(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0142732
(43) 공개일자 2015년12월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 265/38 (2006.01) *C07D 279/18* (2006.01)
H01L 51/05 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0070622
(22) 출원일자 2014년06월11일
심사청구일자 2014년06월11일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
김환규
세종특별자치시 조치원읍 도원로 16 (자이아파트) 117-201
강민수
세종 금남면 용포2길 70, 101동 1514호 (두진리버빌아파트)
박준호
서울특별시 성동구 금호산9가길 12-25 신도아트빌라 101호
(74) 대리인
특허법인 플러스

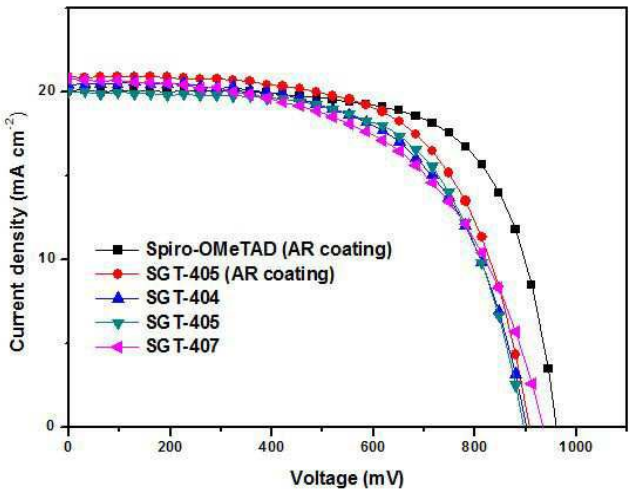
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **정공수송능력을 갖는 p-형 유기반도체 화합물, 그의 고체형 염료감응 및 유/무기 혼성 태양전지용 전해질로서의 용도 및 그를 포함하는 고체형 염료감응 및 유/무기 혼성 태양전지**

(57) 요 약

본 발명은 정공수송능력을 갖는 p-형 유기반도체 화합물, 그의 고체형 염료감응 및 유/무기 혼성 태양전지용 전해질로서의 용도, 및 그를 포함하는 고체형 염료감응 및 유/무기 혼성 태양전지에 관한 것이다.

대 표 도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2013K000203
부처명	교육과학기술부
연구관리전문기관	나노 기반.정보 에너지 사업본부
연구사업명	신기술 융합형 성장동력사업
연구과제명	[5차년도] 고효율 염료감응형 태양전지 신소재 개발
기 여 율	1/1
주관기관	고려대학교 (세종)
연구기간	2013.07.01 ~ 2014.06.30

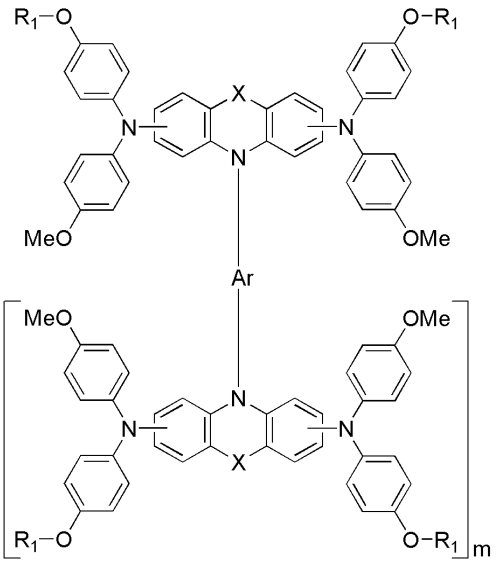
명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 p-형 유기반도체 화합물:

[화학식 1]

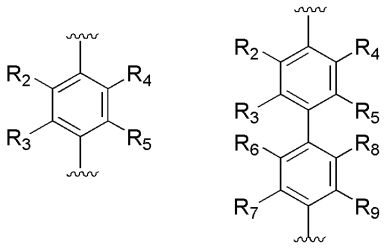


상기 화학식 1에서,

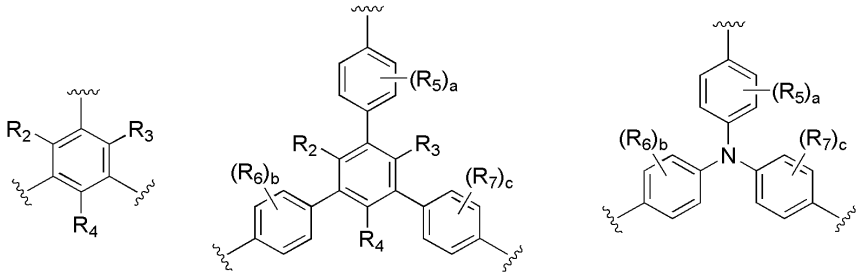
R_1은 (C1-C50)알킬이고;

X는 단일결합, O 또는 S이고;

m이 1인 경우 Ar은 하기 구조에서 선택되는 2가기이고;



m이 2인 경우 Ar은 하기 구조에서 선택되는 3가기이고;



R_2 내지 R_9는 각각 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬 또는 (C6-C20)아릴옥시(C1-C20)알킬이고, 상기 R_2 내지 R_9의

알킬 및 아릴옥시알킬은 (C1-C20)알콕시로 더 치환될 수 있고;

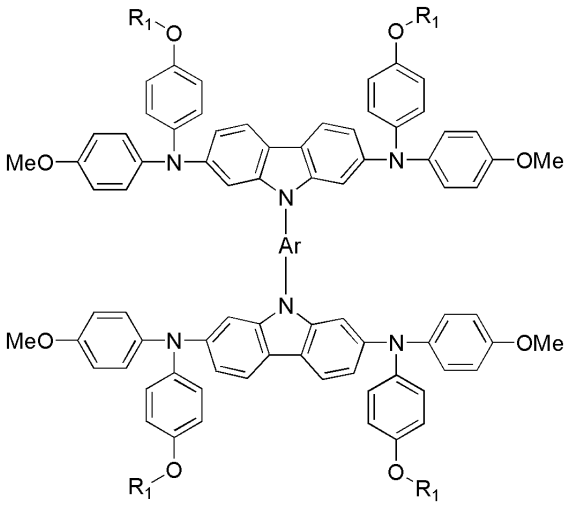
a, b 및 c는 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이다.

청구항 2

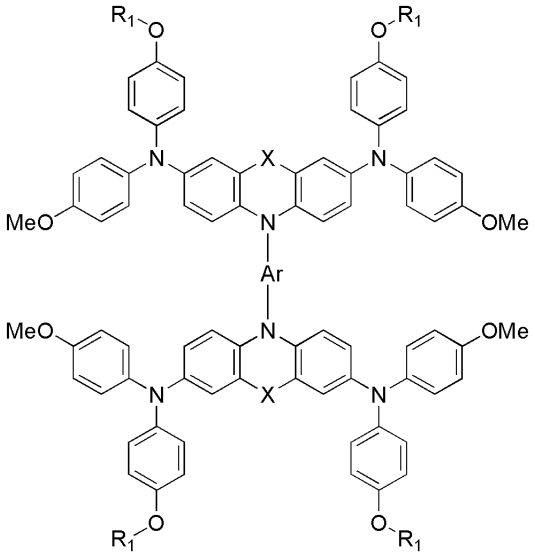
제 1항에 있어서,

하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 p-형 유기반도체 화합물:

[화학식 2]



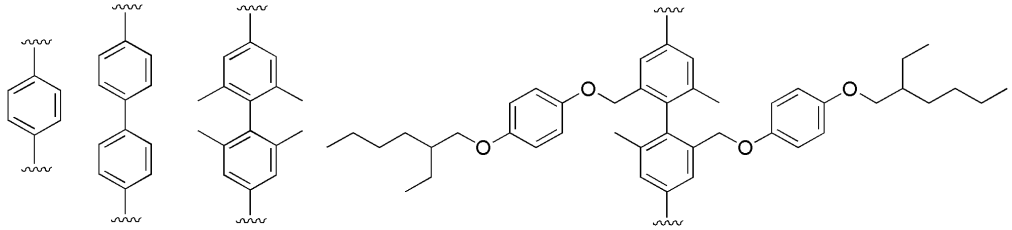
[화학식 3]



상기 R_1은 (C1-C50)알킬이고;

X는 O 또는 S이고;

Ar은 하기 구조에서 선택되는 2가기이다.

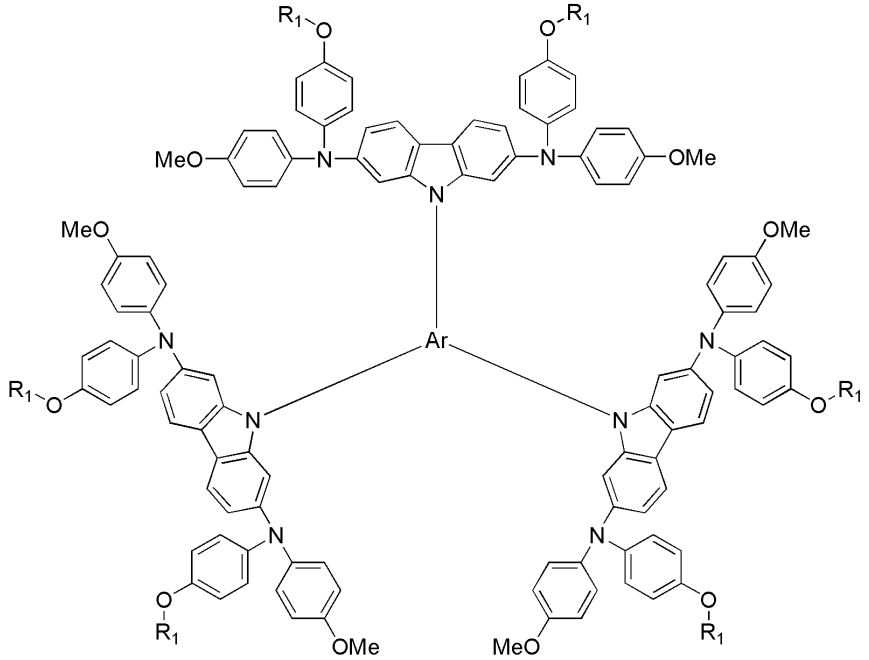


청구항 3

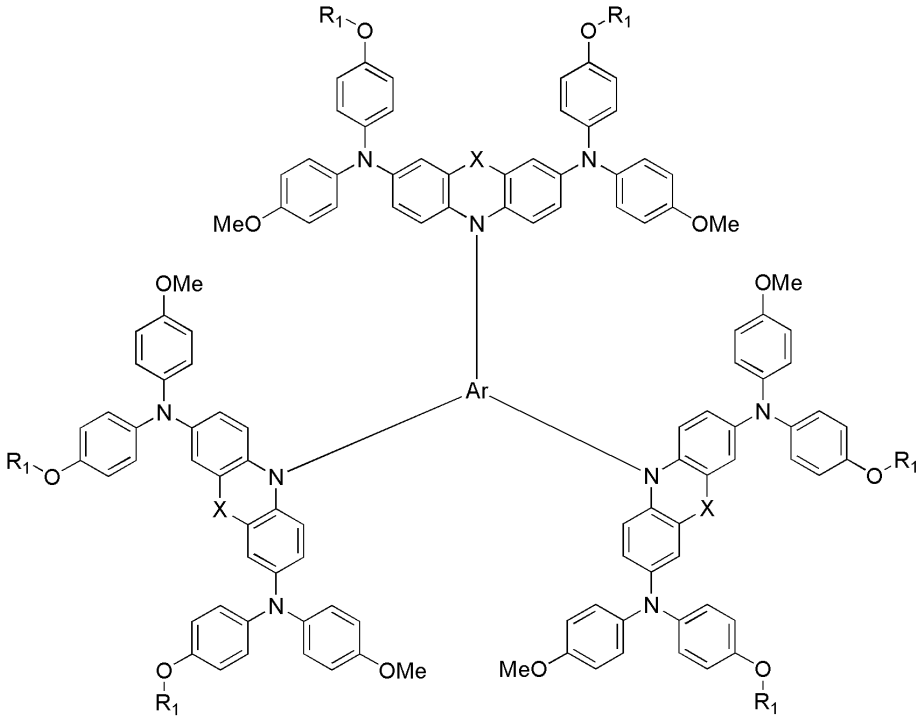
제 1항에 있어서,

하기 화학식 4 또는 화학식 5로 표시되는 p-형 유기반도체 화합물:

[화학식 4]



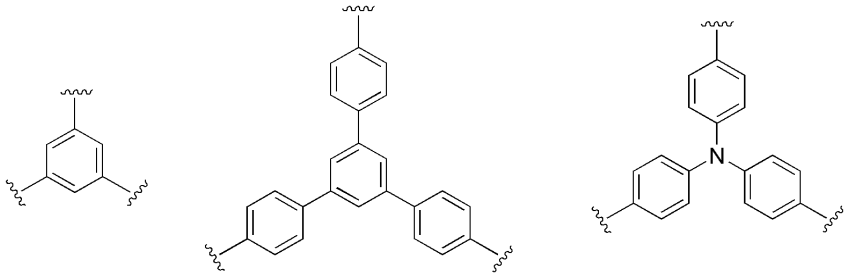
[화학식 5]



상기 R_1은 (C1-C50)알킬이고;

X는 O 또는 S이고;

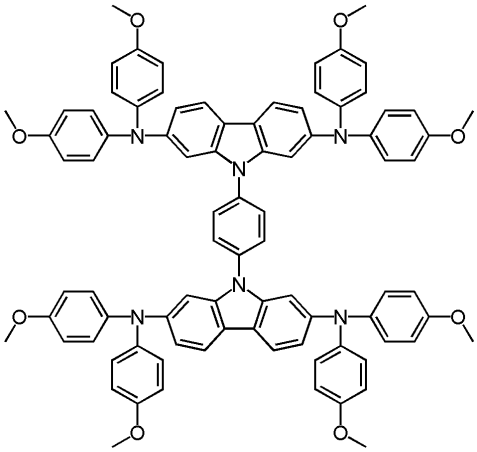
Ar은 하기 구조에서 선택되는 3가기이다.

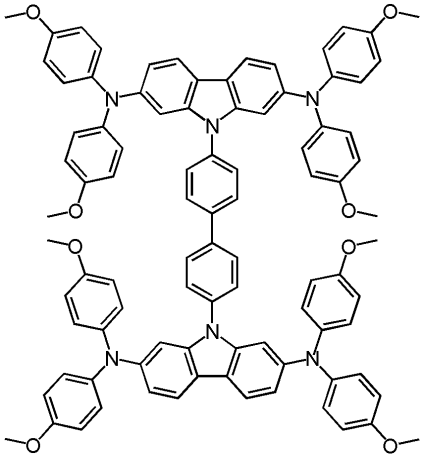


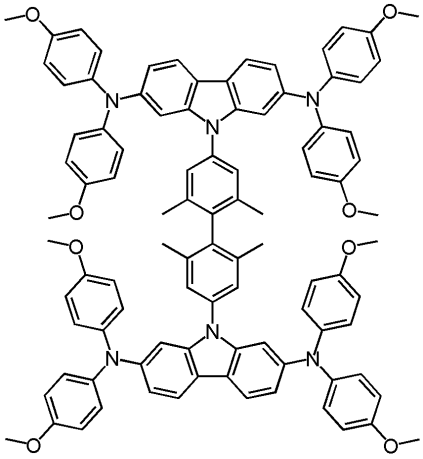
청구항 4

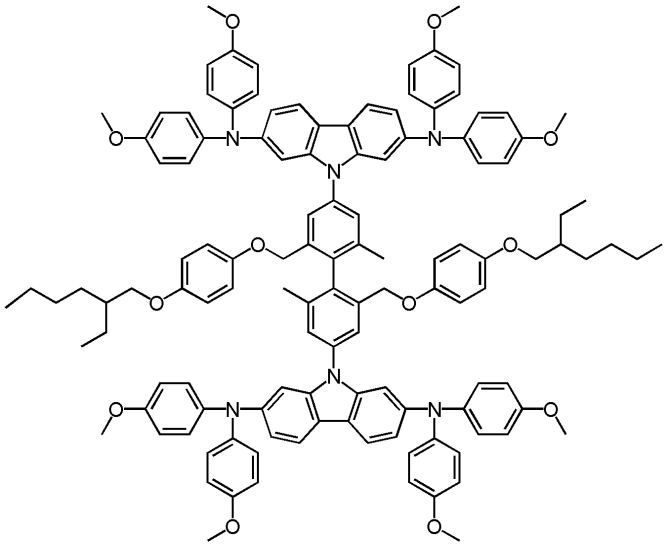
제 2항에 있어서,

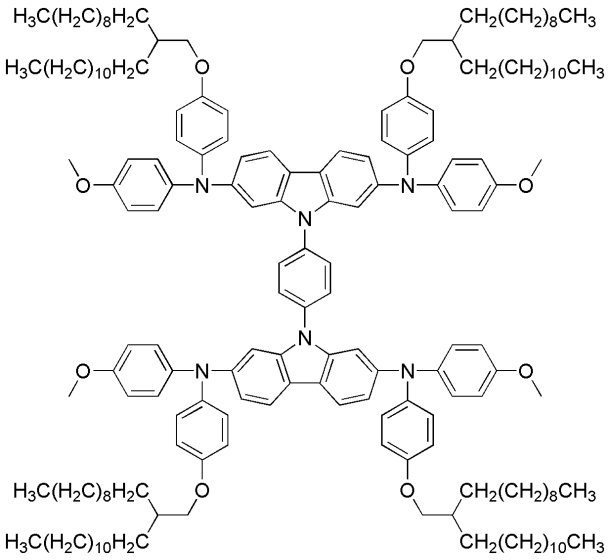
하기 구조로부터 선택되는 p-형 유기반도체 화합물:

