



- (51) 국제특허분류: *C07F 9/6568* (2006.01) *H01L 51/42* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/005273
- (22) 국제출원일: 2015년 5월 27일 (27.05.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2014-0063482 2014년 5월 27일 (27.05.2014) KR
- (71) 출원인: 경상대학교산학협력단 (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION GYEONGSANG NATIONAL UNIVERSITY) [KR/KR]; 660-701 경상남도 진주시 진주대로 501, Gyeongsangnam-do (KR).
- (72) 발명자: 권순기 (KWON, Soon-Ki); 660-779 경상남도 진주시 내동로 348 번길 8, 101-1103, Gyeongsangnam-do (KR). 김윤희 (KIM, Yun-Hi); 660-779 경상남도 진주시 내동로 348 번길 8, 101-1103, Gyeongsangnam-do (KR). 이기백 (LEE, Gi Baek); 660-300 경상남도 진주시 진주대로 500 번길 38, 304 호, Gyeongsangnam-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 플러스 (PLUS INTERNATIONAL IP LAW FIRM); 302-828 대전시 서구 한밭대로 809 10 층, Daejeon (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

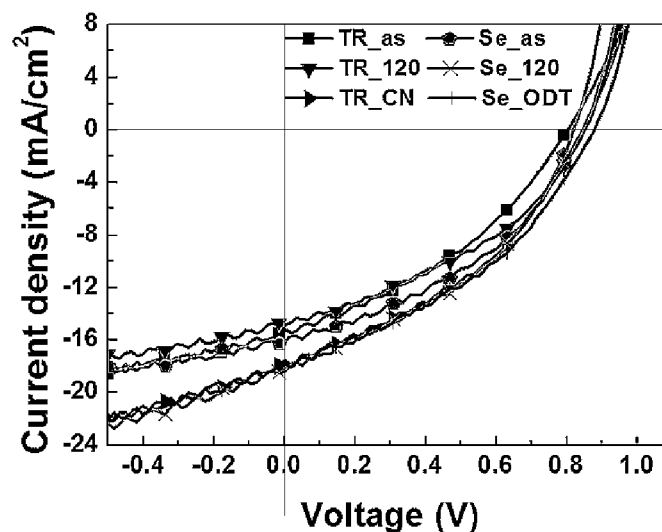
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: ORGANIC SEMICONDUCTOR COMPOUND CONTAINING PHOSPHINE OXIDE GROUP, AND ORGANIC SOLAR CELL USING SAME

(54) 발명의 명칭: 포스핀 옥사이드기를 포함하는 유기 반도체 화합물 및 이를 이용한 유기태양전지



(57) Abstract: The present invention relates to an organic semiconductor compound, and an organic solar cell using the same. The organic semiconductor compound of the present invention is a compound having a phosphine oxide group, which is an intramolecular electron attractor, and an organic solar cell, adopting the same as an active layer material, has excellent oxidation stability and high open-circuit voltage value and current density.

(57) 요약서: 본 발명은 유기 반도체 화합물 및 이를 이용한 유기태양전지에 관한 것이다. 본 발명의 유기 반도체 화합물은 분자 내 전자 당김체인 포스핀옥사이드기를 가지는 화합물로, 이를 활성층 재료로 채용한 유기태양전지는 우수한 산화안정성, 높은 개방 전압값 및 전류밀도를 가진다.

명세서

발명의 명칭: 포스핀 옥사이드기를 포함하는 유기 반도체 화합물 및 이를 이용한 유기태양전지

기술분야

- [1] 본 발명은 포스핀 옥사이드기를 포함하는 유기 반도체 화합물 및 이를 이용한 유기태양전지에 관한 것이다. 보다 상세하게는 분자내 전자 당김체인 포스핀 옥사이드기와 전자 공여체인 알킬기를 동시에 포함하는 유기 반도체 화합물 및 이를 이용한 유기태양전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 태양전지는 빛에너지를 전기에너지로 직접 변환시켜 주는 소자이다. 이들은 다양한 종류의 재료로 만들어지고 있으나 현재 가장 많이 사용되고 있는 재료는 단결정 Si이다. 그러나 단결정 Si 태양광전지는 제조단가를 더 이상 낮출 수 없는 문제와 생산 및 응용등에 제한이 있어, 최근 들어서는 박막 형태의 태양전지의 개발이 활발히 이루어지고 있다. 이중 유기태양전지는 유연하고 대면적화 할 수 있으며, 가볍고, 값싸게 제작 할 수 있는 장점을 가지고 있어, 이 분야에 많은 연구가 진행되고 있다. 유기태양전지는 크게 양 전극과 광활성층으로 이루어져 있다. 광활성층은 다시 전자 주게 소재와 전자 받게 소재로 구분 할 수 있으며, 전자 주게 소재는 단분자와 고분자로 나뉜다. 단분자 소재의 경우 phthalocyanine계 CuPc, ZnPc 등을 열증착을 통해 차례대로 쌓는 방법으로 제작 되고 있다. 반면 고분자는 PPV (poly(para-phenylene vinylene)), PF (polyfluorene) 계열 물질들이 대표적으로 쓰이고 최근에는 전자주게/받게를 교대로 중합하여 PFDTBT, PCPDTBT 같은 낮은 밴드갭 에너지를 갖는 공중합체 소재들이 연구되고 있으며, 고분자는 단분자 소재와 달리 스핀 코팅, 잉크젯 방식, gravure 인쇄방식 등을 이용하고 있어 상온 공정이 가능하며 간편하게 소자를 제작 할 수 있다.
- [3] 상기 고분자를 이용한 유기태양전지의 원리는 전자 주게 소재인 고분자가 빛을 흡수하여 엑시톤 (exciton)을 형성하고 엑시톤이 전자 주게/받게 계면에서 분리가 일어나며, 이는 전자와 정공으로 나뉜다. 분리된 전자와 정공은 각각의 전극으로 이동하여 전기를 생산한다.
- [4] 즉 낮은 밴드갭 에너지를 갖는 소재 개발을 위해 고분자의 방향성을 유지하고, 컨쥬게이션 길이를 늘리는 등의 연구가 진행되고 있으며, 이러한 일례로 한국공개특허공보 제 2011-0098303를 들 수 있다. 그러나 여전히 산화 안정성이 높고 고효율화를 위한 소재의 연구가 요구되고 있는 실정이다.
- [5] 이에 본 발명자들은 전자 당김체인 포스핀 옥사이드기와 전자 공여체인 알킬기를 동시에 포함하여, 산화안정성이 우수하고, 전자 이동 특성이 우수한 유기 반도체 화합물과 이를 이용한 고효율의 유기태양전지를 개발하고 본

발명을 완성하였다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

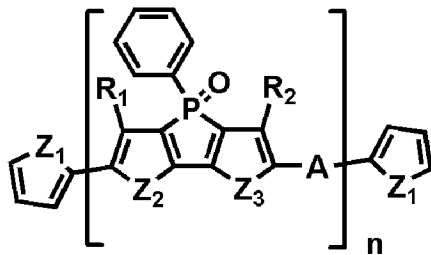
- [6] 본 발명의 목적은 분자 내 전자 당김체인 포스핀 옥사이드기와 전자 공여체인 알킬기를 동시에 포함하는 유기 반도체 화합물 및 이를 활성층 재료로 도입한 유기태양전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [7] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 유기 반도체 화합물을 제공한다.

- [8] [화학식 1]

- [9]



- [10] [상기 화학식 1에서,

- [11] Z₁ 내지 Z₃는 각각 독립적으로 S 또는 Se이고;

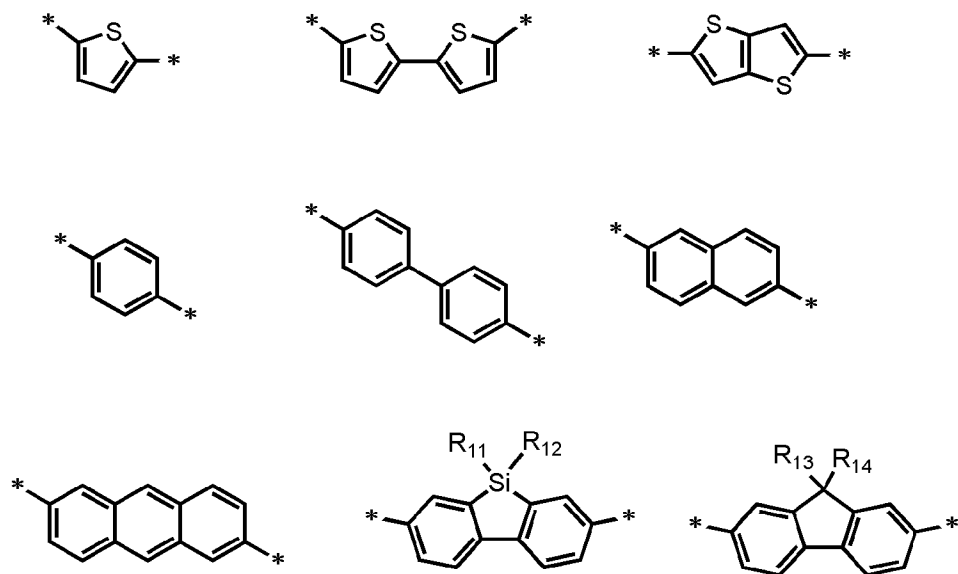
- [12] R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C30)알킬이며, 상기 알킬은 각각 독립적으로 (C1-C20)알킬, (C2-C20)알케닐, (C2-C20)알키닐, (C1-C30)알콕시, (C6~C30)아릴, (C3~C30)헤테로아릴, 아미노, 하이드록시 및 할로젠으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있고;

- [13] A는 (C6~C30)아릴렌 또는 (C3~C30)헤테로아릴렌이고, 상기 아릴렌 또는 헤테로아릴렌은 각각 독립적으로, (C1-C20)알킬, (C2-C20)알케닐, (C2-C20)알키닐, (C1-C30)알콕시, (C6~C30)아릴, (C3~C30)헤테로아릴, 아미노, 하이드록시 및 할로젠으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며;

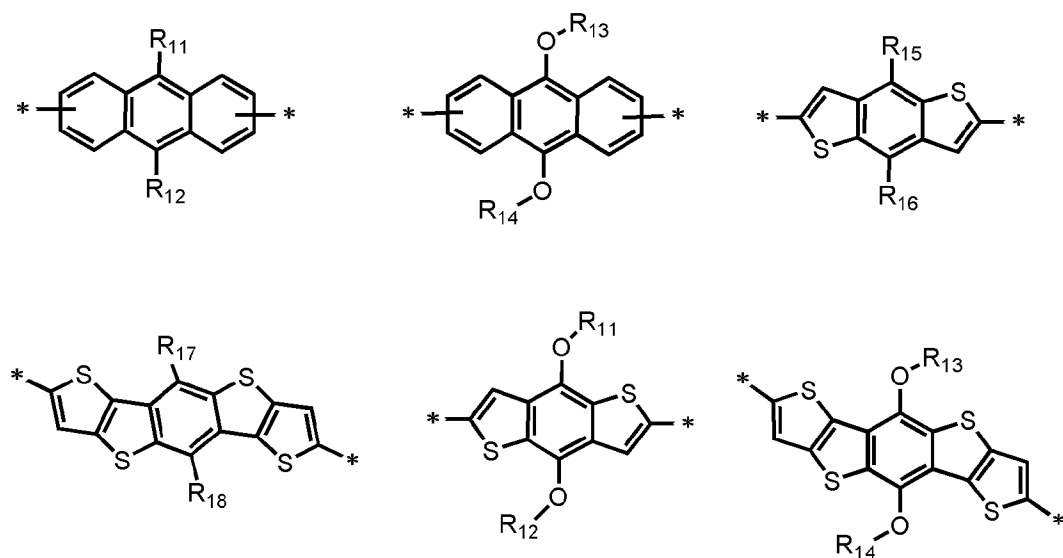
- [14] n은 1 내지 1000의 정수이다.]

- [15] 본 발명의 일실시예에 따른, 상기 A는 하기 구조에서 선택될 수 있다.

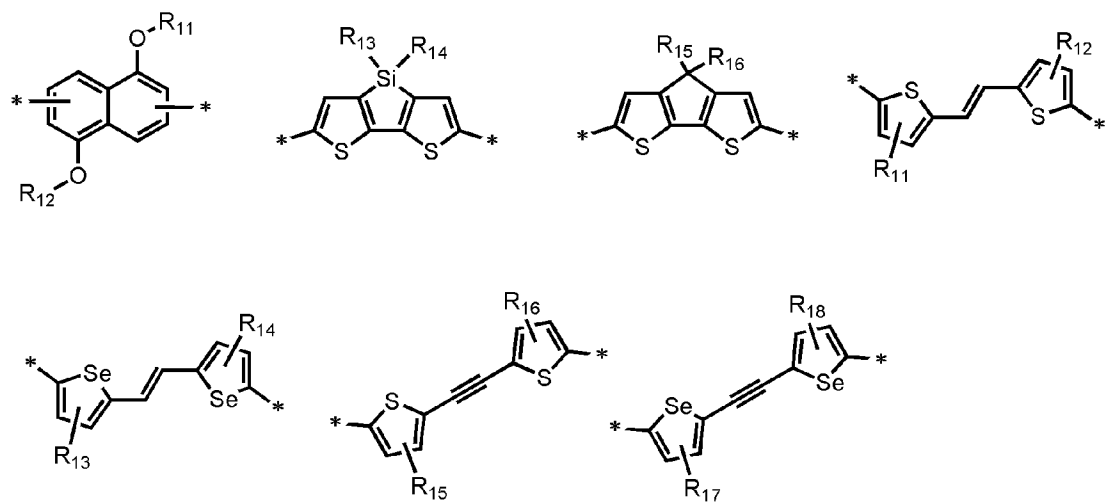
[16]



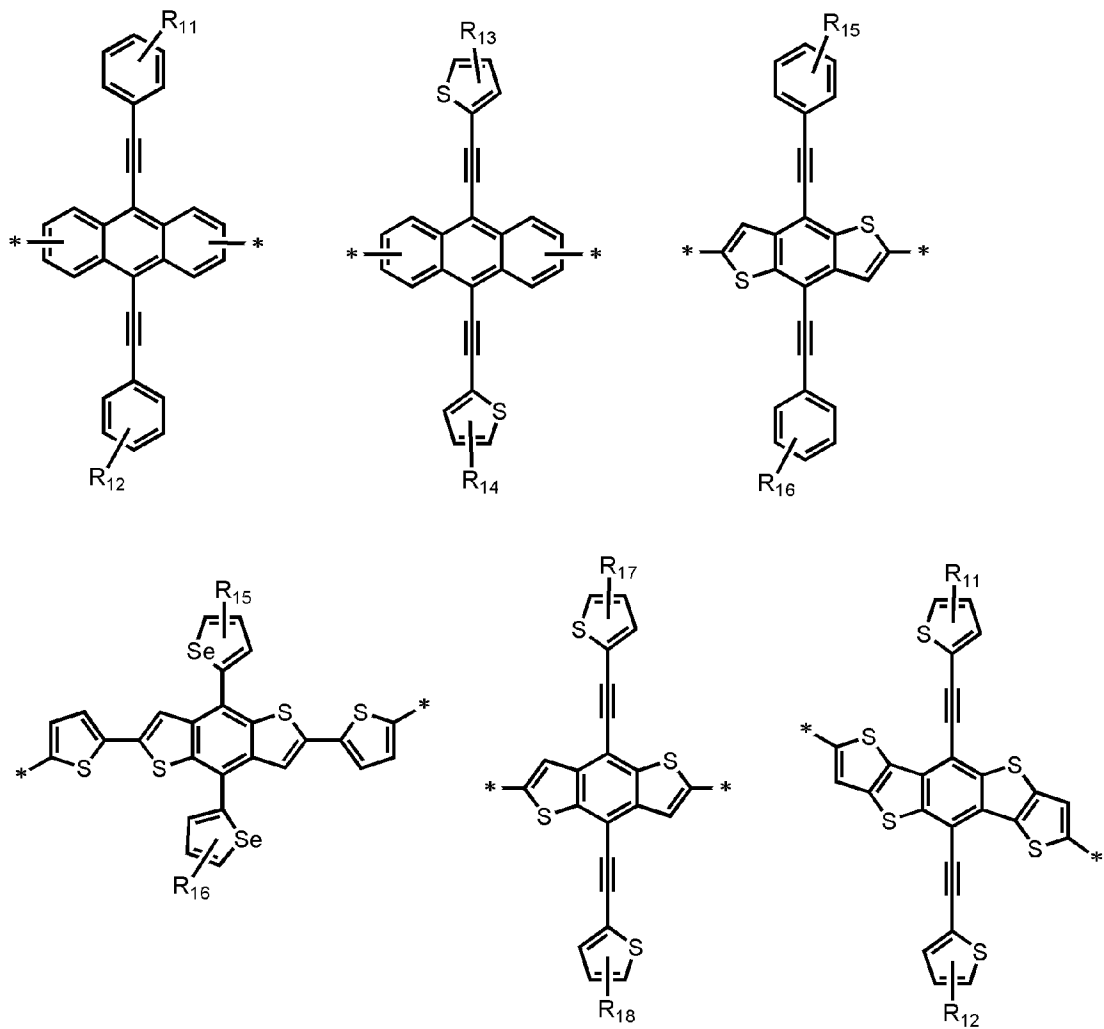
[17]



