(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0041796
(43) 공개일자 2020년04월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 517/22 (2006.01) *H01L 31/0256* (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01) *H01L 51/42* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07D 517/22 (2013.01)
H01L 51/0071 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0125320
(22) 출원일자 2019년10월10일
심사청구일자 2019년10월10일
(30) 우선권주장
1020180121647 2018년10월12일 대한민국(KR)

(71) 출원인
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
권순기
경상남도 진주시 가좌안골길21번길 5 가좌제일풍경채 101-1103
김윤희
경상남도 진주시 가좌안골길21번길 5 가좌제일풍경채 101-1103
성민재
경상남도 진주시 대신로255번길 7-4
(74) 대리인
특허법인 플러스

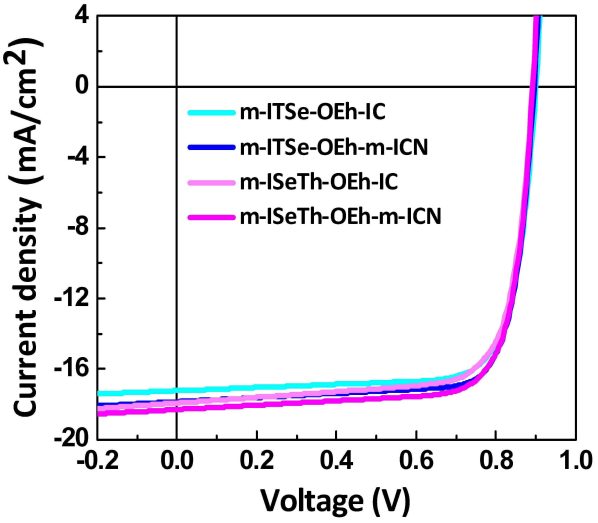
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **신규한 화합물 및 이를 이용하는 유기 전자 소자**

(57) 요 약

본 발명은 신규한 화합물 및 이를 이용하는 유기 전자 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 분자 내 백본에 비대칭의 셀레노페노티오펜 또는 티에노셀레노펜을 도입시킨 신규한 비플러렌계 수용체 및 이를 포함하는 유기 태양 전지에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01L 51/424 (2013.01)
H01L 2031/0344 (2013.01)
Y02E 10/549 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 10051463
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 산업핵심기술개발사업
연구과제명 디스플레이 적용을 위한 컬러필터 배재형 광다이오드의 개발
기 여 율 1/3
주관기관 (재)대구경북과학기술원
연구기간 2015.06.01 ~ 2020.05.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2018R1A2A1A05078734
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 후속연구지원(도전)
연구과제명 새로운 설계 개념을 통한 친환경 공정 가능한 고성능 유기 전자 소재 개발 (1차년도)
기 여 율 1/3
주관기관 경상대학교 산학협력단
연구기간 2018.09.01 ~ 2021.08.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 20173010013000
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
연구사업명 산업기술혁신사업
연구과제명 고신뢰 OPV용 풀러렌-프리 광활성층 조합재료 및 R2R 공정에 의한 대면적 유기태양전지 모듈기술 개발
기 여 율 1/3
주관기관 경상대학교 산학협력단
연구기간 2017.05.01 ~ 2020.12.31

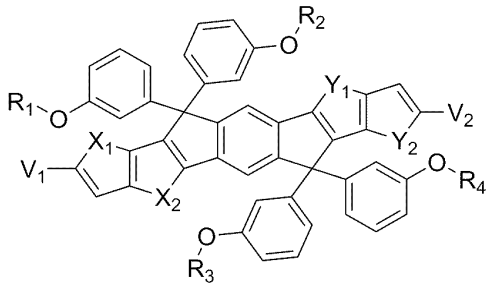
명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

[화학식 1]



[상기 화학식 1에서,

R_1 내지 R_4는 각각 독립적으로 C1-C30알킬이고;

V_1 및 V_2는 각각 독립적으로 메틸리덴을 연결기로 하는 C6-C20방향족 고리이고, 상기 방향족 고리는 각각 독립적으로 C1-C30알킬, C1-C30알콕시, C1-C30알킬티오, 할로겐, 시아노, 할로C1-C30알킬, 카복실, 니트로, 히드록시 및 C1-C30알콕시카보닐에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있고;

X_1 및 X_2는 각각 독립적으로 S 또는 Se이나, X_1과 X_2는 서로 동일하지 않고;

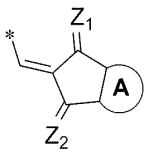
Y_1 및 Y_2는 각각 독립적으로 S 또는 Se이나, Y_1과 Y_2는 서로 동일하지 않다.]

