유기용매를 증발시키고 관크로마토그래피(*n*-헥산/EtOAc=3/1)로 분리하였다. 수득률은 54%(7.3g)이었다.

[0235] ^{1}HNMR(300MHz,$CDCl_3$) 8.21(d, -Ar, 2H), 7.25-7.29(d, -Ar, 4H), 3.8(s, CH_3-O, 12H), 7.02(d, -Ar, 2H), 7.65(d, -Ar, 2H), 11.70(s, N-H, H)

[0236] **5-5: 3,6-비스(4-메톡시페닐)-9-페닐-9H-카바졸의 합성**



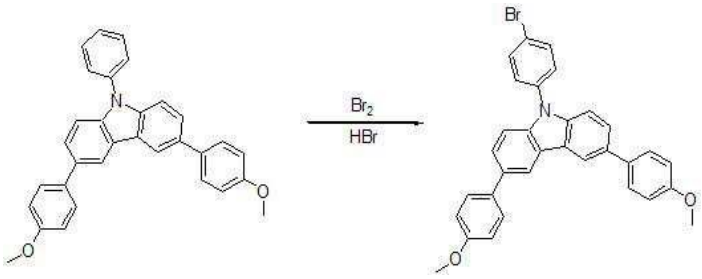
[0237]

[0238] 3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸(7.3 g, 19.24 mmol)을 K_2CO_3(5.32g,38.48mmol), CuI(0.44g, 2.31mmol), 브로모벤젠(3.32 g, 21.16mmol), 18-crown-6(0.51g, 1.91mmol)과 *O*-다이클로로벤젠(50mL)넣고 180℃에서 24시간 동안 교반시켰다. 반응 종료 후 거름종이로 염과 Cu를 거른 후에 용매를 제거하고 물과 에틸 아세테이트로 추출한 후, $MgSO_4$로 건조하고 관크로마토그리피(*n*-헥산/EtOAc=3/1)로 생성물을 분리하였다. 수득율은 74%(6.5g)이었

다.

[0239] ^{1}HNMR(300MHz,$CDCl_3$) 8.21(d, -Ar, 2H), 7.25-7.29(d, -Ar, 4H), 3.8(s, CH_3-O, 12H), 7.02(d, -Ar, 2H), 7.65(d, -Ar, 2H), 7.55(m, -Ar, 2H), 7.50(m, -Ar, H), 7.30(d, -Ar, 2H)

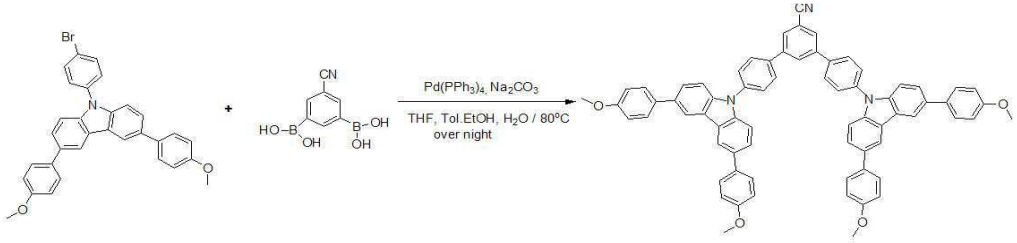
[0240] **5-6: 9-(4-브로모페닐)-3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸의 합성**

[0241] 

[0242] 3,6-비스(4-메톡시페닐)-9-페닐-9H-카바졸(6.5 g, 14.27 mmol)을 HBr(50ml)에 넣고 Br_2(3.42g, 21.40mmol)를 적하 시킨후 12시간 동안 교반시켰다. 반응 종료 후 물과 에틸 아세테이트로 추출한 후, $MgSO_4$로 건조하고 관크로마토그리피(*n*-헥산/EtOAc=2/1)로 생성물을 분리하였다. 수득율은 78%(6.0g)이었다.