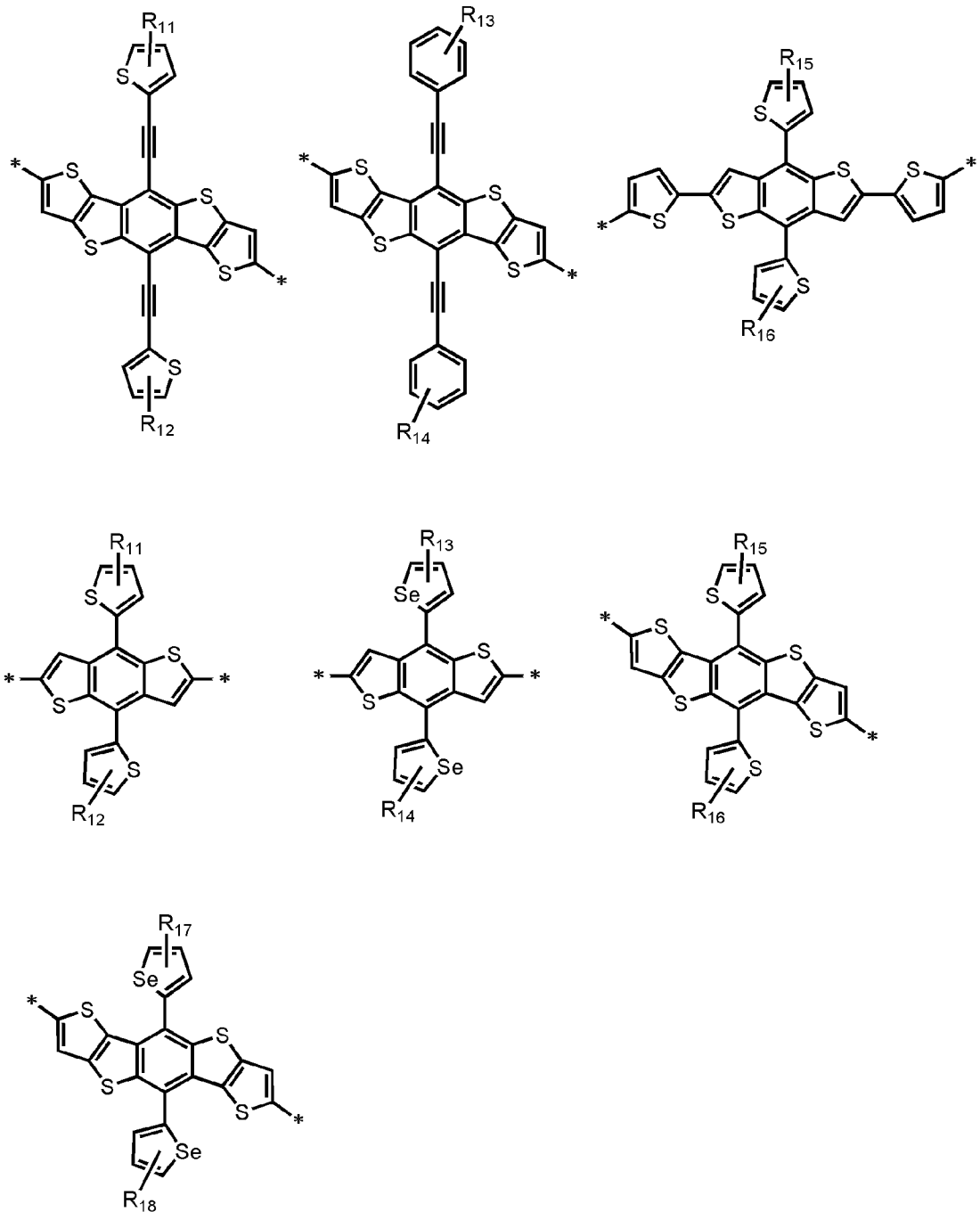
[18]



[19]



[20]



[21] [상기 구조에서,

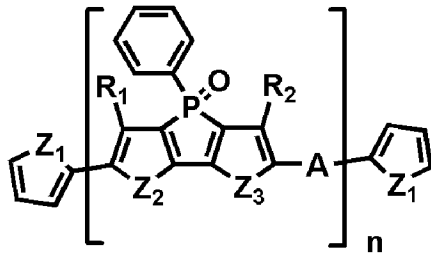
[22] R_{11} 내지 R_{18} 은 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C30)알킬이며, 상기 알킬은 각각 독립적으로 (C1-C20)알킬, (C2-C20)알케닐, (C2-C20)알키닐, (C1-C30)알콕시, (C6~C30)아릴, (C3~C30)헤테로아릴, 아미노, 하이드록시 및 할로겐으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.]

[23] 본 발명의 일실시예에 따른, 상기 유기 반도체 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 유기 반도체 화합물일 수 있다.

[24] [화학식 2]

[34] [화학식 1]

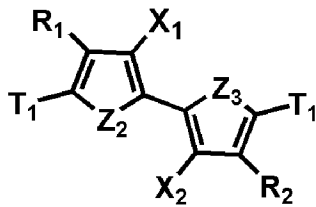
[35]



[36]

[화학식 3]

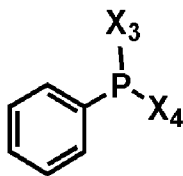
[37]



[38]

[화학식 4]

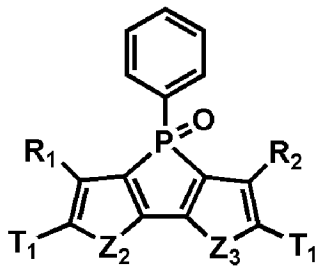
[39]



[40]

[화학식 5]

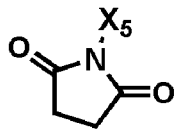
[41]



[42]

[화학식 6]

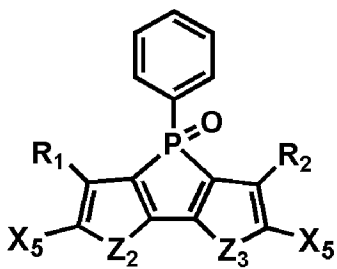
[43]



[44]

[화학식 7]

[45]



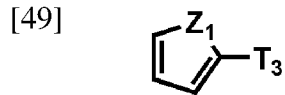
[46]

[화학식 8]

[47]

 T_2-A-T_2

[48] [화학식 9]



[50] [상기 화학식 1 및 화학식3 내지 화학식 9에서,

[51] Z_1 내지 Z_3 는 S 또는 Se이고;

[52] A는 (C6~C30)아릴렌 또는 (C3~C30)헤테로아릴렌이고;

[53] T_1 내지 T_3 는 $-\text{Sn}(\text{R}_{21})(\text{R}_{22})(\text{R}_{23})$ 이고;

[54] R_1 내지 R_2 및 R_{21} 내지 R_{23} 은 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬이며;

[55] X_1 내지 X_5 는 할로젠이다.]

[56] 본 발명은 상기 유기 반도체 화합물을 포함하는 유기태양전지를 제공한다.

[57] 본 발명의 일실시예에 따른, 상기 유기 반도체 화합물은 상기 유기태양전지의 활성층에 포함될 수 있다.

발명의 효과

[58] 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물은 전자 당김체인 포스핀 옥사이드기를 가짐으로써, 높은 전자 밀도로 인해 높은 단락 전류(J_{sc})를 가진다.

[59] 또한, 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물에 있어서, 사이오펜 또는 셀레노펜에 치환된 긴 사슬의 알킬기를 가짐으로써, 용해도가 높아 용액 공정기반에 적용이 가능하다.

[60] 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물은 분자 내에 전자 당김체와 전자 공여체를 동시에 가짐으로써, 낮은 에너지 밴드갭과 낮은 HOMO 값을 가질 수 있어 이를 채용한 유기태양전지는 우수한 효율을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[61] 도 1의 (a) 및 (b)는 실시예 1 및 실시예 2에서 합성된 유기 반도체 화합물 (PDDTP-BDTSeR 및 PDDTP-BDTTR)의 용액상 및 필름상의 UV-vis 흡수 스펙트라이며,

[62] 도 2의 (a) 및 (b)는 실시예 1 및 실시예 2에서 합성된 유기 반도체 화합물 (PDDTP-BDTSeR 및 PDDTP-BDTTR)의 전기적 특성(cyclic voltammetry) 도면이며,

[63] 도 3의 (a) 및 (b)는 실시예 1 및 실시예 2에서 합성된 유기 반도체 화합물 (PDDTP-BDTSeR 및 PDDTP-BDTTR)의 시차열량분석(DSC) 곡선이며,

[64] 도 4의 (a) 및 (b)는 실시예 1 및 실시예 2에서 합성된 유기 반도체 화합물 (PDDTP-BDTSeR 및 PDDTP-BDTTR)의 열중량분석(TGA) 곡선이며,

[65] 도 5의 (a) 및 (b)는 실시예 1 및 실시예 2에서 합성된 유기 반도체 화합물 (PDDTP-BDTSeR 및 PDDTP-BDTTR)를 도 2의 방법으로 측정하여 소자구현 시 나타나는 에너지 준위를 나타낸 도면이며,

[66] 도 6은 실시예 1 및 실시예 2에서 합성된 유기 반도체 화합물 (PDDTP-BDTSeR 및 PDDTP-BDTTR)를 유기태양전지로 제작하고, 이의 특성을 측정한 결과값을

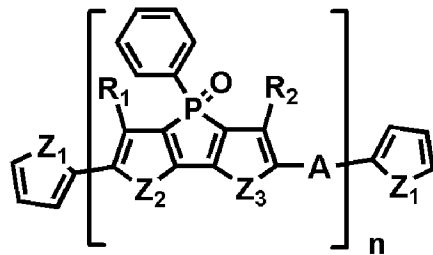
나타낸 도면이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [67] 본 발명은 높은 전하 이동도, 높은 전자 밀도 및 높은 용해도를 가지는 하기 화학식 1로 표시되는 신규한 유기 반도체 화합물 및 이를 이용한 유기태양전지에 관한 것으로, 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물은 용해도가 높아 간편한 용액 공정이 가능하며, 이를 채용한 유기태양전지는 높은 전자 이동도에 의한 높은 단락 전류(J_{sc})를 가져 고효율 특성을 가질 수 있으며, 산화안정성이 우수하고, 개방전압(V_{oc})을 향상시킬 수 있는 특징이 있다.

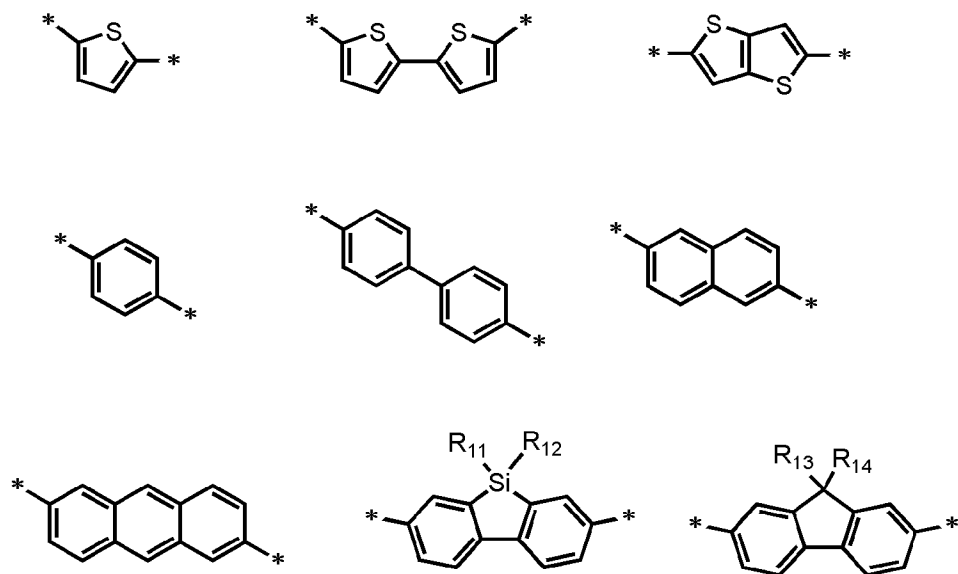
[68] [화학식 1]

[69]

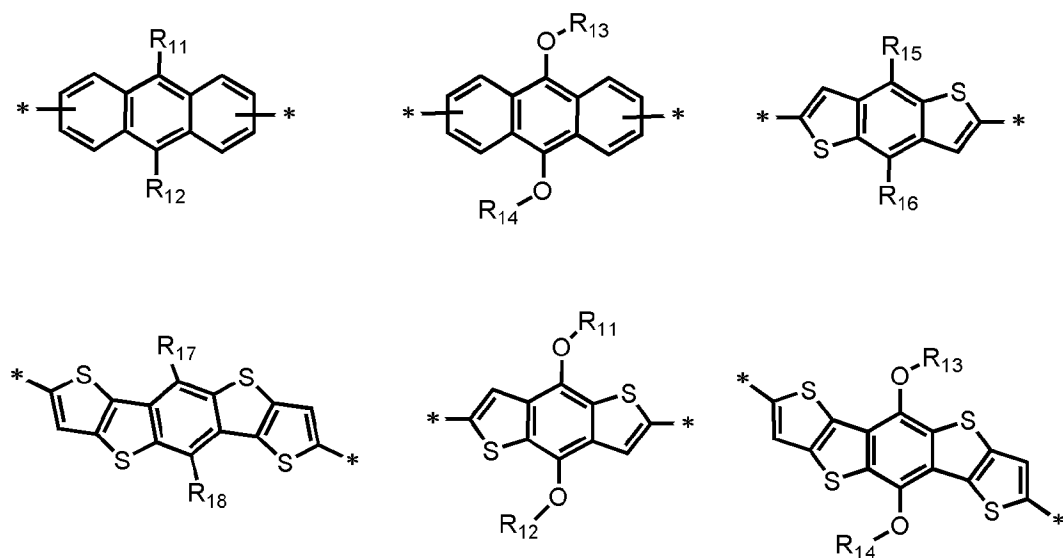


- [70] [상기 화학식 1에서,
- [71] Z_1 내지 Z_3 는 각각 독립적으로 S 또는 Se이고;
- [72] R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C30)알킬이며, 상기 알킬은 각각 독립적으로 (C1-C20)알킬, (C2-C20)알케닐, (C2-C20)알키닐, (C1-C30)알콕시, (C6~C30)아릴, (C3~C30)헤테로아릴, 아미노, 하이드록시 및 할로젠으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있고;
- [73] A는 (C6~C30)아릴렌 또는 (C3~C30)헤테로아릴렌이고, 상기 아릴렌 또는 헤테로아릴렌은 각각 독립적으로 (C1-C20)알킬, (C2-C20)알케닐, (C2-C20)알키닐, (C1-C30)알콕시, (C6~C30)아릴, (C3~C30)헤테로아릴, 아미노, 하이드록시 및 할로젠으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며, 상기 헤테로아릴렌은 O, S 및 Se로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 포함하고;
- [74] n은 1 내지 1000의 정수이다.]
- [75] 상기 화학식 1로 표시되는 유기 반도체 화합물에 있어서, 상기 A는 하기 구조에서 선택될 수 있다. 하기 구조의 전자 주개 화합물을 중합시킨 상기 화학식 1로 표시되는 유기 반도체 화합물은 2개 이상의 서로 다른 단량체를 중합시켰기 때문에 배열성이 비규칙적이고, 비규칙적인 배열성으로 인하여 고분자 간의 자유 부피가 증가되고, 증가된 자유 부피로 인하여 용해성이 높아져 THF, 톨루엔, 자일렌, 테트라린 등과 같은 비할로젠 용매에서의 용액 공정이 가능케 된다.