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 V_1 및 V_2는 각각 독립적으로 하기 화학식 A로 표시되는 것인, 화합물:

[화학식 A]



[상기 화학식 A에서,

Z_1 및 Z_2는 각각 독립적으로 O, S, Se 또는 $CR_{11}R_{12}$이고, R_{11} 및 R_{12}는 각각 독립적으로 할로겐, 시아노, 카복실, 니트로, 히드록시 또는 C1-C30알콕시카보닐이고;

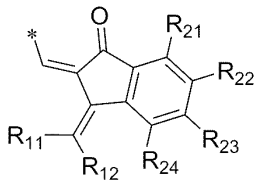
A는 C6-C20방향족 고리이며, 상기 방향족 고리는 C1-C30알킬, C1-C30알콕시, C1-C30알킬티오, 할로겐, 시아노 및 할로C1-C30알킬에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.]

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 V_1 및 V_2는 각각 독립적으로 하기 화학식 B로 표시되는 것인, 화합물:

[화학식 B]



[상기 화학식 B에서,

R_{11} 및 R_{12}는 각각 독립적으로 할로겐, 시아노, 카복실, 니트로, 히드록시 또는 C1-C30알콕시카보닐이고;

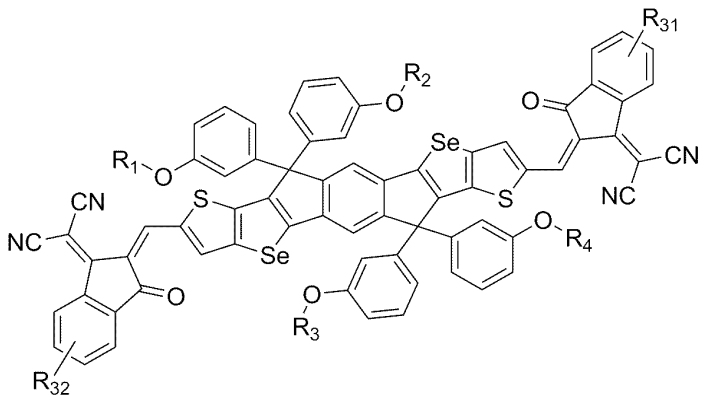
R_{21} 내지 R_{24}는 각각 독립적으로 수소, C1-C30알킬, C1-C30알콕시, C1-C30알킬티오, 할로겐, 시아노 또는 할로C1-C30알킬이거나, 인접한 치환기와 연결되어 방향족 고리를 형성할 수 있다.]

청구항 4

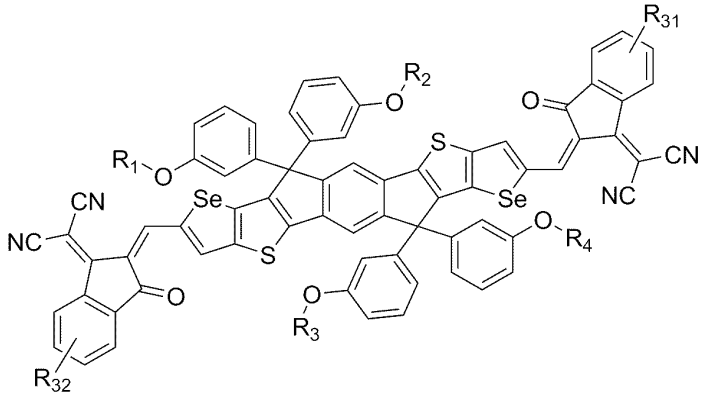
제 1항에 있어서,

하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 것인, 화합물:

[화학식 2]



[화학식 3]



[상기 화학식 2 및 3에서,

R_1 내지 R_4는 각각 독립적으로 C1-C30알킬이고;

R_{31} 및 R_{32}는 각각 독립적으로 수소, C1-C30알킬, C1-C30알콕시, C1-C30알킬티오, 할로겐, 시아노 또는 할로C1-C30알킬이다.]

청구항 5

제 1항 내지 제 4항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하는 유기 전자 소자.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 유기 전자 소자는 유기 태양 전지, 유기 박막 트랜지스터, 유기메모리, 유기감광체 또는 유기 광센서인, 유기 전자 소자.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 유기 전자 소자는 유기 태양 전지인, 유기 전자 소자.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 화합물은 유기 태양 전지의 광활성층에 포함되는 것인, 유기 전자 소자.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 화합물은 전자수용체로 사용되는 것인, 유기 전자 소자.