[0243] ^{1}HNMR(300MHz,$CDCl_3$) 8.21(d, -Ar, 2H), 7.25-7.29(d, -Ar, 4H), 3.8(s, CH_3-O, 6H), 7.02(d, -Ar, 2H), 7.65(d, -Ar, 2H), 7.4(d, -Ar, 2H), 7.2(d, -Ar, 2H)

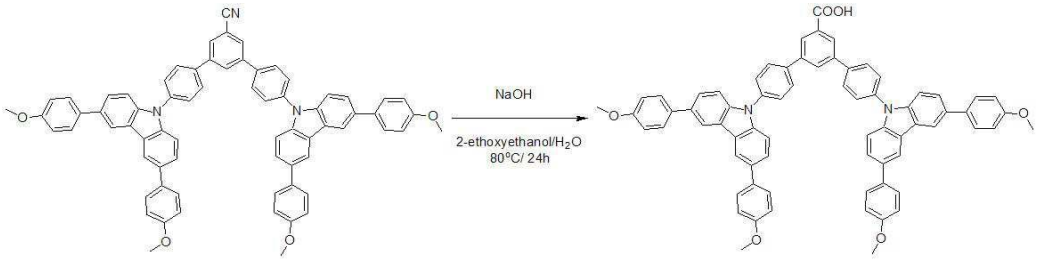
[0244] **5-7: 3,5-비스[4-(3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸-9-일)페닐]벤조나이트릴의 합성**

[0245] 

[0246] 9-(4-브로모페닐)-3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸(5.8g, 11.01mmole), 5-시아노-1,3-페닐렌디보론산(2.90g, 20.97mmol), 탄산칼륨(2.90g, 20.97mmole), 테트라키스(트리페닐포스포린)팔라듐(0)(0.61g, 0.52mmole)을 THF/톨루엔/에탄올/H_2O(비피비=1:1:1:1) 100ml에 녹이고 80℃에서 반응 종료 후 물과 에틸아세테이트로 추출한 후, 무수 마그네슘 설페이트로 건조시키고 여과한 후 유기용매를 증발시키고 관크로마토그래피(*n*-헥산/EtOAc=2/1)로 분리하였다. 수득률은 75%(4.1g)이었다.

[0247] ^{1}HNMR(300MHz,$CDCl_3$) 8.21(d, -Ar, 4H), 7.5(s, -Ar, 3H), 7.25-7.29(d, -Ar, 8H), 3.8(s, CH_3-O, 12H), 7.02(d, -Ar, 4H), 7.65(d, -Ar, 4H), 7.4(d, -Ar, 4H), 7.2(d, -Ar, 4H)

[0248] **5-8: 3,5-비스[4-(3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸-9-일)페닐]벤조산의 합성**



[0249]

[0250] 3,5-비스[4-(3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸-9-일)페닐]벤조나이트릴(4.1 g, 4.06 mmol)과 수산화나트륨(0.32g, 8.12 mmol)을 2-에톡시에탄올/H_2O(2:1(v/v)) 20ml에 넣고 80℃에서 24시간 동안 교반시켰다. 물과 에틸아세테이트로 추출한 후, $MgSO_4$로 건조시키고 관크로마토그래피(*n*-헥산/EtOAc=2/1)로 분리하였다. 수득율은 94%(4.5g)이었다.

[0251] ^{1}HNMR(300MHz,$CDCl_3$) 8.21(d, -Ar, 4H), 7.5(s, -Ar, 3H), 7.25-7.29(d, -Ar, 8H), 3.8(s, CH_3-O, 12H), 7.02(d, -Ar, 4H), 7.65(d, -Ar, 4H), 7.4(d, -Ar, 4H), 7.2(d, -Ar, 4H), 12.7(s, OH, H)

[0252] **실시예 6: 정공전도특성을 갖는 공흡착체를 함유하는 염료 용액의 제조**

[0253] 다음의 염료 및 정공전도특성을 갖는 공흡착체를 하기 주어진 농도가 되도록 에탄올에 용해하여 염료 용액을 제조하였다.

[0254] NKX2677 염료[(주)林原生物化學硏究所 사 제품, 일본]: 0.3m몰(M)

[0255] *b*EHCBA[4-(3,6-비스(4-(2-에틸헥실옥시)페닐)-9H-

[0256] 카바졸-9-일)벤조산, 실시예3의 화합물]: 10m몰(M)

[0257] **실시예 7~9: 정공전도특성을 갖는 공흡착체를 함유하는 염료 용액의 제조**

[0258] 0.3m몰(M) 농도의 염료에 대하여 각각 20m몰(M)농도(실시예7), 30m몰(M)농도(실시예8), 40m몰(M)농도(실시예9)의 *b*EHCBA[4-(3,6-비스(4-(2-에틸헥실옥시)페닐)-9H-카바졸-9-일)벤조산]을 용해한 것을 제외하고는 상기 실시예6와 동일한 방법으로 정공전도특성을 갖는 공흡착체를 함유한 염료 용액을 제조하였다.