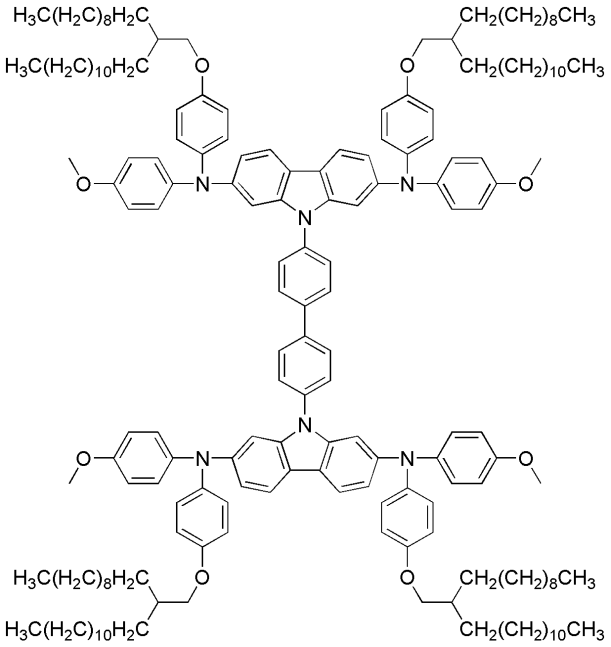


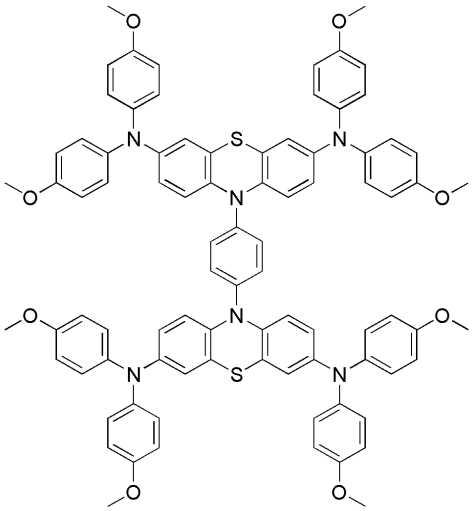


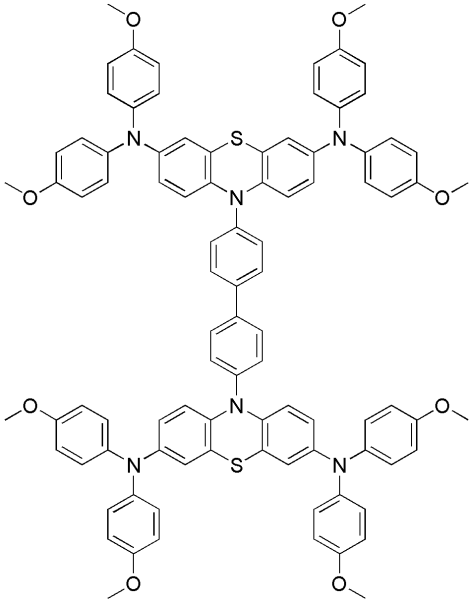


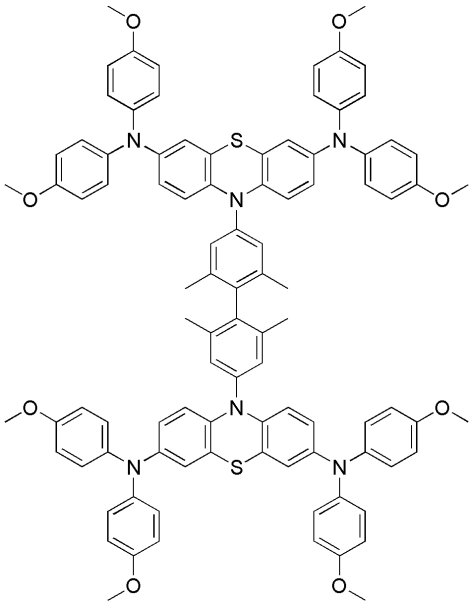


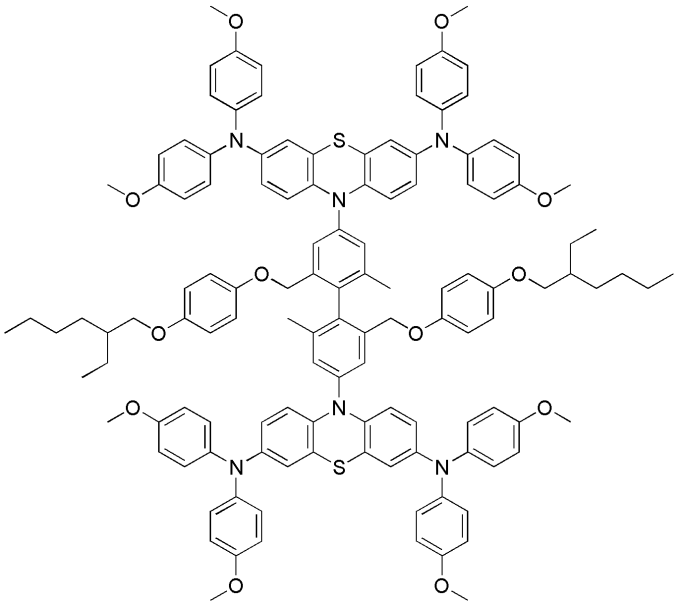


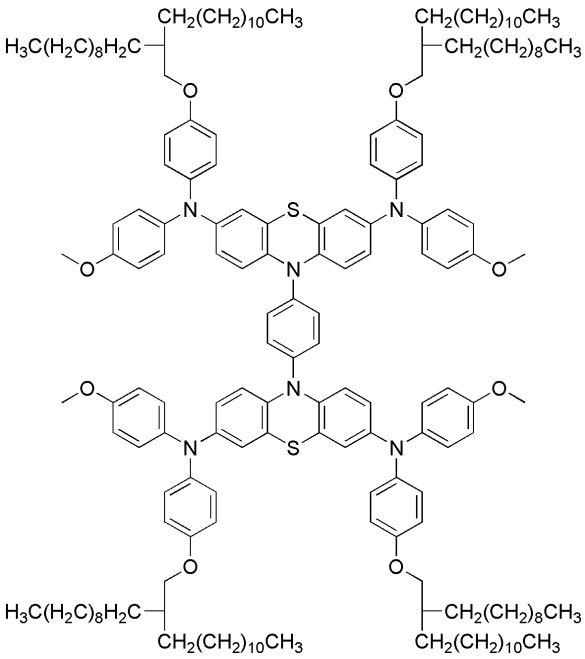


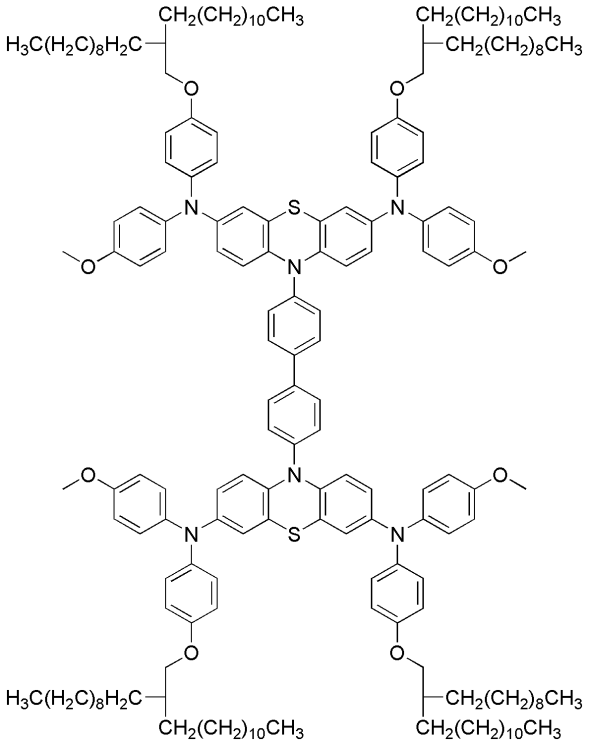








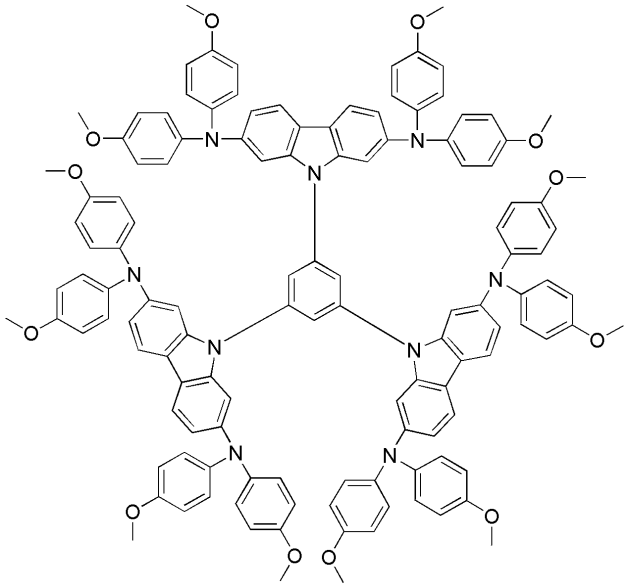


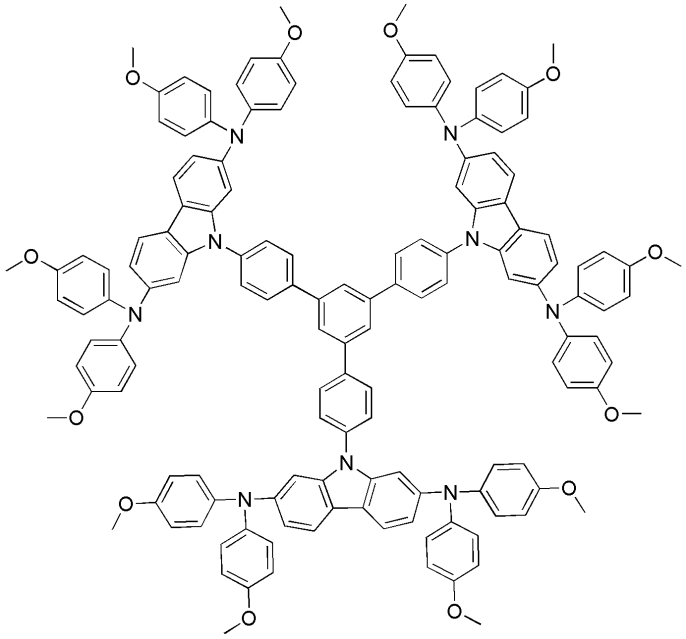


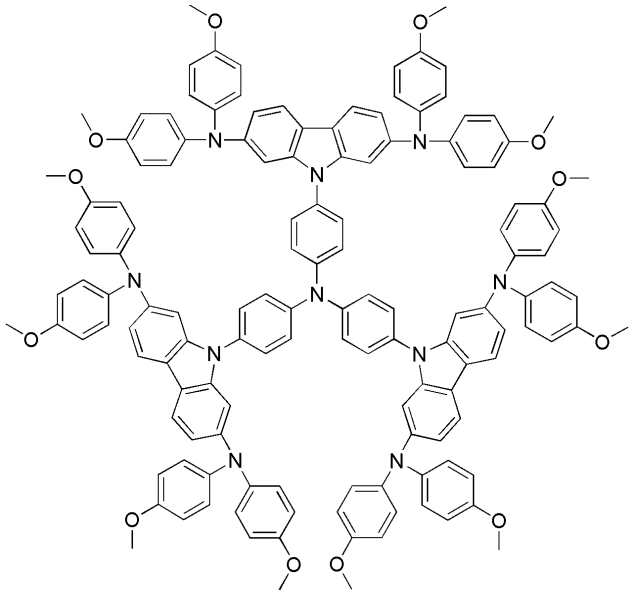
청구항 5

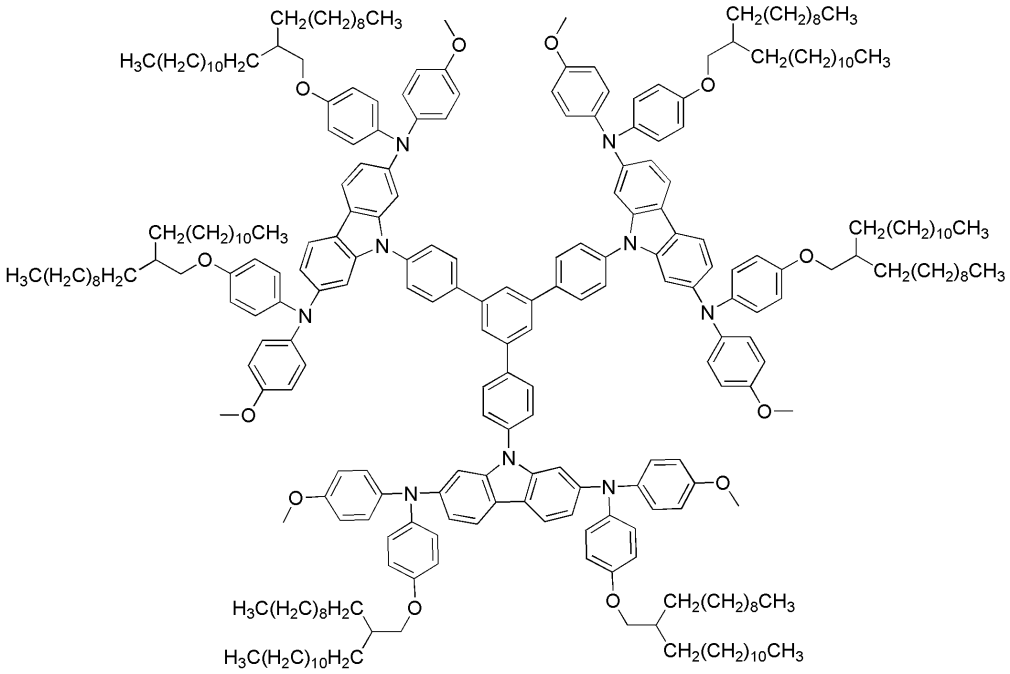
제 3항에 있어서,

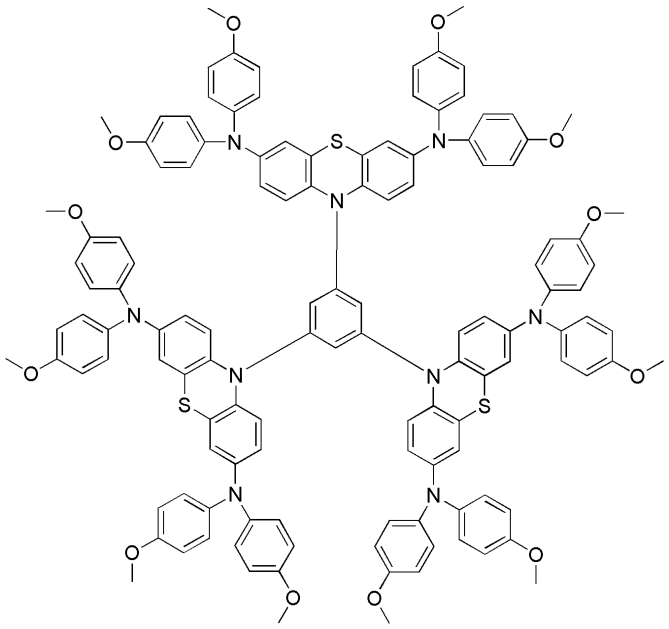
하기 구조로부터 선택되는 p-형 유기반도체 화합물:

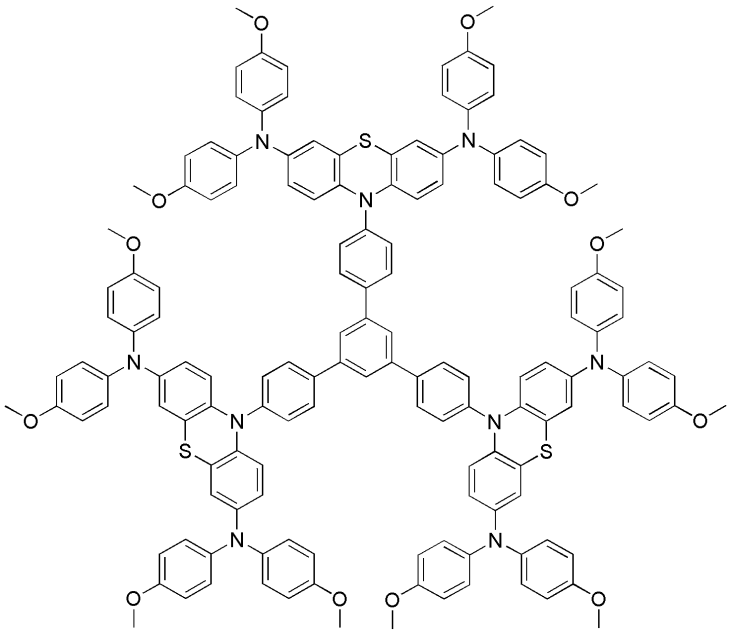


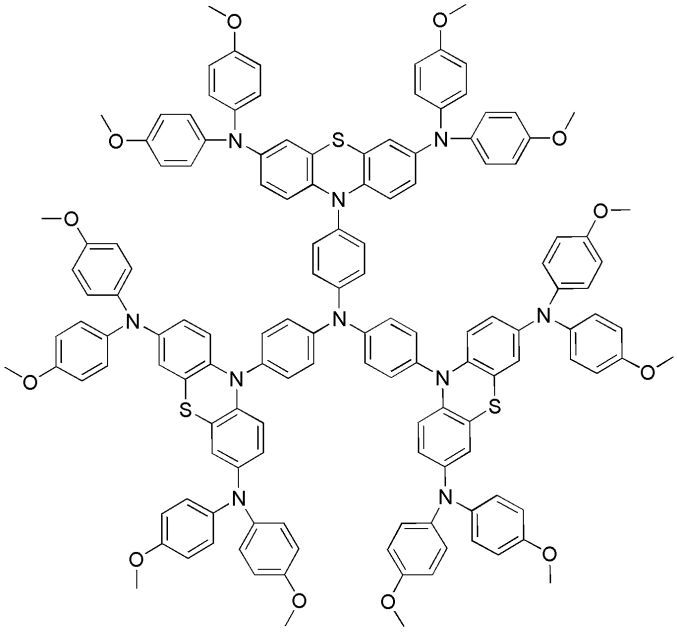


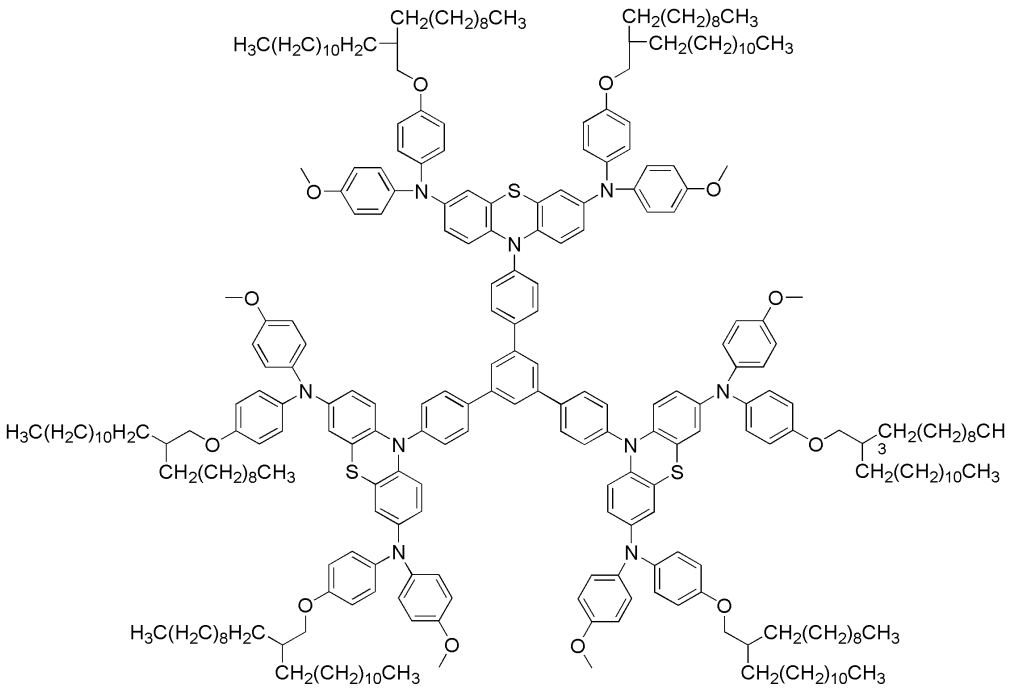












청구항 6

제 1항 내지 제 5항에서 선택되는 어느 한 항의 p-형 유기반도체 화합물을 포함하는 태양전지용 고체전해질.

청구항 7

제 6항의 태양전지용 고체전해질을 포함하는 태양전지.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 태양전지는 염료감응형 태양전지 또는 유/무기 혼성 태양전지인 것을 특징으로 하는 태양전지.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 염료감응형 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 태양전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 정공수송능력을 갖는 p-형 유기반도체 화합물, 그의 고체형 염료감응 및 유/무기 혼성 태양전지용 전해질로서의 용도, 및 그를 포함하는 고체형 염료감응 및 유/무기 혼성 태양전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 루테늄계 착화합물을 염료로서 사용한 염료감응 태양전지는 10%를 상회하는 에너지변환 효율을 나타냄으로써 학계의 주목을 받았으나 소자의 장기안정성이 떨어지는 문제점으로 인하여 상용화에 어려움을 겪고 있는 실정이다.

[0003] 일반적으로 염료감응 태양전지는 두 개의 전극(photo electrode와 counter electrode), 반도체 나노 입자(주로 이산화티타늄), 염료 그리고 액체 전해질로 구성되어 있으며 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 전자의 순환 메카니즘에 의해 작동된다.

[0004] 이중 액체 전해질 구성 요소 부분이 소자의 장기 안정성과 아주 밀접하게 관련되어 있다. 요오드가 포함된 용액 상태의 휘발성 전해액은 에너지 변환효율 측면에서는 우수한 장점을 가지고 있지만, 사용기간 동안 전해액이 누출 또는 휘발되게 되면 소자의 안정성에 치명적인 문제를 일으킬 수 있다는 단점도 함께 가지고 있다. 특히 전해액의 요오드 성분은 장시간 구동 시 염료분자의 화학적 분해를 유발할 수 있고, 소량의 산소와 수분과의 작용으로 금속성분의 모듈 그리드(module grid)를 심각하게 파괴하기도 한다.

[0005] 이러한 용액 상태의 전해액이 가진 문제점들을 해결하기 위해 p-형 유기 반도체 물질을 사용하여 기존의 액체 전해액을 대체하기 위해 많은 노력이 진행되고 있으며 2013년에 스위스의 그라첼(Gratzel) 그룹에서는 Y123 유기염료를 사용하고 기존의 액체 전해액을 2,2′ ,7,7′ -테트라키스(N,N-다이-p-메톡시페닐-아민)9,9′ -스피로바이플루오렌(Spiro-OMeTAD) p-형 유기 반도체 물질로 대체하여 7.2%의 에너지 변환효율을 얻을 수 있음을 보고하였으며, 이는 현재까지 보고된 고체형 염료감응 태양전지의 효율중 가장 높은 값이다.

[0006] 이처럼 p-형 유기 반도체 물질을 사용하여 고체형 염료감응 태양전지를 제조할 경우 기존의 액체 전해액을 사용한 염료감응 태양전지에 비해 에너지 변환효율이 낮은 이유는 액체 전해액에 비해 유기 p-형 반도체 물질의 TiO_2 다공으로의 침투 능력에 한계가 있기 때문에 2 μm의 매우 얇은 TiO_2 박막을 사용하여야 하고 이 경우 염료의 흡착량이 줄어들어 빛을 충분히 흡수할 수 없기 때문이다.

[0007] 반면 최근 큰 주목을 받고 있는 페로브스카이트 구조를 갖는 $CH_3NH_3PbI_3$ 광흡수 물질과 Spiro-MeOTAD 홀전도체를 이용한 유/무기 혼성 태양전지의 경우 표준 태양광 조건에서 15%의 고효율을 얻을 수 있음이 보고되었는데, 이는 페로브스카이트 물질의 광흡수 능력이 매우 뛰어나 매우 얇은 두께 (약 500 nm)의 TiO_2 박막을 사용하여도 빛을 충분히 흡수할 수 있기 때문이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

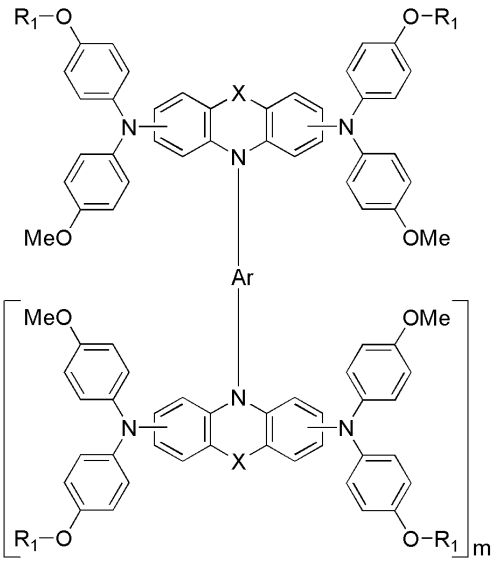
[0008] 본 발명은 기존에 사용해오던 Spiro-OMeTAD의 대용으로 사용할 수 있는 새로운 개념의 p-형 정공수송물질로서, 기존의 Spiro-OMeTAD 물질에 비해 용매로의 용해도가 우수하여 고체형 염료감응 태양전지의 제조에 사용할 경우 스핀 코팅 시 TiO_2 기공 내부로의 침투 능력이 우수하기 때문에 2 μm 이상의 TiO_2 박막을 사용하여도 기공 내부를 효율적으로 채워 에너지 변환 효율의 저하가 나타 나지 않으며, 또한 정공수송능력이 기존 Spiro-OMeTAD 물질에 비해 우수하기 때문에 염료/TiO_2/정공수송물질 계면에서 여기 전자의 재결합 저항을 크게 함으로서 개방전압의 손실을 막을 수 있고 이로 인해 기존의 Sipro-OMeTAD 물질을 사용할 경우에 비해 높은 효율을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 우수한 정공수송 능력으로 인하여 페로브스카이트 광흡수 물질과 함께 유/무기 혼성 태양전지를 제조할 경우 기존의 Spiro-OMeTAD 물질을 사용한 경우에 비해 우수한 에너지 변환 효율을 얻을 수 있는 새로운 정공수송 물질을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 또한, 본 발명은 기존의 액체 전해액을 상기 정공수송물질로 대체함으로써 광전류 광전압 및 Fill factor가 개선되는 염료감응 및 유/무기 혼성 태양전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 p-형 유기반도체 화합물을 제공한다:

[0011] [화학식 1]

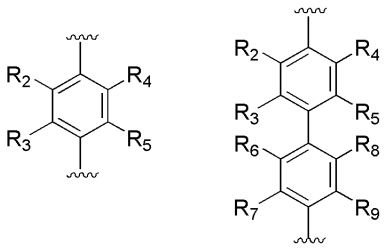
[0012]


[0013] 상기 화학식 1에서,

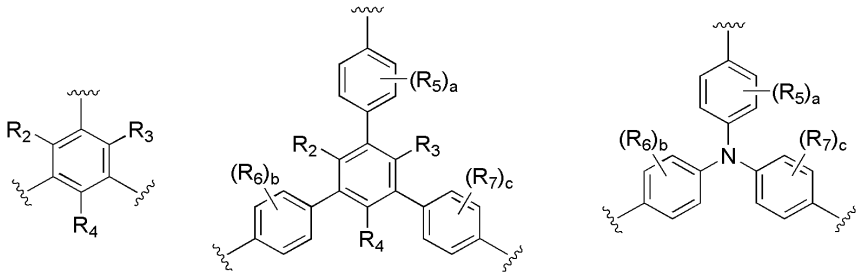
[0014] R_1은 (C1-C50)알킬이고;

[0015] X는 단일결합, O 또는 S이고;

[0016] m이 1인 경우 Ar은 하기 구조에서 선택되는 2가기이고;

[0017]


[0018] m이 2인 경우 Ar은 하기 구조에서 선택되는 3가기이고;

[0019]


[0020] R_2 내지 R_9는 각각 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬 또는 (C6-C20)아릴옥시(C1-C20)알킬이고, 상기 R_2 내지 R_9의 알킬 및 아릴옥시알킬은 (C1-C20)알콕시로 더 치환될 수 있고;

[0021] a, b 및 c는 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이다.

