(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0106907
(43) 공개일자 2017년09월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 9/53 (2006.01) *C07D 409/14* (2006.01)
C07D 421/14 (2006.01) *H01L 31/0256* (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01) *H01L 51/42* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07F 9/53 (2013.01)
C07D 409/14 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0020886
(22) 출원일자 2017년02월16일
심사청구일자 2017년02월16일
(30) 우선권주장
1020160030154 2016년03월14일 대한민국(KR)

(71) 출원인
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
김윤희
경상남도 진주시 내동로320번길 15 주공그린빌아파트 101동 1103호
권순기
경상남도 진주시 내동로320번길 15 주공그린빌아파트 101동 1103호
성민재
경상남도 진주시 대신로255번길 7-4
(74) 대리인
특허법인 플러스

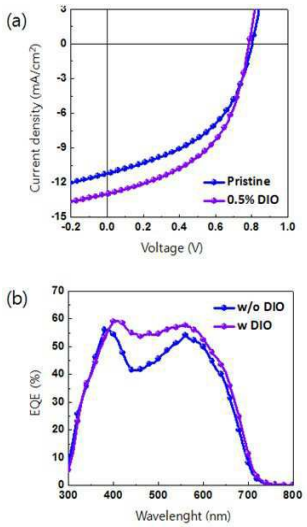
전체 청구항 수 : 총 10 항

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

(57) 요 약

본 발명은 유기 반도체 화합물 및 이를 이용한 유기태양전지에 관한 것이다. 본 발명의 유기 반도체 화합물은 분자 내 전자 당김체인 포스핀옥사이드기와 전자 공여체인 알킬기를 포함하여, 높은 열안정성 및 용해성을 가져 용액 공정의 이점을 가지면서, 향상된 단락전류 값을 나타내어 고효율의 유기태양전지를 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도5



(52) CPC특허분류
C07D 421/14 (2013.01)
C07F 9/5337 (2013.01)
H01L 51/0036 (2013.01)
H01L 51/4253 (2013.01)
H01L 2031/0344 (2013.01)
Y02E 10/549 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2012T100100054
부처명 지식경제부
연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
연구사업명 지식경제 기술혁신사업
연구과제명 400㎠의 면적에서 효율 7% 이상을 갖는 유기 태양전지 서브 모듈 및 이를 위한 소재, 장비, 생산 공정원천 기술 개발(4차년도)
기 여 율 1/3
주관기관 LG화학
연구기간 2015.11.01 ~ 2016.10.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 10051463
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 산업기술혁신사업
연구과제명 디스플레이 적용을 위한 서브마이크론 픽셀급(1억화소급)의 컬러필터 배제형 광다이오드의 개발(1차년도)
기 여 율 1/3
주관기관 중앙대학교산학협력단
연구기간 2015.06.01 ~ 2016.05.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711003529
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 나노·소재기술개발
연구과제명 신유기소재 개발을 위한 비대칭 합성연구
기 여 율 1/3
주관기관 한국외국어대학교(용인캠퍼스)
연구기간 2012.09.20 ~ 2021.09.19

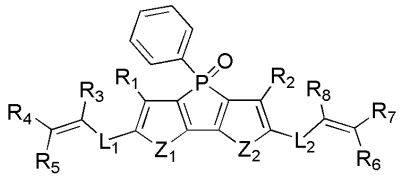
명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기 반도체 화합물.

[화학식 1]



[상기 화학식 1에 있어서,

L_1 및 L_2는 각각 독립적으로 (C3~C30)헤테로아릴렌이고, 상기 헤테로아릴렌은 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C1-C30)알콕시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C6~C30)아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C6-C30)아릴, (C3~C30)헤테로아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 아미노, 하이드록시 및 할로겐으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있고;

Z_1 및 Z_2는 각각 독립적으로 O, S 또는 Se이고;

R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C30)알킬이고;

R_3 내지 R_8는 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, 니트로, 시아노 또는 $-C(=O)R_{11}$ 이거나 서로 인접한 치환체와 연결되어 고리를 형성할 수 있으며, 상기 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴 및 고리는 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C1-C30)알콕시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C6~C30)아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C6-C30)아릴, (C3~C30)헤테로아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 카르보닐, 티오카르보닐, 아미노, 하이드록시 및 할로겐으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며, 상기 R_{11}은 수소, (C1-C30)알킬 또는 (C1-C30)알콕시이다.]

청구항 2

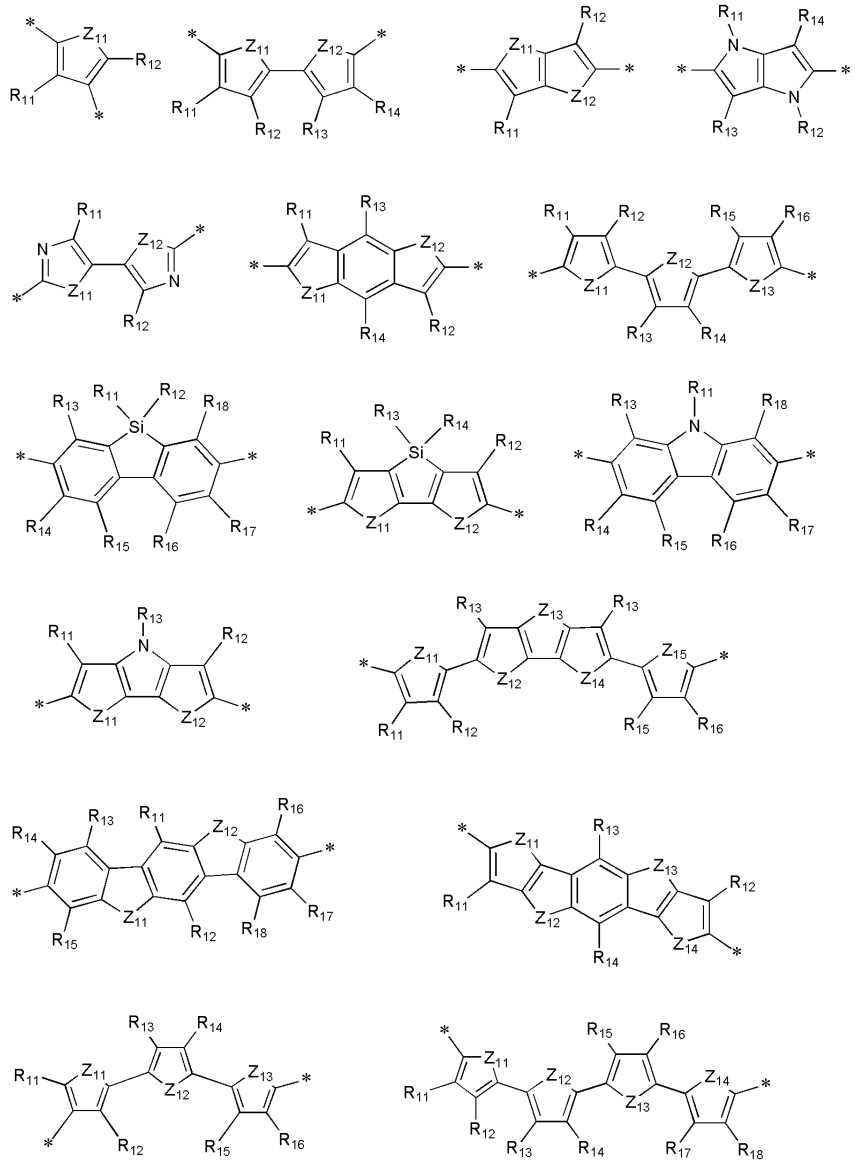
제 1항에 있어서,

상기 L_1 및 L_2는 각각 독립적으로 퓨릴렌, 티오펜일렌, 셀레노펜일렌, 피롤릴렌, 피란일렌, 이미다졸릴렌, 피라졸릴렌, 티아졸릴렌, 티아디아졸릴렌, 이소티아졸릴렌, 이속사졸릴렌, 옥사졸릴렌, 옥사디아졸릴렌, 트리아진일렌, 테트라진일렌, 트리아졸릴렌, 테트라졸릴렌, 퓨라잔일렌, 피리딜렌, 피라진일렌, 피리미딘일렌, 피리다진일렌, 벤조퓨란일렌, 벤조티오펜일렌, 이소벤조퓨란일렌, 벤조이미다졸릴렌, 벤조티아졸릴렌, 벤조이소티아졸릴렌, 벤조이속사졸릴렌, 벤조옥사졸릴렌, 이소인돌릴렌, 인돌릴렌, 인다졸릴렌, 벤조티아디아졸릴렌, 퀴놀릴렌, 이소퀴놀릴렌, 신놀리닐렌, 퀴나졸리닐렌, 퀴놀리진일렌, 퀴녹살리닐렌, 카바졸릴렌, 페난트리딘일렌 및 벤조디옥솔릴렌에서 선택되는 헤테로아릴렌이고, 상기 헤테로아릴렌은 각각 독립적으로 (C8-C30)알킬, (C8-C30)알케닐, (C8-C30)알키닐 및 (C8-C30)알콕시로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있는 것인 유기 반도체 화합물.

청구항 3

제 1항에 있어서,

하기 구조에서 선택되는 것인 유기 반도체 화합물.



[상기 구조에 있어서,

Z_{11} 내지 Z_{15}는 각각 독립적으로 S 또는 Se이고;

R_{11} 내지 R_{18}은 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, (C6~C30)아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C6-C30)아릴, (C3~C30)헤테로아릴 및 (C1-C30)알킬이 치환된 (C3-C30)헤테로아릴에서 선택된다.]

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 R_3 및 R_8이 수소인 유기 반도체 화합물.

청구항 5

제 4항에 있어서,

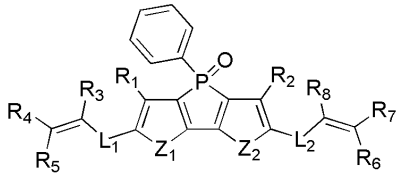
상기 R_4 내지 R_7은 각각 독립적으로 (C1-C7)알킬, 니트로, 시아노 및 -C(=O)R_{11}에서 선택되거나, R_4 와 R_5 및 R_4 와 R_5 는 서로 연결되어 피리딜, 퀴놀릴, 티아졸릴, 벤조티아졸릴, 이미다졸릴, 옥사졸릴, 인돌레닐 및 로다닐에서 선택되는 고리를 형성할 수 있고, 상기 알킬 및 고리는 각각 독립적으로 (C1-C7)알킬, (C2-C7)알케닐, (C2-

C7)알키닐, (C1-C7)알콕시, 카르보닐, 티오카르보닐, 아미노, 하이드록시 및 할로겐으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며, 상기 R_{11}은 수소, (C1-C7)알킬 또는 (C1-C7)알콕시인 유기 반도체 화합물.