[0259] **실시예 10: 정공전도특성을 갖는 공흡착체를 함유하는 염료 용액의 제조**

[0260] 다음의 염료 및 정공전도특성을 갖는 공흡착체를 하기 주어진 농도가 되도록 에탄올에 용해하여 염료 용액을 제조하였다.

[0261] NKX2677 염료[(주)林原生物化學硏究所 사 제품, 일본]: 0.3m몰(M)

[0262] 4-(N,N-비스(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)아미노)벤조산(실시예2의 화합물): 10m몰(M)

[0263] **비교예1: 정공전도특성을 갖는 공흡착체를 포함하지 않는 염료의 제조**

[0264] 0.3m몰(M) 농도의 NKX2677을 구입하여 염료로 사용하였다.

[0265] **비교예2: 염료와 기존에 DCA(deoxycholic acid)가 함유된 염료 용액의 제조**

[0266] 다음과 같은 염료 및 DCA를 주어진 농도가 되도록 에탄올에 용해하여 염료 용액을 제조하였다.

[0267] NKX2677 염료[(주)林原生物化學硏究所 사 제품, 일본]: 0.3m몰(M)

[0268] DCA: 40m몰(M)

[0269] **실시예 11: 염료감응 태양전지의 제조**

[0270] 다음의 공정에 따라 염료감응 태양전지를 제조하였다.

[0271] 1.FTO 유리기판을 수산화나트륨 세정용액에 넣고 1시간 동안 초음파 세척한 후, 증류수와 에탄올을 이용하여 세척하고, 질소가소를 이용해 건조시켰다.

[0272] 2.세척된 FTO 유리기판을 40mM 농도의 $TiCl_4$ 수용액에 담근 후에 70℃ 오븐에서 30분 간 가열하였다.

[0273] 3.$TiCl_4$ 처리된 FTO 유리기판을 증류수와 에탄올을 이용하여 세척한 후, 질소 가스를 이용하여 건조시키고, 80℃ 오븐에서 10분 간 가열하였다.

[0274] 4.이어서, $TiCl_4$ 처리된 FTO 유리기판에 13nm 입자 크기의 TiO_2 페이스트를 닥터 블레이드(doctor blade) 방법으로 코팅하고, 상온에서(20° C) 2시간 동안 건조시켰다.

[0275] 5.TiO_2가 코팅된 FTO 유리기판을 80℃ 오븐에서 2시간 동안 건조시켰다.

[0276] 6.이어서, TiO_2가 코팅된 FTO 유리기판을 가열로를 이용하여 서서히 온도를 올리면서 최대 500℃에서 30분간 소성시켰다.

[0277] 7.상기 소성된 FTO 유리기판을 입자크기 400nm인 TiO_2 페이스트를 닥터 블레이드 방법으로 코팅하였다. 그리고 상온에서(20℃) 2시간 동안 건조시킨 후, 가열로를 이용하여 서서히 온도를 올리면서 최대 500℃에서 30분간 소성시켰다.

[0278] 8.이어서, 상기 소성된 FTO 유리기판을 40mM $TiCl_4$ 수용액에 30분 동안 담근 후, 증류수와 에탄올을 이용하여 세척하고 질소가스를 이용하여 건조시키고, 80℃ 오븐에서 10분 동안 건조시켰다.

[0279] 9.이어서, 상기 건조된 FTO 유리기판을 히팅건(heating gun)을 이용하여 30분 동안 소결한 후에 상기 실시예6에서 제조된 염료 용액(EtOH)에 담궈 12시간 동안 염료와 정공전도특성을 갖는 공흡착체를 흡착시켰다.

[0280] 10.상기 염료가 흡착된 FTO 유리기판을 에탄올로 세척한 후, 질소가스를 이용하여 건조시켰다.

[0281] 11.FTO 유리기판(상대전극용)에 전해질을 주입하기 위한 지름 0.6mm의 두개 의 전해질 주입구를 만들었다.

[0282] 12.이어서, FTO 유리기판을 H_20/아세톤/HCl(부피비=4:4:2) 수용액에 1시간 동안 담가서 초음파 세척기로 세척하고, 70℃ 오븐에서 30분 동안 건조시켰다.