발명의 설명

기 술 분 야

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

배 경 기 술

[0002] 유기 전자 소자의 대표적인 예로는 유기 발광 소자(OLED), 유기 박막 트랜지스터(OTFT), 유기 광센서(OPD), 유기 태양 전지(OPV), 광검출기, 메모리 소자 및 논리 회로 등을 들 수 있다.

[0003] 이중 유기 태양 전지는 광활성층으로 전자공여체(donor)와 전자수용체 (acceptor)를 동시에 사용하는 것으로, 종래의 무기 반도체 소자에 비하여 성막 조건이 까다롭지 않고, 수백 nm이내의 얇은 두께와 상대적으로 저렴한 광활성층의 재료, 특히 마음대로 구부릴 수 있는 플렉서블한 소자를 제작할 수 있다는 장점으로 인하여 최근 많은 연구가 진행되고 있다.

[0004] 구체적으로, 유기 태양 전지는 전자공여체와 전자수용체의 접합 구조로 이루어져 있고, 상기 전자공여체와 전자수용체간의 소위 “광여기 전하 이동현상(photoinduced charge transfer, PICT)”이라 불리는 매우 빠른 전하 이동현상으로서, 이러한 광여기 전하 이동현상을 높여 고효율의 유기 태양 전지를 얻기 위한 연구가 진행되고 있다.

[0005] 현재 유기 태양 전지의 전자공여체로 사용되는 화합물은 p-형 전도성 고분자를 중심으로 많은 연구가 진행되고 있으며, 일예로 폴리파라페닐렌비닐렌(poly para-phenylenevinylene, 이하, “PPV”라 한다) 계열의 고분자 화합물과 폴리싸이오펜(polythiophene, 이하, “PT”라 한다) 계열의 고분자 화합물을 비롯하여 최근에는 저 밴드갭 고분자 화합물(Low bandgap polymer) 위주의 다양한 유도체들이 사용되고 있다.

[0006] 또한 유기 태양 전지의 전자수용체로는 1995년 프레드 우들(Fred Wudl) 그룹에서 발표한 메타노풀러렌(methanofullerene) 유도체인 PCBM({6}-1-(3-(메톡시카르보닐)프로필)-{5}-1-페닐[5,6]C61({6}-1-(3-(methoxy carbonyl) propyl)-{5}-1-phenyl[5,6]C61))을 들 수 있으며, 그 외의 단분자로는 페릴렌(perylene), 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실산 다이이미드, 프탈로시아닌, 펜타센(pentacene) 등이 사용되고 있다. 그러나, PCBM으로 대표되는 플러렌 유도체는 물론 다수의 플러렌 유도체는 유기용매에 대한 용해도가 낮으므로, 전자공여체로 사용되는 고분자 화합물과 섞었을 때 상 분리 현상이 일어나거나 외형상 전반적으로 효율성이 낮은 문제가 있다. 더욱이, 태양광 흡수가 약하고 에너지 레벨 조작이 어렵다.

[0007] 다수의 플러렌 유도체는 유기 용매에 대한 용해도가 낮으므로, 고분자와 섞었을 때 상 분리 현상이 일어나, 외형상 전반적으로 효율성이 낮은 문제가 있고, 태양 스펙트럼의 강한 영역의 범위에 대해 광흡수가 약하고 에너지 레벨 조작이 어려우며, 상기와 같은 전자공여체와의 혼화성이 낮아 플러렌을 대체할 화합물에 대한 연구가 절실히 필요한 실정이다.

[0008] 그러나 현재까지 저 밴드갭 고분자를 중심으로 한 전자공여체에 대한 연구는 다양하게 진행된 반면, 전자수용체로 사용되는 플러렌 유도체를 대체할 화합물에 대한 연구는 거의 이루어지지 않고 있는 실정이다.

[0009] 구체적으로, 플러렌 유도체의 대체할 수 있는 화합물로 유기 용매에 대한 용해도가 우수하고 플러렌과 유사한 높은 전자 친화력을 가지는 동시에 전자공여체와 혼화성이 우수하며 태양광에 대한 흡수계수가 높고 광전변환효율이 우수한 화합물에 대한 연구가 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 미국공개특허 제2006-0011233호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 상기와 같은 문제점을 해결하고자, 본 발명은 분자 내 백본에 직접적으로 비대칭의 셀레노페노티오펜 또는 티에노셀레노펜을 도입시킨 구조로 인하여 백본의 공면성(coplanarity)을 변화시킨 신규한 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0012] 본 발명은 본 발명의 화합물을 채용함에 따라 우수한 광효율을 가지는 유기 전자 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