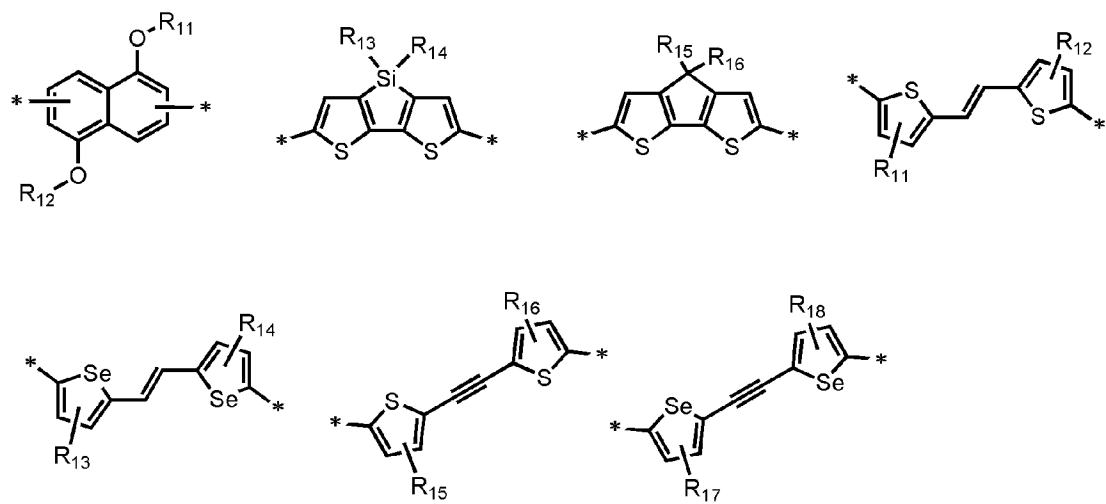
[76]



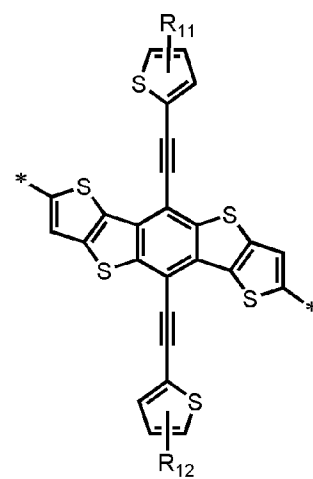
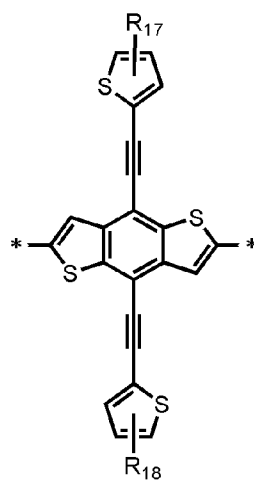
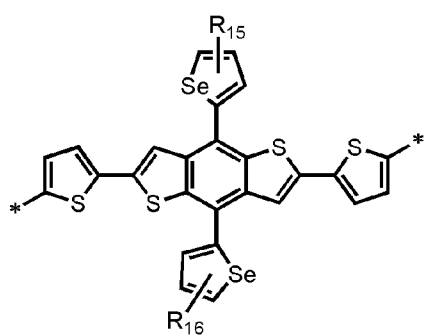
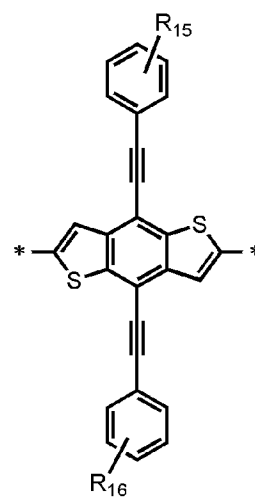
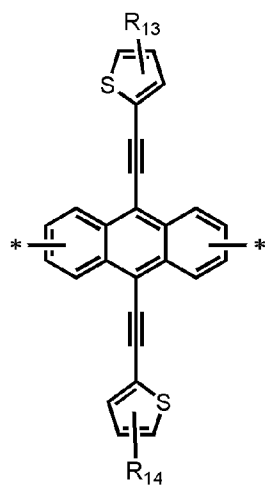
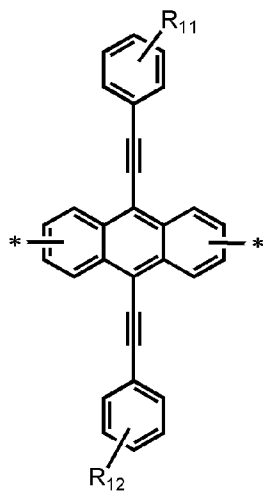
[77]



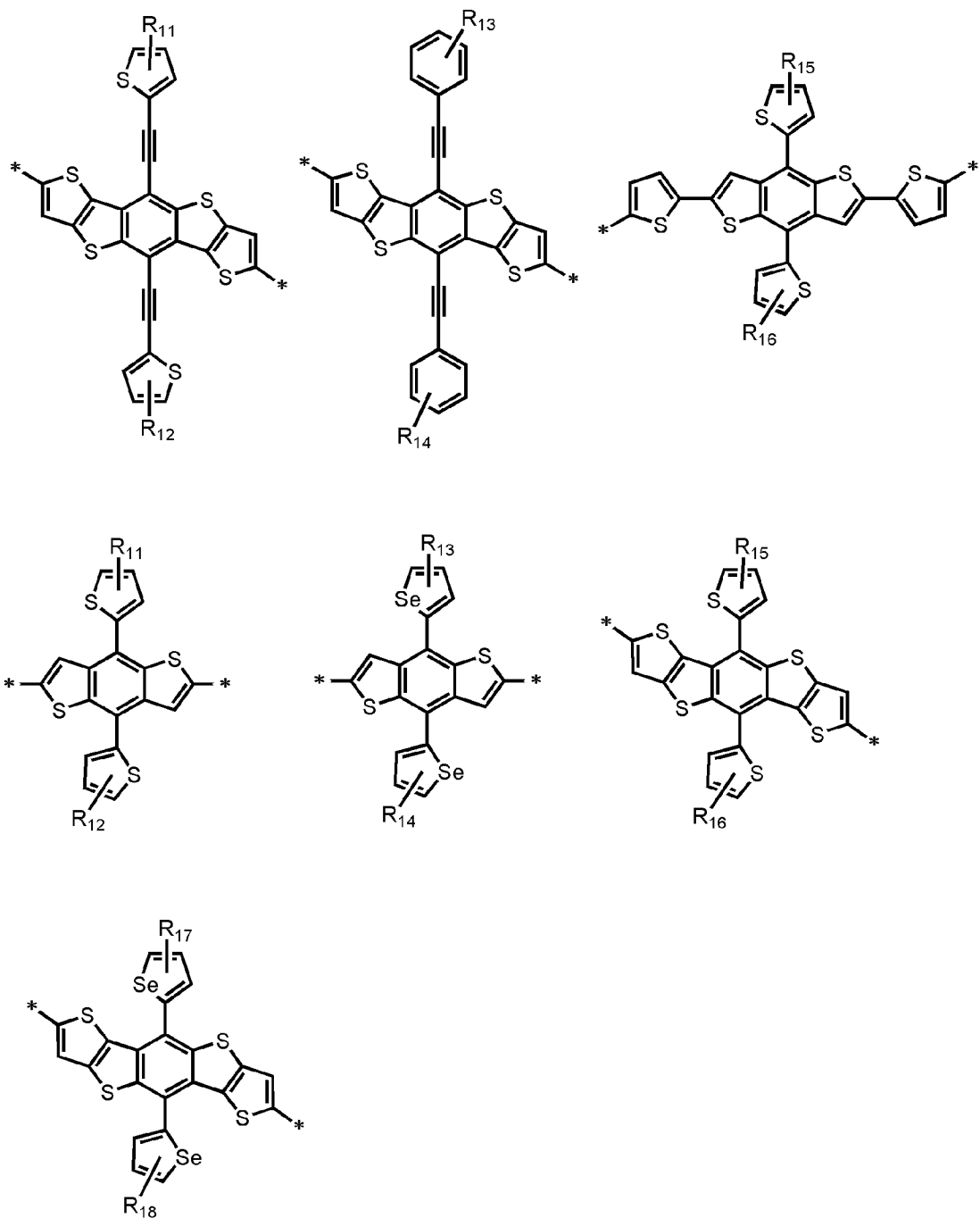
[78]



[79]



[80]



[81] 상기 유기 반도체 화합물에 있어서, 높은 전하 이동도를 가지기 위해 바람직하게는 하기 화학식 2로 표시되는 유기 반도체 화합물 일 수 있다.

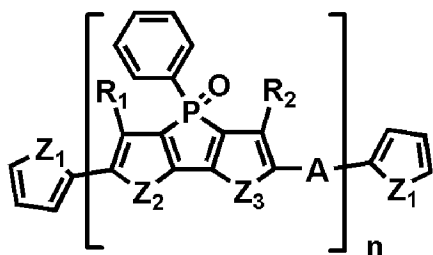
[82] [화학식 2]

[93] 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물과

하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 반응 후 과산화수소와 반응시켜 하기 화학식 5의 화합물을 제조하는 단계; 하기 화학식 5로 표시되는 화합물과 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물을 반응시켜 하기 화학식 7의 화합물을 제조하는 단계; 및 하기 화학식 7로 표시되는 화합물과 하기 화학식 8로 표시되는 화합물을 반응시킨 후 하기 화학식 9로 표시되는 화합물로 엔드-캡핑시켜 화학식 1의 화합물을 제조하는 단계;를 포함하는 제조방법으로 제조될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니며, 통상의 유기화학 반응에 의하여 제조될 수 있다.

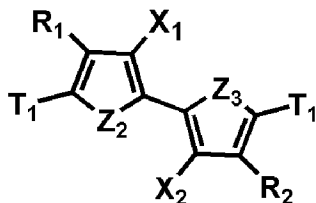
[94] [화학식 1]

[95]



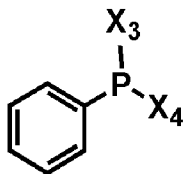
[96] [화학식 3]

[97]



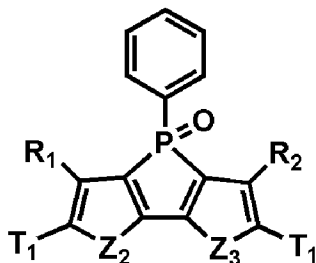
[98] [화학식 4]

[99]



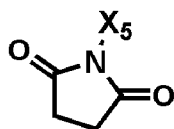
[100] [화학식 5]

[101]



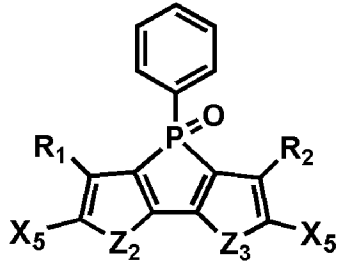
[102] [화학식 6]

[103]



[104] [화학식 7]

[105]

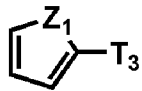


[106] [화학식 8]

[107] T_2-A-T_2

[108] [화학식 9]

[109]



[110] [상기 화학식 1 및 화학식3 내지 화학식 9에서,

[111] Z_1 내지 Z_3 는 S 또는 Se이고;

[112] A는 (C6~C30)아릴렌 또는 (C3~C30)헤테로아릴렌이고;

[113] T_1 내지 T_3 는 $-Sn(R_{21})(R_{22})(R_{23})$ 이고;[114] R_1 내지 R_2 및 R_{21} 내지 R_{23} 은 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬이며;[115] X_1 내지 X_5 는 할로젠이다.]

[116] 또한 본 발명은 상기 유기 반도체 화합물을 포함하는 유기태양전지를 포함한다. 보다 바람직하게는 본 발명에 따른 상기 유기 반도체 화합물을 유기태양전지의 활성층에 포함할 수 있다.

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

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

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

[120] 또한 상기 제1 전극은 스퍼터링, E-Beam, 열증착, 스핀코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅, 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-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃ 및 ATO(antimony tin oxide) 등이 있으며, 바람직하게는 ITO를 사용하는 것이 좋다.

[121] 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 바람직하다.

[122] 또한 상기 활성층에는 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물을 포함할 수 있으며, 이의 배합량은 용도에 따라 적절하게 조절될 수 있다. 또한 상기 유기 반도체 화합물은 유기 용매에 용해시켜, 60 내지 120nm 두께로 활성층에 도입될 수 있다. 이때, 상기 유기용매는 아세톤, 메탄올, THF, 톨루엔, 자일렌, 테트라린, 클로로포름, 클로로벤젠, 디클로로벤젠 또는 이들의 혼합용매 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물을 포함하는 상기 활성층은 높은 전자 밀도로 인하여, 단락전류밀도(short circuit current density) 및 개방전압(open circuit voltage)이 증가하여 에너지변환효율에 좋다.

[123] 상기 전자수송층은 전자수송층의 모폴로지를 향상시키기 위해 계면활성제(surfactant)를 첨가하여 제조할 수 있다. 이때, 상기 전자수송층은 친전자성 기능을 가지는 수용성 고분자를 물, 에탄올 또는 이들의 혼합용매에 용해하고, 상기 고분자 용액에 계면활성제를 첨가한 후 여과하여 박막을 형성하는 단계를 포함하여 제조할 수 있다. 이때, 상기 친전자성 기능을 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.