[0022] 또한, 본 발명은 상기 p-형 유기반도체 화합물을 포함하는 태양전지용 고체전해질을 제공한다.

[0023] 또한, 본 발명은 상기 태양전지용 고체전해질을 포함하는 태양전지를 제공한다.

발명의 효과

[0024] 본 발명의 P-형 유기반도체 화합물은 기존의 고체 염료감응 및 유/무기 혼성 태양전지에 사용되었던 Spiro-OMeTAD P-형 유기반도체에 비해 합성이 용이하고 성능이 우수하다.

[0025] 또한, 본 발명의 p-형 유기반도체 화합물은 기존의 Spiro-OMeTAD 물질에 비해 용매로의 용해도가 우수하여 고체형 염료감응 태양전지의 제조에 사용할 경우 스핀 코팅 시 TiO_2 기공 내부로의 침투 능력이 우수하기 때문에 2 μm 이상의 TiO_2 박막을 사용하여도 기공 내부를 효율적으로 채워 에너지 변환 효율의 저하가 나타나지 않는 효과가 있다.

[0026] 또한 본 발명의 p-형 유기반도체 화합물은 정공수송능력이 기존 Spiro-OMeTAD 물질 보다 우수하기 때문에 염료/TiO_2/정공수송물질 계면에서 여기 전자의 재결합 저항을 크게 함으로서 개방전압의 손실을 막을 수 있고 이로 인해 기존의 Sipro-OMeTAD 물질을 사용할 경우 보다 높은 효율을 얻을 수 있는 효과가 있다.

[0027] 또한 본 발명의 p-형 유기반도체 화합물은 우수한 정공수송 능력으로 인하여 페로브스카이트 광흡수 물질과 함께 유/무기 혼성 태양전지를 제조할 경우 기존의 Spiro-OMeTAD 물질을 사용한 경우 보다 우수한 에너지 변환 효율을 얻을 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명의 신규 P-형 유기반도체 물질의 모식도 이다.

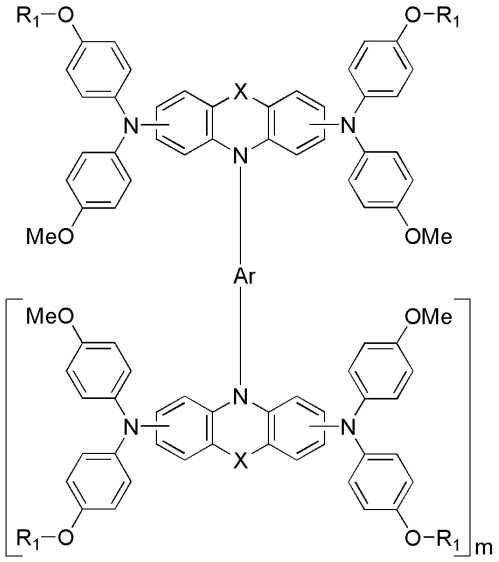
도 2는 실시예 24, 실시예 25, 실시예 26 및 비교예 2에서 제조된 유/무기 혼성 태양전지의 전류-전압곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 본 발명에서 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 갖는 것으로 해석될 수 있다.

[0030] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 p-형 유기반도체 화합물에 관한 것이다:

[0031] [화학식 1]

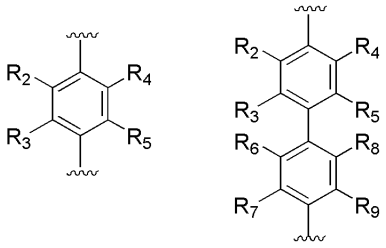
[0032] 

[0033] 상기 화학식 1에서,

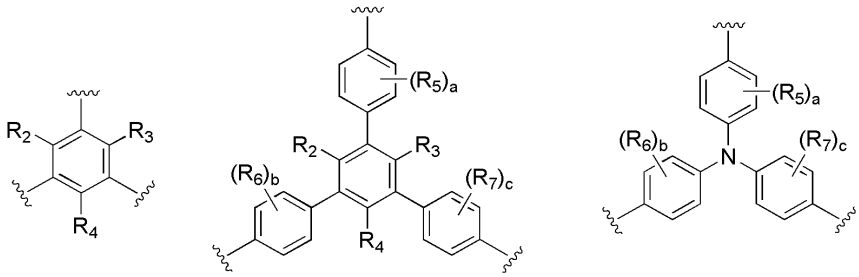
[0034] R_1은 (C1-C50)알킬이고;

[0035] X는 단일결합, O 또는 S이고;

[0036] m이 1인 경우 Ar은 하기 구조에서 선택되는 2가기이고;

[0037] 

[0038] m이 2인 경우 Ar은 하기 구조에서 선택되는 3가기이고;

[0039] 

[0040] R_2 내지 R_9는 각각 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬 또는 (C6-C20)아릴옥시(C1-C20)알킬이고, 상기 R_2 내지 R_9의 알킬 및 아릴옥시알킬은 (C1-C20)알콕시로 더 치환될 수 있고;

[0041] a, b 및 c는 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이다.

[0042] 본 발명에 따른 p-형 유기반도체 화합물은 짧은 합성루트로 인하여 기존의 고가인 Spiro-OMeTAD 물질보다 가격이 저렴하게 책정될 수 있는 장점이 있으며 그럼에도 불구하고 태양광 소자를 제작 시 기존의 Spiro-OMeTAD 물질에 견줄만한 우수한 성능을 얻기 위한 것으로서, 본 발명에 따른 p-형 유기반도체 화합물은 다이머(Dimer) 혹

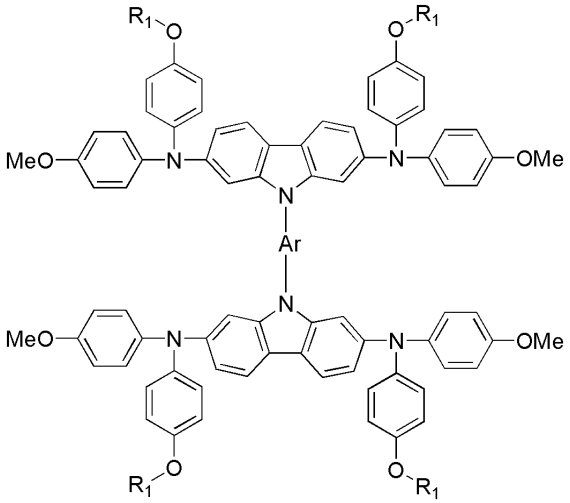
은 트리머(Trimer) 화학구조를 갖는 카바졸 유도체를 도입함으로 인하여 우수한 전하전도도를 나타내며 또한 알킬 그룹의 도입으로 인하여 용해도를 증가시킴으로서 TiO_2 광전극과의 계면특성을 향상시킨다.

[0043] 본 발명에 기재된 치환기들에 포함된 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄 형태일 수 있다.

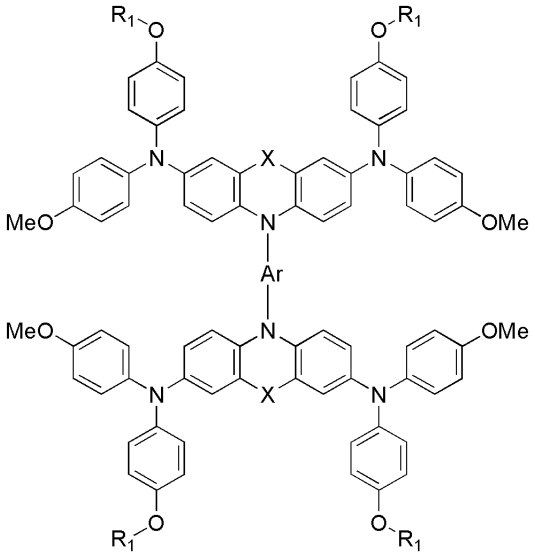
[0044] 상기 R_1은 (C1-C50)알킬이고, 바람직하게는 (C1-C35)알킬일 수 있다.

[0045] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 p-형 유기반도체 화합물은 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 p-형 유기반도체 화합물을 포함한다:

[0046] [화학식 2]

[0047]


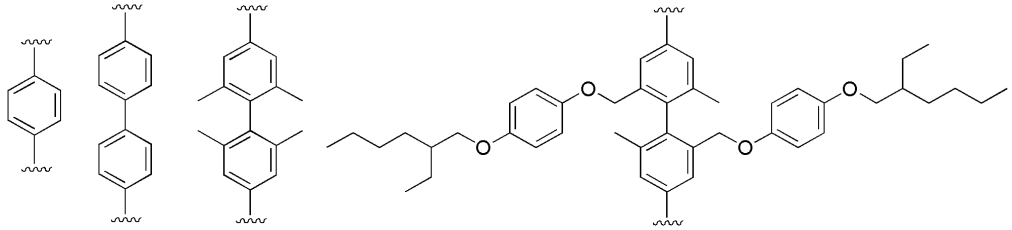
[0048] [화학식 3]

[0049]


[0050] 상기 R_1은 (C1-C50)알킬이고;

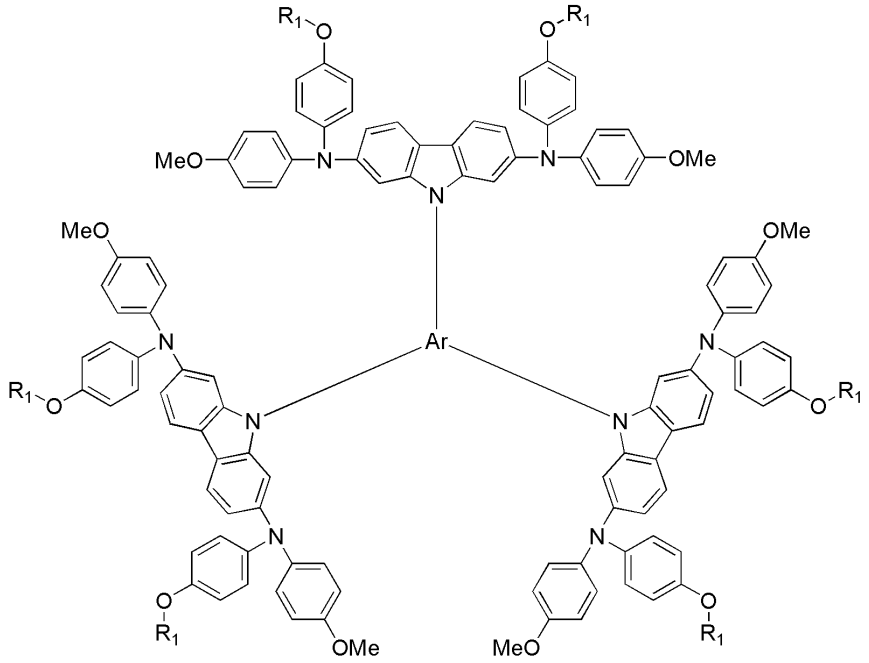
[0051] X는 O 또는 S이고;

[0052] Ar은 하기 구조에서 선택되는 2가기이다.

[0053] 

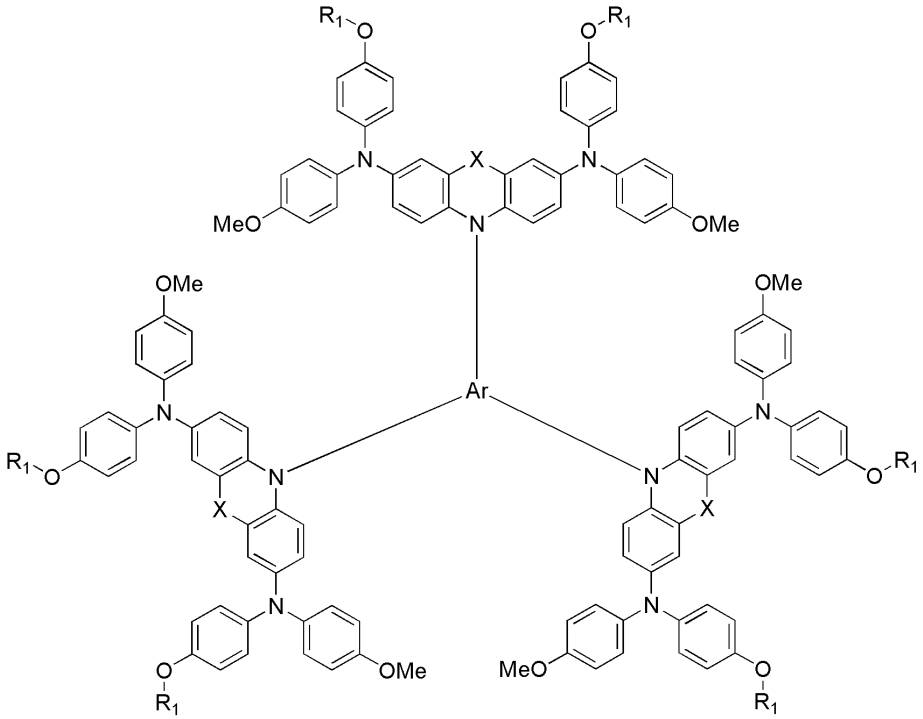
[0054] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 p-형 유기반도체 화합물은 하기 화학식 4 또는 화학식 5로 표시되는 p-형 유기반도체 화합물을 포함한다:

[0055] [화학식 4]

[0056] 

[0057] [화학식 5]

[0058]

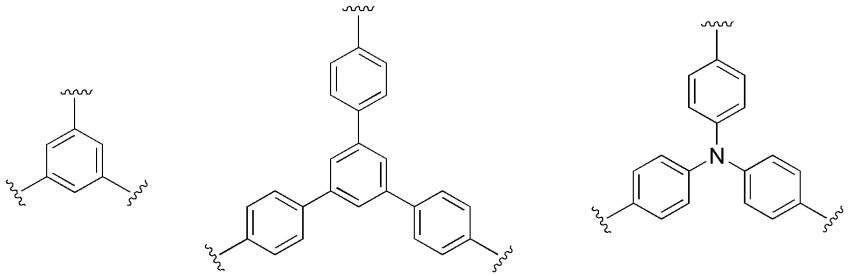


[0059] 상기 R_1은 (C1-C50)알킬이고;

[0060] X는 O 또는 S이고;

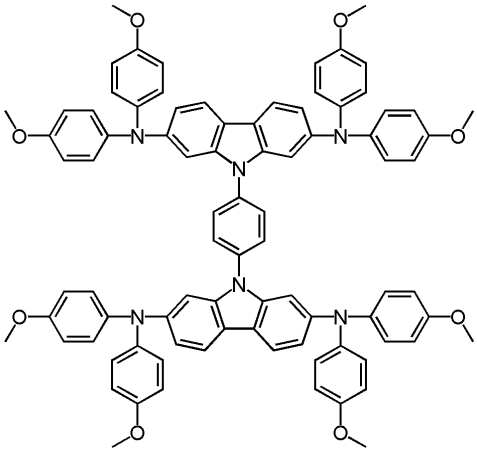
[0061] Ar은 하기 구조에서 선택되는 3가기이다.

[0062]

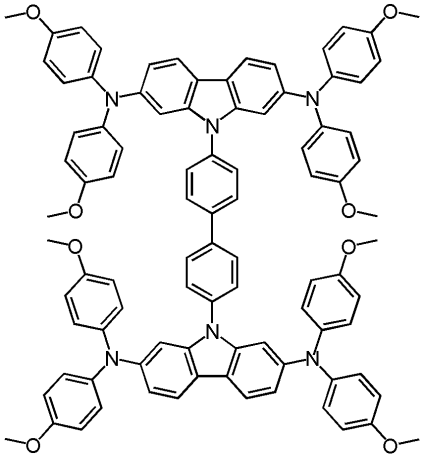


[0063] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 p-형 유기반도체 화합물은 구체적으로 하기 구조로 예시될 수 있다:

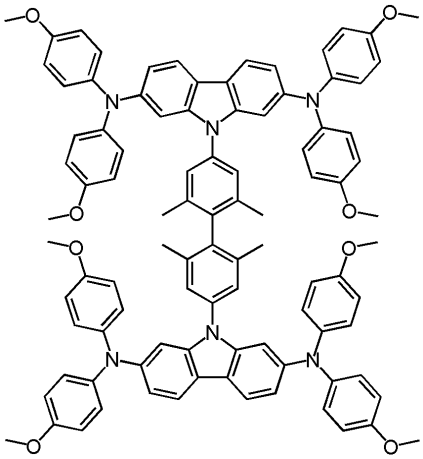
[0064]



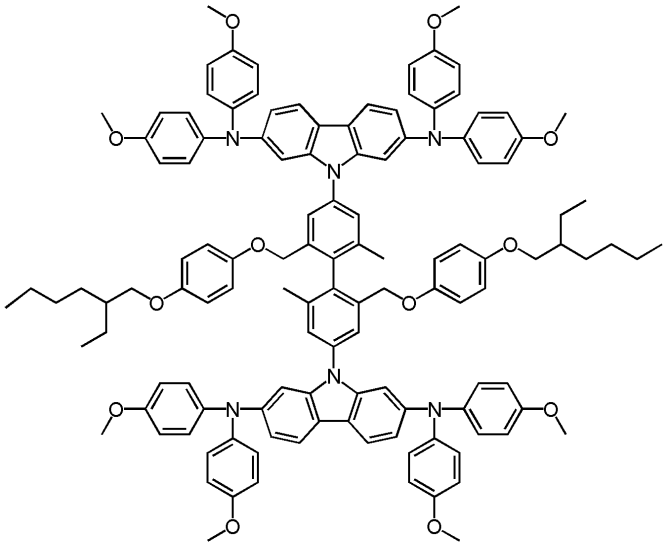
[0065]



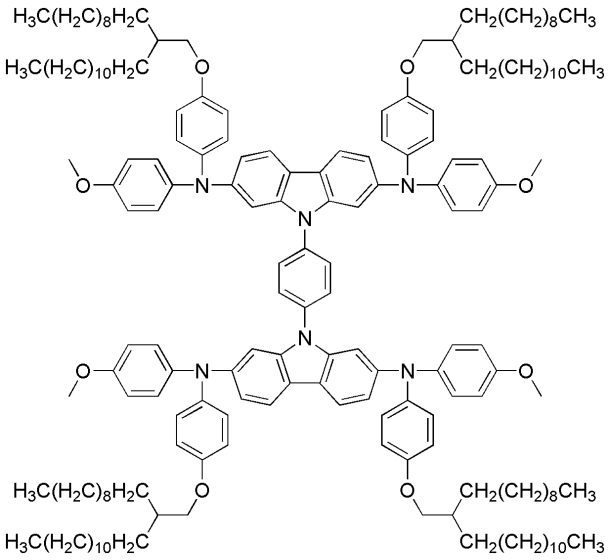
[0066]



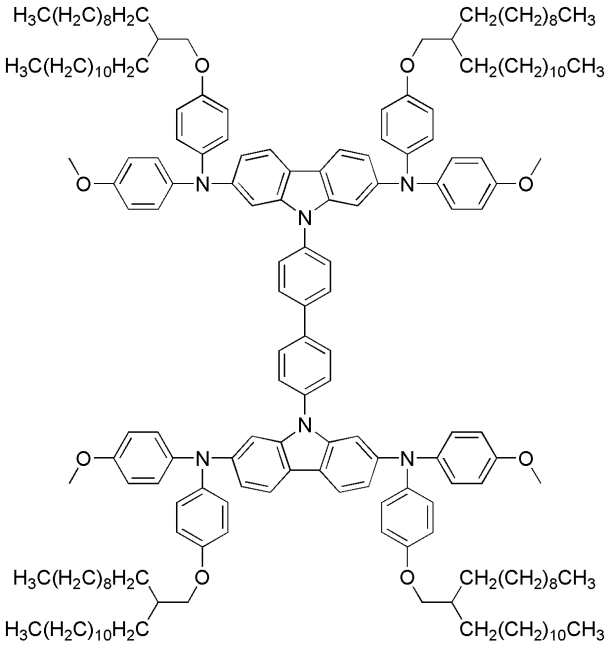
[0067]