[0283] 13.이어서, FTO 유리기판을 Pt 용액(1mL 에탄올 용액에 2mg의 H_2PtCl_6을 녹임)으로 스핀 코팅한 후 히팅건을 이용하여 400℃에서 15분간 가열시켰다.

[0284] 14.상기에서 제조된 산화전극과 환원전극을 고분자 실링 필름(sealing film)을 이용하여 80℃로 가열된 핫프레스(hot press)를 이용하여 합체하였다.

[0285] 15.합체된 셀에 진공펌프라인을 이용하여 이온성 전해질을 주입한다.

[0286] 16.상기 셀에 전해질 주입구를 실링필름과 커버 글래스(cover glass)로 밀봉하였다.

[0287] **실시예 12-14 염료감응 태양전지의 제조**

[0288] 실시예6에서 제조된 정공전도특성을 갖는 공흡착체를 함유하는 염료 용액을 대체하여 각각 실시예7(실시예12의 태양전지), 실시예8(실시예13의 태양전지), 실시예9(실시예14의 태양전지), 실시예10(실시예15의 태양전지)에서 제조된 정공전도특성을 갖는 공흡착체를 함유하는 염료 용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 9와 동일한 방법으로 태양전지를 제조하였다.

[0289] **비교예3 및 4: 염료감응 태양전지의 제조**

[0290] 상기 실시예4의 9단계에서, 실시예4에서 제조된 정공전도특성을 갖는 공흡착체를 함유하는 염료 용액 대신 각각 비교예1(비교예3의 태양전지), 비교예2(비교예4의 태양전지)에서 제조된 정공전도특성을 갖는 공흡착체를 함유하는 염료 용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 9와 동일한 방법으로 태양전지를 제조하였다.

[0291] **시험예 1: TiO_2필름에 흡착된 정공전도특성을 갖는 공흡착체를 함유하는 염료, 정공전도특성을 갖는 공흡착체를 포함하지 않는 염료 및 DCA의 UV-vis 흡수 스펙트럼 분석**

[0292] 실시예6, 비교예1 및 비교예2에서 제조된 염료 용액을 TiO_2필름에 딥핑하여 12시간 동안 흡착시켜 UV-vis absorption spectra로 확인하고 그 결과를 도2에 나타내었다.

[0293] **시험예 2: 염료감응 태양전지의 성능 평가**

[0294] 실시예11, 비교예3 및 비교예4에서 제조된 염료감응 태양전지를 사용하여 1 sun(100 mW/cm^2) 일루미네이션(illumination) 조건에서 광전류-전압을 측정하고, 그 결과를 하기 표1에 나타내었다. 실시예11, 비교예3 및 비교예4의 염료감응 태양전지의 전류-전압곡선은 도3에 도시하였으며, 광전변환효율(IPCE)은 도4에 도시하였다.

표 1

[0295]

Device	V_{oc}*[V]*	J_{sc}*[mAcm^{-2}]*	*FF [%]*	*[%]*
비교예3	0.633	10.00	70.27	4.45
비교예4	0.679	14.16	76.04	7.31
실시예11	0.723	15.02	72.36	7.86

[0296] 상기 표1 및 도2 및 도3로부터 확인되는 바와 같이, 본 발명의 정공전도특성을 갖는 공흡착체(*b*EHCBA)를 포함하는 염료 용액을 사용한 태양전지의 경우, 1sun(100mW/cm^2) 기준에서 V_{oc}: 0.723 V, J_{sc}: 15.02 mA/cm^2, Fill factor: 0.72.36%, η: 7.86%를 나타내어, 정공전도특성을 갖는 공흡착체를 포함하지 않는 비교예3 및 비교예4와 비교하여 매우 현저한 성능을 나타냈다.

[0297] **시험예 3: 염료감응 태양전지 셀의 내부 전하이동 저항 특성**

[0298] 염료감응 태양전지의 내부 저항 특성을 알아보고, 염료감응 태양전지 내에서 전하이동 저항(charge transfer resistance)을 측정하기 위하여 1 sun(100mW/cm^2) 조건하에서 AC 임피던스를 측정한 Nyquist plot를 도5에에 나타내었다. 이 때, 임피던스 fitting에 의하여 각각 계면의 내부 저항을 구하기 위하여 설정한 등가회로는 도6에 나타내었다.