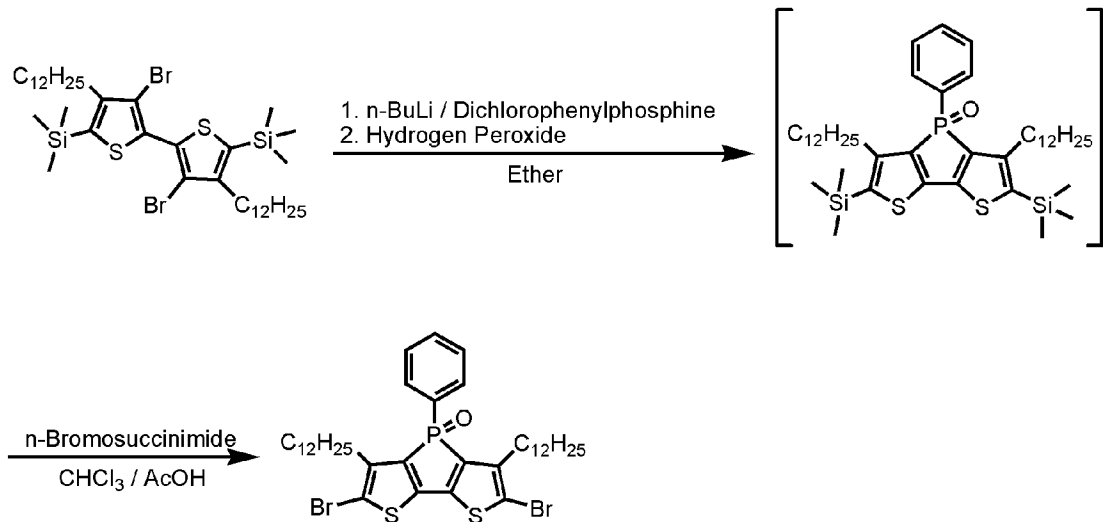
[124] 또한 상기 제2 전극은 전자수송층이 도입된 상태에서 열증착기를 이용하여 증착될 수 있다. 이때 사용가능한 전극재료로는 불화리튬/알루미늄, 불화리튬/칼슘/알루미늄, 칼슘/알루미늄, 불화바륨/알루미늄, 불화바륨/바륨/알루미늄, 바륨/알루미늄, 알루미늄, 금, 은, 마스네슘:은 및 리튬:알루미늄 중에서 선택될 수 있으며, 바람직하게는 불화바륨/바륨/알루미늄 구조로 제작된 전극을 사용하는 것이 좋다.

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

[126] [실시예 1] PDDTP-BDTSeR의 제조

[127] [a단계] 2,6-dibromo-3,5-didodecyl-4-phenylphospholo[3,2-b:4,5-b']dithiophene 4-oxide의 제조

[128]



[129] 잘 건조시킨 500 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에

3,3'-dibromo-5,5'-bis(trimethylsilyl)-4,4'-bis(dodecyl)-2,2'-bithiophene (9.8 g, 0.012 mol) (7.50 g, 17.73 mmol)을 diethyl ether 280mL 에 녹인 후 n-butyllithium in hexane (2.5 M) (9.7 mL, 0.024 mol)을 -78 °C에서 천천히 적가시켰다. 그 후 diethyl ether 20mL 에 녹인 dichlorophenylphosphine (2.2 g, 0.012 mol)을 -78 °C 에서 천천히 적가시켰다. 질소기류 하 상온에서 2 시간 교반 후 hydrogen peroxide (20 mL) 와 dichloromethane (100 mL) 혼합물을 적가시켰다. 상온에서 4 시간 교반 시킨 후 다이클로로메탄으로 추출하고 유기층을 물로 씻어준 다음 MgSO_4 로 건조시킨 후, 회전식 증발기를 이용하여 용매를 제거시켰다. 이로써, 얻은 끈적한 오일형태의

물질(3,5-didodecyl-4-phenyl-2,6-bis(trimethylsilyl)phospholo[3,2-b:4,5-b']dithiophene 4-oxide)을 더 이상의 정제 과정 없이 바로 다음 반응을 진행하였다.

[130] 상기

3,5-didodecyl-4-phenyl-2,6-bis(trimethylsilyl)phospholo[3,2-b:4,5-b']dithiophene 4-oxide (4.6 g, 0.006 mol) 을 클로로포름 및 아세트산 혼합 용매 (200 mL, 1:1 [v/v])에 녹인 후 상온에서 n-bromosuccinimide (2.2 g, 0.012 mol)를 한번에 투입한 후 빛을 차단한 조건에서 6 시간동안 교반시켰다. 이를 다이클로로메탄으로 추출하고 유기층을 물로 씻어준 다음 MgSO_4 로 건조시킨후, 회전식 증발기를 이용하여 용매를 제거시켰다. 이를 n-Hexane/ethyl acetate (10/1)의 혼합 용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리 후 에탄올을 이용하여 재결정시켜 노란색 고체화합물 1.2 g (25%)을 수득하였다.

[131] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3)[ppm] δ = 7.74 (m, 2H), 7.56 (m, 1H), 7.45 (m, 2H), 2.57 (m, 2H), 2.37 (m, 2H), 1.43-1.10 (br, 40H), 0.92-0.87 (m, 6H).

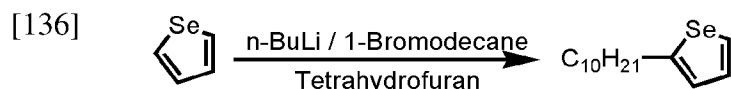
[132] ^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3)[ppm] δ = 144.26, 144.08, 143.20, 143.09, 137.98,

137.12, 133.00, 131.22, 131.13, 129.52, 129.42, 128.71, 111.92, 111.78, 32.32, 30.02, 29.82, 29.74, 29.69, 29.57, 29.04, 23.08, 14.49.

[133] MS (EI) $m/z = 782$ (M^+)

[134]

[135] [b단계] 2-decylselenophene 의 제조



[137] 잘 건조시킨 150 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 selenophene (10.0 g, 0.076 mol) 을 tetrahydrofuran 150 mL 에 녹이고, n-butyllithium in hexane (2.5 M) (33.6 mL, 0.084 mol) 을 0 °C에서 천천히 적가시켰다. 그 후 1-bromodecane (18.6 g, 0.084 mol) 을 천천히 적가 한 후 50 °C에서 12 시간 교반 하였다. 상온으로 온도를 내리고 diethyl ether를 사용하여 추출한 후 유기층을 물로 씻어준 다음 $MgSO_4$ 로 건조시킨 후, 회전식 증발기를 이용하여 용매를 제거하였다. n-Hexane/dichloromethane (20/1)의 혼합 용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리 후 화합물 11.0 g (53%)을 수득하였다.

[138] 1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2)[ppm] $\delta = 7.83$ (d, 1H), 7.15 (d, 1H), 6.99 (d, 1H), 3.00 (d, 2H), 1.80 (m, 2H), 1.53-1.18 (br, 14H), 0.92-0.82 (t, 3H).

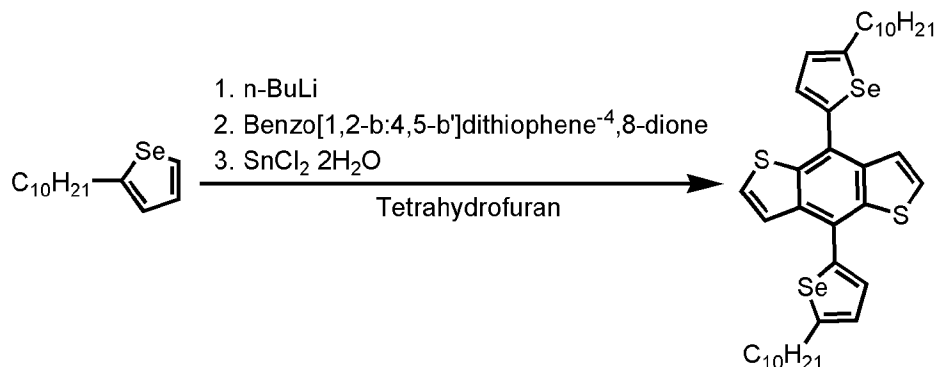
[139] ^{13}C NMR (500 MHz, $CDCl_3$)[ppm] $\delta = 153.86, 129.46, 128.31, 126.56, 33.17, 33.02, 32.37, 30.06, 30.02, 29.85, 29.78, 29.58, 23.14, 14.55$.

[140] MS (EI) $m/z = 272$ (M^+)

[141]

[142] [c단계] 4,8-bis(5-decylselenophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene의 제조

[143]



[144] 잘 건조시킨 500 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 2-decylselenophene (5.9 g, 0.022 mol) 을 tetrahydrofuran 100 mL 에 녹인 후, n-butyllithium in hexane (2.5 M) (9.1 mL, 0.023 mol) 0 °C에서 천천히 적가시켰다. 그 후 반응 물을 50 °C에서 2 시간 동안 교반시켰다. 그 후 benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-4,8-dione (2.0 g, 0.009 mol) 을 반응물에 한번에 투입한 후 50 °C에서 2 시간 동안 교반시켰다. 반응물의 온도를 상온으로 내리고 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (6.1 g, 0.027 mol) 을 10 mL HCl (10%) 에 녹여 반응물에 천천히 적가시키고, 2 시간동안 교반시켰다. 상기 반응물을

diethyl ether 를 사용하여 추출한후 유기층을 물로 씻어준 다음 MgSO_4 로 건조시킨 후, 회전식 증발기를 이용하여 용매를 제거하였다. n-Hexane/ethyl acetate (10/1)의 혼합 용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리후 메탄올을 이용하여 재결정한 후 화합물 3.2 g (48%)을 수득하였다.

[145] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3)[ppm] δ = 7.71 (d, 2H), 7.45 (d, 2H), 7.32 (d, 2H), 7.11 (d, 2H), 3.00 (d, 4H), 1.80 (m, 4H), 1.53-1.18 (br, 28H), 0.92-0.83 (m, 6H).

[146] ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3)[ppm] δ = 145.19, 139.06, 137.51, 136.44, 127.61, 127.30, 125.30, 124.03, 123.29, 41.55, 34.33, 32.53, 29.42, 25.83, 23.06, 15.67, 11.00.

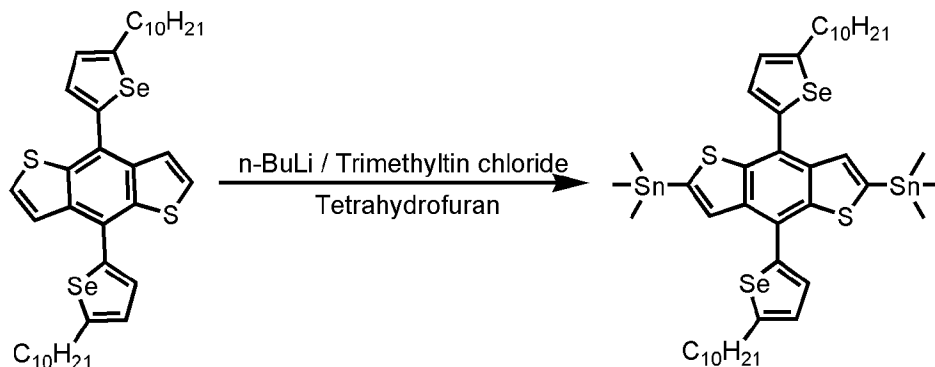
[147] EI, Ms m/z (%): 730 (100, M^+); HRMS(ESI) Calcd for: $\text{C}_{38}\text{H}_{50}\text{S}_2\text{Se}_2$ (M^+): 730.1684

[148]

[149] [d단계]

(4,8-bis(5-decylselenophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl)bis(trimethyls tannane)의 제조

[150]



[151] 잘 건조시킨 100 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에

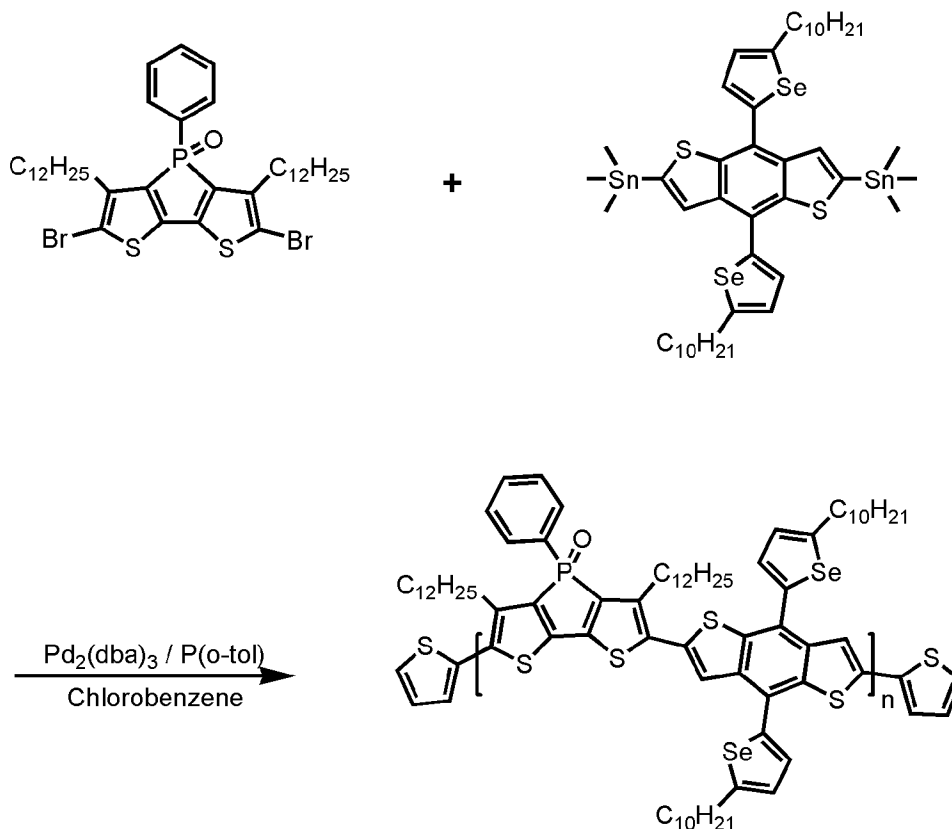
4,8-bis(5-decylselenophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene (2.0 g, 0.003 mol) 를 넣고 THF (30 ml) 에 녹였다. 온도를 0 °C로 낮추고 n-BuLi (2.5 M in hexane, 2.6 mL, 0.006 mol)을 천천히 적가시키고, 50 °C로 다시 반응온도를 올리고 질소 기류 하에서 2 시간 동안 교반 후 RT로 온도를 내렸다. 그리고 trimethyltin chloride (1.2g, 0.006 mol) 을 천천히 적가한 후 RT에서 6 시간동안 교반시켰다. 이를 얼음물에 붓고, Ether로 추출하고 유기층을 물로 씻어준 다음 MgSO_4 로 건조시킨 후 회전식 증발기를 사용하여 저온에서 용매를 제거시켰다. 이를 methanol을 이용하여 재결정 하여 필터로 걸러서 고체화합물 2.4 g (83%)을 수득하였다.

[152] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3)[ppm] δ = 7.73 (d, 2H), 7.44 (d, 2H), 7.12 (d, 2H), 3.00 (d, 4H), 1.79 (m, 4H), 1.57-1.32 (br, 24H), 0.94-0.89 (m, 6H), 0.52-0.33 (t, 18H).

[153]

[154] [e단계] PDDTP-BDTSeR 의 제조

[155]



[156] 상기 고분자는 스틸레(Stille) 커플링 반응을 통해 중합할 수 있다.

2,6-dibromo-3,5-didodecyl-4-phenylphospholo[3,2-b:4,5-b']dithiophene 4-oxide (0.296 g 0.379 mmol) 과

(4,8-bis(5-decylselenophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diylbis(trimethylstannane)) (0.400 g 0.379 mmol) 을 chlorobenzene (7.5 mL) 에 녹이고 질소 치환을 실시하였다. 그 후 촉매로 Pd₂(dba)₃ (0.008 g, 2 mol%) 와 P(o-tol)₃ (0.011 g, 8 mol%) 를 넣고 110 °C 에서 48 시간 동안 환류시켰다. 이에 2-Bromothiophene (0.2 mL) 을 넣고, 6 시간 교반시켰다. 이에 2-tributyltin thiophene (0.2 mL) 넣고 6 시간 교반시키며 end-capping을 하였다. 그런 다음 반응 용액을 메탄올 300 ml에 천천히 침전시키고 생성된 고체를 걸러낸다. 걸러낸 고체는 속실텯(sohxlet)을 통해 메탄올, 아세톤, 헥산 및 톨루엔 순으로 정제시켰다. 내려온 용액을 농축시켜 메탄올에 재 침전시키고 필터를 통해 고체 고분자 화합물 0.33 g (64%)을 수득하였다.