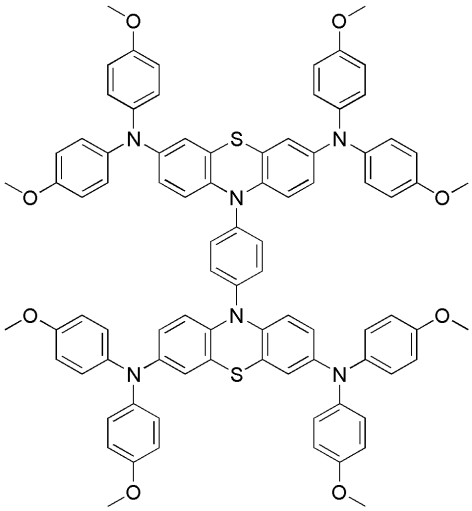
[0068]



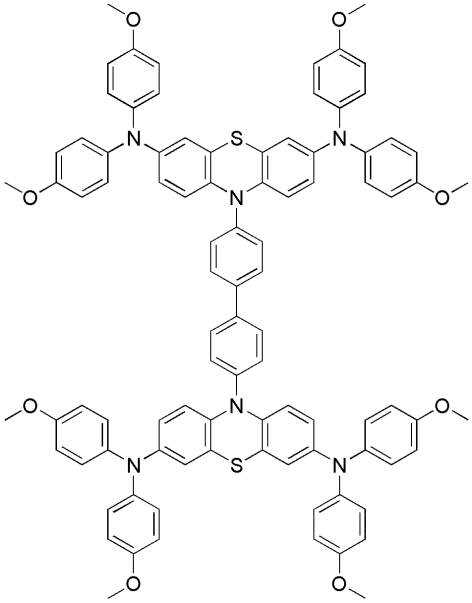
[0069]



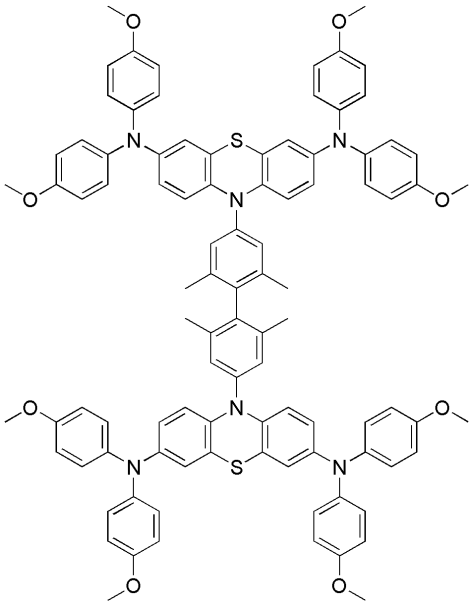
[0070]



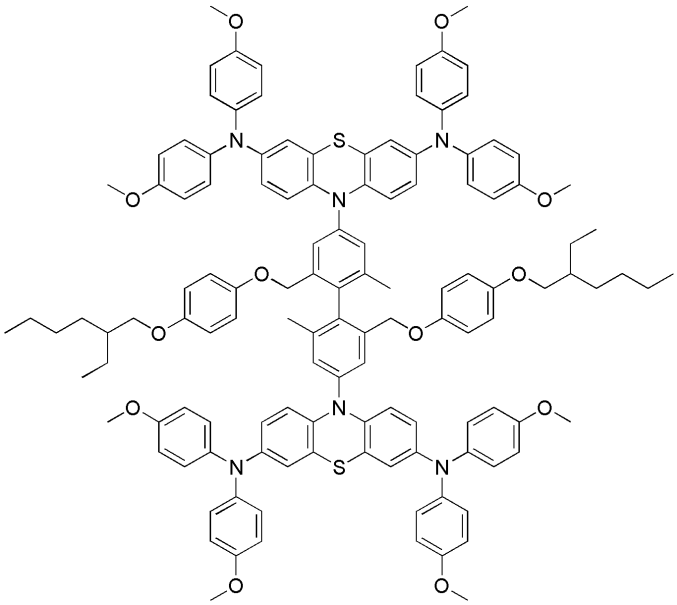
[0071]



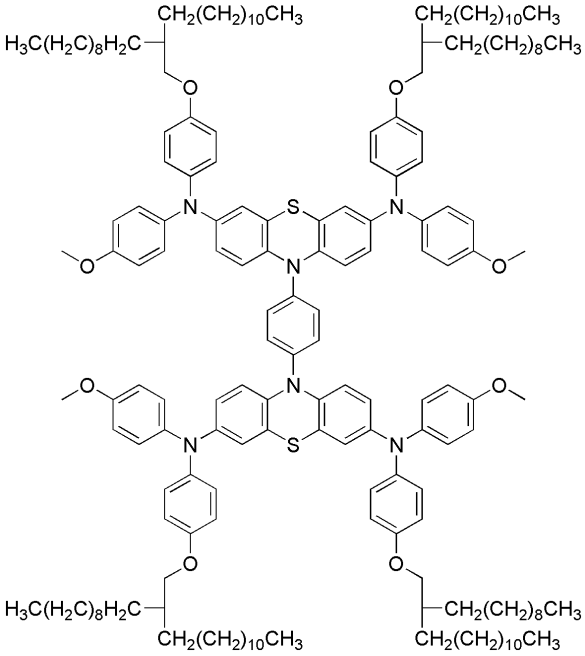
[0072]



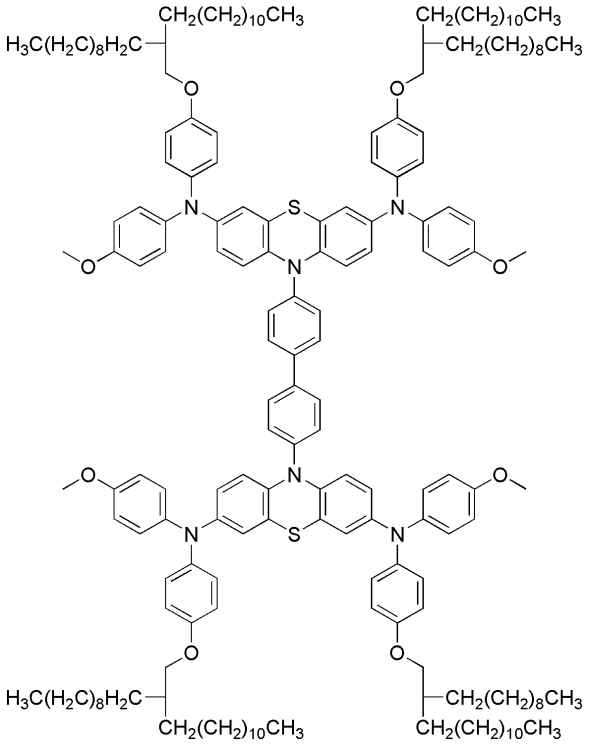
[0073]



[0074]

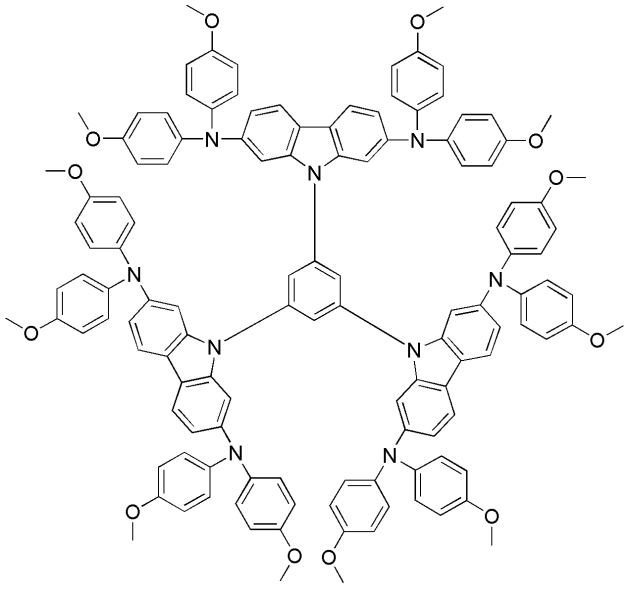


[0075]

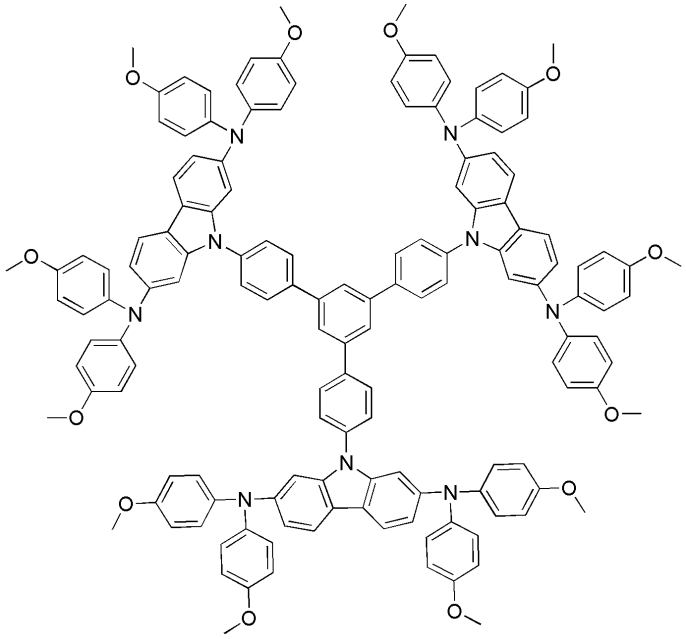


[0076] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 p-형 유기반도체 화합물은 구체적으로 하기 구조로 예시될 수 있다:

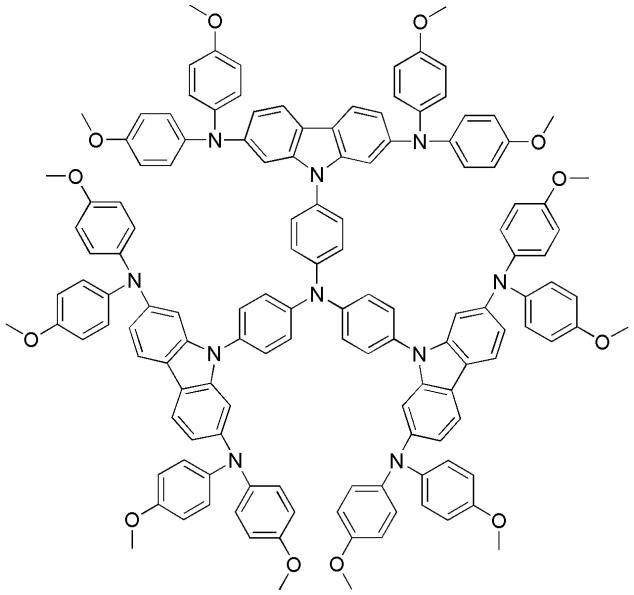
[0077]



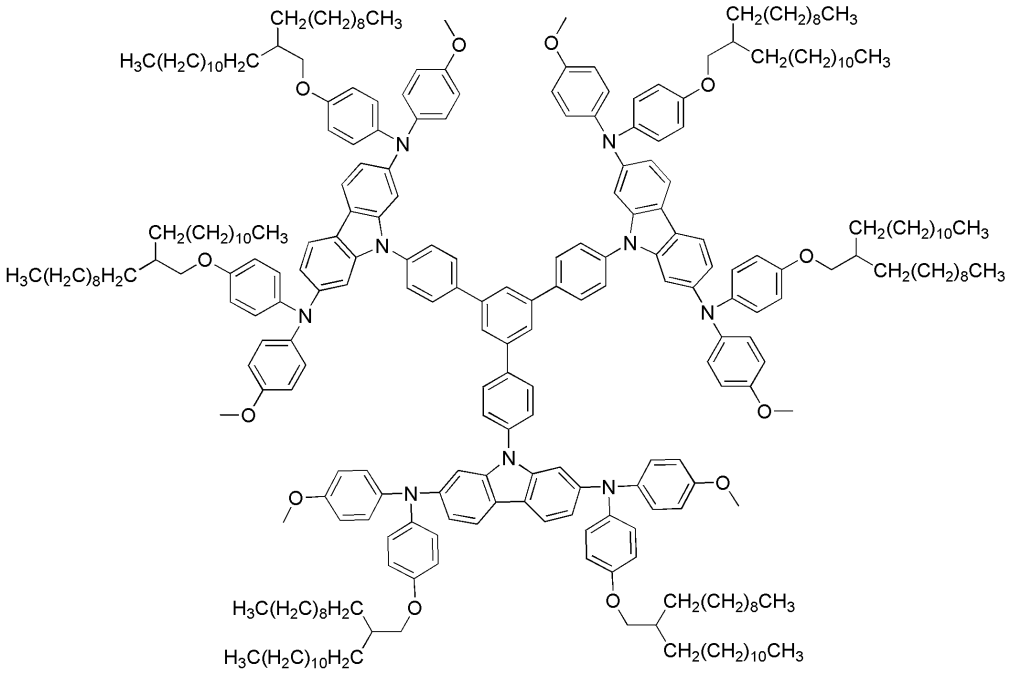
[0078]



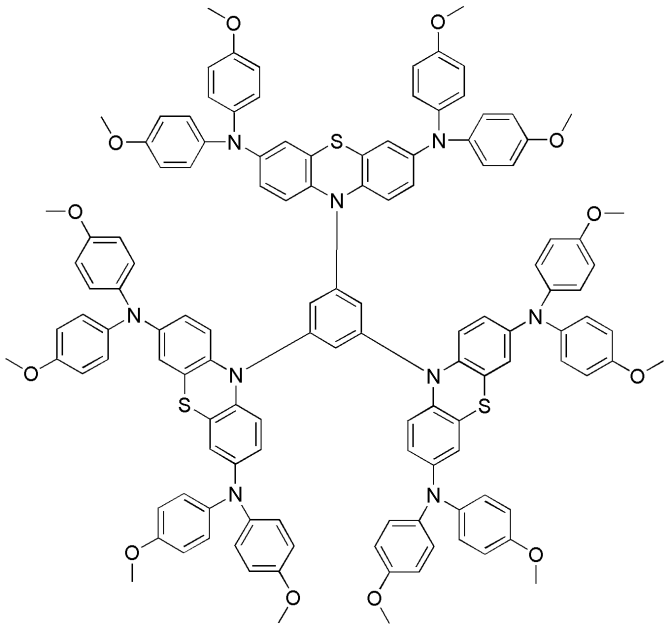
[0079]



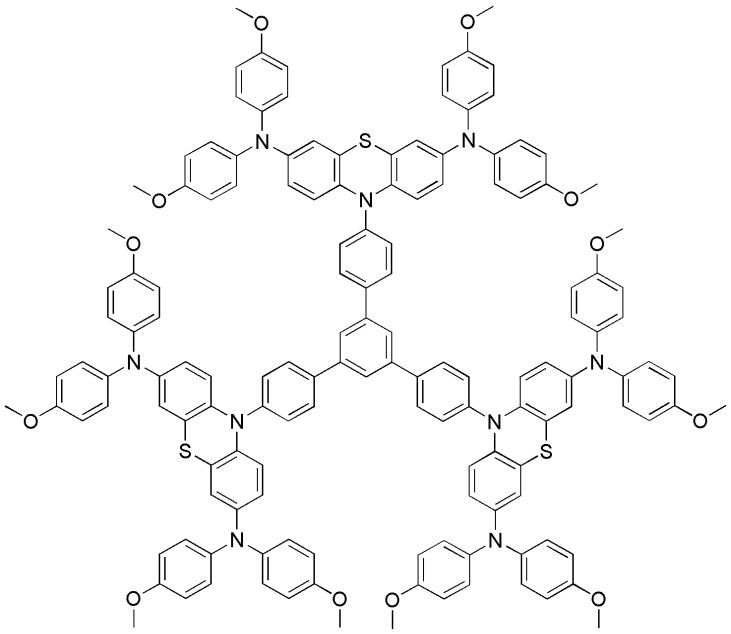
[0080]



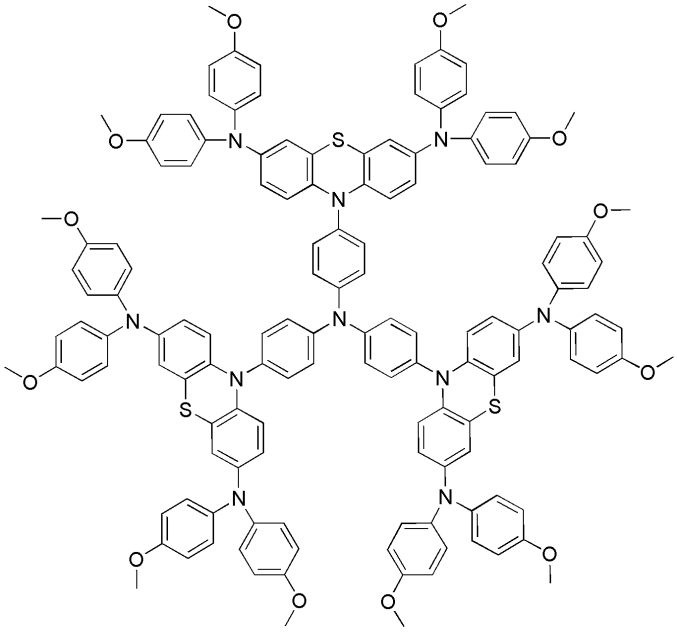
[0081]



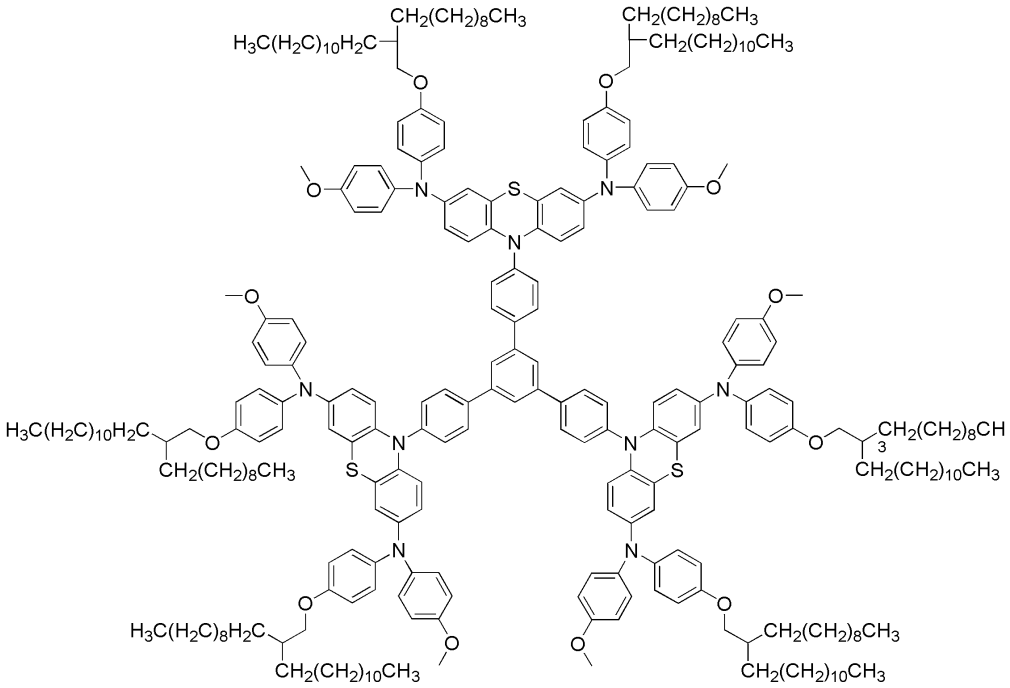
[0082]



[0083]



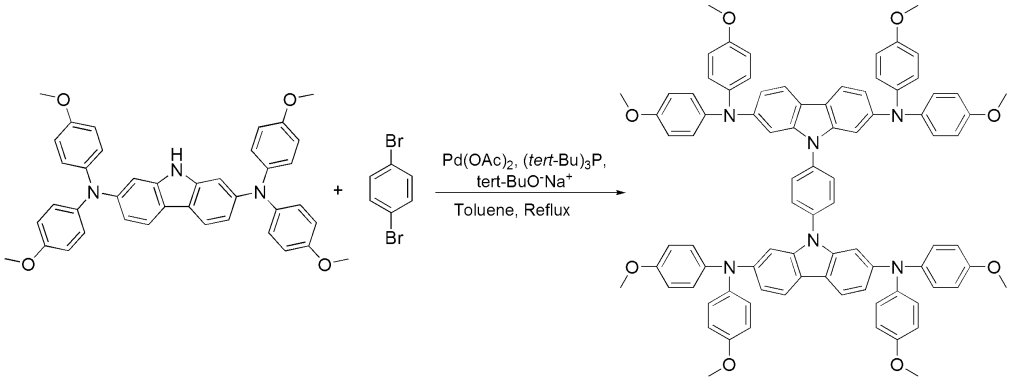
[0084]



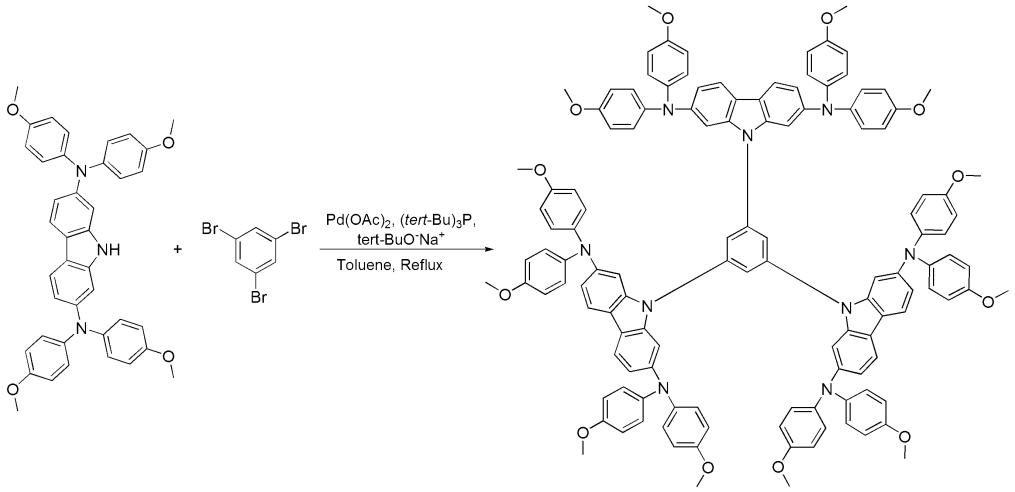
[0085] 본 발명의 p-형 유기반도체 화합물은 예를 들어 하기 반응식 1 및 2에 의해 제조될 수 있다. 더 자세한 내용은 하기 실시예 1 내지 20에서 설명된다. 그러나, 제조 방법이 하기 반응식 1 및 2에 한정하는 것은 아니고, 공지의 유기 반응을 이용하여 다양한 방법으로 합성할 수 있다.