[0299] 도5에서 확인되는 바와 같이, 본 발명의 정공전도특성을 갖는 공흡착체(*b*EHCBA)를 포함하여 제조된 실시예11의 태양전지는 비교예3 및 비교예4의 셀들과 비교하여 TiO_2/염료/전해질 계면에서 낮은 저항을 나타냈다. 이러한 낮은 저항은 전자의 빠른 이동을 가능하게 하여 염료감응 태양전지의 효율을 향상시킨다.

[0300] **시험예 4: 염료감응 태양전지의 성능 평가**

[0301] 실시예15, 비교예3 및 비교예4에서 제조된 염료감응 태양전지를 사용하여 1 sun(100 mW/cm^2) 일루미네이션(illumination) 조건에서 광전류-전압을 측정하고, 그 결과를 하기 표2에 나타내었다. 실시예15, 비교예3 및 비교예4의 염료감응 태양전지의 전류-전압곡선은 도7에 도시하였으며, 광전변환효율(IPCE)은 도8에 도시하였고, 염료감응 태양전지 내에서 전하이동 저항(charge transfer resistance)을 측정하기 위하여 1 sun(100mW/cm^2) 조건하에서 AC 임피던스를 측정한 Nyquist plot를 도5에 나타내었다.

표 2

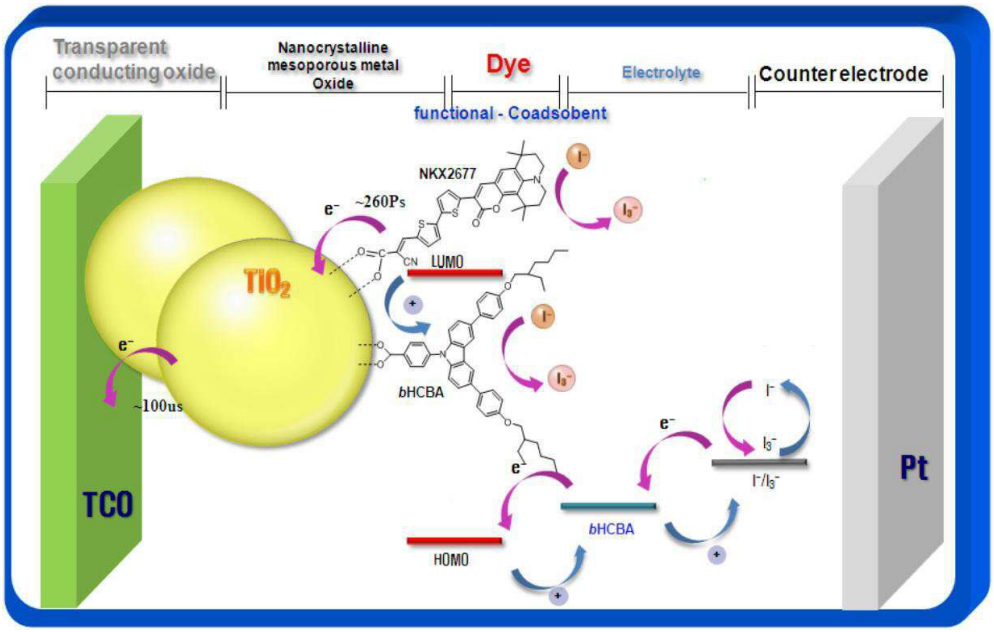
[0302]

Device	$V_{oc}[V]$	$J_{sc}[mAcm^{-2}]$	FF [%]	[%]
비교예3	0.633	13.15	70.11	5.84
비교예4	0.603	15.05	72.20	6.91
실시예15	0.636	17.60	73.60	8.24