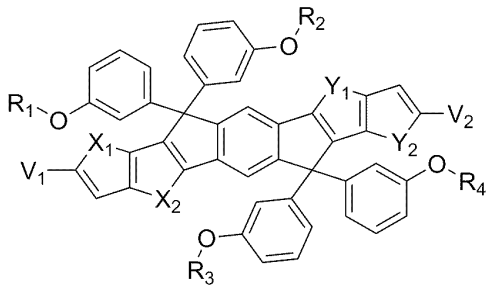
[0013] 본 발명은 본 발명의 화합물을 광활성층에 채용함에 따라 우수한 광전변환효율을 가지는 유기 태양 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 상술된 목적을 위하여, 본 발명은 다음과 같은 수단을 포함할 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물은 중심 전자주게 유닛(D) 및 중심 전자주게 유닛(D)의 양쪽에 말단 전자받게 유닛(A)으로 이루어진 A-D-A의 소분자 화합물로, 분자 내 백본에 직접적으로 비대칭의 셀레노페노티오펜 또는 티에노셀레노펜을 도입시킨 구조로 인하여 백본의 공면성(coplanarity)을 변화시킨 구조를 갖는 것으로, 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.

[0016] [화학식 1]

[0017] 

[0018] [상기 화학식 1에서,

[0019] R_1 내지 R_4는 각각 독립적으로 C1-C30알킬이고;

[0020] V_1 및 V_2는 각각 독립적으로 메틸리덴을 연결기로 하는 C6-C20방향족 고리이고, 상기 방향족 고리는 각각 독립적

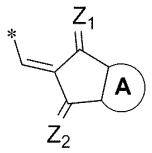
으로 C1-C30알킬, C1-C30알콕시, C1-C30알킬티오, 할로겐, 시아노, 할로C1-C30알킬, 카복실, 니트로, 히드록시 및 C1-C30알콕시카보닐에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있고;

[0021] X_1 및 X_2는 각각 독립적으로 S 또는 Se이나, X_1과 X_2는 서로 동일하지 않고;

[0022] Y_1 및 Y_2는 각각 독립적으로 S 또는 Se이나, Y_1과 Y_2는 서로 동일하지 않다.]

[0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물은 상기 화학식 1에서, 상기 메틸리덴을 연결기로 하는 방향족 고리(V_1 및 V_2)가 각각 독립적으로 하기 화학식 A로 표시되는 것일 수 있다.

[0024] [화학식 A]

[0025] 

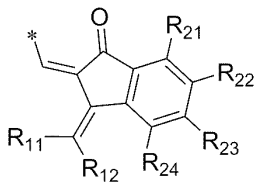
[0026] [상기 화학식 A에서,

[0027] Z_1 및 Z_2는 각각 독립적으로 O, S, Se 또는 $CR_{11}R_{12}$이고, R_{11} 및 R_{12}는 각각 독립적으로 할로겐, 시아노, 카복실, 니트로, 히드록시 또는 C1-C30알콕시카보닐이고;

[0028] A는 C6-C20방향족 고리이며, 상기 방향족 고리는 C1-C30알킬, C1-C30알콕시, C1-C30알킬티오, 할로겐, 시아노 및 할로C1-C30알킬에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.]

[0029] 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물은 상기 화학식 1에서, 상기 메틸리덴을 연결기로 하는 방향족 고리(V_1 및 V_2)가 각각 독립적으로 하기 화학식 B로 표시되는 것일 수 있다.

[0030] [화학식 B]

[0031] 

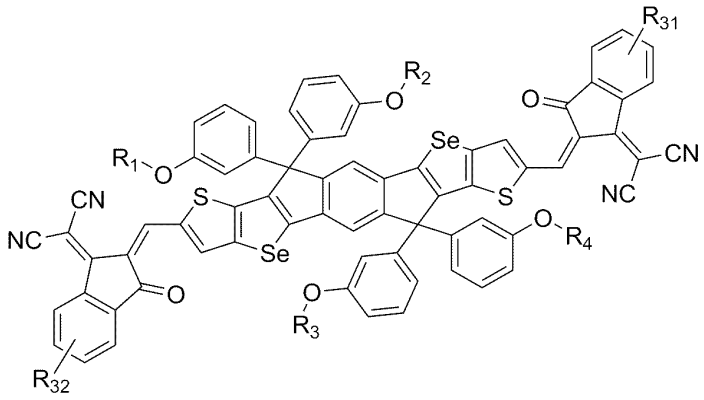
[0032] [상기 화학식 B에서,

[0033] R_{11} 및 R_{12}는 각각 독립적으로 할로겐, 시아노, 카복실, 니트로, 히드록시 또는 C1-C30알콕시카보닐이고;

[0034] R_{21} 내지 R_{24}는 각각 독립적으로 수소, C1-C30알킬, C1-C30알콕시, C1-C30알킬티오, 할로겐, 시아노 또는 할로C1-C30알킬이거나, 인접한 치환기와 연결되어 방향족 고리를 형성할 수 있다.]