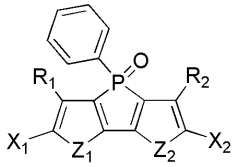
청구항 6

하기 화학식 3으로 표시되는 화합물과 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 반응하여 하기 화학식 5로 표시되는 화합물을 제조하고, 하기 화학식 5로 표시되는 화합물과 하기 6으로 표시되는 화합물을 반응하여 하기 화학식 1로 표시되는 유기 반도체 화합물을 제조하는 단계;를 포함하는 유기 반도체 화합물의 제조방법.

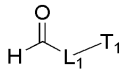
[화학식 1]



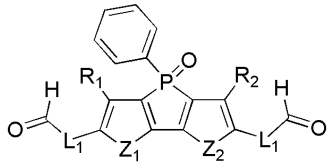
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]

[상기 화학식 1 및 화학식 3 내지 화학식 6에 있어서,

L_1 및 L_2는 각각 독립적으로 (C3~C30)헤테로아릴렌이고, 상기 헤테로아릴렌은 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C1-C30)알콕시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C6~C30)아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C6-C30)아릴, (C3~C30)헤테로아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 아미노, 하이드록시 및 할로겐으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있고;

Z_1 및 Z_2는 각각 독립적으로 O, S 또는 Se이고;

R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C30)알킬이고;

R_3 내지 R_8는 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, 니트로, 시아노 또는 $-C(=O)R_{11}$ 이거나 서로 인접한 치환체와 연결되어 고리를 형성할 수 있으며, 상기 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴 및 고리는 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C1-C30)알콕시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로

알킬, (C6~C30)아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C6-C30)아릴, (C3~C30)헤테로아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 카르보닐, 티오카르보닐, 아미노, 하이드록시 및 할로겐으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며, 상기 R_{11}은 수소, (C1-C30)알킬 또는 (C1-C30)알콕시이고;

T_1은 -Sn(R_{31})(R_{32})(R_{33})이고, 상기 R_{31} 내지 R_{33} 은 각각 독립적으로 (C1-C7)알킬이며;

X_1 및 X_2는 각각 독립적으로 할로겐이다.]

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 R_3 및 R_8이 수소인 유기 반도체 화합물의 제조방법.

청구항 8

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

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 유기태양전지는 기판 상에 형성된 제1전극, 제2전극 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 형성된 광활성층을 포함하는 유기태양전지.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 유기 반도체 화합물을 유기태양전지의 광활성층에 포함하는 유기태양전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 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.

배 경 기 술

[0002] 석유자원 고갈의 위기감, 교토 의정서의 기후변화 협약 발효, 신흥 개도국들의 경제성장에 따른 폭발적인 에너지 수요 등 기존 에너지와 차원이 다른 청정 무제한의 에너지가 요구되고 있으며, 국가적인 차원에서 신재생 에너지 기술개발에 대한 요구가 많아지고 있다. 신재생 에너지 중에서 태양전지는 태양광을 직접 전기로 변화시키는 태양광발전의 핵심소자로, 거의 무한대에 가까운 에너지 자원이면서도 친환경적이고 높은 효율을 가져 광범위하게 활용되고 있다.

[0003] 태양전지는 오래 전부터 무기물을 기반으로 한 태양전지의 개발이 이루어져 오고 있으며, 최근에 들어서는 상용화를 위해 높은 가격 경쟁력을 가지는 태양전지의 개발이 이슈가 되고 있다. 이러한 추세로 인해 기존의 벌크(bulk)한 태양전지보다 얇은 박막형 태양전지 위주로 개발이 요구되면서, 저가형의 유기태양전지에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 그러나, 10% 이상의 에너지 전환효율을 얻기 위해서는 전하 이동속도가 향상된 낮은 밴드갭(low band gap)의 도너(donor) 물질, 그 도너 물질에 최적화된 밴드갭(band gap)을 갖는 억셉터(acceptor) 물질 등의 신재료 개발과, 표면 플라즈몬 공명 현상의 적용, up-conversion이나 down-conversion 등을 통한 광 이용 효율의 향상 등 신개념을 적용한 새로운 형태의 소자 등의 개발 또한 필수적으로 수행되어야 할 것이다.

[0004] 유기태양전지가 고효율을 가지기 위해서는 높은 단락 전류(J_{SC})와 개방전압(V_{OC})을 가져야 한다. 이를 만족시키기 위해서는 먼저, 낮은 에너지갭을 가지며 높은 흡광계수를 가지도록 유기 반도체 화합물을 설계해야 하고, 가시광선 영역의 빛뿐만 아니라 근적외선 영역의 빛까지 흡수를 하여야 하며 같은 두께에서 더 많은 빛을 흡수할 수

있도록 설계해야 한다. 기존의 물질을 대체하기 위해, 에너지갭을 가지는 전자 도너 물질(전자 공여체)과 전하 이동도가 좋은 전자 억셉터 물질(전자 당김체)들의 개발이 지속적으로 요구되어 지고 있다. 또한, 유기태양전지는 간단한 공정으로 낮은 비용으로 제공이 가능하며, 넓은 면적을 코팅할 수 있고, 낮은 온도에서도 박막을 형성할 수 있어 유리기판을 비롯하여 플라스틱 기판 등 거의 모든 종류의 기판에 적용할 수 있다. 뿐만 아니라 기판의 형태에 제한없이 곡면, 구면 등 다양한 형태로 구부리거나 접을 수 있어 휴대가 용이하여 사람의 옷 뿐만 아니라 가방, 휴대용 전지전자 제품 등에 부착하여 사용할 수 있으며, 건물의 유리창 또는 자동차의 유리창 등에 부착하여 건물 내외관 디자인용으로도 활용할 수 있어 그 응용범위가 매우 넓을 것으로 예상되고 있다. 이의 상용화를 위해 반드시 유기태양전지의 고효율화가 이루어져야 한다.

발명의 내용

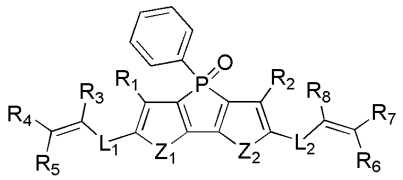
해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 우수한 광전변환효율을 가지는 유기 반도체 화합물 및 이를 활성층 재료로 채용한 유기태양전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 유기 반도체 화합물을 제공한다.

[0007] [화학식 1]

[0008] 

[0009] [상기 화학식 1에 있어서,

[0010] L_1 및 L_2는 각각 독립적으로 (C3~C30)헤테로아릴렌이고, 상기 헤테로아릴렌은 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C1-C30)알콕시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C6~C30)아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C6-C30)아릴, (C3~C30)헤테로아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 아미노, 하이드록시 및 할로겐으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있고;

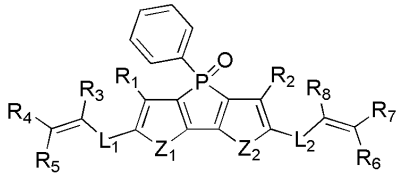
[0011] Z_1 및 Z_2는 각각 독립적으로 O, S 또는 Se이고;

[0012] R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C30)알킬이고;

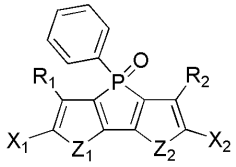
[0013] R_3 내지 R_8는 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, 니트로, 시아노 또는 $-C(=O)R_{11}$ 이거나 서로 인접한 치환체와 연결되어 고리를 형성할 수 있으며, 상기 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴 및 고리는 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C1-C30)알콕시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C6~C30)아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C6-C30)아릴, (C3~C30)헤테로아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 카르보닐, 티오카르보닐, 아미노, 하이드록시 및 할로겐으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며, 상기 R_{11}은 수소, (C1-C30)알킬 또는 (C1-C30)알콕시이다.]

[0014] 본 발명은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물과 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 반응하여 하기 화학식 5로 표시되는 화합물을 제조하고, 하기 화학식 5로 표시되는 화합물과 하기 6으로 표시되는 화합물을 반응하여 하기 화학식 1로 표시되는 유기 반도체 화합물을 제조하는 단계;를 포함하는 유기 반도체 화합물의 제조방법을 제공한다.

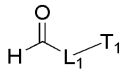
[0015] [화학식 1]

[0016] 

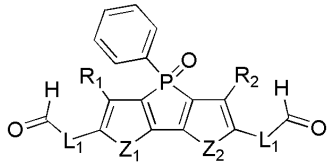
[0017] [화학식 3]

[0018] 

[0019] [화학식 4]

[0020] 

[0021] [화학식 5]

[0022] 

[0023] [화학식 6]

[0024]

[0025] [상기 화학식 1 및 화학식 3 내지 화학식 6에 있어서,

[0026] L_1 및 L_2는 각각 독립적으로 (C3~C30)헤테로아릴렌이고, 상기 헤테로아릴렌은 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C1-C30)알콕시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C6~C30)아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C6-C30)아릴, (C3~C30)헤테로아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 아미노, 하이드록시 및 할로겐으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있고;

[0027] Z_1 및 Z_2는 각각 독립적으로 O, S 또는 Se이고;

[0028] R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C30)알킬이고;

[0029] R_3 내지 R_8는 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, 니트로, 시아노 또는 $-C(=O)R_{11}$ 이거나 서로 인접한 치환체와 연결되어 고리를 형성할 수 있으며, 상기 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴 및 고리는 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C1-C30)알콕시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C6~C30)아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C6-C30)아릴, (C3~C30)헤테로아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 카르보닐, 티오카르보닐, 아미노, 하이드록시 및 할로겐으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며, 상기 R_{11}은 수소, (C1-C30)알킬 또는 (C1-C30)알콕시이고;

[0030] T_1은 $-Sn(R_{31})(R_{32})(R_{33})$이고, 상기 R_{31} 내지 R_{33} 은 각각 독립적으로 (C1-C7)알킬이며;

[0031] X_1 및 X_2는 각각 독립적으로 할로겐이다.]

[0032] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 반도체 화합물의 제조방법에 있어서, 상기 L_1와 L_2, R_3와 R_8, R_4와 R_7 및 R_5와 R_6은 서로 상이하거나 동일 할 수 있으나 공정의 단순화 및 보다 향상된 수율을 가지기 위한 측면에서 서로 동일한 것이 바람직하나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0033] 또한, 본 발명은 상기 유기 반도체 화합물을 포함하는 유기태양전지를 제공하며, 상기 유기 반도체 화합물은 상기 유기태양전지의 광활성층에 포함되는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0034] 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물은 전자 당김체인 포스핀 옥사이드기를 포함하는 화합물과 전자 공여체인 알킬기를 포함하는 화합물을 동시에 가져, 낮은 HOMO 준위, 다양한 밴드갭, 다양한 LUMO 준위 상태 및 전자 안정성을 나타낼 수 있다.