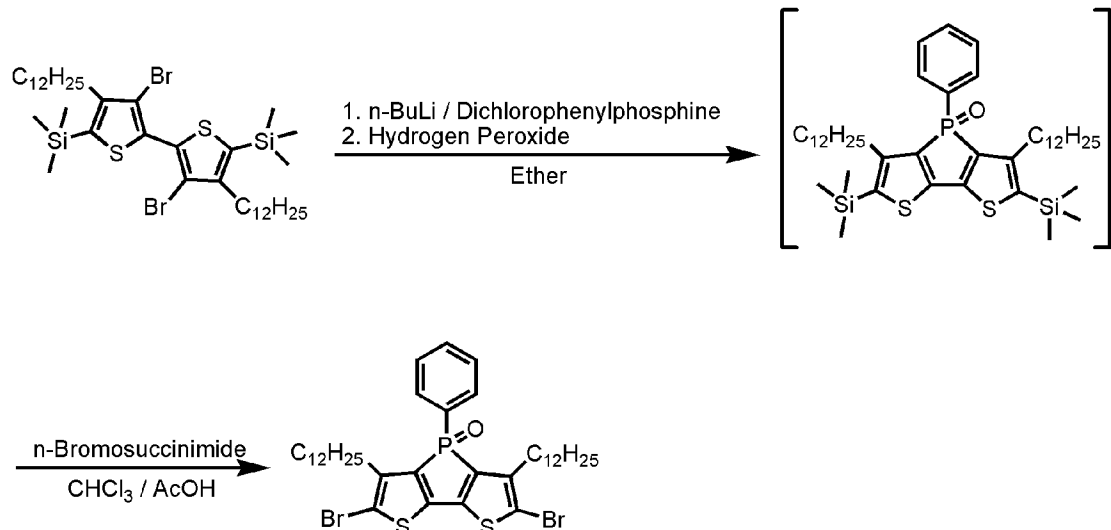
[157] Mn = 72500 Mw = 128100 다분산도 1.76

[158] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) [ppm] δ 7.82 (br, 2H), 7.64.41 (br, 7H), 7.06 (br, 2H), 3.03-2.55 (br, 8H), 1.83 (br, 4H), 1.48-1.09 (br, 68H), 0.91 (br, 12H)

[159] [실시예 2] PDDTP-BDTR의 제조

[160] [a단계] 2,6-dibromo-3,5-didodecyl-4-phenylphospholo[3,2-b:4,5-b']dithiophene 4-oxide의 제조

[161]



[162]

잘 건조시킨 500 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 3,3'-dibromo-5,5'-bis(trimethylsilyl)-4,4'-bis(dodecyl)-2,2'-bithiophene (9.8 g, 0.012 mol) (7.50 g, 17.73 mmol)을 diethyl ether 280mL 에 녹인 후 n-butyllithium in hexane (2.5 M) (9.7 mL, 0.024 mol)을 -78 °C에서 천천히 적가시켰다. 그 후 diethyl ether 20mL 에 녹인 dichlorophenylphosphine (2.2 g, 0.012 mol)을 -78 °C 에서 천천히 적가시켰다. 상온, 질소기류 하에서 2 시간 교반 후 hydrogen peroxide (20 mL) 와 dichloromethane (100 mL)의 혼합물을 첨가시켰다. 이를 상온에서 4 시간 교반시킨 후 다이클로로메탄으로 추출하고 유기층을 물로 씻어준 다음 MgSO₄로 건조시킨 후, 회전식 증발기를 이용하여 용매를 제거시켰다. 얻은 끈적한 오일형태의 물질(3,5-didodecyl-4-phenyl-2,6-bis(trimethylsilyl)phospholo[3,2-b:4,5-b']dithiophene 4-oxide)을 더 이상의 정제 과정 없이 바로 다음 반응을 진행하였다.

[163]

상기 3,5-didodecyl-4-phenyl-2,6-bis(trimethylsilyl)phospholo[3,2-b:4,5-b']dithiophene 4-oxide (4.6 g, 0.006 mol) 을 클로로포름 아세트산 혼합 용매 (200 mL, 1:1 [v/v])에 녹인 후 상온에서 n-bromosuccinimide (2.2 g, 0.012 mol)를 한번에 투입한 후 빛을 차단한 조건에서 6 시간동안 교반시켰다. 유기층을 다이클로로메탄으로 추출하고 유기층을 물로 씻어준 다음 MgSO₄로 건조시킨 후, 회전식 증발기를 이용하여 용매를 제거시켰다. n-Hexane/ethyl acetate (10/1)의 혼합 용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리 후 에탄올을 이용하여 재결정시켜 노란색 고체화합물 1.2 g (25%)을 수득하였다.

[164]

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)[ppm] δ = 7.74 (m, 2H), 7.56 (m, 1H), 7.45 (m, 2H), 2.57 (m, 2H), 2.37 (m, 2H), 1.43-1.10 (br, 40H), 0.92-0.87 (m, 6H).

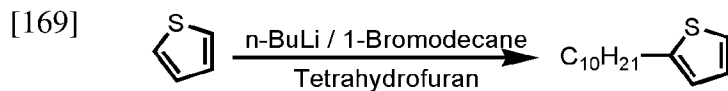
[165]

¹³C NMR (500 MHz, CDCl₃)[ppm] δ = 144.26, 144.08, 143.20, 143.09, 137.98, 137.12, 133.00, 131.22, 131.13, 129.52, 129.42, 128.71, 111.92, 111.78, 32.32, 30.02, 29.82, 29.74, 29.69, 29.57, 29.04, 23.08, 14.49.

[166] MS (EI) $m/z = 782$ (M+)

[167]

[168] [b단계] 2-decylthiophene 의 제조



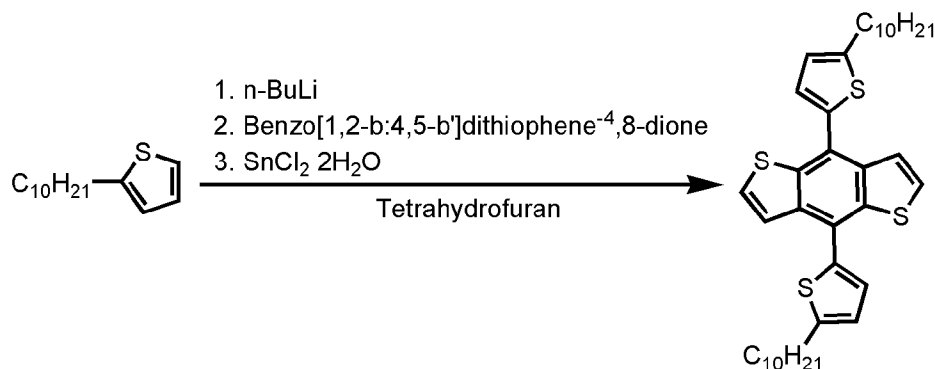
[170] 잘 건조 시킨 250 mL 3구 플라스크에 thiophene (10 g, 0.11 mol)을 넣고, THF (150 mL)에 녹였다. 이후 2.5 M n-butyllithium (56 mL, 0.14 mol) 을 0 °C 에서 천천히 적가 시킨 후 1-bromodecane (31 g, 0.14 mol)을 천천히 적가시켰다. 반응물의 온도를 50 °C로 올리고, 12시간 동안 반응시켰다. 물을 이용하여 반응이 종료하고 ether를 이용하여 추출을 시켰다. $MgSO_4$ 로 수분을 제거한 후 용매를 완전히 제거시키고, 디스틸레이션을 하여 액체 화합물 18 g (68%) 을 수득하였다.

[171] 1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) [ppm] $\delta = 7.80$ (d, 1H), 7.13 (d, 1H), 7.01 (d, 1H), 3.01 (d, 2H), 1.82 (m, 2H), 1.55-1.16 (br, 14H), 0.92-0.82 (t, 3H).

[172]

[173] [c단계] 4,8-bis(5-decylthiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene의 제조

[174]



[175] 잘 건조 시킨 250 mL 3구 플라스크에 2-decylthiophene 7 g (0.033 mol)을 넣고, THF (60 mL)에 녹였다. 이후 2.5 M n-butyllithium (13 mL, 0.033 mol) 을 0 °C 에서 천천히 적가시켰다. 반응물의 온도를 50 °C로 올리고, 2시간 동안 반응시킨 후 4,8-dehydrobenzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-4,8-dione 3 g (0.014 mol)을 첨가한 후 2시간 동안 반응시켰다. 이를 상온으로 온도를 내려준 후 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (6 g, 0.034 mol)을 10 mL HCl (10%) 에 녹여 반응물에 천천히 적가시키고, 2 시간 동안 교반시켰다. 상기 반응물을 diethyl ether 를 사용하여 추출한 후 유기층을 물로 씻어준 다음 $MgSO_4$ 로 건조시킨 후, 회전식 증발기를 이용하여 용매를 제거하였다. n-Hexane/methylene chloride (4/1)의 혼합 용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리후 메탄올을 이용하여 재결정한 후 4.0 g (61%) 을 수득하였다.

[176] 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$), [ppm] $\delta = 7.72$ (d, 2H), 7.43 (d, 2H), 7.30 (d, 2H), 7.15 (d, 2H), 2.88 (d, 4H), 1.80 (m, 4H), 1.53-1.18 (br, 28H), 0.92-0.82 (m, 6H).

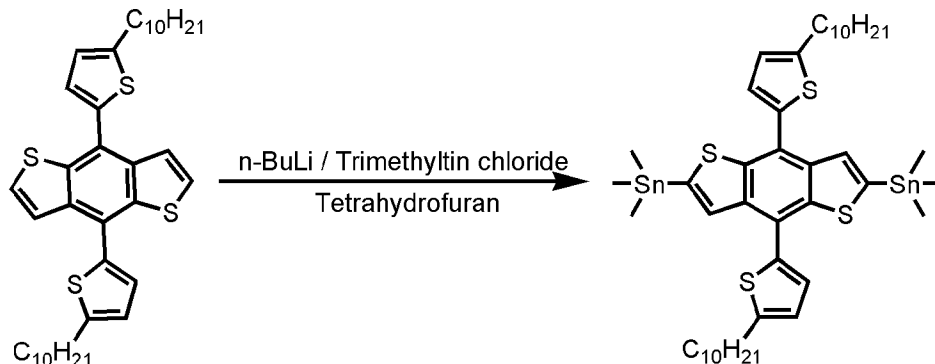
[177] ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3), [ppm] δ = 145.19, 139.06, 137.51, 136.44, 127.61, 127.30, 125.30, 124.03, 123.29, 41.55, 34.33, 32.53, 29.42, 25.83, 23.06, 15.67, 11.00.

[178]

[179] [d단계]

(4,8-bis(5-decylthiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl)bis(trimethylstannane)의 제조

[180]



[181] 잘 건조 시킨 100mL 3구 플라스크에

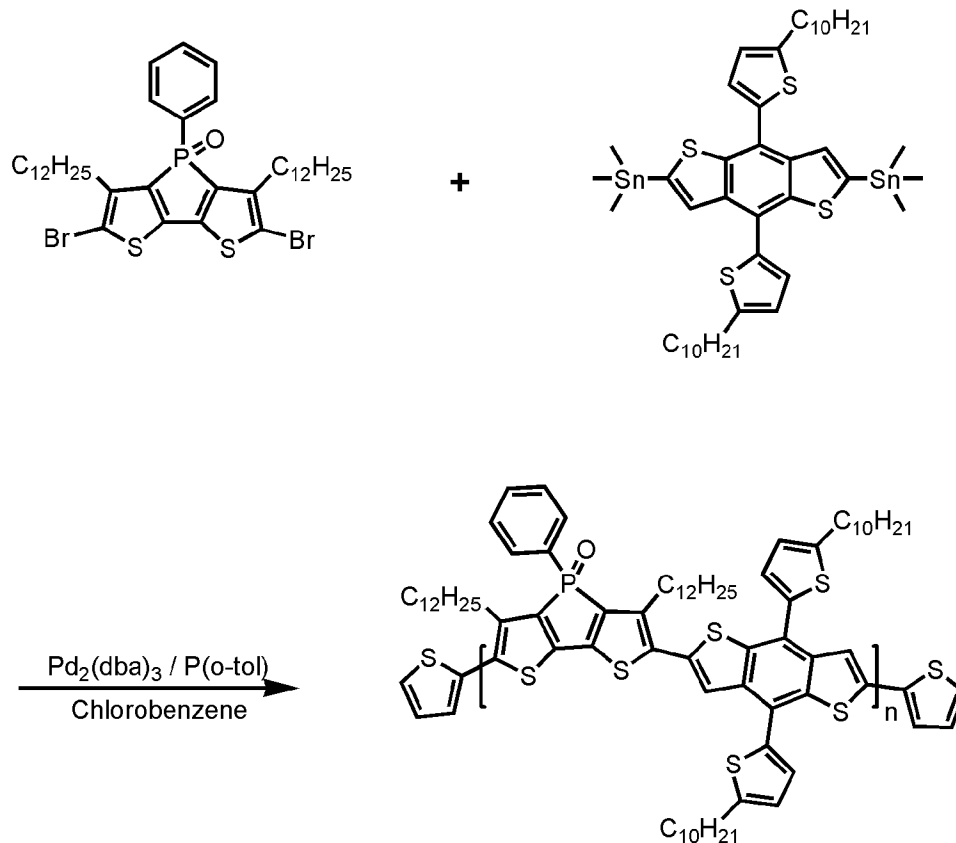
4,8-bis(5-decylthiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene 1 g (0.002 mol)을 넣고 THF (15 mL)에 녹였다. 이후 2.5M n-butyllithium (1.5 mL, 0.004 mol)을 0 °C에서 천천히 적가 시킨 후 반응물의 온도를 50 °C로 올려준 뒤 2 시간 동안 반응시키고, 상온으로 온도를 내리고 chlorotrimethylstannane을 0.8 g (0.004 mol)을 적가한 후 6 시간 동안 반응 시켰다. 상기 반응물을 diethyl ether 를 사용하여 추출한 후 유기층을 물로 씻어준 다음 MgSO_4 로 건조시킨 후, 회전식 증발기를 이용하여 용매를 제거하였다. 이후 ethanol과 ether(1:2)로 재결정을 하여 0.8 g (72%)을 수득하였다.

[182] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3), [ppm] δ = 7.69 (s, 2H), 7.49 (d, 2H), 7.18 (d, 2H), 3.01 (d, 4H), 1.81 (m, 4H), 1.56-1.34 (br, 24H), 0.99-0.92 (m, 6H), 0.56-0.033 (t, 18H)

[183]

[184] [e단계] PDDTP-BDTTR 의 제조

[185]



[186] 상기 고분자는 스틸레(Stille) 커플링 반응을 통해 중합할 수 있다.