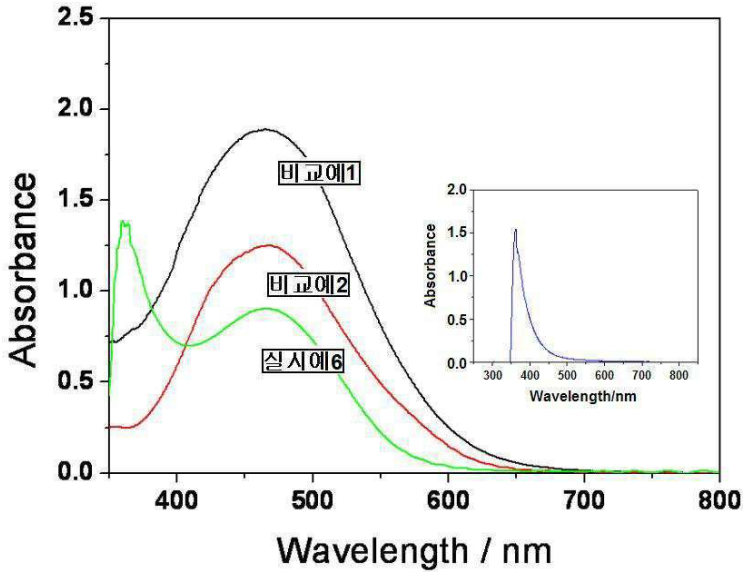
[0303] 상기 표2에서 확인되는 바와 같이, 본 발명의 정공전도특성을 갖는 공흡착체(실시예15)를 포함하는 염료 용액을 사용한 태양전지의 경우, 1sun(100mW/cm^2) 기준에서 V_{oc}: 0.636 V, J_{sc}: 17.60 mA/cm^2, Fill factor: 73.60%, η: 8.24%를 나타내어, 정공전도특성을 갖는 공흡착체를 포함하지 않는 비교예3 및 비교예4의 태양전지와 비교하여 매우 현저한 성능을 나타냈다.