[0035] 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물은 헤테로아릴렌의 특정 위치에 치환되는 알킬기를 가짐에 따라 용이하게 전자를 공여할 수 있을 뿐 아니라 향상된 용해성으로 진공 증착법, 용액 도포법 등의 경제적인 용액 공정이 가능을 가능하게 한다. 또한, 광 효율 및 열적 안정성이 우수하여, 이를 채용한 유기태양전지의 효율 상승 및 안정성 상승 등의 특성을 획기적으로 향상시킬 수 있다.

[0036] 이에, 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물을 채용한다면 신재생 에너지로 각광받는 유기태양전지 분야에 높은 가격 경쟁력으로 휴대기기, OLED TV의 전원, E-paper의 전원 등의 다양한 분야에 적용되어 높은 부가가치를 부여할 수 있을 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

[0037] 도 1 은 실시예 1에서 합성된 유기 반도체 화합물의 열중량분석(TGA) 곡선(a)과 시차열량분석(DSC) 곡선(b)을 도시한 그래프이고,

도 2는 실시예 2에서 합성된 유기 반도체 화합물의 열중량분석(TGA) 곡선(a)과 시차열량분석(DSC) 곡선(b)을 도시한 그래프이고,

도 3은 실시예 1(a) 및 실시예 2(b)에서 합성된 유기 반도체 화합물의 용액상과 필름상의 UV-vis 흡수 스펙트럼이고,

도 4는 실시예 1(a) 및 실시예 2(b) 에서 합성된 유기반도체 화합물의 전기적 특성(cyclic voltammetry)을 도시한 그래프이고,

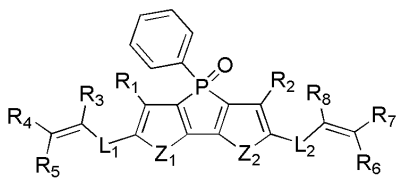
도 5는 실시예 3의 전압 - 전류 밀도 특성 그래프(a)와 외부양자효율 그래프(b)를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 본 발명에 따른 신규한 포스핀 옥사이드기를 포함하는 유기 반도체 화합물 및 이를 이용한 유기태양전지에 대하여 이하 상술하나, 이때 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0039] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 바와 같이, 분자 내 전자 당김체와 전자 공여체를 동시에 가짐으로써, 보다 높은 열안정성을 구현하여 이를 채용한 유기태양전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물은 우수한 용해도 및 높은 전자 이동도를 가져 우수한 전기적 특성을 나타낼 수 있다.

[0040] [화학식 1]

[0041] 

[0042] [상기 화학식 1 에 있어서,

[0043] L_1 및 L_2는 각각 독립적으로 (C3~C30)헤테로아릴렌이고, 상기 헤테로아릴렌은 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C1-C30)알콕시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C6~C30)아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C6-C30)아릴, (C3~C30)헤테로아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 아미노, 하이드록시 및 할로겐으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있고;

[0044] Z_1 및 Z_2는 각각 독립적으로 O, S 또는 Se이고;

[0045] R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C30)알킬이고;

[0046] R_3 내지 R_8는 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, 니트로, 시아노 또는 $-C(=O)R_{11}$ 이거나 서로 인접한 치환체와 연결되어 고리를 형성할 수 있으며, 상기 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴 및 고리는 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C1-C30)알콕시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C6~C30)아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C6-C30)아릴, (C3~C30)헤테로아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 카르보닐(-C(=O)-), 티오카르보닐(-C(=S)-), 아미노, 하이드록시 및 할로겐으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며, 상기 R_{11}은 수소, (C1-C30)알킬 또는 (C1-C30)알콕시이다.]

[0047] 본 발명의 용어 "헤테로아릴렌"은 두개의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로 B, N, O, S, Se, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 3 내지 8개의 고리원자를 포함하는 일환상 또는 다환상 방향족 탄화수소 라디칼일 수 있고, 각 고리에 적절하게는 3 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합 고리계를 포함하며, 다수개의 헤테로아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함하며, 구체적인 예로 퓨릴렌, 티오펜일렌, 셀레노펜일렌, 피롤릴렌, 피란일렌, 이미다졸릴렌, 피라졸릴렌, 티아졸릴렌, 티아디아졸릴렌, 이소티아졸릴렌, 이속사졸릴렌, 옥사졸릴렌, 옥사디아졸릴렌, 트리아진일렌, 테트라진일렌, 트리아졸릴렌, 테트라졸릴렌, 퓨라잔일렌, 피리딜렌, 피라진일렌, 피리미딘일렌, 피리다진일렌 등의 단환 헤테로아릴렌; 및 벤조퓨란일렌, 벤조티오펜일렌, 이소벤조퓨란일렌, 벤조이미다졸릴렌, 벤조티아졸릴렌, 벤조이소티아졸릴렌, 벤조이속사졸릴렌, 벤조옥사졸릴렌, 이소인돌릴렌, 인돌릴렌, 인다졸릴렌, 벤조티아디아졸릴렌, 퀴놀릴렌, 이소퀴놀릴렌, 신놀리닐렌, 퀴나졸리닐렌, 퀴놀리진일렌, 퀴녹살리닐렌, 카바졸릴렌, 페난트리딘일렌, 벤조디옥솔릴렌 등의 다환식 헤테로아릴렌; 등으로 예시될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0048] 본 발명의 용어 "알킬" 및 그 외 "알킬"부분을 포함하는 모든 치환체는 직쇄 또는 분쇄 형태를 모두 포함하는 탄화수소 라디칼을 의미하는 것으로, 구체적인 예로 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸 등의 저급 알킬기이거나 탄소수 8개 이상의 직쇄 또는 분쇄 형태의 고급 알킬기 일 수 있다.

[0049] 또한, 용어 "알케닐" 은 이중결합을 하나이상 포함하는 직쇄 또는 분쇄 형태의 불포화 탄화수소 라디칼을 의미하는 것이고, 용어 "알키닐"은 삼중결합을 하나이상 포함하는 직쇄 또는 분쇄 형태의 불포화 탄화수소 라디칼을 의미하는 것으로, 알케닐의 구체적인 예로 에테닐, 프로프-1-엔-1-일, 프로프-1-엔-2-일, 프로프-2-엔-1-일, 프로프-2-엔-2-일, 부트-1-엔-1-일, 부트-1-엔-2-일, 2-메틸-프로프-1-엔-1-일, 부트-2-엔-1-일, 부트-2-엔-2-일, 부타-1,3-디엔-1-일, 부타-1,3-디엔-2-일 등일 수 있으며, 알키닐의 구체적인 예로 에티닐, 프로프-1-인-1-일, 프로프-2-인-1-일, 부트-1-인-1-일, 부트-1-인-3-일 또는 부트-3-인-1-일 등일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0050] 본 발명의 용어 "시클로알킬"은 3 내지 9개의 탄소 원자의 완전히 포화 및 부분적으로 불포화된 탄화수소 고리를 의미하는 것일 수 있으며, 아릴 또는 헤테로아릴이 융합되어 있는 경우도 포함하는 것일 수 있다. 또한 용어 "헤테로시클로알킬"은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 일환상 또는 다환상 비방향족 라디칼일 수 있다.

[0051] 또한, 본 발명의 용어 "아릴"은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로, 일환상 또는 다환상 방향족 탄화수소 라디칼일 수 있고, 각 고리에 적절하게는 3 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합 고리계를 포함하며, 다수개의 아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함하며, 구체적인 예로 페닐, 나프틸, 비페닐, 터페닐, 안트릴, 인데닐(indenyl), 플루오레닐, 페난트릴, 트라이페닐레닐, 피렌일, 페릴렌일, 크라이세닐, 나프타세닐, 플루오란텐일 등으로 예시될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 용어 "헤테로아릴"은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 3 내지 8개의

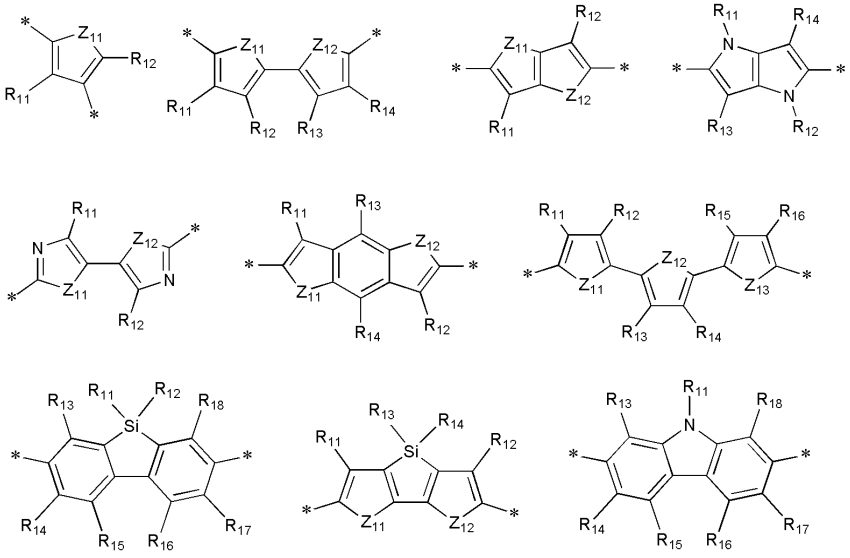
고리원자를 포함하는 일환상 또는 다환상 방향족 탄화수소 라디칼일 수 있고, 각 고리에 적절하게는 3 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합 고리계를 포함하며, 다수개의 헤테로아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함하며, 구체적인 예로 퓨릴, 티오펜일, 피롤릴, 피란일, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 티아디아졸릴, 이소티아졸릴, 이속사졸릴, 옥사졸릴, 옥사디아졸릴, 트리아진일, 테트라진일, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 퓨라잔일, 피리딜, 피라진일, 피리미딘일, 피리다진일 등의 단환 헤테로아릴; 및 벤조퓨란일, 벤조티오펜일, 이소벤조퓨란일, 벤조이미다졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조이소티아졸릴, 벤조이속사졸릴, 벤조옥사졸릴, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 벤조티아디아졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 신놀리닐, 퀴나졸리닐, 퀴놀리진일, 퀴녹살리닐, 카바졸릴, 페난트리딘일, 벤조디옥솔릴 등의 다환식 헤테로아릴; 등으로 예시될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