[0086] [반응식 1]

[0087]



[0088] [반응식 2]



[0089]

[0090] 상기 화학식 1로 표시되는 p-형 유기반도체 화합물은 고체 염료감응 및 유/무기 혼성 태양전지용 고체전해질로서 유용하게 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명은 상기 화학식 1의 p-형 유기반도체 화합물을 포함하는 고체 염료감응 및 유/무기 혼성 태양전지용 고체전해질을 제공한다.

[0091] 또한, 본 발명은 상기 태양전지용 고체전해질을 포함하는 태양전지를 제공한다. 상기 태양전지는 염료감응형 태양전지 또는 유/무기 혼성 태양전지일 수 있다.

[0092] 본 발명에서 염료감응 태양전지는, 이에 한정되는 것은 아니나, 다음과 같은 구성을 가질 수 있다:

[0093] 전도성 투명 기판을 포함하는 제1전극;

[0094] 상기 제1전극의 어느 일면에 형성된 광흡수층;

[0095] 상기 광흡수층이 형성된 제1전극에 대향하여 배치되는 제2전극; 및

[0096] 상기 제1전극과 제2전극 사이의 공간에 위치하는 전해질.

[0097] 상기 전해질은 본 발명의 p-형 유기반도체 화합물을 포함한다.

[0098] 상기 태양전지를 구성하는 소재들을 예를 들어 설명하면 다음과 같다.

[0099] 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.

[0100] 상기 광흡수층은 반도체 미립자, 염료, 페로브스카이트(Perovskite) 결정구조의 $CH_3NH_3PbI_3$ 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 유기금속화합물 혹은 페로브스카이트 결정구조의 $CH_3NH_3PbI_3$ 화합물을 들 수 있다.

[0101] 상기 제2전극으로는 Au, Ag 혹은 Al 이 사용될 수 있으며 주로 열증착 방식을 통하여 p-형 유기반도체 위에 증착된다.

[0102] 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.

[0103] 실시예

[0104] 사용된 시약

[0105] 본 발명의 화합물 제조에 필요한 시약은 아연 파우더(Zn dust), 소듐 나이트라이트(sodium nitrite), 소듐 아이오다이드(sodium iodide), 4-4'-디브로모바이페닐(4,4'-dibromobiphenyl), 트라이페닐포스핀(triphenylphosphine), 4-아이오도아니졸(4-iodoanisole), 파라-아니시딘(p-anisidine), 소듐 하이드라이드(sodium hydride), 팔라듐(II) 아세테이트(palladum(II) acetate), 소듐 터트-부톡사이드(sodium tert-butoxide), 1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센(1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene), 구리 파우더(Cu powder), 리튬 알루미늄 하이드라이드(Lithium aluminium hydride), 2-에틸헥실 브로마이드(2-Ethylhexyl bromide), 1,3,5-트리브로모벤젠(1,3,5-tribromobenzene), 트리페닐아민(triphenylamine), Hydrogen iodide, Lithium Bis(Trifluoromethanesulfonyl)Imide, 4-tert-butylpyridine, methylamine (CH_3NH_2) solution (33wt% in absolute ethanol), hydroiodic acid (55 wt% in water) 은 알드리치(Aldrich)사 제품을 사용하였으며, 1,3,5-트리스(4-브로모페닐)벤젠(1,3,5-Tris(4-bromophenyl)benzene)을 TCI사 제품을 사용하였으며, 5-니트로-메타-자일렌(5-nitro-m-xylene)은 Alfa aesar 제품을 사용하였으며, 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 헥산(hexane), 톨루엔(toluene), 디클로로메탄(dichloromethane), 클로로포름(chloroform), 에탄올(ethanol), 아세톤(acetone), 파라-톨루엔설포닐 클로라이드(p-toluenesulfonyl chloride), KOH, $MgSO_4$는 삼전화학 제품을 사용하였다. 이중 THF, 헥산, 톨로엔은 소듐/벤조페논(sodium/benzophenone) 하에서 정제하여 사용하였고, $CHCl_3$, CH_2Cl_2는 CaH_2 및 P_2O_5 하에서 정제하여 사용하였다. 그 외의 시약들은 별다른 정제 과정 없이 사용하였다. TIO_2 페이스트는 Dyesol사의 18-NRT를 사용하였다. FK209(tris(2-(1H-pyrazol-1-yl)-4-tert-butylpyridine)-cobalt(III)-tris(bis(trifluoromethylsulfonyl)imide)는 J. Mater. Chem. A, 2013, 1, 11842 문헌의 방법대로 제조하여 사용하였다.

[0106] 합성된 화합물의 확인방법

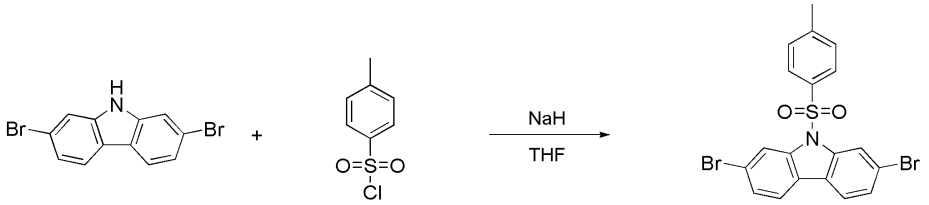
[0107] 제조한 화합물은 ^{1}H NMR과 MASS SPECTRASCOPY 그리고 FT-IR 분광학적인 방법으로 구조를 확인하였다. ^{1}H NMR은 베리안(Varian) 300 분광기를 사용하여 기록하였고, 모든 화학적 이동도는 내부 표준물질인 테트라메틸실란(tetramethyl silane)에 대해 ppm 단위로 기록하였다. IR 스펙트럼은 퍼킨-엘머(Perkin-Elmer) 분광계를 사용하여 KBr 펠렛으로 측정하였다. 발광 스펙트럼은 에디버그(Edinburgh)사 FS920으로 고체상으로 측정하였다.

[0108] 중간체의 합성

[0109] 4,4'-다이아이오도-2,2',6,6'-테트라메틸바이페닐(4,4'-diiodo-2,2',6,6'-tetramethylbiphenyl)은 “Eur. J. Org. Chem., 2010, 120.” 문헌의 방법대로 제조하였고, 다이메틸 4,4'-다이브로모-6,6'-다이메틸바이페닐-2,2'-다이카복실레이트(dimethyl 4,4'-dibromo-6,6'-dimethylbiphenyl-2,2'-dicarboxylate)은 “J. Org. Chem., 2006, 71, 5921.” 문헌의 방법대로 제조하였고, 비스(4-메톡시페닐)아민(bis(4-methoxyphenyl)amine)은 “Organic Letters, 2003, Vol 5, No. 14, 2453.” 문헌의 방법대로 제조하였고, 11-(브로모메틸)트리코산(11-(bromomethyl)tricosane)은 “J. Am. Chem. Soc., 2004, 126(26), 8074.” 문헌의 방법대로 제조하였고, 트리스(4-브로모페닐)아민(tris(4-bromophenyl)amine)은 “J. Mater. Chem., 2012, 22(16), 7945.” 문헌의 방법대로 제조하였고, 2,7-다이브로모-9H-카바졸(2,7-dibromo-9H-carbazole)은 “Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2010, Vol. 48, 5479.” 문헌의 방법대로 제조하였고, 터트-부틸 3,7-다이브로모-10H-페노티아진-10-카복실레이트(tert-butyl 3,7-dibromo-10H-phenothiazine-10-carboxylate)는 "Org. Lett., 2004, vol. 6, 3493." 의 방법대로 제조하였다.

[0110] 실시예 1: SGT-401의 합성

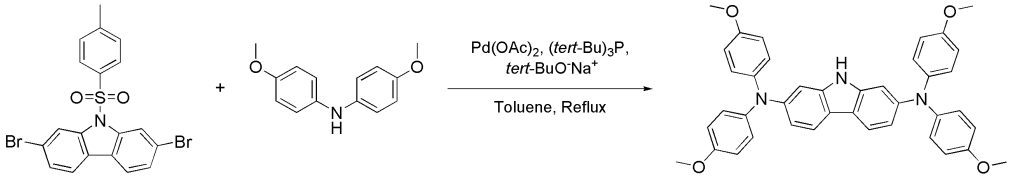
[0111] 1-1: 2,7-디브로모-9-토실-9H-카바졸의 합성

[0112]


[0113] 250 ml 플라스크에 2,7-브로모카바졸(15.2g, 46.77mmol), 파라-톨루엔설포닐 클로라이드(13.37g, 70.15mmol), 소듐 하이드라이드(2.81g, 70.15mmol) 및 테트라하이드로퓨란(25mL)을 넣고 12시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종결되면 에탄올과 증류수를 첨가하고 디클로로메탄으로 추출하여 증류수로 수 회 세척하였다. 유기층을 $MgSO_4$로 건조한 후 여과하였다. 얻어진 여액을 감압 하에서 농축시키고, 관 크로마토그래피로 분리하여 생성물을 얻었다. 수득률은 95%이었다.

[0114] ^{1}H NMR (DMSO-d^6, ppm): δ 8.32 (s, 2H, Ar-H), 8.15 (d, 2H, Ar-H), 7.78 (d, 2H, Ar-H), 7.66 (d, 2H, Ar-H), 7.64 (d, 2H, Ar-H), 7.36 (d, 2H, Ar-H).

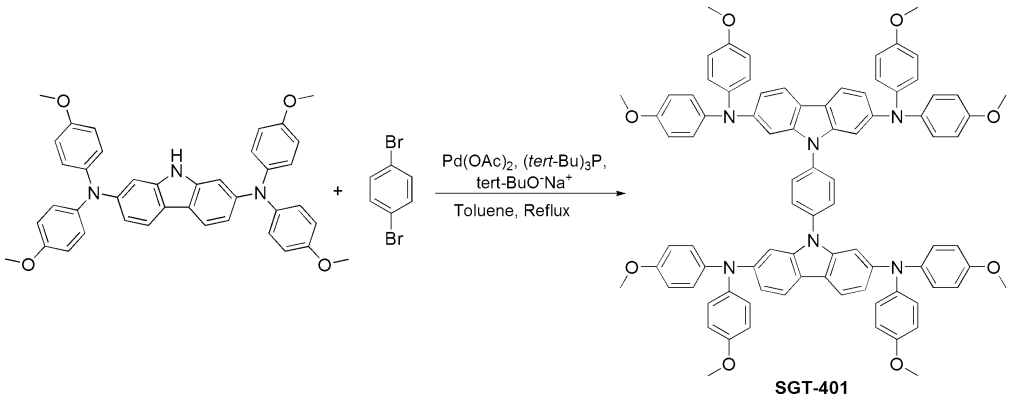
[0115] 1-2: N^2,N^2,N^7,N^7-테트라키스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸-2,7-디아민의 합성

[0116]


[0117] 250 ml 플라스크에 2,7-디브로모-9-토실-9H-카바졸(5.12g, 10.68mmol), 비스(4-메톡시페닐)아민(5.02g, 21.90 mmol), 팔라듐 아세테이트(0.48g, 2.14mmol), 트리-터트부틸-포스핀(0.86g, 4.27mmol), 소듐-터트부톡사이드(12.32g, 128.22mmol) 및 톨루엔(25mL)을 넣고 12시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종결되면 증류수를 첨가하고 에틸 아세테이트로 추출하여 증류수로 수 회 세척하였다. 유기층을 $MgSO_4$로 건조한 후 여과하였다. 얻어진 여액을 감압 하에서 농축시키고, 관 크로마토그래피로 분리하여 생성물을 얻었다. 수득률은 80%이었다.

[0118] ^{1}H NMR (DMSO-d^6, ppm): δ 10.6 (s, 1H, Ar-NH), 7.74 (d, 2H, Ar-H), 6.99 (d, 8H, Ar-H), 6.89 (d, 8H, Ar-H), 6.67 (s, 2H, Ar-H), 6.65 (d, 2H, Ar-H), 3.73 (s, 12H, Ar-OCH_3). FT-IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3400 (Ar-NH).

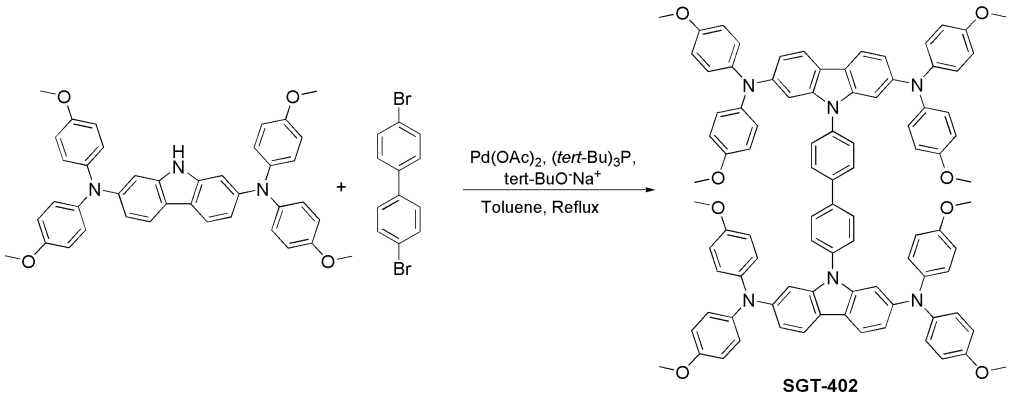
[0119] 1-3: SGT-401의 합성

[0120]


[0121] 250 ml 플라스크에 N^2,N^2,N^7,N^7-테트라키스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸-2,7-디아민(1.08g, 1.74mmol), 1,4-디브로모벤젠(0.2g, 0.85mmol), 팔라듐 아세테이트($Pd(OAc)_2$, 0.04g, 0.17mmol), 트리-터트부틸-포스핀($(tert\text{-}Bu)_3P$, 0.07g, 0.08mmol), 소듐-터트부톡사이드($tert\text{-}BuO^-Na^+$, 0.49g, 5.09mmol) 및 톨루엔(25mL)을 넣고 48시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종결되면 증류수을 첨가하고 에틸 아세테이트로 추출하여 증류수로 수 회 세척하였다. 유기층을 $MgSO_4$로 건조한 후 여과하였다. 얻어진 여액을 감압 하에서 농축시키고, 관 크로마토그래피로 분리하여 생성물 SGT-401을 얻었다. 수득률은 80%이었다.

[0122] ^1H NMR (DMSO-d^6, ppm): δ 7.88 (d, 4H, Ar-H), 7.49 (s, 4H, Ar-H), 6.83 (m, 40H, Ar-H), 3.73 (s, 24H, $-OCH_3$).

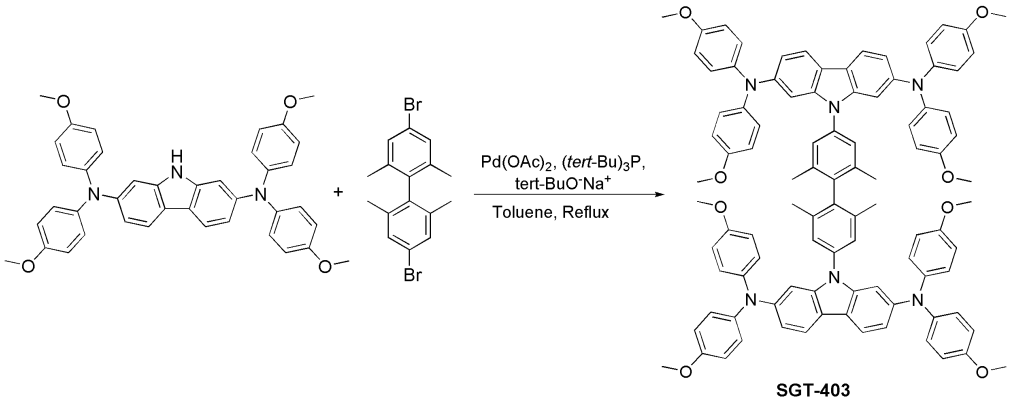
[0123] **실시예 2 : SGT-402의 합성**

[0124]


[0125] 1,4-디브로모벤젠 대신에 4,4'-디브로모바이페닐을 사용한 것 이외에는 실시예 1-3의 방법과 동일한 방법으로 SGT-402를 제조하였다. 수득률은 80%이었다.

[0126] ^1H NMR (DMSO-d^6, ppm): δ 7.88 (d, 4H, Ar-H), 7.38 (d, 4H, Ar-H), 7.29 (d, 4H, Ar-H), 6.97 (m, 20H, Ar-H), 6.80 (m, 20H, Ar-H), 3.68 (s, 24H, Ar-OCH_3).

[0127] **실시예 3: SGT-403의 합성**

[0128]


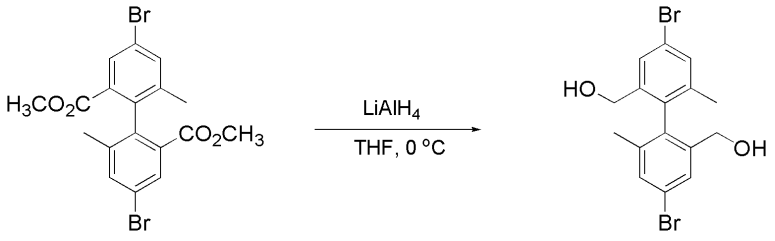
[0129] 1,4-디브로모벤젠 대신에 4,4'-디아이오도-2,2',6,6'-테트라메틸바이페닐을 사용한 것 이외에는 실시예 1-3의 방법과 동일한 방법으로 SGT-403를 제조하였다. 수득률은 80%이었다.

[0130] ^1H NMR (DMSO-d^6, ppm): δ 7.83 (d, 4H, Ar-H), 7.11 (s, 4H, Ar-H), 7.05 (d, 16H, Ar-H), 6.88 (d, 16H,

Ar-H), 6.73 (d, 4H, Ar-H), 6.68 (s, 4H, Ar-H), 3.70 (s, 24H, Ar-OCH_3), 1.68 (s, 12H, Ar-CH_3).

[0131] **실시예 4: SGT-404의 합성**

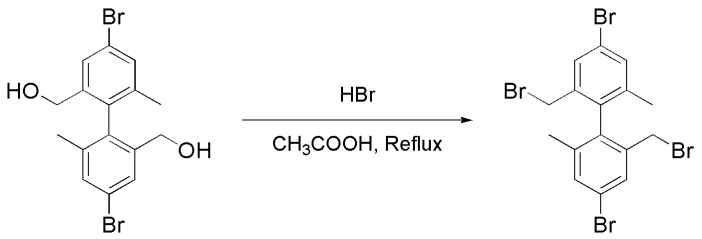
[0132] 4-1: 4,4'-디브로모-6,6'-디메틸바이페닐-2,2'-디일)디메탄올의 합성

[0133] 

[0134] 50 ml 플라스크에 질소하에서 디메틸 4,4'-디브로모-6,6'-디메틸바이페닐-2,2'-디카르복실레이트(2.83g, 6.20mmol), 무수 테트라하이드로퓨란(THF) (25 mL)을 넣고 0℃로 냉각한 후 $LiAlH_4$ 2M solution in THF 용액(9.31 mL, 18.61 mmol)을 천천히 첨가한 후 24시간동안 환류 교반하였다. 반응이 종결되면 EtOH와 증류수을 첨가하고 에틸 아세테이트로 추출하여 증류수로 수 회 세척하였다. 유기층을 $MgSO_4$로 건조한 후 감압 하에서 여과하고 감압 하에서 용매를 제거하여 생성물을 얻었다. 수득률은 80%이었다.

[0135] ^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm): δ 7.55 (s, 2H, Ar-H), 7.46 (s, sH, Ar-H), 5.19 (Br-s, 2H, -OH), 3.91 (s, 4H, -CH_2-O), 1.81 (s, 6H, Ar-CH_3).

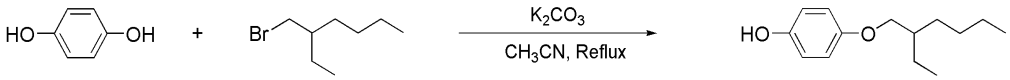
[0136] 4-2: 4,4'-디브로모-2,2'-비스(브로모메틸)-6,6'-디메틸바이페닐의 합성

[0137] 

[0138] 50 ml 플라스크에 4,4'-디브로모-6,6'-디메틸바이페닐-2,2'-디일)디메탄올(0.85g, 2.12mmol), HBr(48% in H_2O, 12 mL), 아세트산을 넣고 24시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종결되면 증류수를 첨가하고 에틸 아세테이트(Ethyl acetate)로 추출하여 증류수로 수 회 세척하였다. 유기층을 $MgSO_4$로 건조한 후 감압 하에서 여과하고 감압 하에서 용매를 제거하여 생성물을 얻었다. 수득률은 98%이었다.

[0139] ^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm): δ 7.59 (s, 2H, Ar-H), 7.43 (s, 2H, Ar-H), 4.05 (s, 4H, -CH_2-O), 1.97 (s, 6H, Ar-CH_3).

[0140] 4-3: 4-(2-에틸헥실옥시)페놀의 합성

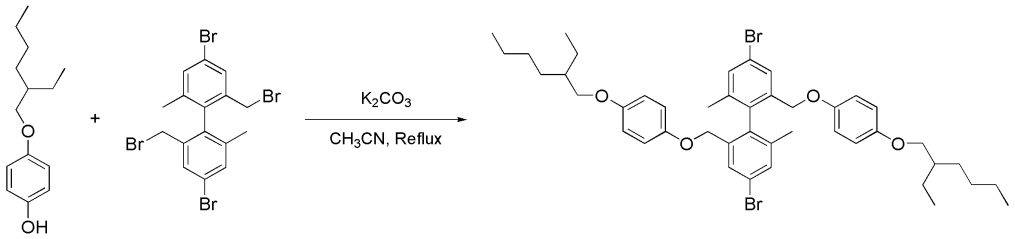
[0141] 

[0142] 250 ml 플라스크에 하이드로퀴논(5.13g, 46.60mmol), 2-에틸헥실브로마이드(3g, 15.53mmol), K_2CO_3 (6.44g, 46.60mmol), 아세토나이트릴 30 mL를 넣고 24시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종결되면 증류수를 첨가하고 에틸 아세테이트(Ethyl acetate)로 추출하여 증류수로 수 회 세척하였다. 유기층을 $MgSO_4$로 건조한 후 여과하였

다. 얻어진 여액을 감압 하에서 농축시키고, 관 크로마토그래피로 분리하여 생성물을 얻었다. 수득률은 40%이었다.