도면

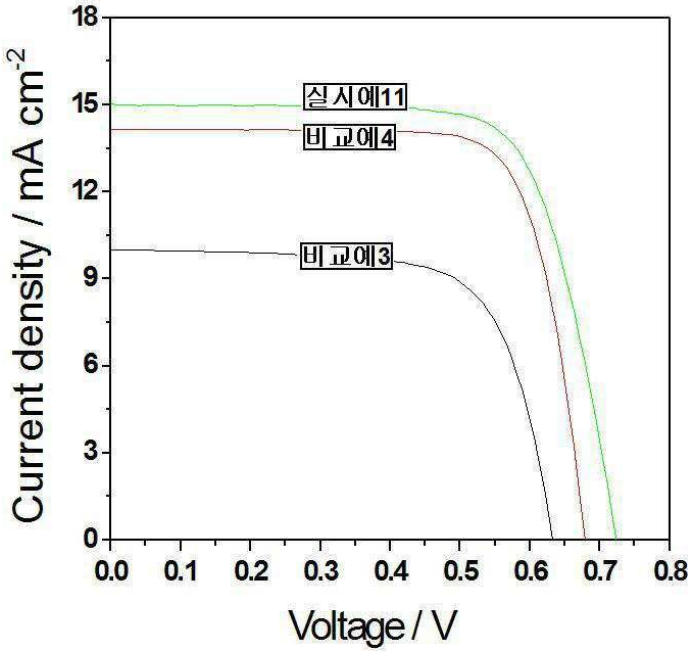
도면1



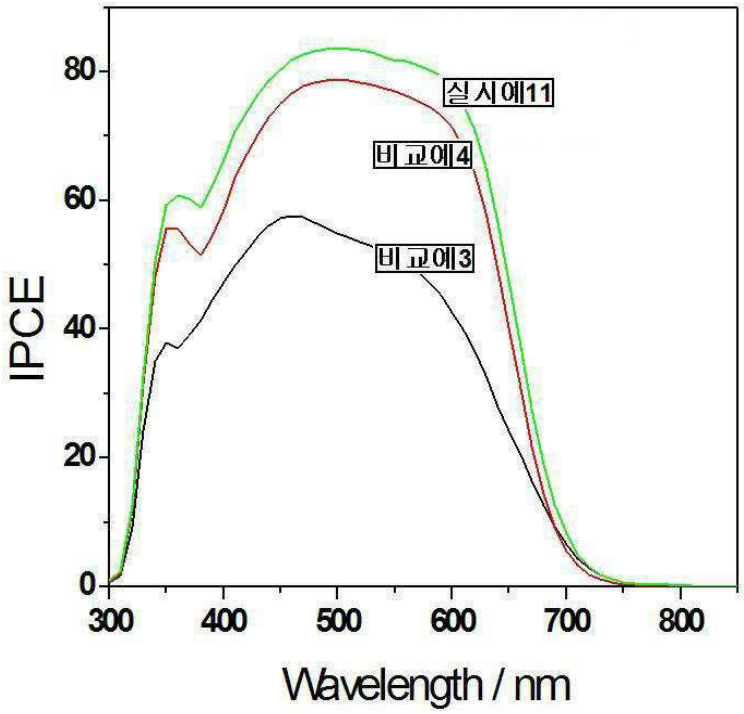
도면2


Absorbance
Wavelength / nm
비교예1
비교예2
실시예6
Absorbance
Wavelength/nm

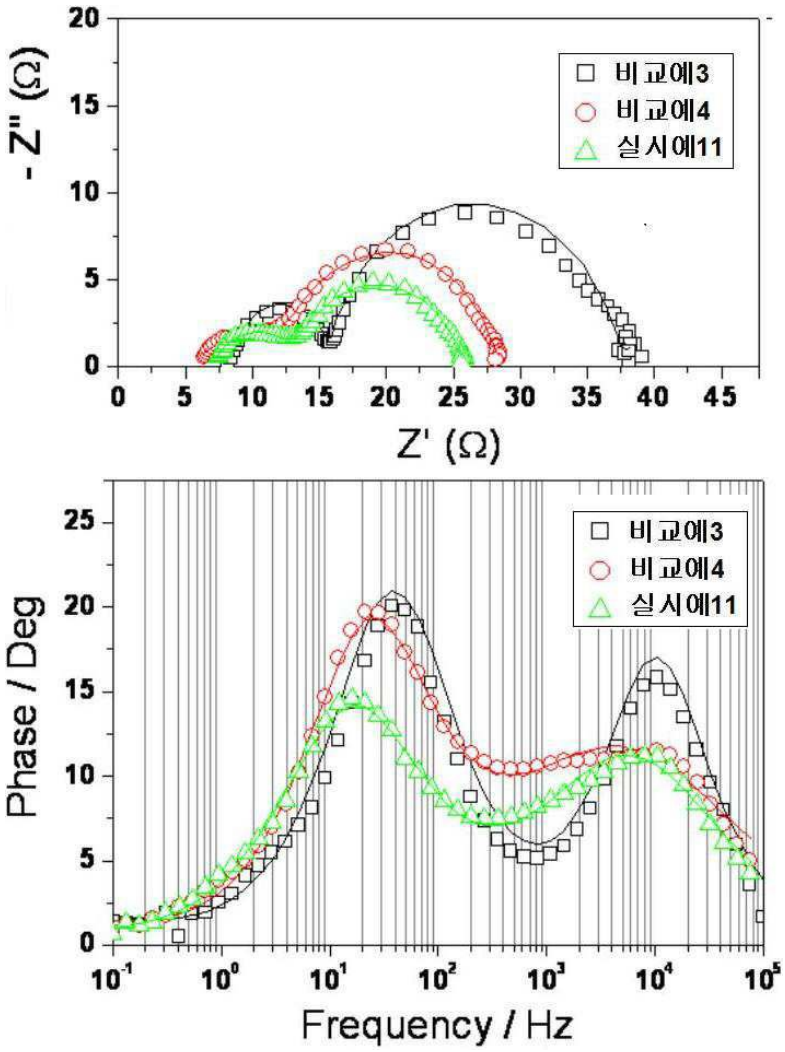
도면3


Current density / mA cm-2
Voltage / V
실시예11
비교예4
비교예3

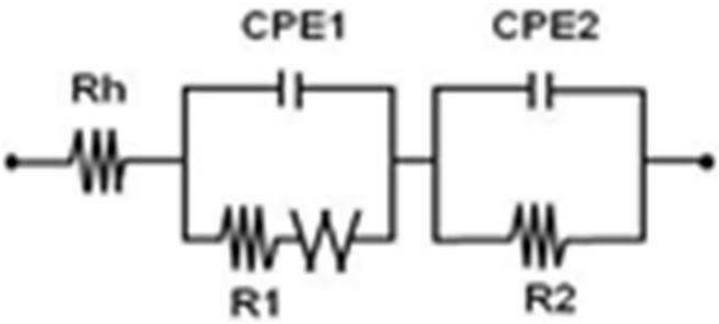
도면4


IPCE
Wavelength / nm
실시예11
비교예4
비교예3
0
20
40
60
80
300
400
500
600
700
800

도면5

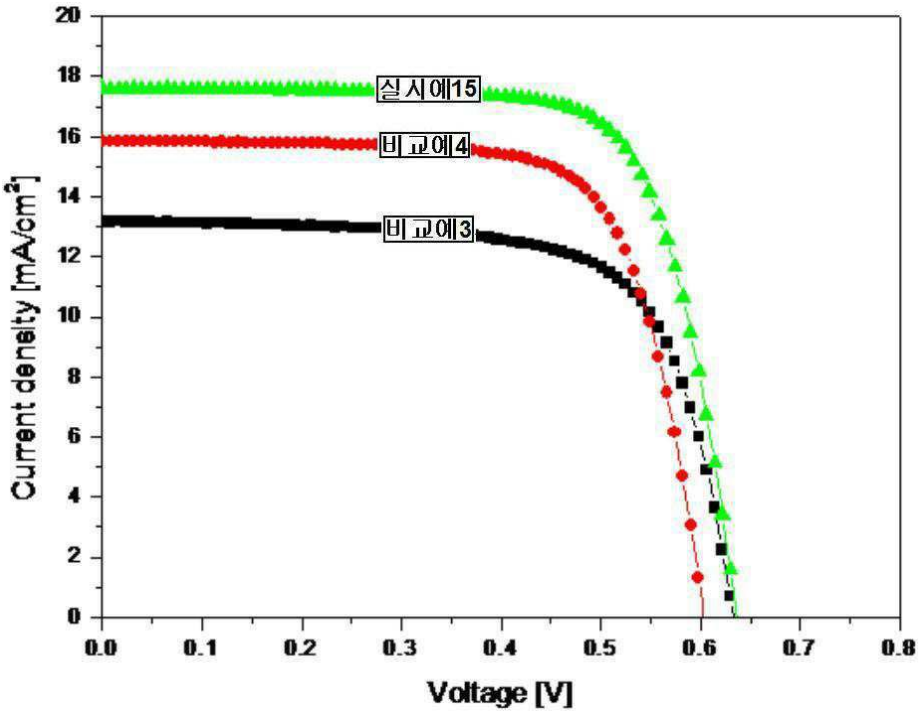


도면6