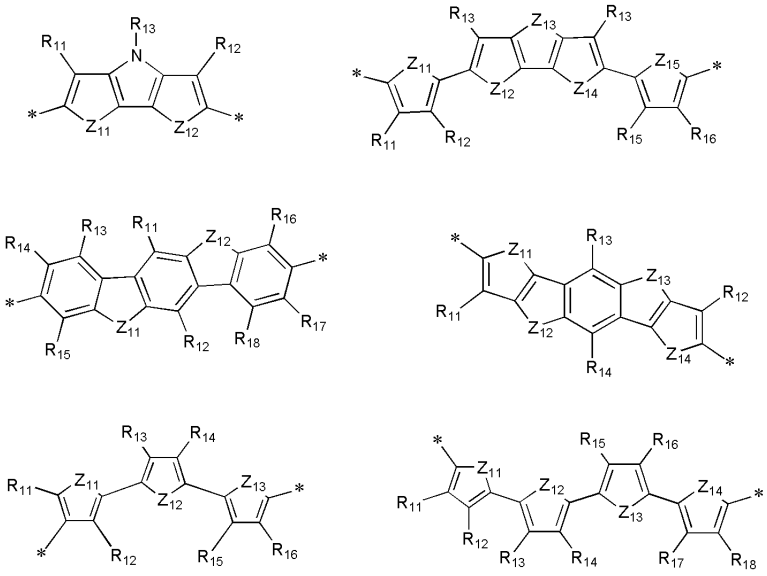
[0052] 본 발명의 용어 "알킬이 치환된 아릴"및 "알킬이 치환된 헤테로아릴"은 "*-아릴-알킬" 및 "*-헤테로아릴-알킬"을 의미하는 것으로 알킬, 아릴 및 헤테로아릴의 정의는 상술한 바를 따르며, 용어 "할로겐"은 플루오로, 클로로, 브로모 또는 아이오도를 의미한다.

[0053] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 반도체 화합물은 광흡수 파장 범위나 태양광 스펙트럼과 잘 맞아 강한 광 흡수도를 가지며, 보다 향상된 전하 이동도 등의 전기적 특성이 우수한 측면에서, 상기 L_1 및 L_2는 각각 독립적으로 퓨릴렌, 티오펜일렌, 셀레노펜일렌, 피롤릴렌, 피란일렌, 이미다졸릴렌, 피라졸릴렌, 티아졸릴렌, 티아디아졸릴렌, 이소티아졸릴렌, 이속사졸릴렌, 옥사졸릴렌, 옥사디아졸릴렌, 트리아진일렌, 테트라진일렌, 트리아졸릴렌, 테트라졸릴렌, 퓨라잔일렌, 피리딜렌, 피라진일렌, 피리미딘일렌, 피리다진일렌, 벤조퓨란일렌, 벤조티오펜일렌, 이소벤조퓨란일렌, 벤조이미다졸릴렌, 벤조티아졸릴렌, 벤조이소티아졸릴렌, 벤조이속사졸릴렌, 벤조옥사졸릴렌, 이소인돌릴렌, 인돌릴렌, 인다졸릴렌, 벤조티아디아졸릴렌, 퀴놀릴렌, 이소퀴놀릴렌, 신놀리닐렌, 퀴나졸리닐렌, 퀴놀리진일렌, 퀴녹살리닐렌, 카바졸릴렌, 페난트리딘일렌 및 벤조디옥솔릴렌 등에서 선택되는 헤테로아릴렌일 수 있으며, 상기 헤테로아릴렌은 각각 독립적으로 (C8-C30)알킬, (C8-C30)알케닐, (C8-C30)알키닐 및 (C8-C30)알콕시 등으로부터 선택되는 하나 이상의 장쇄의 치환기로 더 치환되어 보다 향상된 용해도를 부여할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0054] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 반도체 화합물은 우수한 전자 공여능으로 전아 이동도가 향상되어, 우수한 단락전류 값을 가지는 유기태양전지의 구현이 가능한 측면에서, 상기 화학식 1의 L_1 및 L_2는 바람직하게 하기 구조에서 선택되는 것일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0055]





[0056]

[0057] [상기 구조에 있어서,

[0058] Z_{11} 내지 Z_{15}는 각각 독립적으로 S 또는 Se이고;

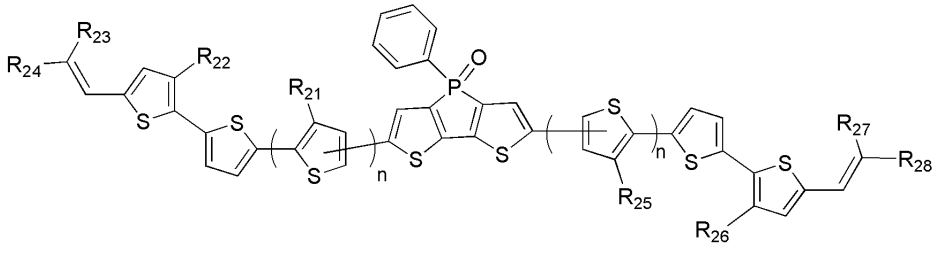
[0059] R_{11} 내지 R_{18}은 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, (C6~C30)아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C6-C30)아릴, (C3~C30)헤테로아릴 및 (C1-C30)알킬이 치환된 (C3-C30)헤테로아릴에서 선택된다.]

[0060] 상술된 L_1 및 L_2의 상기 구조에 있어서, 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물의 용해도를 획기적으로 높이기 위해, 바람직하게 (C8-C30)알킬, (C8-C30)알케닐, (C8-C30)알키닐 및 (C8-C30)알콕시 등으로부터 선택되는 하나 이상의 장쇄의 치환기로 치환되는 것이 바람직하며, 2개 이상의 다수개의 헤테로아릴렌이 단일결합으로 연결되어 있는 형태일 경우, 반드시 하나 이상의 헤테로아릴렌은 모두가 수소인 치환체를 가지는 것이 좋으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0061] 보다 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 반도체 화합물의 상기 R_3 및 R_8은 수소이고, 상기 R_4 내지 R_7은 각각 독립적으로 (C1-C7)알킬, 니트로, 시아노 및 $-C(=O)R_{11}$에서 선택되거나, R_4 와 R_5 및 R_4 와 R_5 는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고, 상기 알킬 및 고리는 각각 독립적으로 (C1-C7)알킬, (C2-C7)알케닐, (C2-C7)알키닐, (C1-C7)알콕시, 카르보닐, 티오카르보닐, 아미노, 하이드록시 및 할로겐으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며, 상기 R_{11}은 수소, (C1-C7)알킬 또는 (C1-C7)알콕시일 수 있다. 이때, 상기 고리는 완전히 포화되거나 부분적으로 불포화된 탄화수소 고리일 수 있으며, 바람직한 일예로는 피리딜(pyridyl), 퀴놀릴(quinolyl), 티아졸릴(thiazolyl), 벤조티아졸릴(benzothiazolyl), 이미다졸릴(imidazolyl), 옥사졸릴(oxazolyl), 인돌레닐(indolenyl) 및 로다닐(rhodanyl) 등에서 선택되는 고리일 수 있으며, 보다 바람직하게는 로다닐(rhodanyl)일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0062] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 반도체 화합물은 향상된 용해성으로 THF, 톨루엔, 자일렌, 테트랄린 등과 같은 비할로겐 용매에서도 높은 용해도를 가질 수 있어, 대면적의 코팅이 가능한 용액 기반의 공정이 가능하며, 바람직하게는 하기 화학식 2로 표시되는 유기 반도체 화합물에서 선택될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0063] [화학식 2]



[0064]

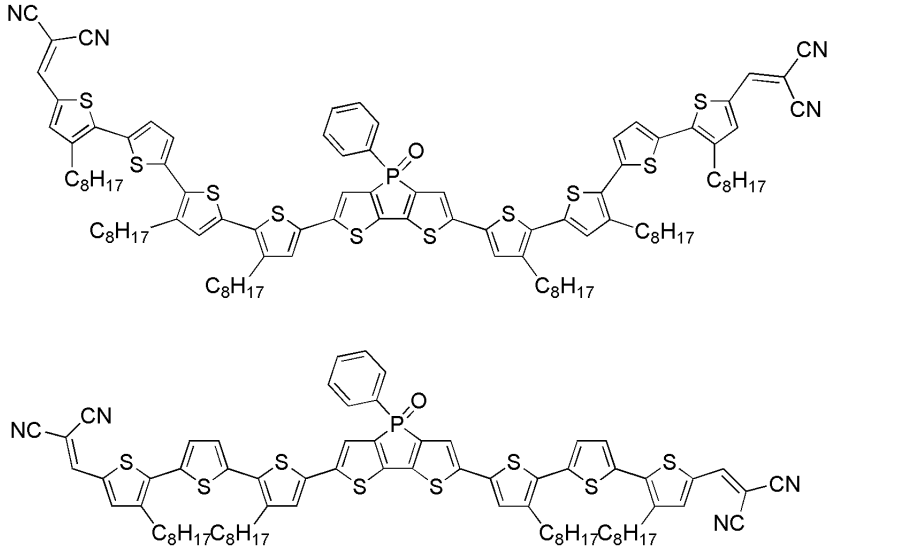
[0065] [상기 화학식 2에 있어서,

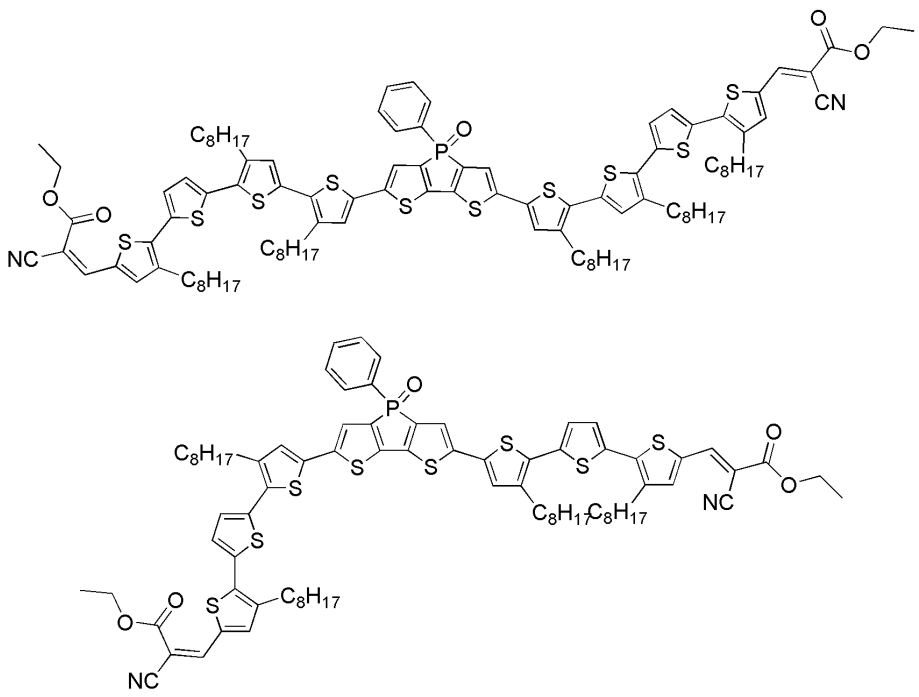
[0066] R_{21}, R_{22}, R_{25} 및 R_{26}는 각각 독립적으로 (C8-C30)알킬, (C8-C30)알케닐, (C8-C30)알키닐 및 (C8-C30)알콕시이고;