[0143] ^{1}H NMR (DMSO-d^6, ppm): δ 8.87 (s, 2H, Ar-OH), 6.73 (d, 2H, Ar-H), 6.64 (d, 2H, Ar-H), 3.72 (d, 2H, $-OCH_2-$), 1.61 (q, 1H, -CH-) 1.38 (m, 8H, $-CH_2-$), 0.97 (m, 6H, $-CH_3$).

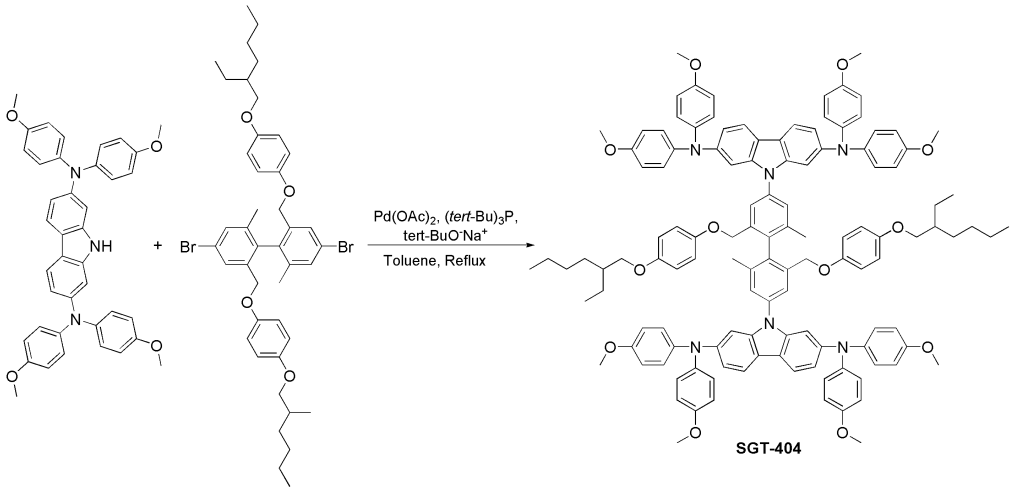
[0144] <u>4-4: 4,4'-디브로모-2,2'-비스((4-(2-에틸헥실옥시)페녹시)메틸)-6,6'-디메틸바이페닐의 합성</u>

[0145] 

[0146] 250 ml 플라스크에 4-(2-에틸헥실옥시)페놀(0.92g, 4.14mmol), 4,4'-디브로모-2,2'-비스(브로모메틸)-6,6'-디메틸바이페닐(1.07g, 2.03mmol), K_2CO_3 (2.86g, 20.69mmol), 아세토나이트릴 30 mL를 넣고 24시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종결되면 증류수를 첨가하고 에틸 아세테이트(Ethyl acetate)로 추출하여 증류수로 수 회 세척하였다. 유기층을 $MgSO_4$로 건조한 후 여과하였다. 얻어진 여액을 감압 하에서 농축시키고, 관 크로마토그래피로 분리하여 생성물을 얻었다. 수득률은 98%이었다.

[0147] ^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm): δ 7.64 (s, 2H, Ar-H), 7.43 (s, 2H, Ar-H), 6.77 (d, 4H, Ar-H), 6.67 (d, 4H, Ar-H), 4.47 (m, 4H, $-OCH_2-$), 3.75 (m, 4H, $-OCH_2-$), 1.93 (s, 6H, Ar-CH_3), 1.66 (q, 1H, -CH-), 1.38 (m, 8H, $-CH_2-$), 0.90 (m, 6H, $-CH_3$).

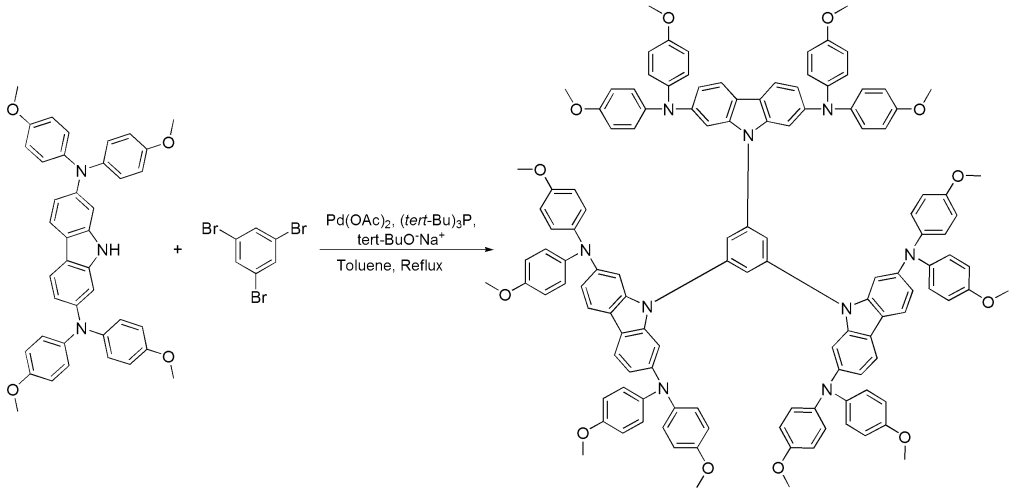
[0148] <u>4-5: SGT-404의 합성</u>

[0149] 

[0150] 1,4-디브로모벤젠 대신에 4,4'-디브로모-2,2'-비스((4-(2-에틸헥실옥시)페녹시)메틸)-6,6'-디메틸바이페닐을 사용한 것 이외에는 실시예 1-3의 방법과 동일한 방법으로 SGT-404를 제조하였다. 수득률은 80%이었다.

[0151] ^{1}H NMR (DMSO-d^6, ppm): δ 7.85 (d, 4H, Ar-H), 7.42 (s, 2H, Ar-H), 7.27 (s, 2H, Ar-H), 7.05 (d, 16H, Ar-H), 7.02 (d, 16H, Ar-H), 6.75 (d, 8H, Ar-H), 6.63 (d, 4H, Ar-H), 6.39 (d, 4H, Ar-H), 4.35 (s, 4H, $-OCH_2-$), 3.61 (m, 28H, $-OCH_3$), 1.74 (s, 6H, Ar-CH_3), 1.66 (q, 2H, -CH-), 1.38 (m, 16H, $-CH_2-$), 0.80 (m, 12H, $-CH_3$).

[0152] 실시예 5: SGT-405의 합성



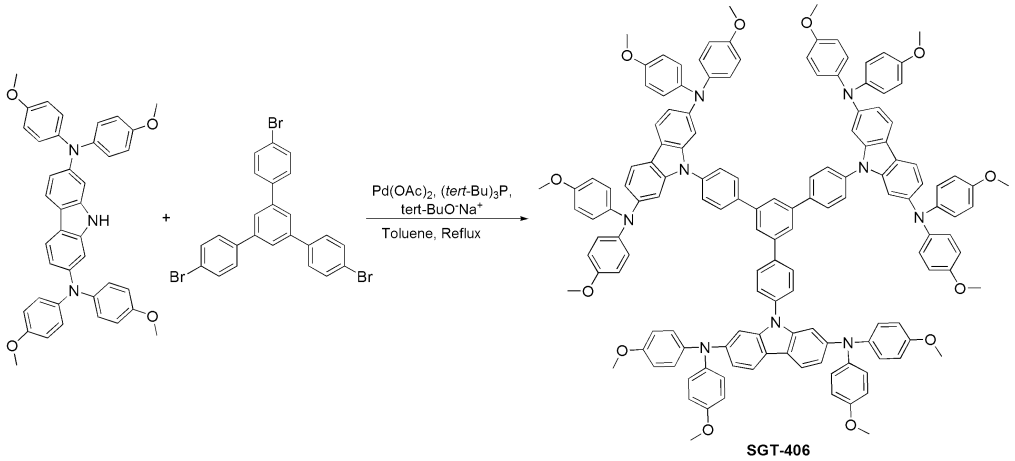
SGT-405

[0153]

[0154] 250 ml 플라스크에 N^2,N^2,N^7,N^7-테트라키스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸-2,7-디아민(1.84g, 2.95mmol), 1,3,5-트리브로모벤젠(0.3g, 0.95mmol), 팔라듐 아세테이트(0.06g, 0.29mmol), 트리-터트부틸-포스핀(0.12g, 0.57mmol), 소듐-터트부톡사이드(1.37g, 14.29mmol), 톨루엔(25 mL)을 넣고 48시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종결되면 증류수을 첨가하고 에틸 아세테이트로 추출하여 증류수로 수 회 세척하였다. 유기층을 $MgSO_4$로 건조한 후 여과하였다. 얻어진 여액을 감압 하에서 농축시키고, 관 크로마토그래피로 분리하여 SGT-405을 얻었다. 수득률은 70%이었다.

[0155] ^{1}H NMR (DMSO-d^6, ppm): δ 7.95 (d, 6H, Ar-H), 7.30 (s, 3H, Ar-H), 6.82 (m, 32H, Ar-H), 6.49 (d, 24H, Ar-H), 3.46 (s, 36H, $-OCH_3$).

[0156] 실시예 6: SGT-406의 합성



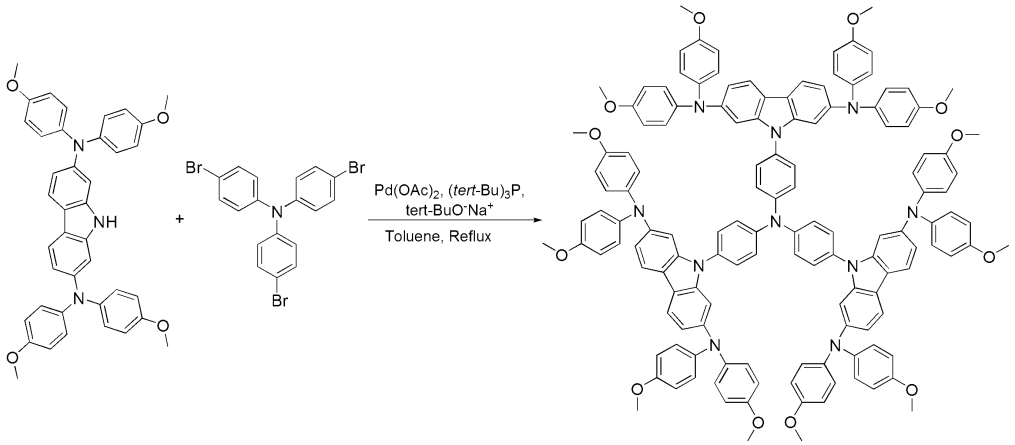
SGT-406

[0157]

[0158] 1,3,5-트리브로모벤젠 대신에 1,3,5-트리(4-브로모페닐)벤젠을 사용한 것 이외에는 실시예 5의 방법과 동일한 방법으로 SGT-406를 제조하였다. 수득률은 60%이었다.

[0159] ^{1}H NMR (THF-d^5, ppm): δ 7.82 (d, 8H, Ar-H), 7.47 (d, 6H, Ar-H), 6.94 (m, 67H, Ar-H), 3.69 (s, 36H, $-OCH_3$).

[0160] 실시예 7: SGT-407의 합성



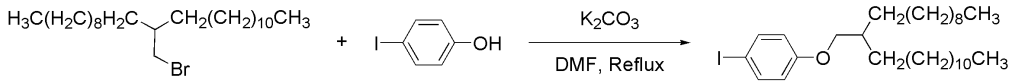
[0161]

[0162] 1,3,5-트리브로모벤젠 대신에 트리스(4-브로모페닐)아민을 사용한 것 이외에는 실시예 5의 방법과 동일한 방법으로 SGT-407을 제조하였다. 수득률은 60%이었다.

[0163] ^{1}H NMR (DMSO-d^6, ppm): δ 7.87 (d, 6H, Ar-H), 7.30 (d, 6H, Ar-H), 6.82 (m, 66H, Ar-H), 3.46 (s, 36H, $-OCH_3$).

[0164] 실시예 8: SGT-408의 합성

[0165] 8-1: 1-(2-데실테트라데실옥시)-4-아이오도벤젠의 합성

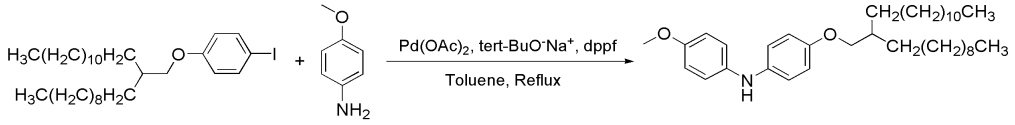


[0166]

[0167] 250 ml 플라스크에 11-(브로모메틸)트리코세인(11.4g, 27.30mmol), 4-아이오드페놀(6.61g, 30.03mmol), K_2CO_3(11.32g, 81.91mmol), DMF(25 mL)를 넣고 48시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종결되면 증류수을 첨가하고 에틸 아세테이트로 추출하여 증류수로 수 회 세척하였다. 유기층을 $MgSO_4$로 건조한 후 여과하였다. 얻어진 여액을 감압 하에서 농축시키고, 관 크로마토그래피로 분리하여 생성물을 얻었다. 수득률은 95%이었다.

[0168] ^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm): δ 7.53 (d, 2H, Ar-H), 6.67 (d, 2H, Ar-H), 3.78 (d, 2H, $-OCH_2-$), 1.75 (q, 1H, -CH-), 1.26 (m, 40H, $-CH_2-$), 0.88 (m, 6H, $-CH_3$).

[0169] 8-2: 4-(2-데실테트라데실옥시)-N-(4-메톡시페닐)아닐린의 합성



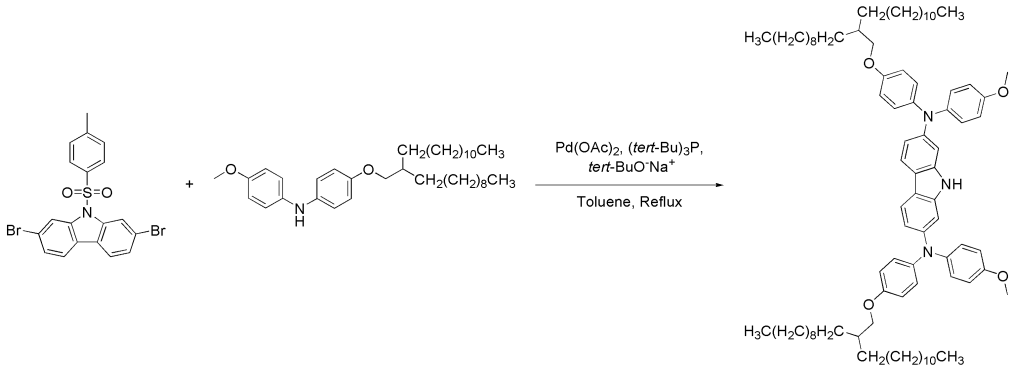
[0170]

[0171] 250 ml 플라스크에 1-(2-데실테트라데실옥시)-4-아이오도벤젠(4.8g, 8.62mmol), 파라-아니시딘(1.59g, 12.93mmol), 팔라듐 아세테이트(0.22g, 0.39mmol), 1,1'-비스-디페닐포스피노-페로센(0.23g, 0.39mmol), 소듐-터트부톡사이드(3.73g, 38.80mmol), 톨루엔(25 mL)을 넣고 48시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종결되면 증류수을 첨가하고 에틸 아세테이트로 추출하여 증류수로 수 회 세척하였다. 유기층을 $MgSO_4$로 건조한 후 여과하였다. 얻어진 여액을 감압 하에서 농축시키고, 관 크로마토그래피로 분리하여 생성물을 얻었다. 수득률은

70%이었다.

[0172] ^{1}H NMR ($(CD_3)CO$-d^6, ppm): δ 6.96 (m, 4H, Ar-H), 6.81 (m, 4H, Ar-H), 3.83 (d, 2H, $-OCH_2-$), 3.73 (s, 3H, $-OCH_3$), 1.75 (q, 1H, -CH-), 1.26 (m, 40H, $-CH_2-$), 0.88 (m, 6H, $-CH_3$).

[0173] 8-3: N^2,N^7-비스(4-(2-데실테트라데실옥시)페닐)-N^2,N^7-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸-2,7-디아민의 합성

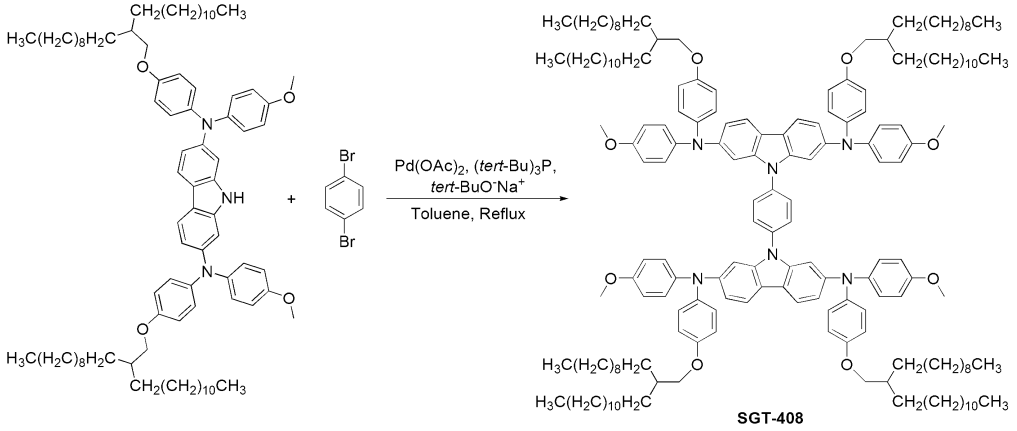


[0174]

[0175] 비스(4-메톡시페닐)아민 대신에 4-(2-데실테트라데실옥시)-N-(4-메톡시페닐)아닐린을 사용한 것 이외에는 실시예 1-2의 방법과 동일한 방법으로 생성물을 제조하였다. 수득률은 80%이었다.

[0176] ^{1}H NMR ($(CD_3)CO$-d^6, ppm): δ 9.75 (s, 1H, -NH-), 7.80 (d, 2H, Ar-H), 6.86 (m, 20H, Ar-H), 3.88 (d, 4H, $-OCH_2-$), 3.80 (s, 6H, $-OCH_3$), 1.75 (q, 2H, -CH-), 1.26 (m, 72H, $-CH_2-$), 0.88 (m, 12H, $-CH_3$). FT-IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3400 (Ar-NH).

[0177] 8-4: SGT-408의 합성

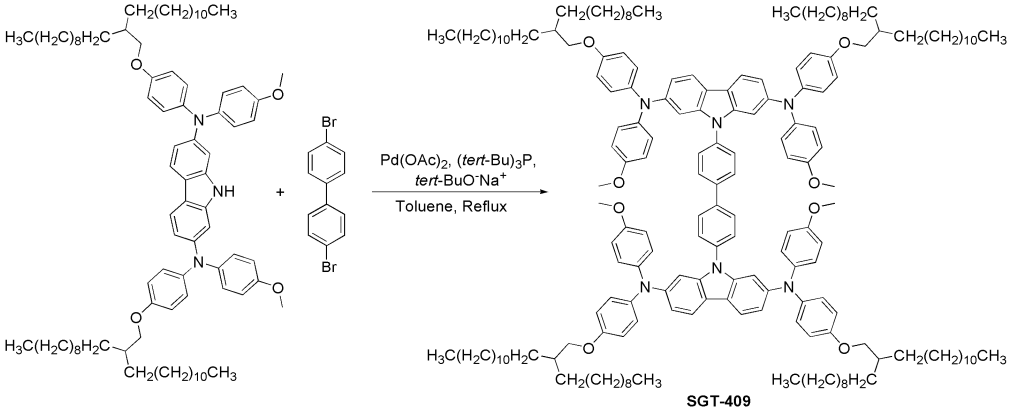


[0178]

[0179] N^2,N^2,N^7,N^7-테트라키스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸-2,7-디아민 대신에 N^2,N^7-비스(4-(2-데실테트라데실옥시)페닐)-N^2,N^7-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸-2,7-디아민을 사용한 것 이외에는 실시예 1-3의 방법과 동일한 방법으로 SGT-408를 제조하였다. 수득률은 80%이었다.

[0180] ^{1}H NMR (THF-d^5, ppm): δ 7.88 (d, 4H, Ar-H), 7.49 (s, 4H, Ar-H), 6.83 (m, 34H, Ar-H), 3.79 (d, 8H, $-OCH_2-$), 3.73 (s, 12H, $-OCH_3$), 1.30 (m, 148H, $-CH_2-$), 0.88 (m, 24H, $-CH_3$).