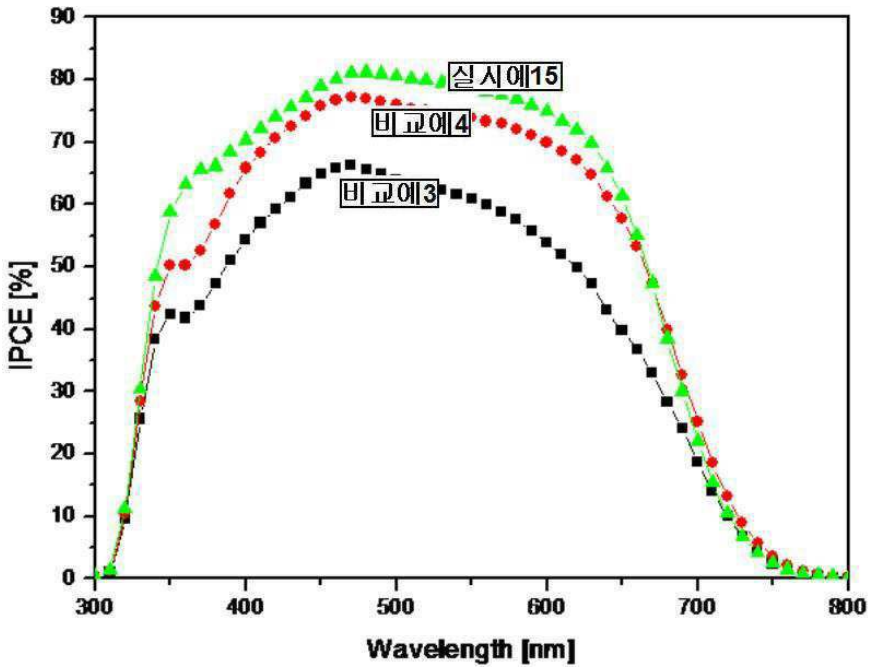


Rh: FTO 저항
R_1: TiO_2/Dye/Electrolyte 계면 저항
R_2: Pt/Electrolyte 계면 저항
W : 와버그 임피던스(Warburg impedance) - 물질 전달에 기인하는 저항
CPE: constant phase element 에 기인하는 Q(capacitance)

도면7


실시예15
비교예4
비교예3
Current density [mA/cm²]
Voltage [V]
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8

도면8


실시예15
비교예4
비교예3
IPCE [%]
Wavelength [nm]
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
300
400
500
600
700
800