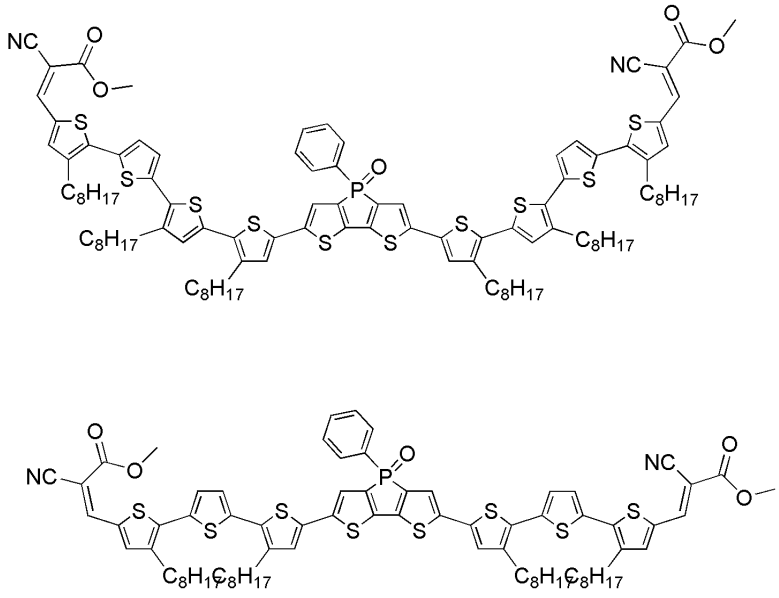
[0067] R_{23}, R_{24}, R_{27} 및 R_{28}는 각각 독립적으로 (C1-C7)알킬, 니트로, 시아노 및 $-C(=O)R_{11}$에서 선택되거나, R_4 와 R_5 및 R_4 와 R_5 는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고, 상기 알킬 및 고리는 각각 독립적으로 (C1-C7)알킬, (C2-C7)알케닐, (C2-C7)알키닐, (C1-C7)알콕시, 카르보닐, 티오카르보닐, 아미노, 하이드록시 및 할로겐으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며, 상기 R_{11}은 수소, (C1-C7)알킬 또는 (C1-C7)알콕시이고;

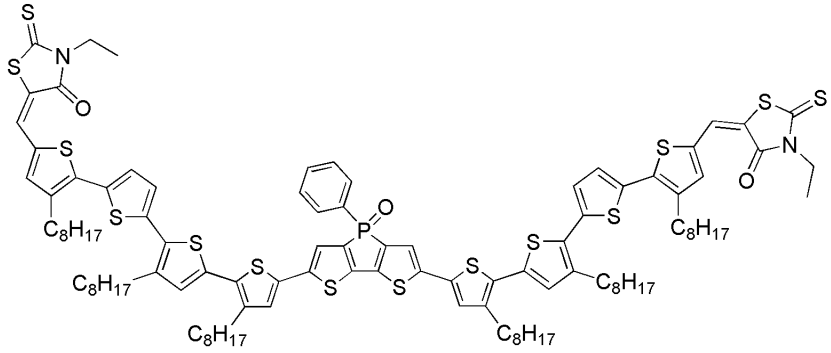
[0068] n은 0 내지 2에서 선택되는 정수이다.]

[0069] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 반도체 화합물에 있어서, 광 흡수 파장 범위이 태양광 스펙트럼과 유사하여 높은 광흡수도를 가질 뿐 아니라 높은 전하 이동도를 가지기 위한 측면에서, 보다 바람직하게는 하기 구조에서 선택되는 유기 반도체 화합물일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0070] 

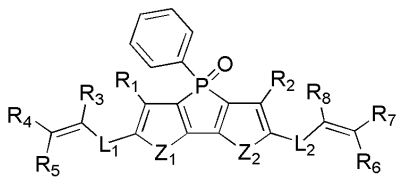
[0071] 

[0072] 

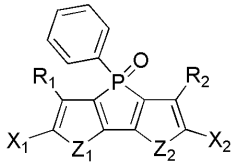
[0073] 

[0074] 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물과 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 반응하여 하기 화학식 5로 표시되는 화합물을 제조하고, 하기 화학식 5로 표시되는 화합물과 하기 6으로 표시되는 화합물을 반응하여 하기 화학식 1로 표시되는 유기 반도체 화합물을 제조하는 단계;를 포함하는 제조방법으로 제조될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니며, 통상의 유기화학 반응에 의하여 제조될 수 있음은 물론이다.

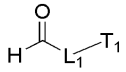
[0075] [화학식 1]

[0076] 

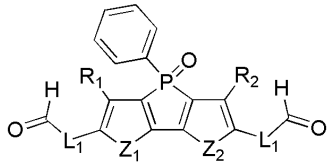
[0077] [화학식 3]

[0078] 

[0079] [화학식 4]

[0080] 

[0081] [화학식 5]

[0082] 

[0083] [화학식 6]

[0084]

[0085] [상기 화학식 1 및 화학식 3 내지 화학식 6에서,

[0086] L_1 및 L_2는 각각 독립적으로 (C3~C30)헤테로아릴렌이고, 상기 헤테로아릴렌은 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C1-C30)알콕시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C6~C30)아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C6-C30)아릴, (C3~C30)헤테로아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 아미노, 하이드록시 및 할로겐으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있고;

[0087] Z_1 및 Z_2는 각각 독립적으로 O, S 또는 Se이고;

[0088] R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C30)알킬이고;

[0089] R_3 내지 R_8는 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, 니트로, 시아노 또는 $-C(=O)R_{11}$ 이거나 서로 인접한 치환체와 연결되어 고리를 형성할 수 있으며, 상기 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴 및 고리는 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C1-C30)알콕시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C6~C30)아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C6-C30)아릴, (C3~C30)헤테로아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 카르보닐, 티오카르보닐, 아미노, 하이드록시 및 할로겐으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며, 상기 R_{11}은 수소, (C1-C30)알킬 또는 (C1-C30)알콕시이고;

[0090] T_1은 $-Sn(R_{31})(R_{32})(R_{33})$이고, 상기 R_{31} 내지 R_{33} 은 각각 독립적으로 (C1-C7)알킬이며;

[0091] X_1 및 X_2는 각각 독립적으로 할로겐이다.]

[0092] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 반도체 화합물의 제조방법에 있어서, 상기 L_1와 L_2, R_3와 R_8, R_4와 R_7 및 R_5와 R_6은 서로 상이하거나 동일 할 수 있으나 공정의 단순화 및 보다 향상된 수율을 가지기 위한 측면에서 서로 동일한 것이 바람직하나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0093] 본 발명은 보다 낮은 에너지 밴드갭과 낮은 HOMO 값을 가지는 상기 화학식 1로 표시되는 유기 반도체 화합물을 채용함으로써, 고효율의 유기태양전지를 제공할 수 있다. 이때, 본 발명은 상기 유기 반도체 화합물을 유기태양전지의 활성층에 포함함으로써, 향상된 단락 전류(J_{SC})와 개방전압(V_{OC})의 형성이 가능하여 효율이 우수한 유기태

양전지를 제공할 수 있다.

[0094] 일반적으로 본 발명에 따른 유기태양전지는 이하 상술하는 방법으로 제조될 수 있으나 이는 일례를 들어 설명하는 것으로 이에 한정이 있는 것은 아니다.

[0095] 유기태양전지는 실리콘 태양전지와는 달리 정공수송층과 전자수송층이 접합된 구조로 이루어져 있고, 태양광을 흡수하면, 정공 수용체에서 전자-홀 쌍(electron-hole pair)이 생성되고 전자 수용체로 전자가 이동함으로써 전자-홀의 분리가 이루어지는 과정을 통해 광기전력 효과를 나타내게 되는데, 이는 소위 "광여기 전하 이동현상(photoinduced charge transfer, PICT)" 이라 불리는 정공 수용체와 전자 수용체 물질 사이의 매우 빠른 전하 이동 현상에서 기인하는 것이다. 이러한 광여기 전하 이동현상을 높여 고효율의 유기태양전지를 얻기 위한 여러 가지 연구가 진행되고 있다. 그러나 유기태양전지의 상용화를 위해서는 10% 이상의 광전변환 효율이 달성되어야 하지만 상업화하기에는 그 효율이 낮다는 문제점이 있었다.

[0096] 이에, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 유기 반도체 화합물을 채용함으로써 보다 향상된 관전변환효율을 달성할 수 있음을 확인하였다.

[0097] 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 제조된 유기태양전지는 기판, 제1전극, 정공 수송층, 활성층, 전자 수송층 및 제2전극으로 이루어진다.

[0098] 상기 기판은 유리 및 석영판 이외에도 PET(polyethylene terephthalate), PEN(polyethylene naphthelate), PP(polyperopylene), PI(polyimide), PC(polycarbornate), PS(polystylene), POM(polyoxyethlene), AS 수지(acrylonitrile styrene copolymer), ABS 수지(acrylonitrile butadiene styrene copolymer) 및 TAC(Triacetyl cellulose) 등을 포함하는 플라스틱과 같은 유연하고 투명한 물질로 제조될 수 있다.

[0099] 또한 상기 제1 전극은 스퍼터링, E-Beam, 열증착, 스핀코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅, 닥터 블레이드 또는 그라비아 프린팅법을 사용하여 투명전극 물질을 상기 기판의 일면에 도포되거나 필름형태로 코팅됨으로써 형성된다. 제1 전극(120)은 애노드의 기능을 하는 부분으로써, 후술하는 제2 전극(160)에 비해 일함수가 큰 물질로 투명성 및 도전성을 갖는 임의의 물질이 사용될 수 있다. 예를 들면, ITO(indium tin oxide), 금, 은, 플로린이 도핑된 틴 옥사이드(fluorine doped tin oxide; FTO), 알루미늄이 도핑된 징크 옥사이드(aluminium doped zink oxide, AZO), IZO(indium zink oxide), ZnO-Ga_2O_3, ZnO-Al_2O_3 및 ATO(antimony tin oxide) 등이 있으며, 바람직하게는 ITO를 사용하는 것이 좋다.