[0181] 실시예 9: SGT-409의 합성

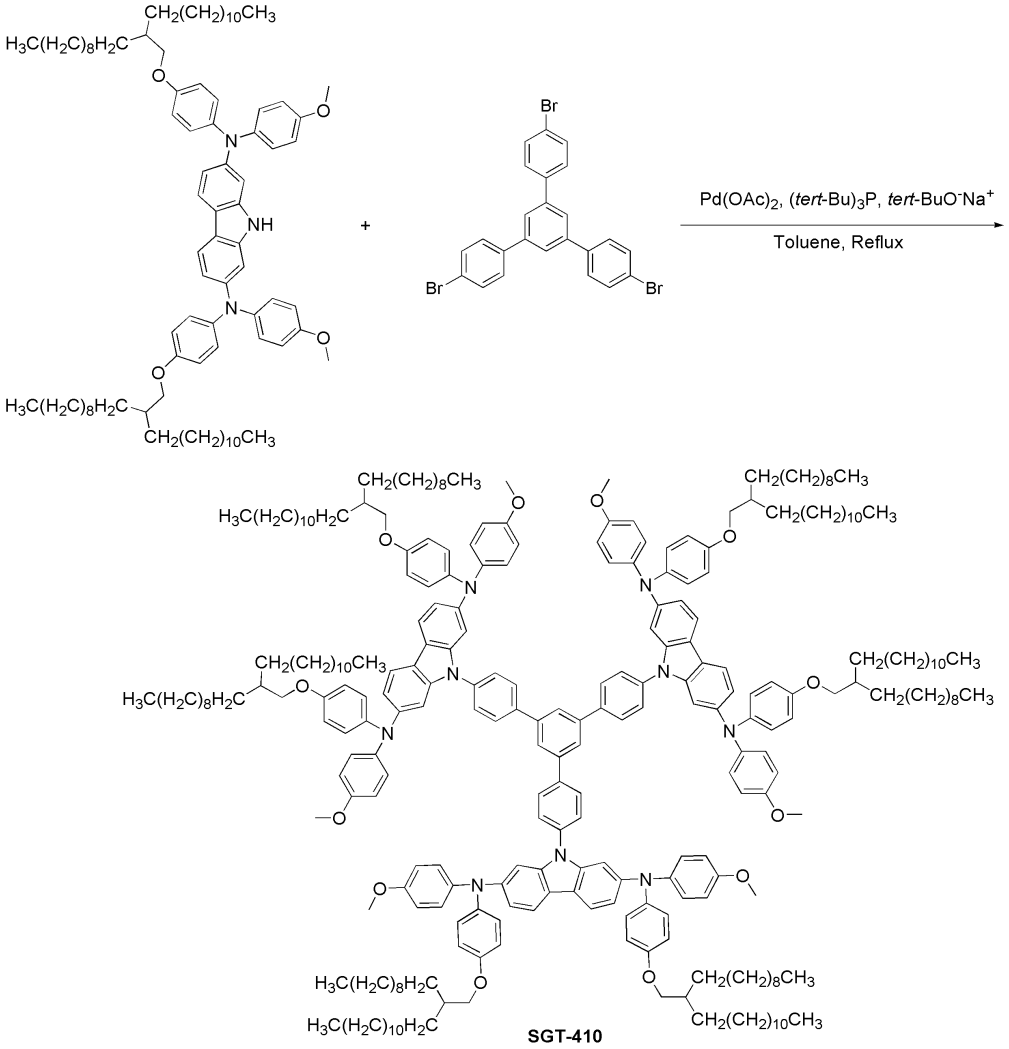


[0182]

[0183] 1,4-디브로모벤젠 대신에 4,4'-디브로모바이페닐을 사용한 것 이외에는 실시예 8-4의 방법과 동일한 방법으로 SGT-409를 제조하였다. 수득률은 80%이었다.

[0184] ^{1}H NMR (THF-d^{5}, ppm): δ 7.88 (d, 4H, Ar-H), 7.38 (d, 4H, Ar-H), 7.29 (d, 4H, Ar-H), 6.97 (m, 20H, Ar-H), 6.80 (m, 20H, Ar-H), 3.79 (d, 8H, $-OCH_2-$), 3.73 (s, 12H, $-OCH_3$), 1.30 (m, 148H, $-CH_2-$), 0.88 (m, 24H, $-CH_3$).

[0185] 실시예 10: SGT-410의 합성



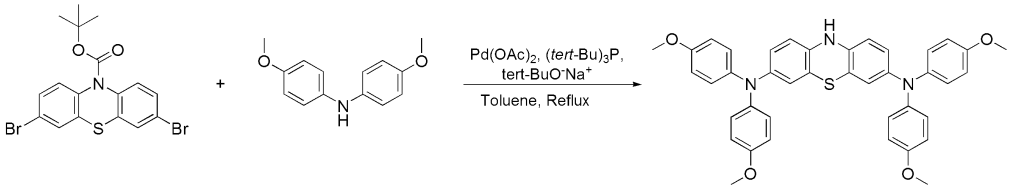
[0186]

[0187] 1,4-디브로모벤젠 대신에 1,3,5-트리(4-브로모페닐)벤젠을 사용한 것 이외에는 실시예 8-4의 방법과 동일한 방법으로 SGT-410를 제조하였다. 수득률은 80%이었다.

[0188] ^{1}H NMR (THF-d^5, ppm): δ 7.87 (d, 6H, Ar-H), 7.30 (d, 6H, Ar-H), 6.82 (m, 66H, Ar-H), 3.79 (d, 12H, $-OCH_2-$), 3.73 (s, 18H, $-OCH_3$), 1.30 (m, 222H, $-CH_2-$), 0.88 (m, 36H, $-CH_3$).

[0189] 실시예 11: SGT-411의 합성

[0190] 11-1: N^3,N^3,N^7,N^7-테트라키스(4-메톡시페닐)-10H-페노싸이아진-3,7-디아민의 합성



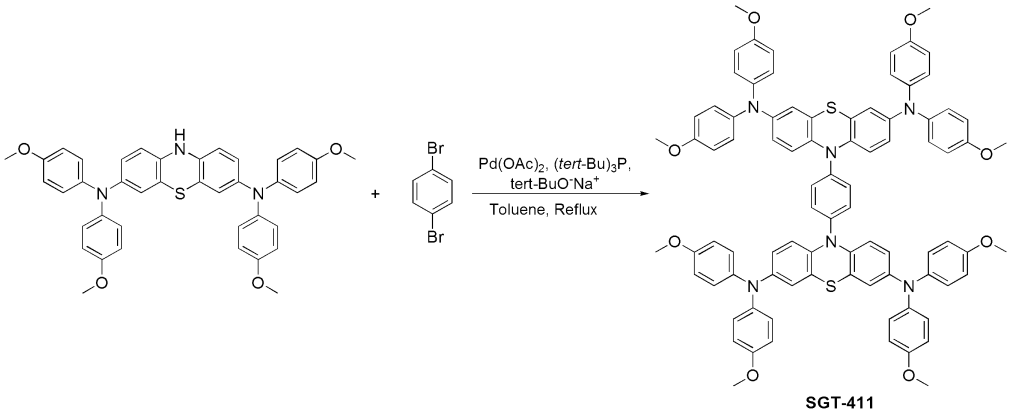
[0191]

[0192] 250 ml 플라스크에 터트-부틸 3,7-디브로모-10H-페노싸이아진-10-카르복실레이트(3g, 6.08mmol), 비스(4-메톡시페닐)아민(2.86g, 12.47mmol), 팔라듐 아세테이트(0.27g, 1.22mmol), 트리-터트부틸-포스핀(0.49g, 2.43mmol), 소듐-터트부톡사이드(7.02g, 72.99mmol), 톨루엔(25 mL)를 넣고 12시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종결되면

증류수를 첨가하고 에틸 아세테이트로 추출하여 증류수로 수 회 세척하였다. 유기층을 $MgSO_4$로 건조한 후 여과하였다. 얻어진 여액을 감압 하에서 농축시키고, 관 크로마토그래피로 분리하여 생성물을 얻었다. 수득률은 80%이었다.

[0193] ^{1}H NMR (DMSO-d^6, ppm): δ 10.6 (s, 1H, Ar-NH), 7.25 (m, 4H, Ar-H), 6.99 (d, 8H, Ar-H), 6.89 (d, 8H, Ar-H), 6.67 (d, 2H, Ar-H), 3.73 (s, 12H, $-OCH_3$). FT-IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3400 (Ar-NH).

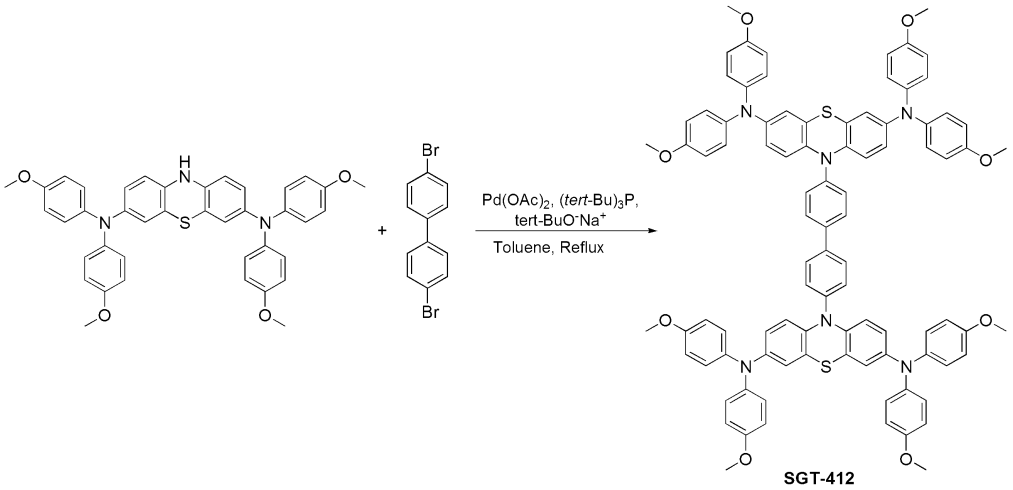
[0194] 11-2: SGT-411의 합성

[0195] 

[0196] N^2,N^2,N^7,N^7-테트라키스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸-2,7-디아민 대신에 N^3,N^3,N^7,N^7-테트라키스(4-메톡시페닐)-10H-페노싸이아진-3,7-디아민을 사용한 것 이외에는 실시예 8-4의 방법과 동일한 방법으로 SGT-411를 제조하였다. 수득률은 80%이었다.

[0197] ^{1}H NMR (DMSO-d^6, ppm): δ 7.25 (m, 8H, Ar-H), 6.83 (m, 36H, Ar-H), 6.67 (d, 4H, Ar-H), 3.73 (s, 24H, $-OCH_3$).

[0198] **실시예 12: SGT-412의 합성**

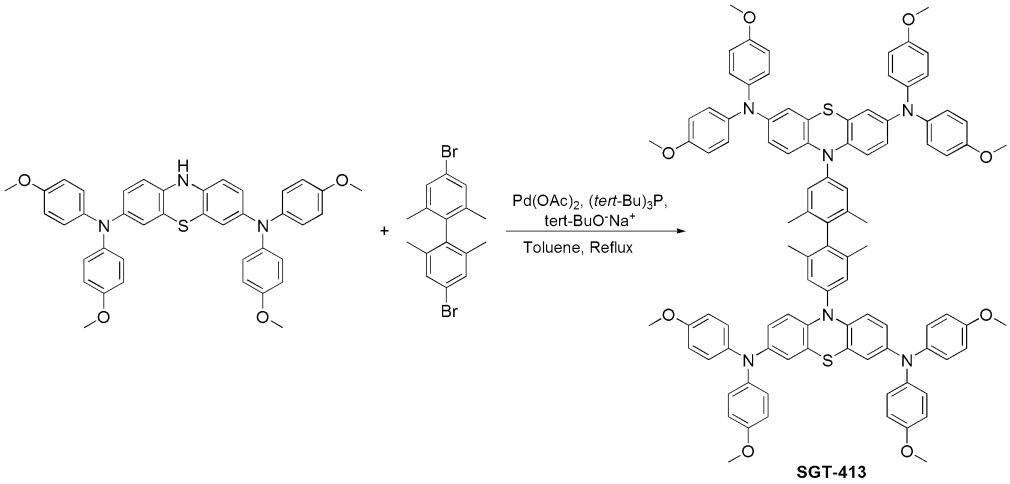
[0199] 

[0200] 1,4-디브로모벤젠 대신에 4,4'-디브로모바이페닐을 사용한 것 이외에는 실시예 11-2의 방법과 동일한 방법으로 SGT-412를 제조하였다. 수득률은 80%이었다.

[0201] ^{1}H NMR (DMSO-d^6, ppm): δ 7.38 (d, 4H, Ar-H), 7.29 (d, 4H, Ar-H), 7.25 (m, 8H, Ar-H), 6.97 (m, 16H, Ar-

H), 6.80 (m, 16H, Ar-H), 6.67 (d, 4H, Ar-H), 3.68 (s, 24H, Ar-OCH_3).

[0202] 실시예 13: SGT-413의 합성

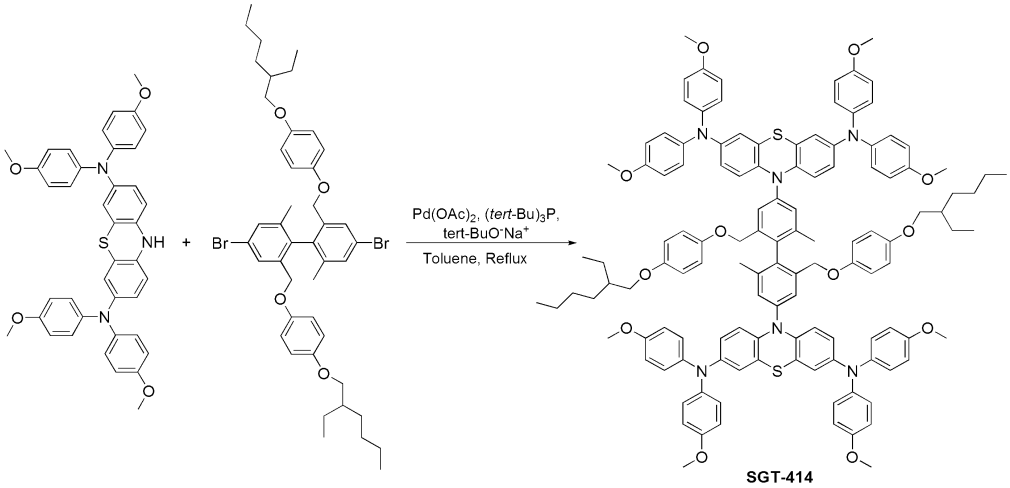


[0203]

[0204] 1,4-디브로모벤젠 대신에 4,4'-디아이오도-2,2',6,6'-테트라메틸바이페닐을 사용한 것 이외에는 실시예 11-2의 방법과 동일한 방법으로 SGT-413를 제조하였다. 수득률은 80%이었다.

[0205] ^{1}H NMR (DMSO-d^6, ppm): δ 7.38 (d, 4H, Ar-H), 7.25 (m, 8H, Ar-H), 7.05 (d, 16H, Ar-H), 6.88 (d, 16H, Ar-H), 6.68 (m, 8H, Ar-H), 3.70 (s, 24H, -OCH_3), 1.68 (s, 12H, -CH_3).

[0206] 실시예 14: SGT-414의 합성

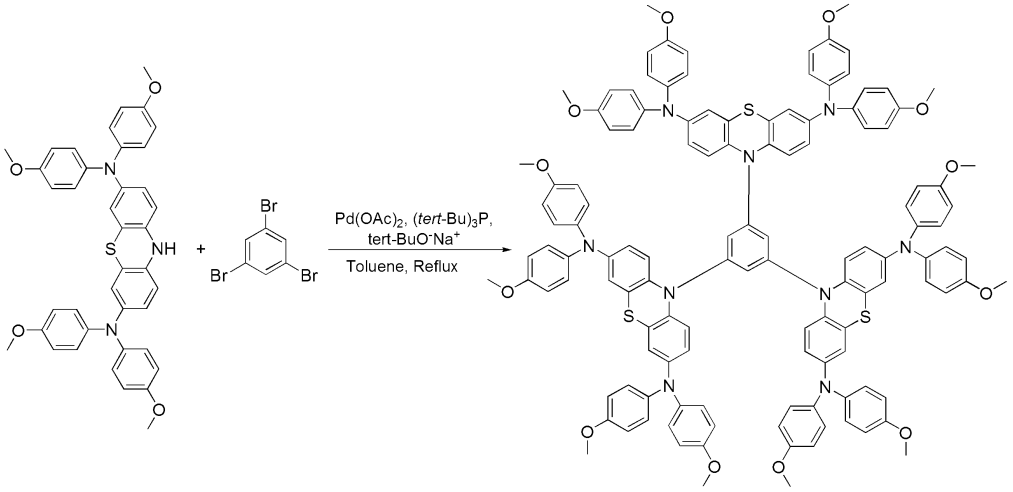


[0207]

[0208] 1,4-디브로모벤젠 대신에 4,4'-디브로모-2,2'-비스((4-(2-에틸헥실옥시)페녹시)메틸)-6,6'-디메틸바이페닐을 사용한 것 이외에는 실시예 11-2의 방법과 동일한 방법으로 SGT-414를 제조하였다. 수득률은 80%이었다.

[0209] ^{1}H NMR (DMSO-d^6, ppm): δ 7.42 (s, 2H, Ar-H), 7.27 (s, 2H, Ar-H), 7.25 (m, 8H, Ar-H), 7.05 (d, 16H, Ar-H), 7.02 (d, 16H, Ar-H), 6.75 (d, 8H, Ar-H), 6.39 (d, 4H, Ar-H), 4.35 (s, 4H, -OCH_2-), 3.61 (m, 28H, -OCH_3), 1.74 (s, 6H, Ar-CH_3), 1.66 (q, 2H, -CH-), 1.38 (m, 16H, -CH_2-), 0.80 (m, 12H, -CH_3).

[0210] 실시예 15: SGT-415의 합성

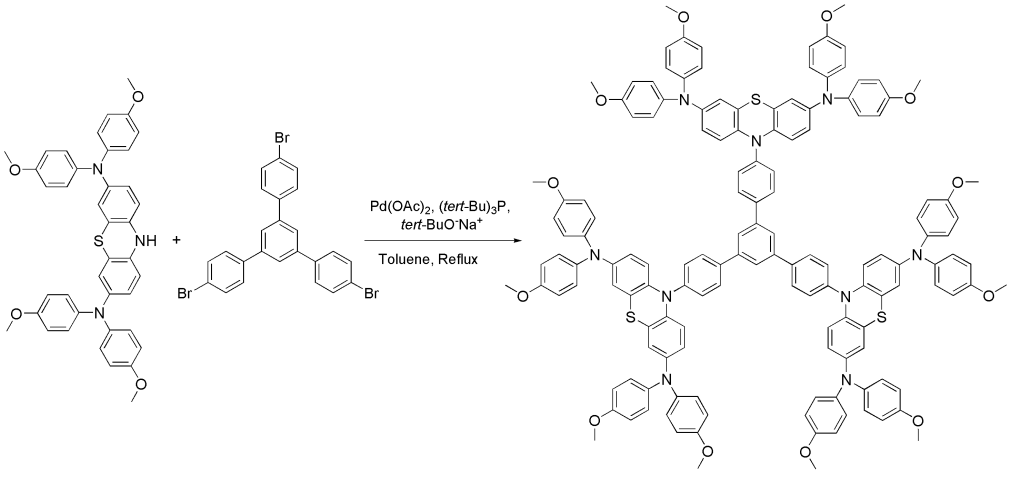


[0211] SGT-415

[0212] N^2,N^2,N^7,N^7-테트라키스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸-2,7-디아민 대신에 N^3,N^3,N^7,N^7-테트라키스(4-메톡시페닐)-10H-페노싸이아진-3,7-디아민을 사용한 것 이외에는 실시예 5의 방법과 동일한 방법으로 SGT-415를 제조하였다. 수득률은 80%이었다.

[0213] ^{1}H NMR (DMSO-d^6, ppm): δ 7.30 (s, 3H, Ar-H), 7.25 (m, 12H, Ar-H), 6.82 (m, 24H, Ar-H), 6.67 (d, 6H, Ar-H), 6.49 (d, 24H, Ar-H), 3.46 (s, 36H, $-OCH_3$).

[0214] 실시예 16: SGT-416의 합성

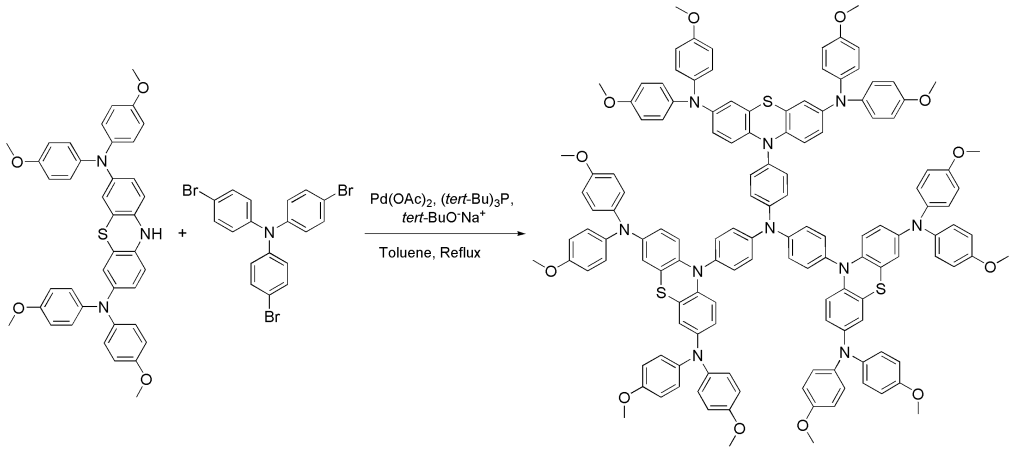


[0215] SGT-416

[0216] N^2,N^2,N^7,N^7-테트라키스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸-2,7-디아민 대신에 N^3,N^3,N^7,N^7-테트라키스(4-메톡시페닐)-10H-페노싸이아진-3,7-디아민을 사용한 것 이외에는 실시예 6의 방법과 동일한 방법으로 SGT-416를 제조하였다. 수득률은 80%이었다.

[0217] ^{1}H NMR (THF-d^5, ppm): δ 7.82 (d, 8H, Ar-H), 7.47 (d, 6H, Ar-H), 6.94 (m, 67H, Ar-H), 3.69 (s, 36H, $-OCH_3$).