2,6-dibromo-3,5-didodecyl-4-phenylphospholo[3,2-b:4,5-b']dithiophene 4-oxide (0.325 g 0.416 mmol) 과

(4,8-bis(5-decylthiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl)bis(trimethylstannane) (0.400 g 0.416 mmol) 을 chlorobenzene (7.5 mL) 에 녹이고 질소 치환을 시켰다. 그 후 촉매로 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.008 g, 2 mol%) 와 $\text{P}(\text{o-tol})_3$ (0.011 g, 8 mol%) 를 넣고 110°C 에서 48 시간 동안 환류 시켰다. 2-Bromothiophene (0.2 mL) 을 넣고 6 시간 교반시켰다. 2-tributyltin thiophene (0.2 mL)을 넣고 6 시간 교반시키며, end-capping을 시켰다. 그런 다음 반응용액을 메탄올 300 mL에 천천히 침전시키고 생성된 고체를 거르고, 걸러낸 고체는 속실텍(sohxlet)을 통해 메탄올, 아세톤, 헥산, 톨루엔, 순으로 정제시키고, 내려온 용액을 농축시켜 메탄올에 재 침전시켜 필터를 통해 고체 고분자 화합물 0.31 g (59%)을 수득하였다.

[187] $M_n = 19100$, $M_w = 31200$ 다분산도 1.63

[188] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) [ppm] δ 7.83 (br, 2H), 7.64-7.45 (br, 5H), 7.30 (br, 2H), 6.91 (br, 2H), 2.96-2.58 (br, 8H), 1.80 (br, 4H), 1.48-1.09 (br, 68H), 0.91 (br, 12H)

[189]

[190] [실시예 3] 실시예1로부터 얻어진 고분자(PDDTP-BDTSeR)을 이용한 유기태양 전지제작

[191] 투명전극인 ITO가 코팅된 유리기판을 먼저 아세톤, 이소프로필 알코올을 각각

사용하여 음파세척을 한 후 UV-Ozone 처리를 30 분간 실시하였다. 그 위에 PEDOT-PSS(Baytron P TP AI 4083, Bayer AG)를 스핀 코팅하여 40nm 두께로 층을 코팅하였다. 그 후 120 °C에서 10 분간 어닐링을 하여 용매를 제거하였다. 활성층은 본 발명에 따른 실시예1로부터 얻어진 고분자(PDDTP-BDTSeR) 5 mg을 사용하여 PCBM 유도체(PC₇₁BM)를 1:3 w/w 비율로 다이클로로벤젠 용매에 40 mg/ml 농도로 섞은 후 옥타다이싸이올(ODT) 0.5 vol%를 첨가하여 잘 섞었다. 그 후 60 °C에서 12 시간동안 교반시킨 후에 0.2 폴리테트라플루오로에틸렌 필터로 물질을 필터한 후 PEDOT-PSS 층위에 1000 rpm 속도로 60 초간 스핀코팅을 실시하였다. 그 후에 고진공 (2×10^{-6} torr)에서 LiF(1 nm)를 코팅하고 금속 전극으로 알루미늄(Al)을 100 nm 두께로 증착하여 유기태양전지를 제조하였다.

- [192] 상기 방법으로 제조된 유기태양전지의 전류밀도-전압 (J-V) 특성을 Oriel 1000W solar simulator에 의해 100 mW/cm²(AM 1.5G)로써 태양광을 모사한 조명하에서 측정하고, Voc(open circuit voltage), JSC(short-circuit current density), FF(fill factor), 및 에너지 변환 효율(η , overall conversion efficiency)의 광전 파라미터(photovoltaic parameter)를 표 2에 정리 도시하였다.
- [193] [실시예 4] 실시예2로부터 얻어진 고분자 (PDDTP-BDTTR)을 이용한 유기태양전지제작
- [194] 상기 실시예3에서 실시예1로부터 얻어진 고분자(PDDTP-BDTSeR) 대신에 실시예2로부터 얻어진 고분자 (PDDTP-BDTTR)을 이용하여, 상기 실시예3과 동일한 방법으로 유기태양전지를 제조하였다.
- [195]
- [196] 상기 실시예 1(a) 및 실시예 2(b)에서 합성된 신규한 유기 반도체 화합물의 광 흡수영역은 용액상태와 필름상태에서 측정하여 결과를 도 1에 도시하였다. 또한 실시예 1 내지 2 에서 합성된 신규한 유기 반도체 화합물의 전기화학적 특성을 분석하기 위해서 Bu₄NClO₄(0.1 몰농도)의 용매 하에서 50 mV/s의 조건에서 싸이클로 볼타메트리(cyclic voltammetry)를 이용하여 측정한 결과를 도 2에 도시하였으며, 측정 시 카본 전극을 사용하여 코팅을 통해 전압을 인가하였다.
- [197] 하기 표 1에 실시예 1(a) 및 실시예 2(b)에서 합성된 신규한 유기 반도체 화합물의 광학적 및 전기화학적 성질을 기재하였다. 여기서 HOMO값은 도 5에서 측정한 결과값을 이용하여 계산한 값이다. 또한 밴드갭은 필름상태에서 UV흡수파장에서 구하였다.

[198] [Table 1]

	광학적 특성			전기화학적 특성		
	UV $\lambda_{\max}^{\text{sol}}$ (nm)	UV $\lambda_{\max}^{\text{film}}$ (nm)	UV-edge (nm)	Band gap (optical) (eV)	Oxidation onset (eV)	E _{HOMO} (eV)
실시예 3 (PDDTP-BDTSeR)	514	556	668	1.07	1.07	5.50
실시예 4 (PDDTP-BDTTR)	516	545	675	1.84	1.18	5.61

[199] 표 1의 결과에서 보이는 바와 같이, 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물은 밴드갭이 넓어 장파장의 빛까지 흡수할 수 있으며 즉, 태양광과 유사한 파장영역의 빛까지 흡수가 가능하기 때문에 보다 많은 전류를 생산하게 되어 높은 단락전류가 발생할 수 있다. 또한, 상기 표 1에 나타낸 바와 같이 상기 유기 반도체 화합물은 낮은 HOMO값을 가지는 것을 알 수 있는데, 이는 기존의 Acceptor보다 상대적으로 전자를 잘 잡아당기기 때문에 낮은 값을 가지는 것으로 설명할 수 있으며, 낮은 HOMO값으로 인해, 높은 개방전압의 형성이 가능할 뿐만 아니라 산화안정성도 높아지게 되어 상용화에 큰 이득이 된다.

[200] 또한 도 5에서는 실시예 1(a) 및 실시예 2(b)에서 합성된 유기 반도체 화합물의 에너지 레벨을 도시한 것이다. 이때, 실시예 1 및 2에서 합성된 유기 반도체 화합물의 에너지 레벨은 각각 1.07 및 1.84 eV의 에너지 밴드갭을 가지며, 낮은 HOMO값을 가지기 때문에 높은 개방전압(Voc) 및 산화안정성을 가질 것으로 예상된다. 또한 LUMO값이 각각 3.66 및 3.77 eV로 쉽게 전자가 전극으로 이동할 수 있을 것이라 예상할 수 있다.

[201] 도 3에서는 실시예 1(a) 및 실시예 2(b)에서 합성된 유기 반도체 화합물에 대한 열적 안정성을 측정하기 위해 DSC를 이용하여 측정한 결과를 도시한 것으로 유리전이온도값이 측정되지 않았으며, 이것으로 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물을 비정질의 특성을 가지는 것을 알 수 있었다.

[202] 도 4에서는 실시예 1(a) 및 실시예 2(b)에서 합성된 유기 반도체 화합물의 분해온도를 TGA를 이용하여 측정한 결과를 도시한 것으로, 실시예 1(PDDTP-BDTSeR)의 5% 분해가 일어나는 온도는 416.90 °C이고, 실시예 2(PDDTP-BDTTR)의 5% 분해가 일어나는 온도는 390.18 °C로 측정되었다. 이와 같이 높은 온도에서도 분해가 일어나지 않아 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물은 열적으로 안정한 화합물인 것을 알 수 있었다.

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

[204] (식 1)

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

- [206] 상기 식1에서, 상기 P_{in} 은 유기태양전지에 입사되는 광세기이고, P_{out} 은 광조사하에서 낼 수 있는 최대 전력이고, J_{sc} 는 단락전류이며, V_{oc} 는 개방전압값이며, FF는 충전율이다.
- [207] 식 1에 의하면 고효율을 구현하기 위해서는 소자에 높은 단락전류와 개방전압이 필요하다. 또한 높은 충전율을 가져야만 고효율의 소자구현이 가능하다. 높은 단락전류를 구현하기 위해서는 재료적으로 높은 전하이동도를 가져야 하며 높은 개방전압은 분자 내 전자 공여체의 HOMO 값과 LUMO 값에 연관이 있다. 따라서 위와 같은 여러 가지 조건이 충족되었을 때 비로소 고효율의 유기태양전지가 가능해 진다.
- [208] 도 6에서는 실시예 3 및 실시예 4에서 합성된 유기 반도체 화합물을 이용한 유기태양전지 특성을 측정한 결과값을 도시하였다. 또한 해당하는 결과값을 하기 표 2 및 도 6에 나타내었다.
- [209] [Table 2]

Polymer	Condition	$V_{oc}(V)$	$J_{sc}(mA / cm^2)$	FF(%)	PCE(%)
PDDTP-BD TTR	As	0.81	15.2	37.5	4.60
	120 annl	0.84	14.9	39.1	4.95
	CN 0.5 vol%	0.86	17.6	39.1	5.89
PDDTP-BD TSeR	As	0.83	16.2	41.1	5.48
	120(100) annl	0.84	18.0	38.6	5.98
	ODT 0.5 vol%	0.87	17.8	39.4	6.12

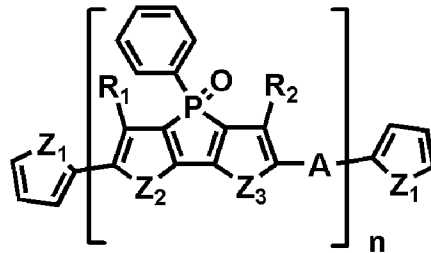
- [210] 그 결과, 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물은 밴드갭이 넓어 장파장의 빛까지 흡수할 수 있어, 보다 많은 전류를 생산함으로써, 높은 단락전류 값을 가지며, 낮은 HOMO값으로 인해, 높은 개방전압의 형성이 가능하므로, 효율이 우수한 유기태양전지로 제작될 수 있음을 확인할 수 있었다.

청구범위

[청구항 1]

하기 화학식 1로 표시되는 유기 반도체 화합물.

[화학식 1]



[상기 화학식 1에서,

Z₁ 내지 Z₃는 각각 독립적으로 S 또는 Se이고;

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C30)알킬이며, 상기 알킬은 각각 독립적으로 (C1-C20)알킬, (C2-C20)알케닐,

(C2-C20)알키닐, (C1-C30)알콕시, (C6~C30)아릴,

(C3~C30)헤테로아릴, 아미노, 하이드록시 및 할로젠으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있고;

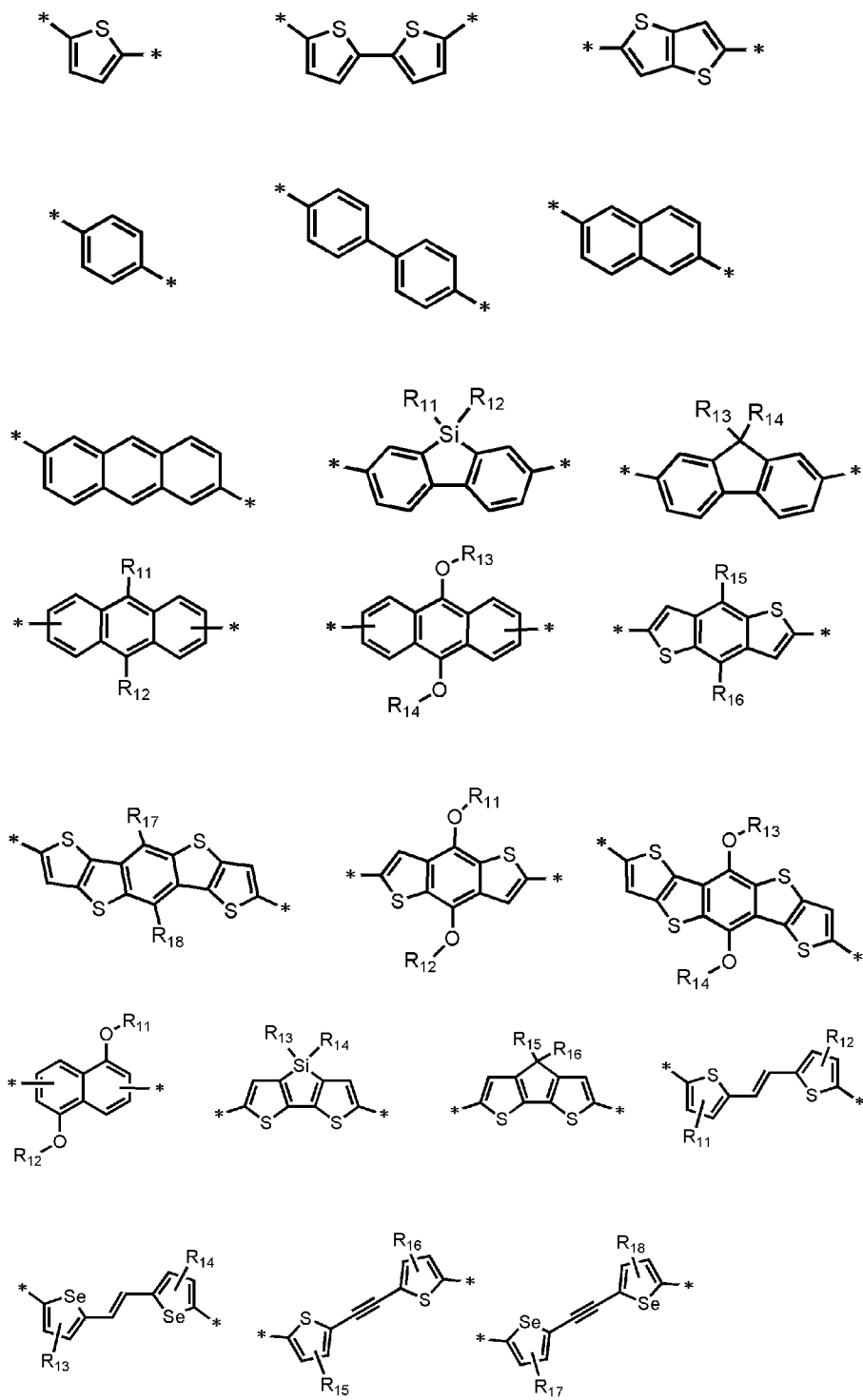
A는 (C6~C30)아릴렌 또는 (C3~C30)헤테로아릴렌이고, 상기 아릴렌 또는 헤테로아릴렌은 각각 독립적으로 (C1-C20)알킬, (C2-C20)알케닐, (C2-C20)알키닐, (C1-C30)알콕시, (C6~C30)아릴, (C3~C30)헤테로아릴, 아미노, 하이드록시 및 할로젠으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며, 상기 헤테로아릴렌은 O, S 및 Se로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 포함하고;

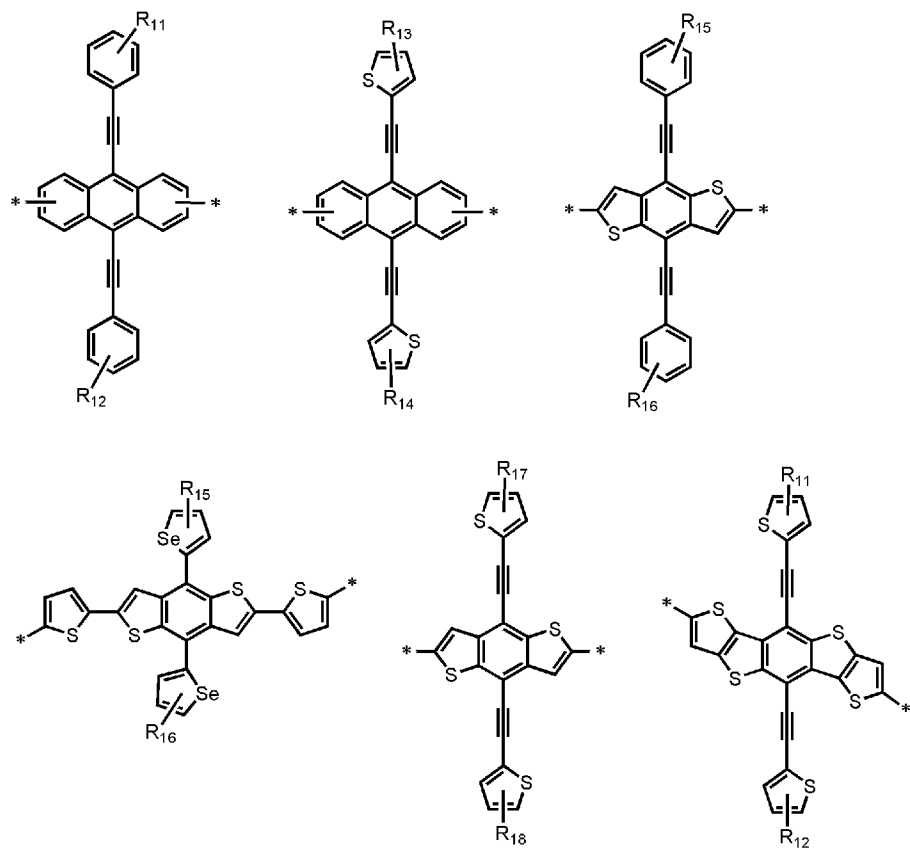
n은 1 내지 1000의 정수이다.]