[0100] 상기 제1 전극의 상부에는 정공 수송층이 스핀코팅 또는 딥코팅 등의 방법을 통해 도입되는데, 본 발명에서는 전도성 고분자 용액으로서 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(4-스티렌설포네이트)[PEDOT:PSS]를 사용하는 것이 바람직하다.

[0101] 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, 테트랄린, 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 광전변환효율에 좋다. 이때, 바람직하게는 상기 화학식 2로 표시되는 유기 반도체 화합물을 포함할 수 있으며, 보다 바람직하게는 상기 화학식 3으로 표시되는 유기 반도체 화합물을 포함할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0102] 상기 전자 수송층은 전자 수송층의 모폴로지를 향상시키기 위해 계면활성제(surfactant)를 첨가하여 제조 할 수 있다. 이때, 상기 전자 수송층은 친전자성 기능을 가지는 수용성 고분자를 물, 에탄올 또는 이들의 혼합용매에 용해하고, 상기 고분자 용액에 계면활성제를 첨가한 후 여과하여 박막을 형성하는 단계를 포함하여 제조할 수 있다. 이때, 상기 친전자성 기능기를 가지는 수용성 고분자로는 폴리[9,9-비스(6'-디에탄올아미노)헥실)-플루오렌]이 바람직하며, 상기 계면활성제는 2,4,7,9-테트라메틸-5-데킨-4,7-디올인 것이 바람직하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한 상기 수용성 고분자 및 계면활성제가 혼합된 용액을 스핀 코팅 등의 방법으로 2 내지 20nm 코팅하여 열처리하는 것이 좋다. 이때, 상기 전자 수송층은 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.

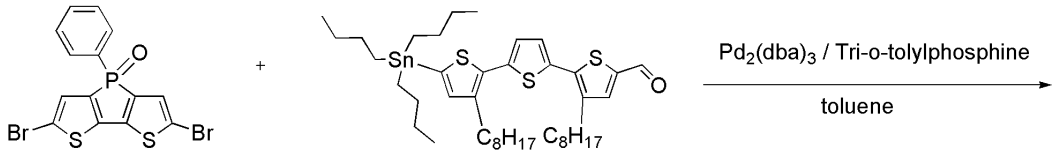
[0103] 또한 상기 제2 전극은 전자 수송층이 도입된 상태에서 열증착기를 이용하여 증착될 수 있다. 이때 사용 가능한

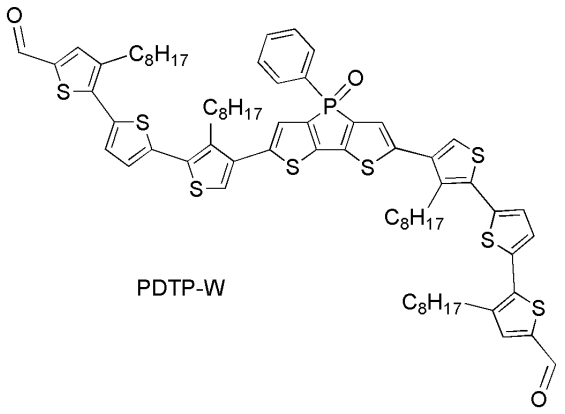
전극재료로는 불화리튬/알루미늄, 불화리튬/칼슘/알루미늄, 칼슘/알루미늄, 불화바륨/알루미늄, 불화바륨/바륨/알루미늄, 바륨/알루미늄, 알루미늄, 금, 은, 마그네슘:은 및 리튬:알루미늄 중에서 선택될 수 있으며, 바람직하게는 불화바륨/바륨/알루미늄 구조로 제작된 전극을 사용하는 것이 좋다.

[0104] 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 명확히 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적에 불과하며 발명의 영역을 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0105] (실시예 1) PDTP-WR의 제조

[0106] a단계. PDTP-W의 제조





PDTP-W

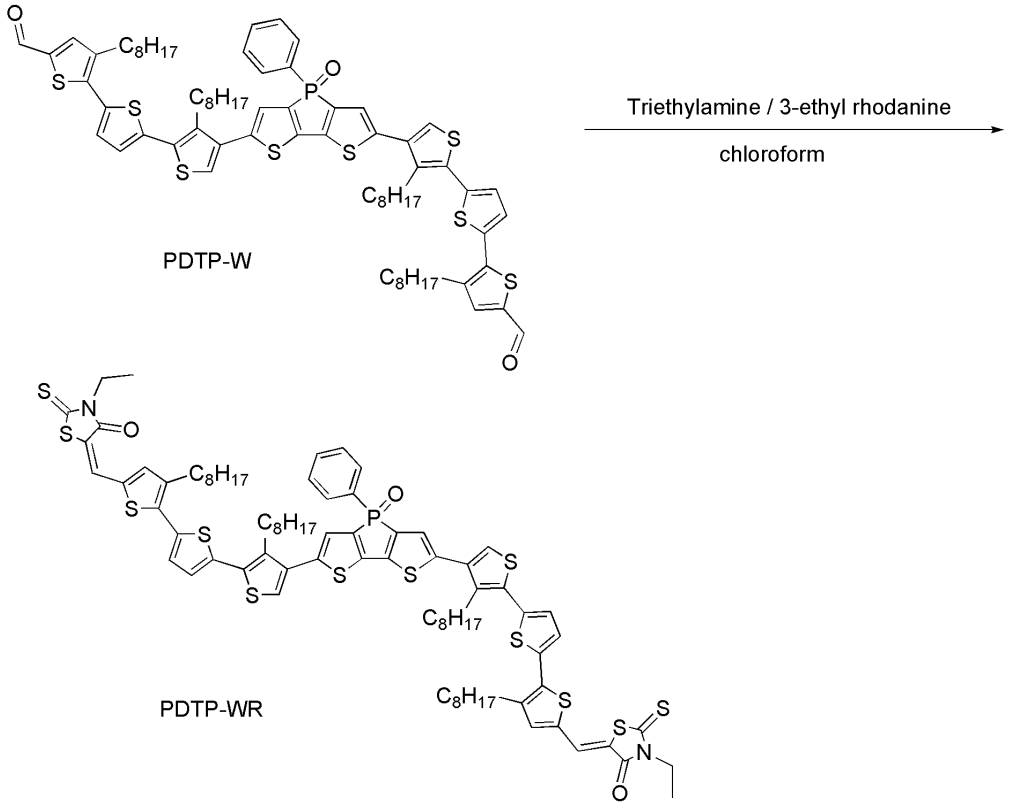
[0107]

[0108] 상기 단분자는 스틸레(Stille) 커플링 반응을 통해 중합할 수 있다. 2,6-dibromo-4-phenylphospholo[3,2-b:4,5-b']dithiophene 4-oxide (0.50 g, 0.0011207 mol)과 3,3''-dioctyl-5''-(tributylstannyl)-[2,2':5',2''-terthiophene]-5-carbaldehyde (2.2 g, 0.0028017 mol)을 Toluene(25 mL)에 녹이고 질소 치환을 실시하였다. 그 후에 촉매로 $Pd_2(dba)_3$ (0.03 g, 0.00003362 mol)와 Tri-o-tolylphosphine (0.041 g, 0.00013448 mol)을 넣고 110 ℃에서 24 시간 동안 반응용액을 환류하였다. 상기 반응용액에 증류수를 첨가하여 반응 종결한 후 dichloromethane으로 추출하였다. 추출된 유기층을 물로 씻어준 다음 $MgSO_4$로 건조시킨 후, 회전식 증발기를 이용하여 용매를 제거하였다. *n*-Hexane/ethyl acetate (1/3)용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리해서 검붉은 고체화합물 0.3g(수율21%) 을 얻었다.

[0109] ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$)[ppm] δ = 9.84(s, 2H), 7.77 (d, 2H), 7.50-7.55(Br, 9H), 7.43(s, 2H), 7.36 (s, 2H), 2.68(m, 8H), 1.5(m, 8H), 1.26-1.29 (m, 40H), 0.88(m, 12H)

[0110] MS (EI) m/z = 1285.92

[0111] b단계. PDTP-WR의 제조



[0112]

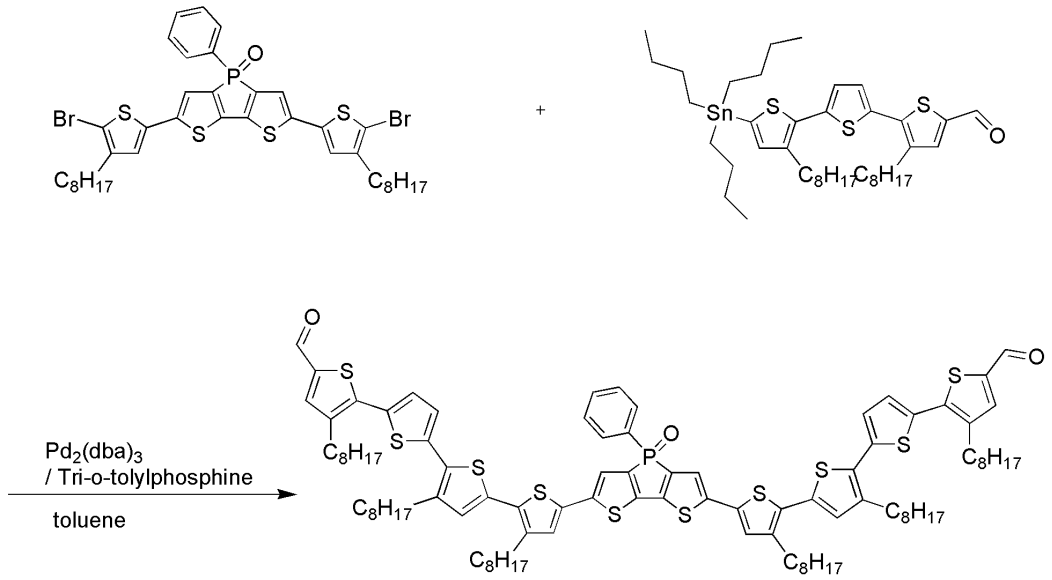
[0113] 상기 a단계에서 제조된 PDTP-W(0.20 g, 0.0001555306 mol)를 chloroform (30 mL)에 녹이고, piperidine을 5방울 천천히 첨가한 후 3-ethyl rhodanine(0.161 g, 0.0009331844 mol)을 첨가하였다. 80 ℃에서 48 시간 동안 반응용액을 환류하였다. 상기 반응용액에 증류수를 첨가하여 반응 종결한 후 dichloromethane으로 추출하였다. 추출된 유기층을 물로 씻어준 다음 $MgSO_4$로 건조시킨 후, 회전식 증발기를 이용하여 용매를 제거하였다. *n*-Hexane/Chloroform (1/3)용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리해서 chloroform과 ethyl acetate를 이용해서 재결정을 잡아 검정색 고체화합물 0.14 g(수율 58%)을 얻었다.