[0218] 실시예 17: SGT-417의 합성



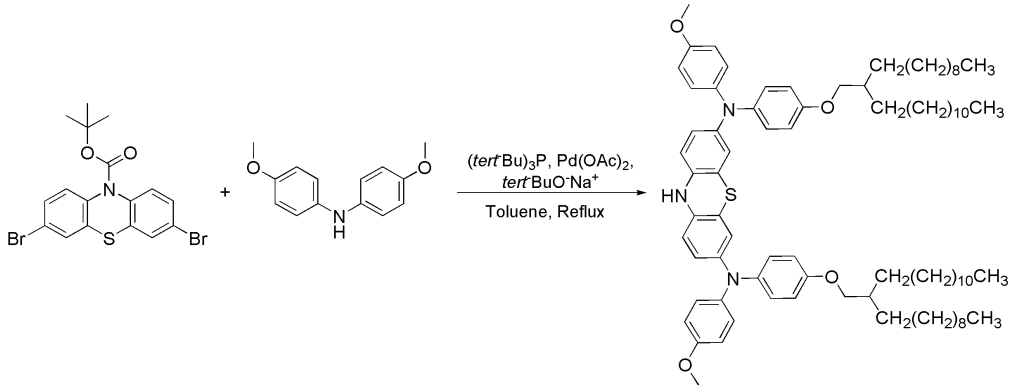
[0219] SGT-417

[0220] N^2,N^2,N^7,N^7-테트라키스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸-2,7-디아민 대신에 N^3,N^3,N^7,N^7-테트라키스(4-메톡시페닐)-10H-페노싸이아진-3,7-디아민을 사용한 것 이외에는 실시예 7의 방법과 동일한 방법으로 SGT-417를 제조하였다. 수득률은 80%이었다.

[0221] ^{1}H NMR (DMSO-d^6, ppm): δ 7.87 (d, 6H, Ar-H), 7.30 (d, 6H, Ar-H), 6.82 (m, 66H, Ar-H), 3.46 (s, 36H, $-OCH_3$).

[0222] 실시예 18: SGT-418의 합성

[0223] 18-1 : N^3,N^7-비스(4-(2-데실테트라데실옥시)페닐)-N^3,N^7-비스(4-메톡시페닐)-10H-페노싸이아진-3,7-디아민의 합성

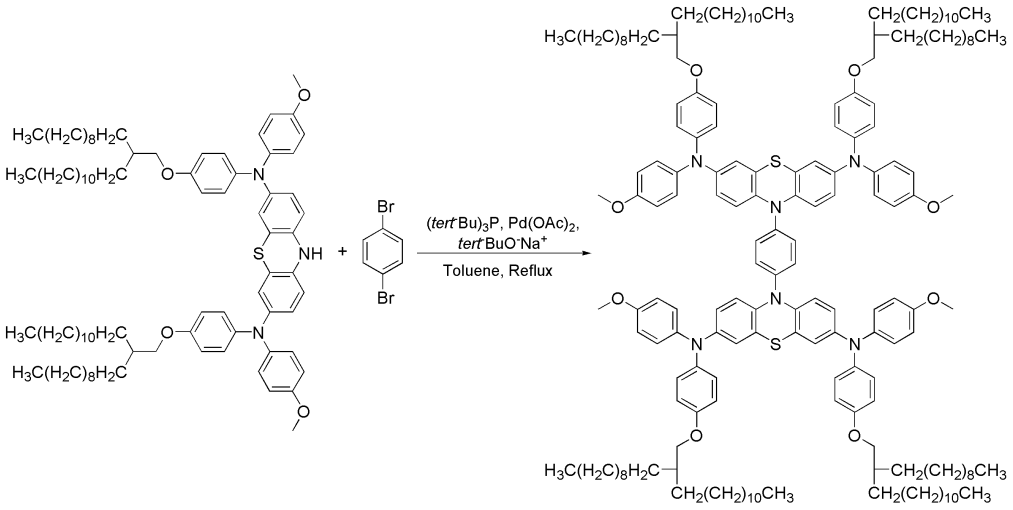


[0224]

[0225] 비스(4-메톡시페닐)아민 대신에 4-(2-데실테트라데실옥시)-N-(4-메톡시페닐)아닐린을 사용한 것 이외에는 실시예 11-1의 방법과 동일한 방법으로 생성물을 제조하였다. 수득률은 80%이었다.

[0226] ^{1}H NMR (THF-d^5, ppm): δ 10.6 (s, 1H, Ar-NH), 7.25 (m, 4H, Ar-H), 6.99 (d, 8H, Ar-H), 6.89 (d, 8H, Ar-H), 6.67 (d, 2H, Ar-H), 3.88 (d, 4H, $-OCH_2-$), 3.80 (s, 6H, $-OCH_3$), 1.75 (q, 2H, -CH-), 1.26 (m, 72H, $-CH_2-$), 0.88 (m, 12H, $-CH_3$). FT-IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3400 (Ar-NH).

[0227] 18-2 : SGT-418의 합성

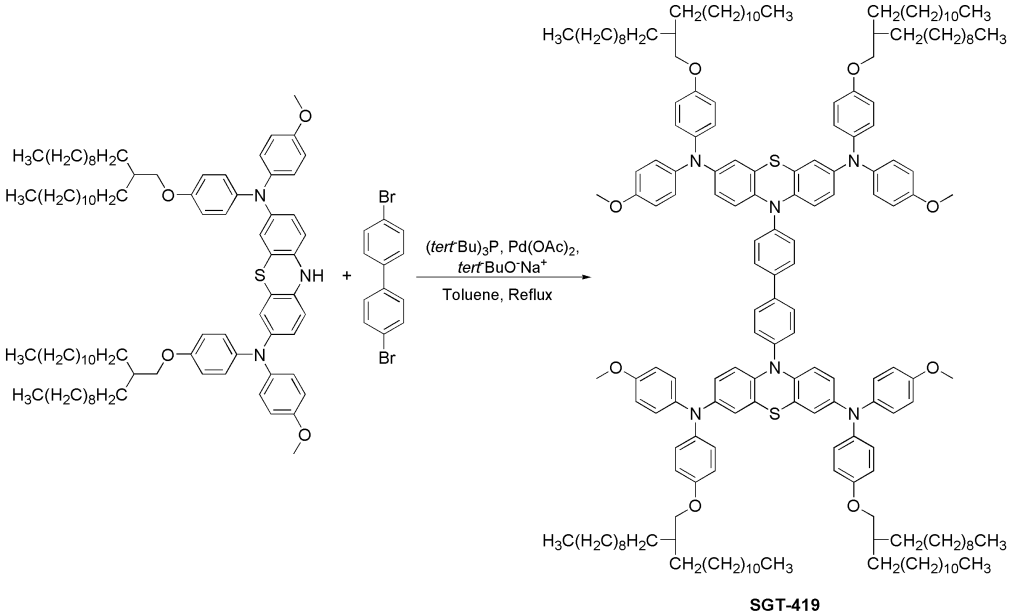


[0228]

[0229] N^3,N^3,N^7,N^7-테트라키스(4-메톡시페닐)-10H-페노싸이아진-3,7-디아민 대신에 N^3,N^7-비스(4-(2-데실테트라데실옥시)페닐)-N^3,N^7-비스(4-메톡시페닐)-10H-페노싸이아진-3,7-디아민을 사용한 것 이외에는 실시예 11-2의 방법과 동일한 방법으로 SGT-418를 제조하였다. 수득률은 80%이었다.

[0230] ^{1}H NMR (THF-d^5, ppm): δ 7.25 (m, 8H, Ar-H), 6.83 (m, 36H, Ar-H), 6.67 (d, 4H, Ar-H), 3.79 (d, 8H, $-OCH_2-$), 3.73 (s, 12H, $-OCH_3$), 1.30 (m, 148H, $-CH_2-$), 0.88 (m, 24H, $-CH_3$).

[0231] **실시예 19: SGT-419의 합성**



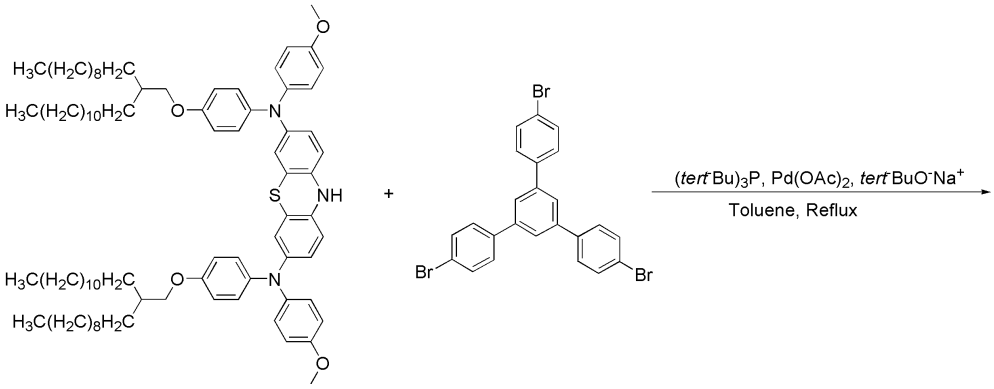
[0232]

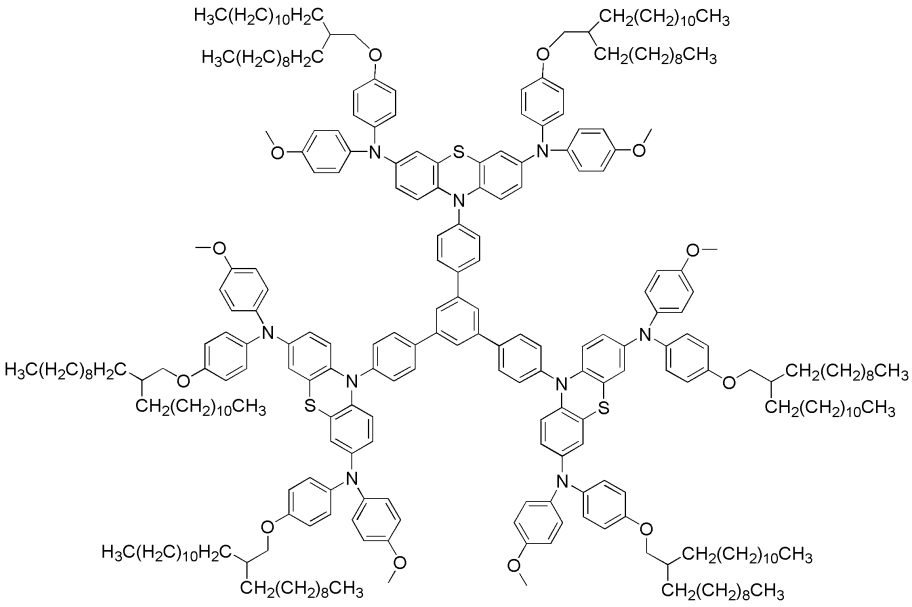
[0233] 1,4-디브로모벤젠 대신에 4,4'-디브로모바이페닐을 사용한 것 이외에는 실시예 18-2의 방법과 동일한 방법으로 SGT-419를 제조하였다. 수득률은 80%이었다.

[0234] ^{1}H NMR (THF-d^5, ppm): δ 7.38 (d, 4H, Ar-H), 7.29 (d, 4H, Ar-H), 7.25 (m, 8H, Ar-H), 6.97 (m, 16H, Ar-H), 6.80 (m, 16H, Ar-H), 6.67 (d, 4H, Ar-H), 3.79 (d, 8H, $-OCH_2-$), 3.73 (s, 12H, $-OCH_3$), 1.30 (m, 148H,

$-CH_2-$), 0.88 (m, 24H, $-CH_3$).

[0235] **실시예 20: SGT-420의 합성**





SGT-420

[0236]

[0237] 1,4-디브로모벤젠 대신에 1,3,5-트리(4-브로모페닐)벤젠을 사용한 것 이외에는 실시예 18-2의 방법과 동일한 방법으로 SGT-420를 제조하였다. 수득률은 80%이었다.

[0238] ^{1}H NMR (THF-d^5, ppm): δ 7.82 (d, 8H, Ar-H), 7.47 (d, 6H, Ar-H), 6.94 (m, 67H, Ar-H), 3.79 (d, 12H, $-OCH_2-$), 3.73 (s, 18H, $-OCH_3$), 1.30 (m, 222H, $-CH_2-$), 0.88 (m, 36H, $-CH_3$).

[0239] **실시예 21 내지 실시예 23 및 비교예 1: p-형 유기반도체 화합물을 함유하는 스핀코팅 용액의 제조**

[0240] 하기 표 1의 p-형 유기 반도체 화합물 및 기타 첨가제를 1 mL의 클로로벤젠에 용해시켜 스핀코팅 용액을 제조하였다.

표 1

[0241]

	실시예 21	실시예 22	실시예 23	비교예 1

p-형 유기반도체 화합물	SGT-404	112 mg	-	-	-
	SGT-405	-	114 mg	-	-
	SGT-407	-	-	124 mg	-
	Spiro-OMeTAD	-	-	-	72 mg
기타 첨가제	트리스(2-(1H-피라졸-1-yl)-4-터트-부틸 피리딘)코발트(III) 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드(FK209) 용액[1)]	21.9 μL	21.9 μL	21.9 μL	21.9 μL
	Lithium Bis(Trifluoromethanesulfonyl)Imide (LiTFSi) 용액[2)]	17.5 μL	17.5 μL	17.5 μL	17.5 μL
	4-tert-butylpyridine	28.8 μL	28.8 μL	28.8 μL	28.8 μL

[1)] 400 mg의 FK209를 1 mL Actonitrile에 용해시킨 용액
[2)] 520 mg의 LiTFSi를 1 mL Actonitrile에 용해시킨 용액

[0242] **실시예 24 내지 실시예 26 및 비교예 2: 유/무기 혼성태양전지(페로브스카이트 감응 태양전지)의 제조**

[0243] 다음의 공정에 따라 유/무기 혼성 태양전지를 제조하였다.

[0244] 1. FTO 유리기판을 수산화나트륨 세정용액에 넣고 1시간 동안 초음파 세척한 후, 증류수와 에탄올을 이용하여 세척하고, 질소가스를 이용해 건조시켰다.

[0245] 2. 세척된 FTO 유리기판에 3M 테이프로 마스킹 한 후 4M 농도의 HCl 수용액으로 상대전극 부분을 에칭하였다.

[0246] 3. 0.15 M 농도의 티타늄다이이소프로폭사이드 비스(아세틸아세토네이트) 1-부탄올 용액을 사용하여 TiO_2 미세 박막을 제조하였다.

[0247] 4. 이어서, 20 nm 입자 크기의 TiO_2 페이스트 (18-NRT, Dyesol)를 에탄올 용매에 1:3 무게비로 희석하여 5000 rpm으로 스핀코팅 방법으로 코팅하고 상온(25℃)에서 두 시간 동안 건조하였다.

[0248] 5. TiO_2가 코팅된 FTO 유리기판을 80℃ 오븐에서 2시간 동안 건조시켰다.

[0249] 6. 이어서, TiO_2가 코팅된 FTO 유리기판을 가열로를 이용하여 서서히 온도를 올리면서 최대 500℃에서 30분간 소성시켰다.

[0250] 7. 이어서, 상기 소성된 FTO 유리기판을 20mM $TiCl_4$ 수용액에 15분 동안 담근 후, 증류수와 에탄올을 이용하여 세척하고 질소가스를 이용하여 건조시키고, 80℃ 오븐에서 10분 동안 건조시켰다.

[0251] 8. 이어서, 상기 건조된 FTO 유리기판을 히팅건(heating gun)을 이용하여 30분 동안 소결한 후에 PbI_2 DMF 용액 (420 mg/mL)으로 6500 rpm에서 30초 동안 스핀코팅 한 후 100℃에서 30분동안 건조한 후 상온으로 식혔다.

[0252] 9. 이어서 PbI_2가 코팅된 FTO 유리기판을 메틸 암모늄 아이오다이드(methyl ammonium iodide, MAI) 2-프로판올 용액 (10 mg/ml)에 20초 동안 담근 후 2-프로판올로 세척하였다.

[0253] 10. 상기와 같이 페로브스카이트 결정을 형성 시킨 후 그 위에 실시예 21 내지 23 및 비교예 1의 p-형 유기반도체 용액 각각을 5000 rpm에서 스핀코팅 하여 p-형 유기반도체 전해질 층을 제조하였다.

[0254] 11. 이어서, 진공챔버를 사용하여 80 nm 두께의 Au 층을 열증착하여 SGT-404을 함유하는 유/무기 혼성 태양전지(실시예 24), SGT-405를 함유하는 유/무기 혼성 태양전지(실시예 25), SGT-407를 함유하는 유/무기 혼성 태양전지(실시예 26) 및 스피로-OMeTAD를 함유하는 유/무기 혼성 태양전지(비교예 2)를 각각 제조하였다.

[0255] **시험예 1: 염료감응 태양전지의 성능 평가**

[0256] 실시예 24, 실시예 25, 실시예 26 및 비교예 2에서 제조된 유/무기 혼성 태양전지를 사용하여 1 sun (100 mW/cm^2) 일루미네이션(illumination) 조건에서 광전류-전압을 측정하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 실

시예 24, 실시예 25, 실시예 26 및 비교예 2에서 제조된 유/무기 혼성 태양전지의 전류-전압곡선은 도 2에 도시하였다.

표 2

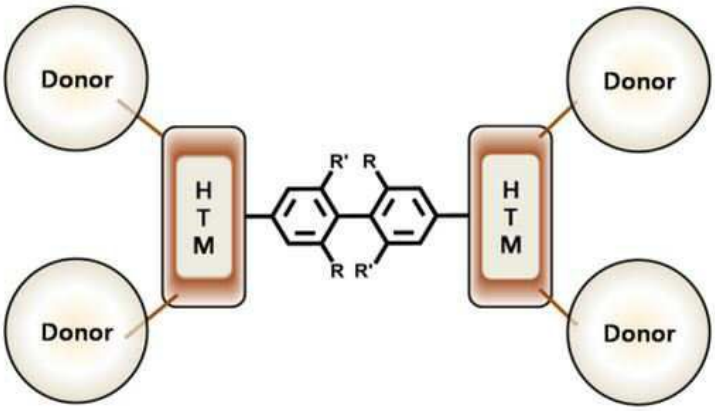
[0257]

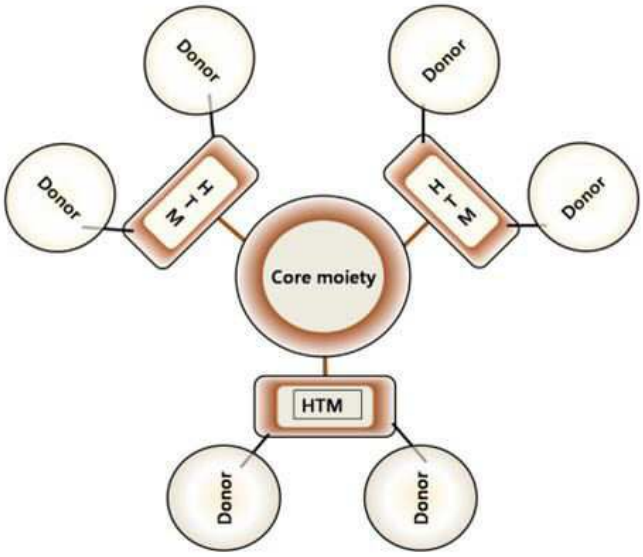
태양전지	p-형 유기반도체 물질	J_{SC} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
실시예 24	SGT-404	20.47	0.90	0.60	11.10
실시예 25-1	SGT-405	20.01	0.90	0.63	11.35
실시예 26	SGT-407	20.77	0.93	0.55	10.72
실시예 25-2	SGT-405 (AR* 코팅)	20.93	0.91	0.63	11.95
비교예 2	Spiro-OMeTAD (AR* 코팅)	20.09	0.98	0.68	13.77
* AR = Anti reflectance					

[0258] Merck사에서 제조 판매하는 Spiro-OMeTAD (비교예 2) 의 경우 합성 루트가 길기 때문에 가격이 매우 고가이나, 본 발명의 신규 P-형 유기반도체 물질들은 합성 루트가 짧기 때문에 대량생산에 용이하고 이 경우 가격을 저렴하게 책정할 수 있는 장점이 있다. 또한 저렴한 가격에도 불구하고 Spiro-OMeTAD와 견줄 만한 에너지 변환 효율을 보이는 장점이 있다.

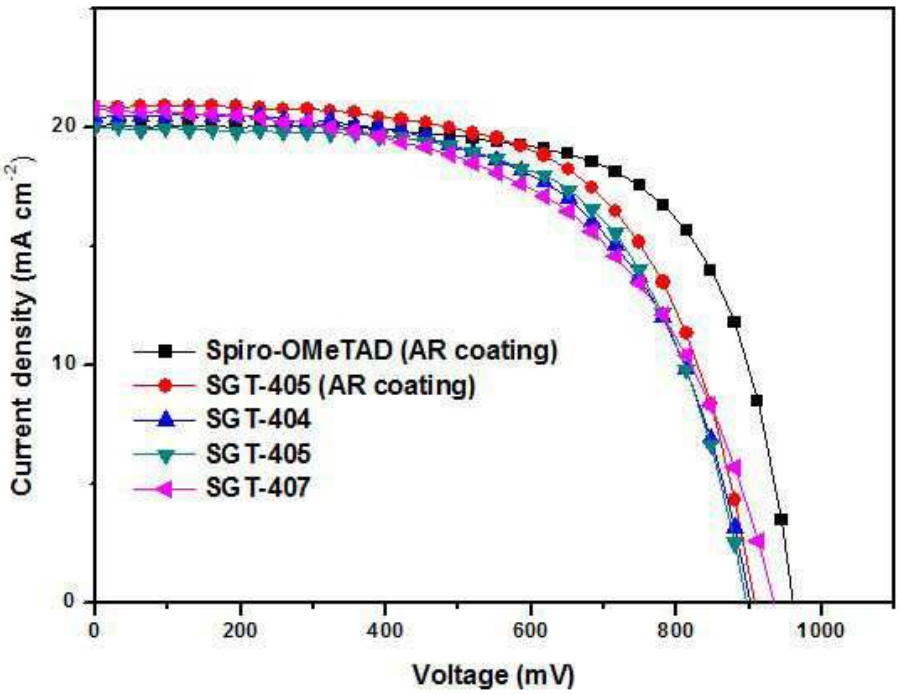
도면

도면1





도면2


Current density (mA cm^{-2})
Voltage (mV)
0
10
20
0
200
400
600
800
1000
Spiro-OMeTAD (AR coating)
SG T-405 (AR coating)
SG T-404
SG T-405
SG T-407