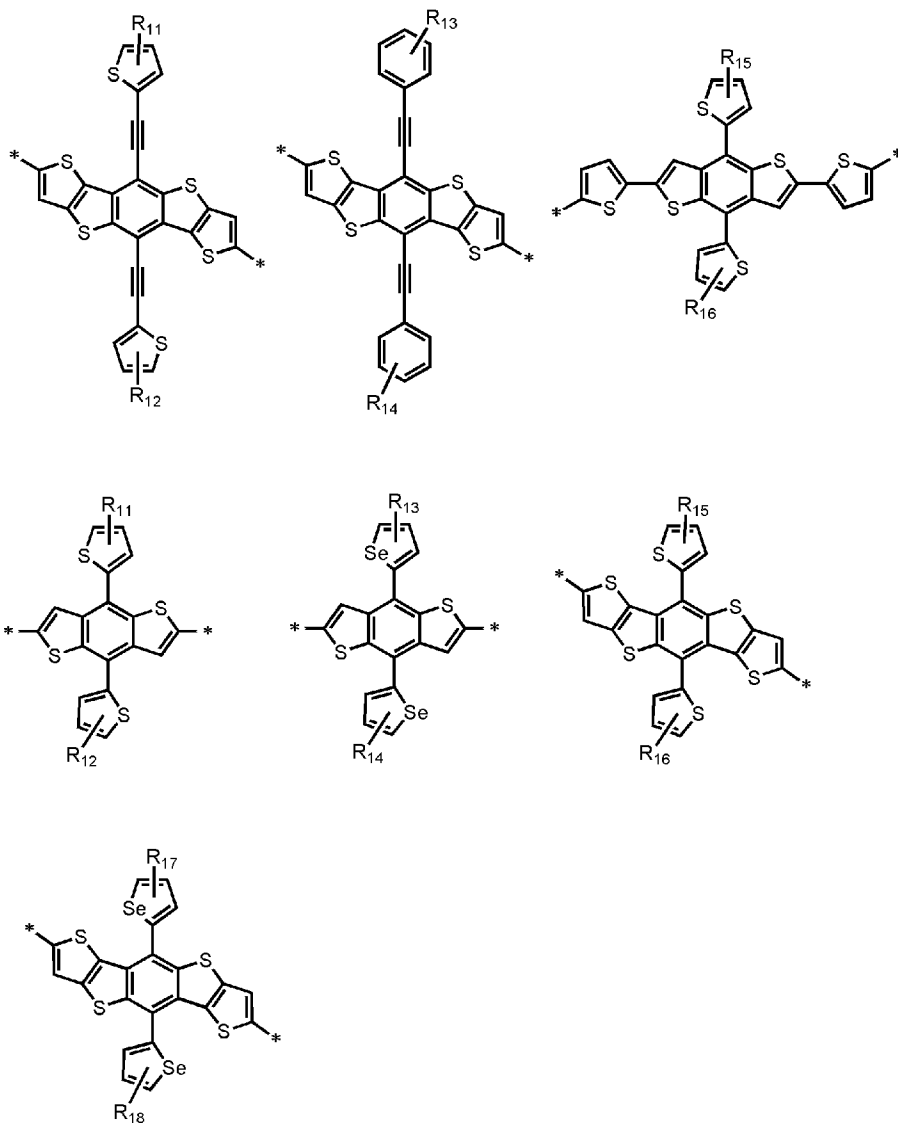
[청구항 2]

제 1항에 있어서,

상기 A는 하기 구조에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 반도체 화합물.







[상기 구조에서,

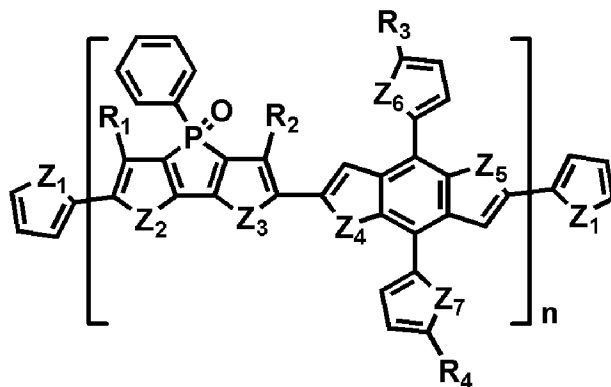
R₁₁ 내지 R₁₈은 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C30)알킬이며, 상기 알킬은 각각 독립적으로 (C1-C20)알킬, (C2-C20)알케닐, (C2-C20)알키닐, (C1-C30)알콕시, (C6~C30)아릴, (C3~C30)헤테로아릴, 아미노, 하이드록시 및 할로겐으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.]

[청구항 3]

제 2항에 있어서,

하기 화학식 2로 표시되는 유기 반도체 화합물.

[화학식 2]



n은 1 내지 1000의 정수이다.]

[청구항 4]

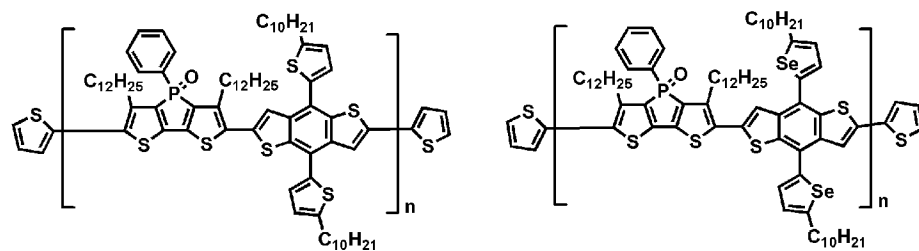
제 3항에 있어서,

상기 Z₁ 내지 Z₅는 S이고, R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 (C5-C30)알킬인 유기 반도체 화합물.

[청구항 5]

제 4항에 있어서,

하기 화합물에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 반도체 화합물:



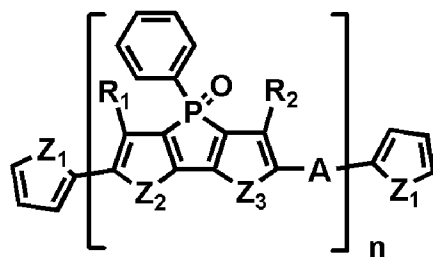
[상기 n은 1 내지 1000의 정수이다.]

[청구항 6]

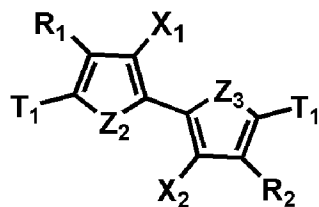
하기 화학식 3으로 표시되는 화합물과 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 반응 후 과산화수소와 반응시켜 하기 화학식 5의 화합물을 제조하는 단계;

하기 화학식 5로 표시되는 화합물과 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물을 반응시켜 하기 화학식 7의 화합물을 제조하는 단계; 및 하기 화학식 7로 표시되는 화합물과 하기 화학식 8로 표시되는 화합물을 반응시킨 후 하기 화학식 9로 표시되는 화합물로 엔드-캡핑시켜 화학식 1의 화합물을 제조하는 단계;를 포함하는 유기 반도체 화합물의 제조방법.

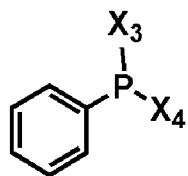
[화학식 1]



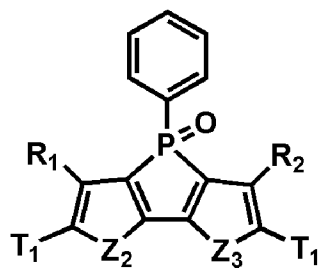
[화학식 3]



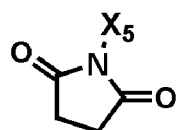
[화학식 4]



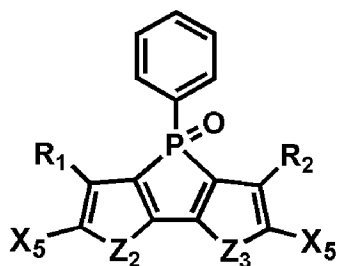
[화학식 5]



[화학식 6]



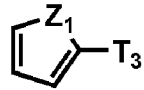
[화학식 7]



[화학식 8]



[화학식 9]



[상기 화학식 1 및 화학식3 내지 화학식 9에서,

Z₁ 내지 Z₃는 S 또는 Se이고;

A는 (C6~C30)아릴렌 또는 (C3~C30)헤테로아릴렌이고;

T₁ 내지 T₃는 -Sn(R₂₁)(R₂₂)(R₂₃)이고;

R₁ 내지 R₂ 및 R₂₁ 내지 R₂₃은 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬이며;

X₁ 내지 X₅는 할로젠이다.]

[청구항 7]

제 1항 내지 제 5항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 유기 반도체 화합물을 포함하는 유기태양전지.

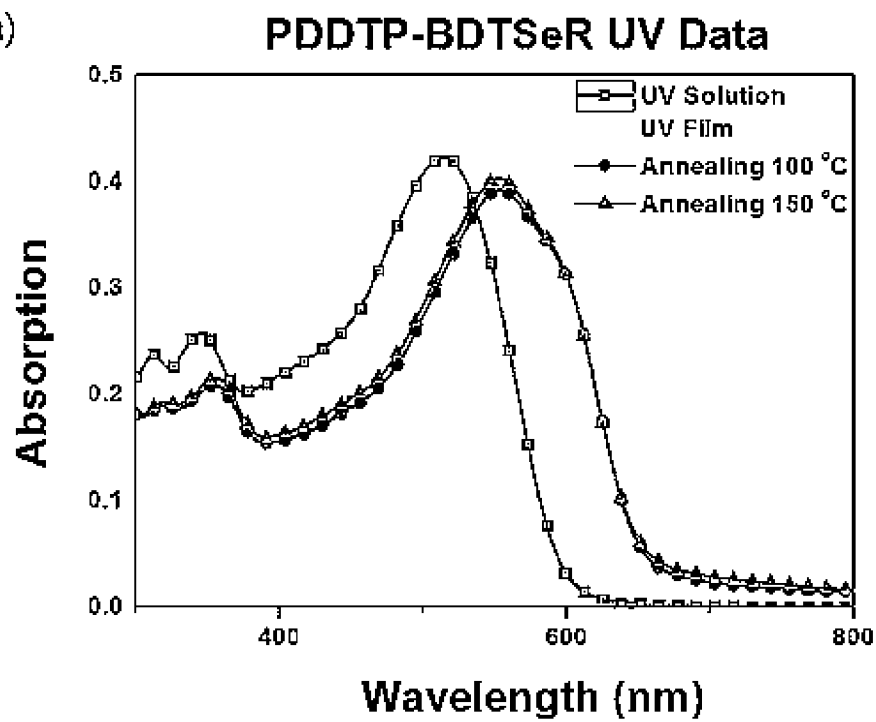
[청구항 8]

제 7항에 있어서,

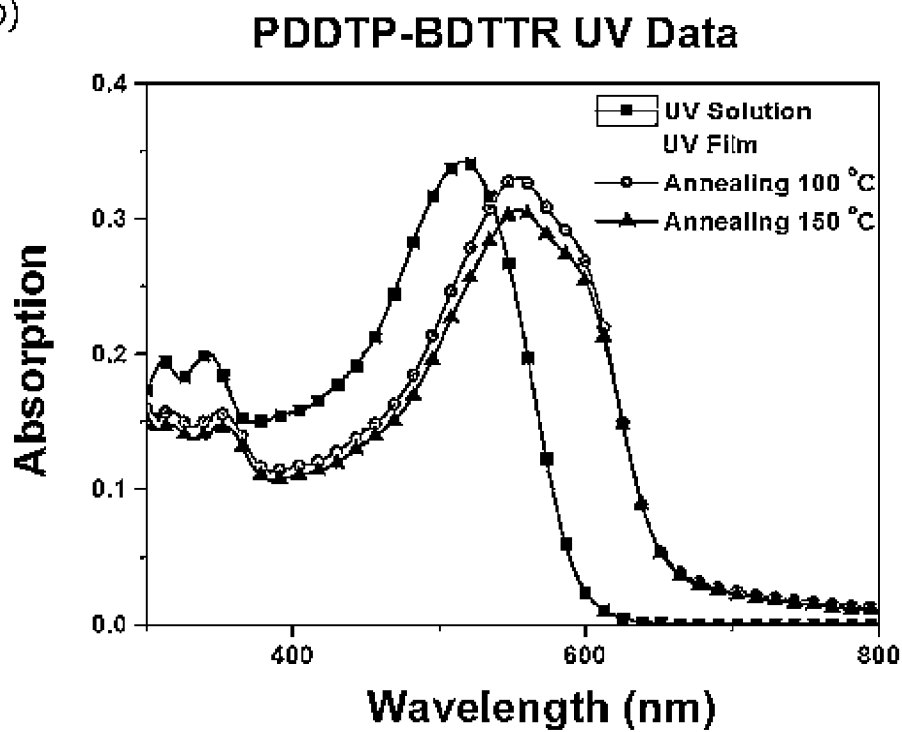
상기 유기 반도체 화합물을 유기태양전지의 활성층에 포함하는 유기태양전지.