[0114] ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$)[ppm] δ = 7.95(s, 2H), 7.77 (d, 2H), 7.50-7.55(Br, 9H), 7.43(s, 2H), 7.36 (s, 2H), 4.09(m, 4H) 2.68(m, 8H), 1.5(m, 8H), 1.26-1.29 (m, 40H), 1.2 (m, 6H), 0.88(m, 12H)

[0115] MS (EI) m/z = 1572.37

[0116] (실시예 2) PDTPT-WR의 제조

[0117] a단계. PDTPT-W의 제조



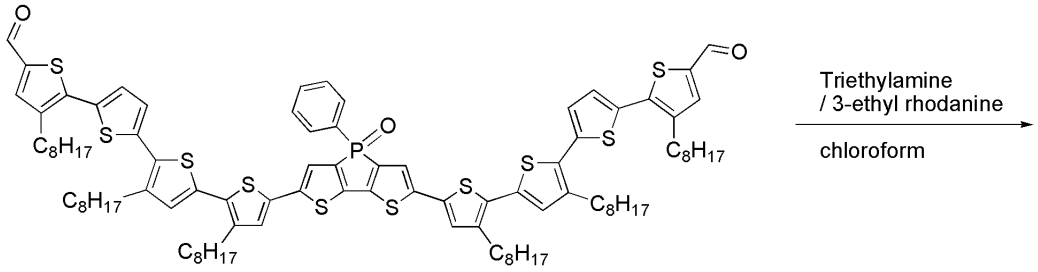
[0118] PDTPT-W

[0119] 상기 단분자는 스틸레(Stille) 커플링 반응을 통해 중합할 수 있다. 2,6-bis(5-bromo-4-octylthiophen-2-yl)-4-phenylphospholo[3,2-b:4,5-b']dithiophene 4-oxide (0.50 g, 0.00059895 mol)과 3,3''-dioctyl-5''-(tributylstannyl)-[2,2':5',2''-terthiophene]-5-carbaldehyde (1.42 g, 0.00171685 mol)을 Toluene(30 mL)에 녹이고 질소 치환을 실시하였다. 그 후에 촉매로 $Pd_2(dba)_3$ (0.0164 g, 0.00001796 mol)와 Tri-o-tolylphosphine (0.0219 g, 0.000071874 mol)을 넣고 110 ℃에서 24시간 동안 반응용액을 환류하였다. 상기 반응용액에 증류수를 첨가하여 반응 종결한 후 dichloromethane으로 추출하였다. 추출된 유기층을 물로 씻어준 다음 $MgSO_4$로 건조시킨 후, 회전식 증발기를 이용하여 용매를 제거하였다. Dichloromethane : methanol (40:1)용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리해서 검붉은 고체화합물 0.5 g(수율 50%)을 얻었다.

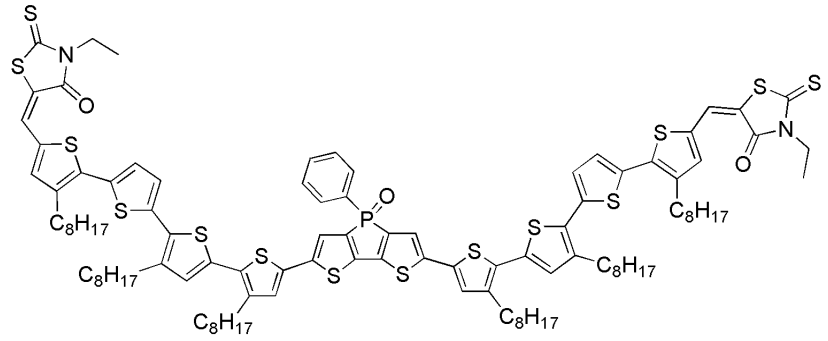
[0120] ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$)[ppm] δ = 9.84(s, 2H), 7.77 (d, 2H), 7.50-7.55(Br, 11H), 7.16 (s, 4H), 2.68(m, 12H), 1.5(m, 12H), 1.26-1.29 (m, 60H), 0.88(m, 18H)

[0121] MS (EI) m/z = 1674.59

[0122] b단계. PDTPT-WR의 제조



PDTPT-W



PDTPT-WR

[0123]

[0124] 상기 a단계에서 제조된 PDTPT-W(0.20 g, 0.0001194 mol)를 chloroform (30 mL)에 녹이고, piperidine을 5방울 천천히 첨가한 후 3-ethyl rhodanine(0.124 g, 0.000716584 mol)을 첨가하였다. 80 ℃에서 48 시간 동안 반응 용액을 환류하였다. 상기 반응용액에 증류수를 첨가하여 반응 종결한 후 dichloromethane으로 추출하였다. 추출된 유기층을 물로 씻어준 다음 $MgSO_4$로 건조시킨 후, 회전식 증발기를 이용하여 용매를 제거하였다. Chloroform 100% 용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리해서 검붉은 고체화합물 0.15g(수율 65%)을 얻었다.

[0125] ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$)[ppm] δ = 7.95(s, 2H), 7.77 (d, 2H), 7.50-7.55(Br, 11H), 7.16 (s, 4H), 4.09 (m, 4H), 2.68(m, 12H), 1.5(m, 12H), 1.26-1.29 (m, 60H), 1.2 (m, 6H), 0.88(m, 18H)

[0126] MS (EI) m/z = 1961.04

[0127] (실시예 3)유기태양전지의 제작

[0128] 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 ℃에서 10 분간 어닐링을 하여 용매를 제거하였다. 활성층은 본 발명에 따른 실시예 1로부터 얻어진 화합물 1(PDTP-WR) 5 mg을 사용하여 PCBM 유도체($PC_{71}BM$)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 ℃에서 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 X 10^{-6} torr)에서 LiF(1 nm)를 코팅하고 금속 전극으로 알루미늄(Al)을 100 nm 두께로 증착하여 유기태양전지를 제작하였다.

[0129] 상기 방법으로 제조된 유기태양전지의 전류밀도-전압 (J-V) 특성을 Oriel 1000W solar simulator에 의해 100 mW/cm^2(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 하기 표 2에 도시하였다.

[0130] (실시예 4)유기태양전지의 제작

[0131] 상기 실시예 1 로부터 얻어진 화합물 1(PDTP-WR) 대신에 실시예 2로부터 얻어진 화합물 2(PDTPT-WR)를 이용하여, 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 유기태양전지를 제작하고, 실시예 3의 방법으로 유기태양전지의 특

성을 측정하였다.

[0132] 상기 실시예 1에서 합성된 유기 반도체 화합물의 광 흡수영역은 용액상태, 필름상태 및 310 ℃ 어닐링 필름상태에서 측정하였으며, 상기 실시예 2에서 합성된 유기 반도체 화합물의 광 흡수영역은 용액상태와 필름상태에서 측정하여, 그 결과를 도 3의 (a) 및 (b)에 각각 도시하였으며, 하기 표 1에 실시예 1에서 합성된 유기 반도체 화합물의 광학적 및 전기화학적 성질을 기재하였다. 이때, 밴드갭은 필름상태에서 UV흡수파장에서 구하였다.

[0133] 또한 실시예 1 내지 2 에서 합성된 유기 반도체 화합물의 전기화학적 특성을 분석하기 위해서 Bu_4NClO_4(0.1 몰농도)의 용매 하에서 50 mV/s의 조건에서 싸이클로 볼타메트리(cyclic voltammetry)를 이용하여 측정한 결과를 도 4에 도시하였으며, 측정 시 카본 전극을 사용하여 코팅을 통해 전압을 인가하였다.

표 1

[0134]

	광학적 특성			전기화학적 특성		
	UV λ_{max}^{sol} (nm)	UV λ_{max}^{film} (nm)	UV-edge (nm)	Band gap (optical) (eV)	Oxidation onset (eV)	E_{HOMO} (eV)
실시예 1 (PDTP-WB)	520	596 650(s)	774	1.99	0.65	-5.1
실시예 2 (PDTPT-WB)	596	515 642(s)	775	1.6	0.73	-5.18

[0135] 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.

[0136] 또한, 본 발명의 실시예 1 및 실시예 2에서 합성된 유기 반도체 화합물의 분해온도를 TGA를 이용하여 측정한 결과, 실시예 1의 5% 분해가 일어나는 온도는 370 ℃, 실시예 2의 5% 분해가 일어나는 온도는 360 ℃로 측정되었다. 즉, 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물은 열적안정성이 우수함을 알 수 있었다(도 1 및 2 참조).

[0137] 유기태양전지의 특성은 크게 4가지 특성으로 나타낼 수 있는데, 단락전류(Short circuit current; Jsc), 개방전압(Open circuit voltage; Voc), 충진율(Fill factor; FF), 전력 변환 효율(Power conversion efficiency: PCE)이다. 이들 간의 상관관계는 아래의 식 1로 표현할 수 있다.

[0138] [식1]

[0139] $$\eta = P_{out}/P_{in} = J_{sc} \times V_{oc} \times FF/P_{in}$$

[0140] 상기 식1에서, 상기 P_{in}은 유기태양전지에 입사되는 광세기이고, P_{out}은 광조사하에서 낼 수 있는 최대 전력이고, J_{sc}는 단락전류이며, V_{oc}는 개방전압값이며, FF 는 충진율이다.

[0141] 식 1에 의하면 고효율을 구현하기 위해서는 소자에 높은 단락전류와 개방전압이 필요하다. 또한 높은 충진율을 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.

[0142] 상기 실시예 1에서 합성된 유기 반도체 화합물을 이용한 유기태양전지 특성을 측정한 결과값을 하기 표 2 및 도 5에 나타내었다.