[Fig. 1]

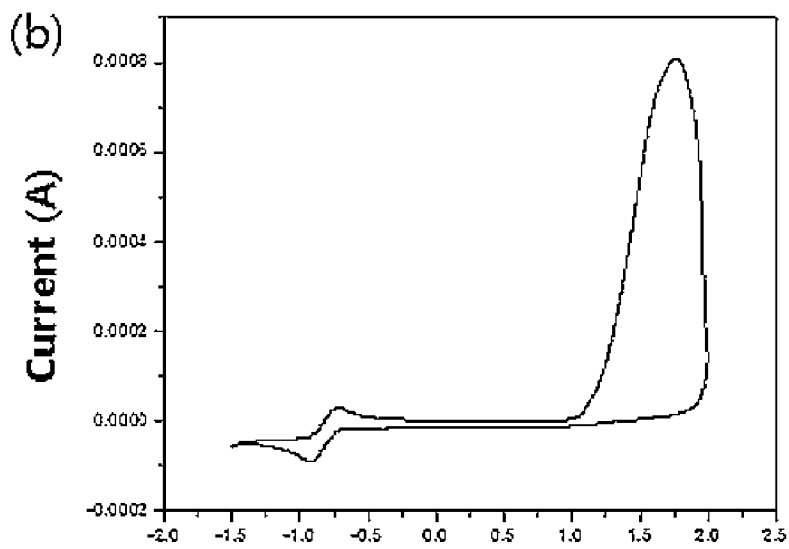
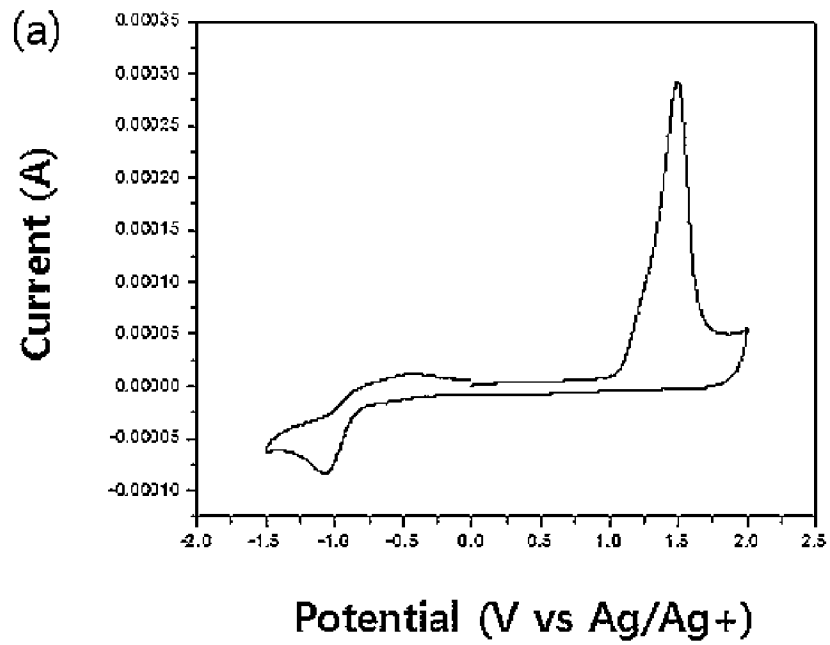
(a)



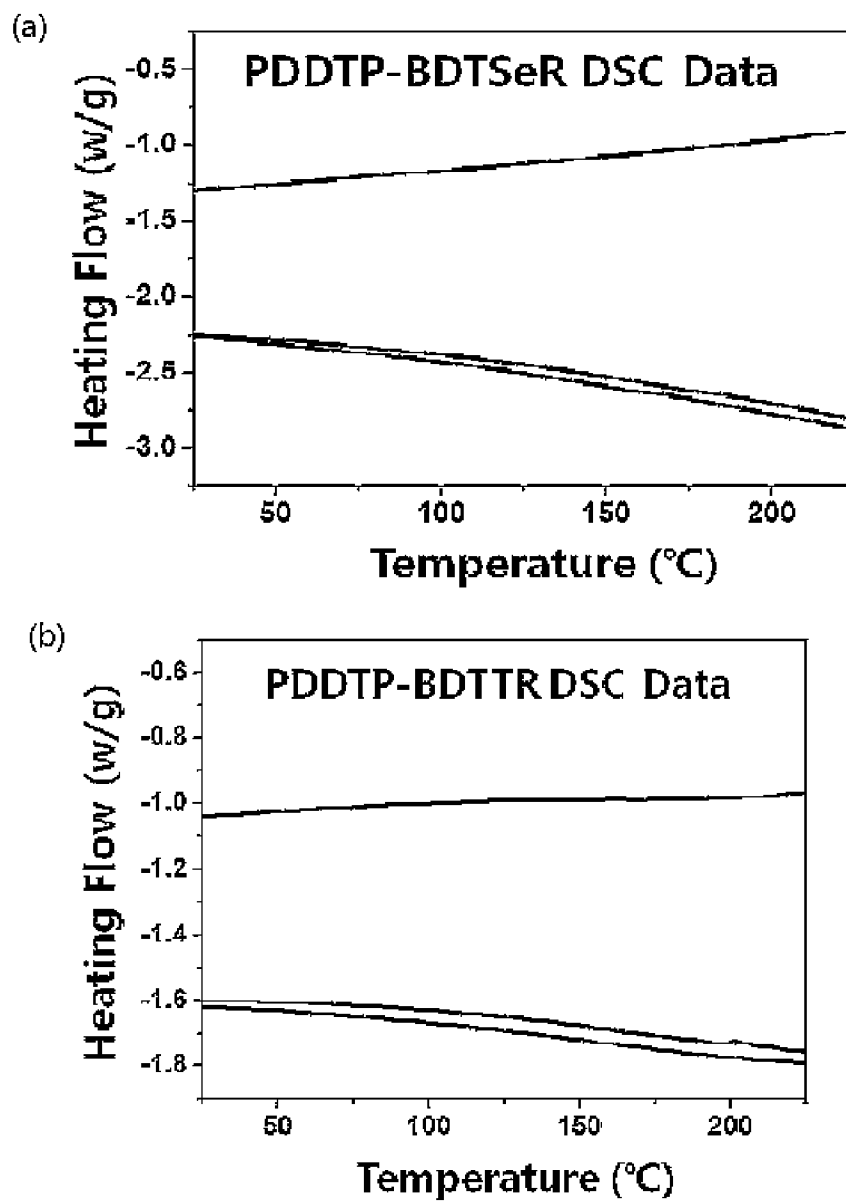
(b)



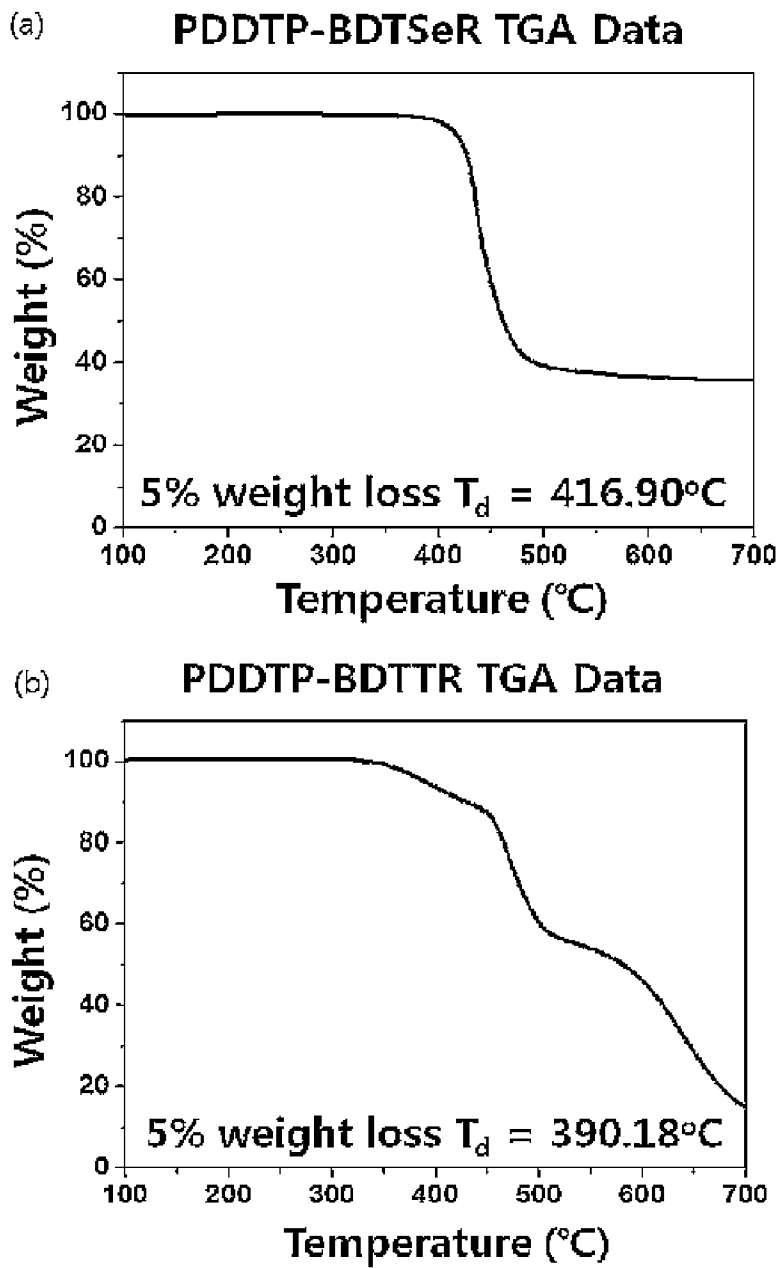
[Fig. 2]



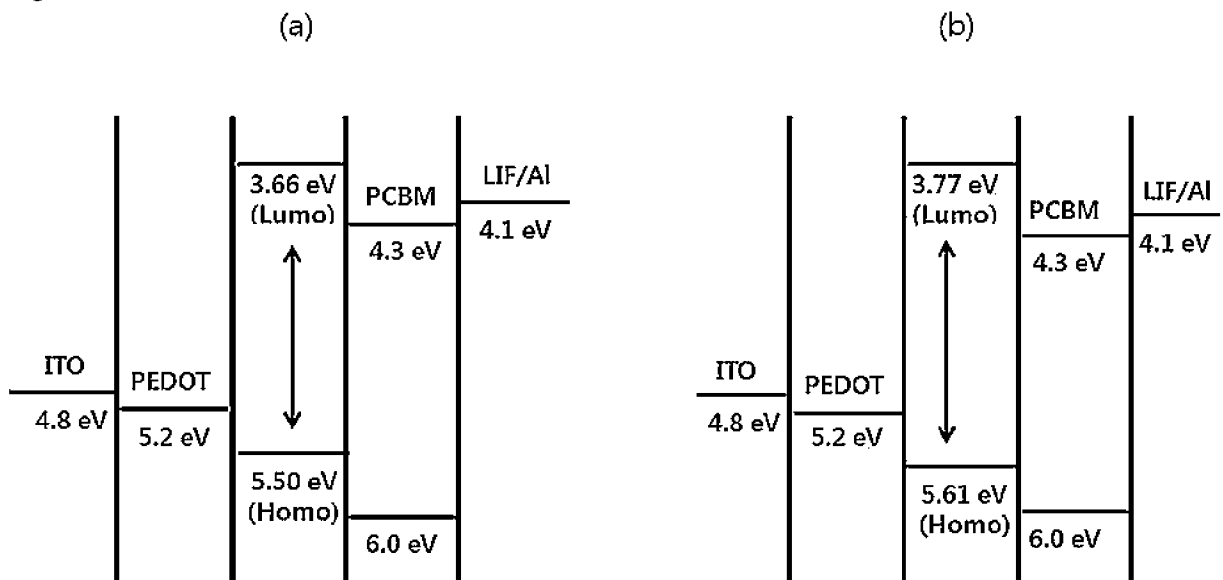
[Fig. 3]



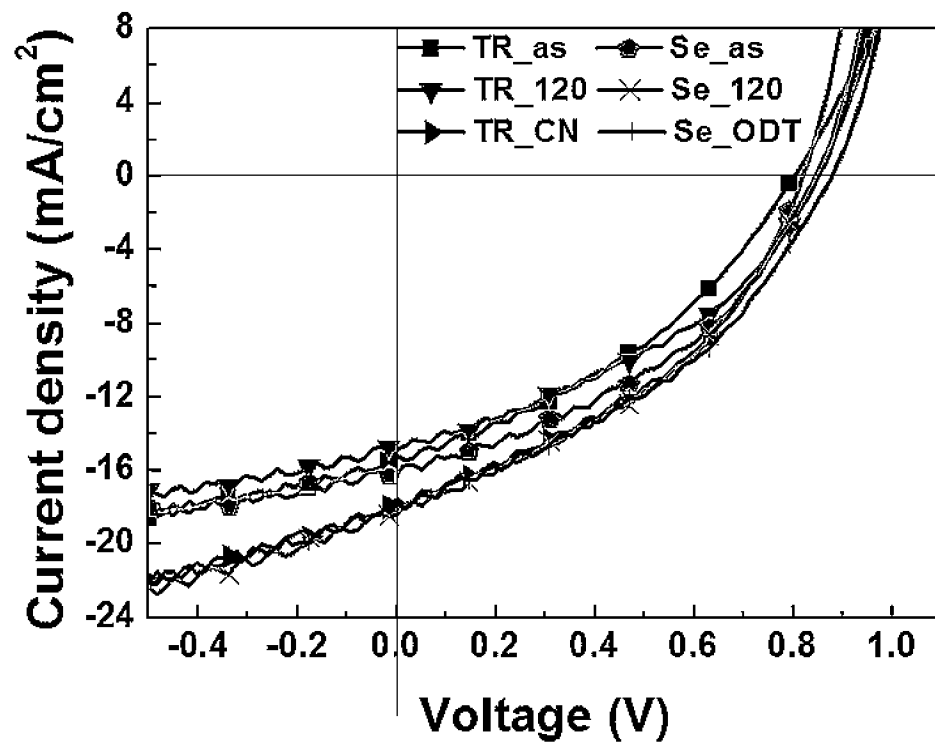
[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/005273**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C07F 9/6568(2006.01)i, H01L 51/42(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07F 9/6568; H01L 51/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: thiophene(thiophene), phosphine oxide, organic solar cell**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ACHARYA, A. et al.: "Effect of substituents on charge carrier dynamics in thio-phenol oligomers", J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2005, Vol. 173, pp. 161-168 See abstract; compound T4P1 of figure 1.	1-8
A	DIMITRAKOPOULOS, C. D. et al.: "Organic thin film transistors for large area electronics", Advanced Materials, 2002, Vol. 14(2), pp. 99-117 See abstract; table 1; bis(dithienothiophene) of scheme 1; compound DHF-6T of scheme 2.	1-8
A	OTSUBO, T. et al.: "Synthesis, optical, and conductive properties of long oligo-thiophenes and their utilization as molecular wires", Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2001, Vol. 74, pp. 1789-1801 See abstract; compounds of scheme 1 and 2.	1-8
A	KR 10-2012-0031796 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 04 April 2012 See abstract; claims 1-16	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 AUGUST 2015 (25.08.2015)

Date of mailing of the international search report

25 AUGUST 2015 (25.08.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/005273

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0031796 A	04/04/2012	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C07F 9/6568(2006.01)i, H01L 51/42(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C07F 9/6568; H01L 51/42

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 티오펜(thiophene), 포스핀 옥사이드, 유기 태양전지

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	ACHARYA, A. 등: "Effect of substituents on charge carrier dynamics in thiophene oligomers", J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2005, Vol. 173, pp. 161-168 초록; 그림 1의 화합물 T4P1 참조.	1-8
A	DIMITRAKOPOULOS, C. D. 등: "Organic thin film transistors for large area electronics", Advanced Materials, 2002, Vol. 14(2), pp. 99-117 초록; 표 1; 스킴 1의 비스(디티에노티오펜); 스킴 2의 화합물 DHF-6T 참조.	1-8
A	OTSUBO, T. 등: "Synthesis, optical, and conductive properties of long oligothiophenes and their utilization as molecular wires", Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2001, Vol. 74, pp. 1789-1801 초록; 스킴 1과 2의 화합물 참조.	1-8
A	KR 10-2012-0031796 A (한국과학기술원) 2012.04.04 초록; 청구항 1-16 참조	1-8

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

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

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

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

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

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

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

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2015년 08월 25일 (25.08.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 08월 25일 (25.08.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

방성철

전화번호 +82-42-481-8697



국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

KR 10-2012-0031796 A

2012/04/04

없음