표 2

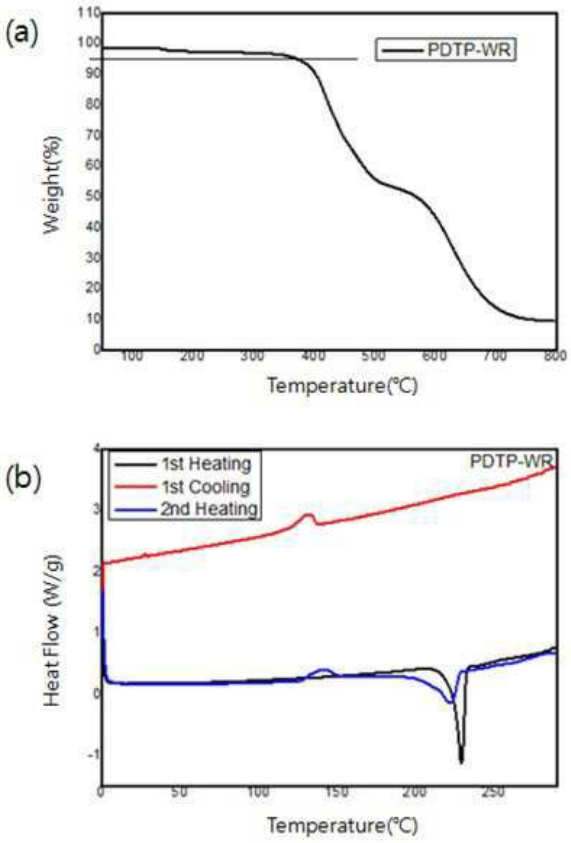
[0143]

	conditions	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm²)	FF (%)	PCE (%)
실시예 3 (PDTP-WR)	0.5% DIO	0.79	12.98	0.49	5.04

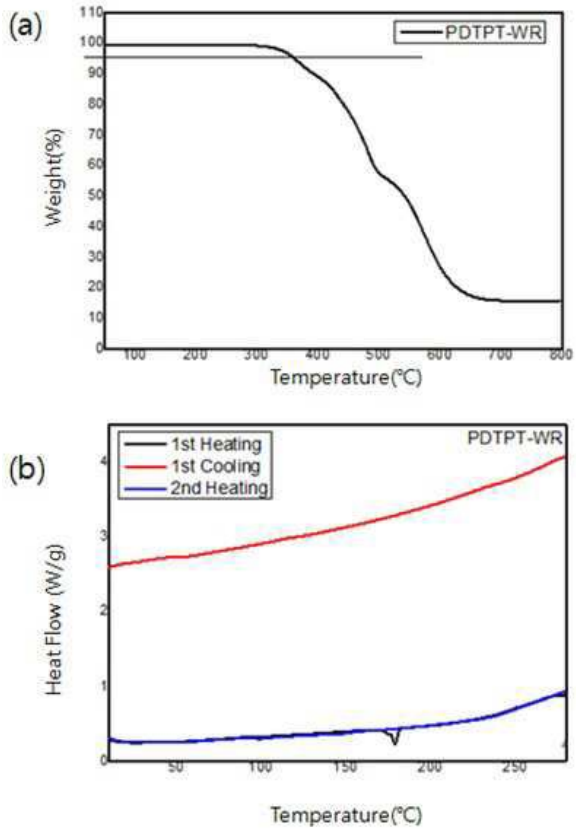
[0144] 그 결과, 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물은 밴드갭이 넓어 장파장의 빛까지 흡수할 수 있어, 보다 많은 전류를 생산함으로써, 높은 단락전류 값을 가지며, 낮은 HOMO값으로 인해, 높은 개방전압의 형성이 가능하므로, 효율이 우수한 유기태양전지로 제작될 수 있음을 확인할 수 있었다.

도면

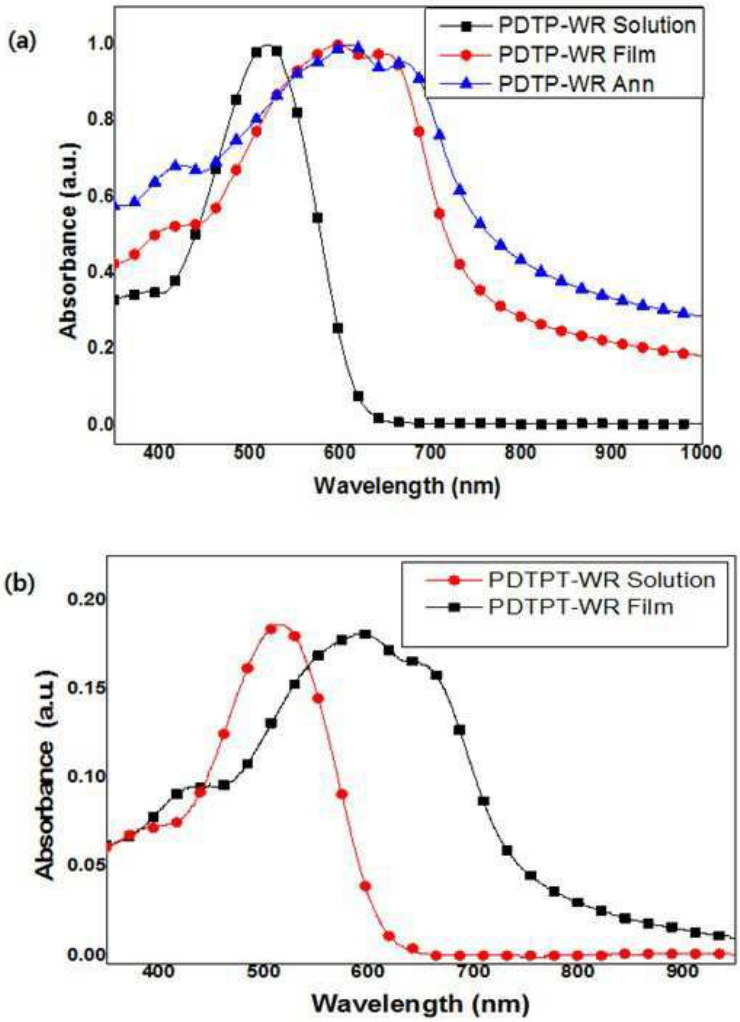
도면1



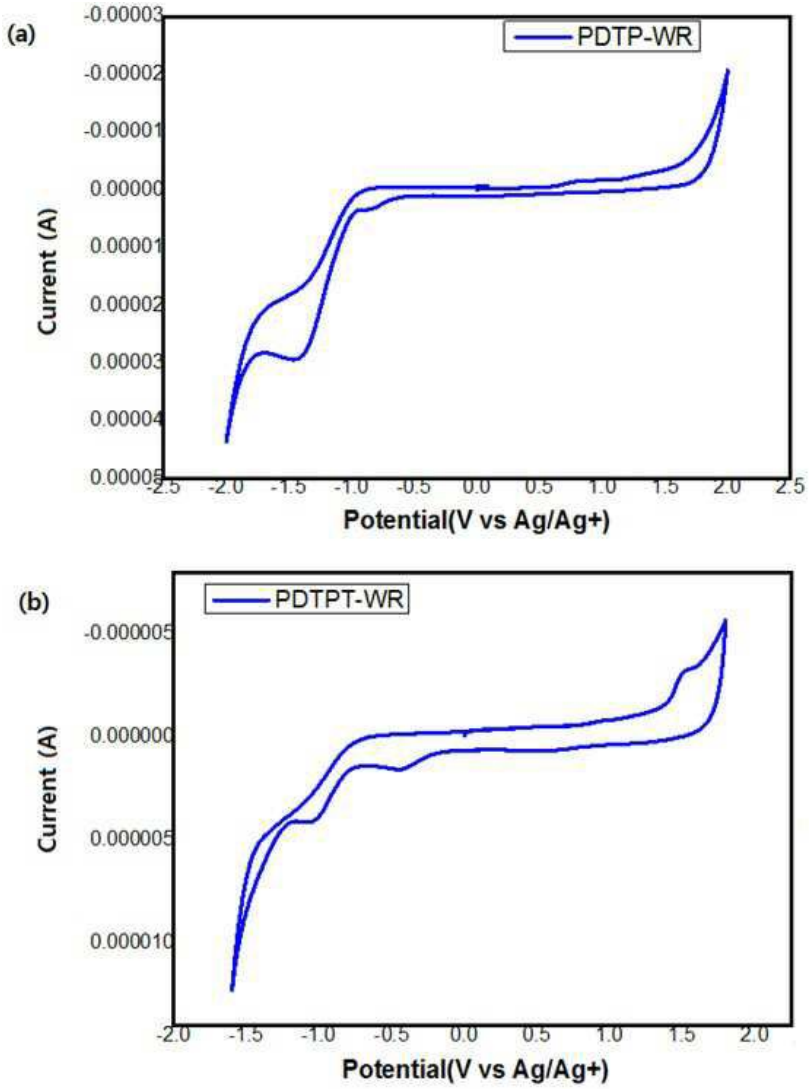
도면2


(a)
PDTPT-WR
Weight(%)
Temperature(℃)
(b)
1st Heating
1st Cooling
2nd Heating
PDTPT-WR
Heat Flow (W/g)
Temperature(℃)

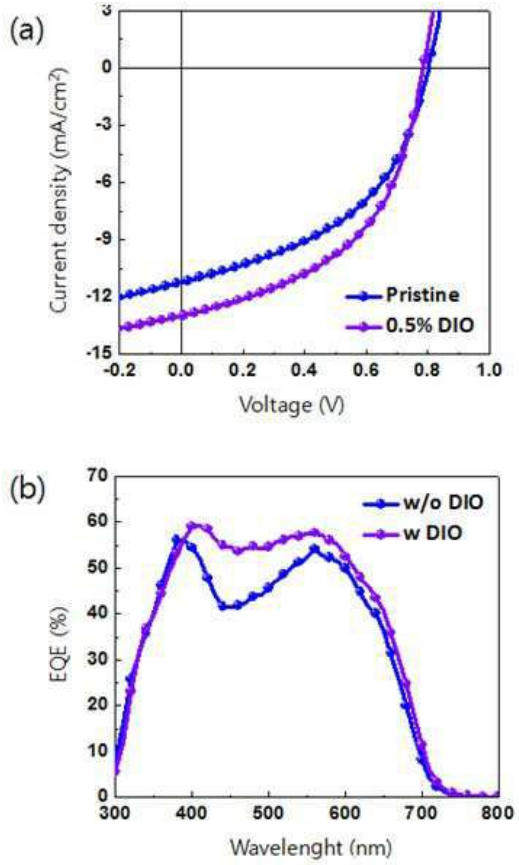
도면3


(a)
PDTP-WR Solution
PDTP-WR Film
PDTP-WR Ann
Absorbance (a.u.)
Wavelength (nm)
(b)
PDTPT-WR Solution
PDTPT-WR Film
Absorbance (a.u.)
Wavelength (nm)

도면4


(a)
PDTP-WR
Current (A)
-0.00003
-0.00002
-0.00001
0.00000
0.00001
0.00002
0.00003
0.00004
0.00005
-2.5 -2.0 -1.5 -1.0 -0.5 0.0 0.5 1.0 1.5 2.0 2.5
Potential(V vs Ag/Ag+)
(b)
PDTPT-WR
Current (A)
-0.000005
0.000000
0.000005
0.000010
-2.0 -1.5 -1.0 -0.5 0.0 0.5 1.0 1.5 2.0
Potential(V vs Ag/Ag+)

도면5


(a)
Current density (mA/cm²)
Voltage (V)
Pristine
0.5% DIO
(b)
EQE (%)
Wavelenght (nm)
w/o DIO
w DIO