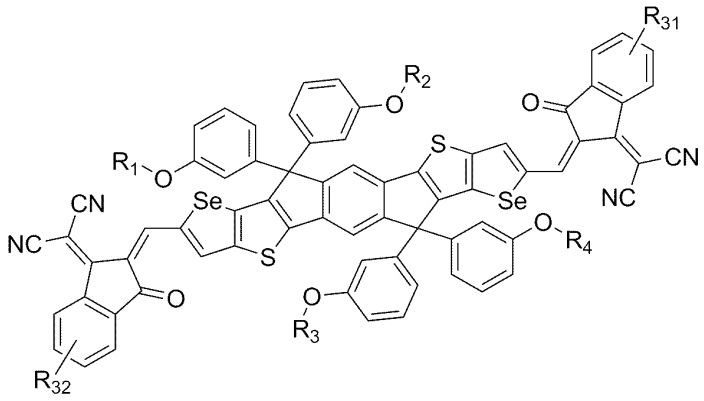
[0035] 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물은 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시될 수 있다.

[0036] [화학식 2]



[0037]

[0038] [화학식 3]



[0039]

[0040] [상기 화학식 2 및 3에서,

[0041] R_1 내지 R_4는 각각 독립적으로 C1-C30알킬이고;

[0042] R_{31} 및 R_{32}는 각각 독립적으로 수소, C1-C30알킬, C1-C30알콕시, C1-C30알킬티오, 할로겐, 시아노 또는 할로C1-C30알킬이다.]

[0043] 또한, 본 발명은 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화합물을 포함하는 유기 전자 소자를 제공한다.

[0044] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전자 소자는 유기 발광 소자, 유기 박막 트랜지스터, 유기 광센서 또는 유기 태양 전지 등일 수 있으며, 바람직하게는 유기 태양 전지 일 수 있다.

[0045] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전자 소자에서, 상기 화합물은 유기 태양 전지의 광활성층에 포함될 수 있다.

[0046] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전자 소자에서, 상기 화합물은 전자수용체로 유기 태양 전지의 광활성층에 포함될 수 있다.

발명의 효과

[0047] 본 발명의 화합물은 우수한 결정화 특성으로 인하여 평면성 분자체의 분자간 효과적인 스태킹(stacking)을 구현할 수 있으며, 이에, 본 발명의 화합물은 태양광에 대한 흡수계수가 높고 가시광선 영역의 거의 모든 파장(전정색) 영역의 흡수 스펙트럼을 가짐과 동시에 보다 확장된 공액 구조를 가져, 높은 광전변환효율을 구현할 수 있다. 나아가 본 발명의 화합물은 최저분위 비점유 분자 궤도 에너지 준위(LUMO)가 낮아 전자 수용체로 사용가능함으로 광전변환 재료로 매우 유용하다.

[0048] 또한 본 발명의 화합물은 전자공여체(예, 폴리싸이오펜 등의 고분자 화합물)와 혼용성이 높아, 이를 포함하는 유기 전자 소자의 에너지전환 효율을 높일 수 있다.

[0049] 본 발명의 화합물을 채용한 유기 전자 소자는 높은 흡수계수를 가져 효율적으로 태양광을 흡수할 수 있으며, 높은 전하 이동 특성으로 우수한 광전변환효율을 구현할 수 있다.

[0050] 나아가, 본 발명의 화합물을 전자수용체로 채용한 유기 전자 소자는 구동전압을 낮추고, 광효율을 향상시키며, 화합물의 열적 안정성에 의해 소자의 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

[0051] 또한, 본 발명의 화합물은 단분자로 간단한 공정으로 고순도 및 고수율로 제조가 가능하여 산업적으로 적용 가능성이 매우 높다.

[0052] 이와 같은 특성으로, 본 발명의 화합물은 전자수용체로 널리 사용되고 있는 플러렌 유도체를 대체할 수 있는 화합물로 사용되어, 유기 태양 전지의 안정성 및 광전변환효율을 현저하게 향상시킬 수 있다. 즉, 본 발명의 화합물은 비플러렌(non-fullerene)계 전자수용체로서 활용가능성이 매우 높다.

도면의 간단한 설명

[0053] 도 1은 실시예 5 내지 8에서 제작된 유기 태양전지의 J-V 특성 곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0054] 본 발명에 따른 신규한 화합물 및 이를 이용하는 유기 전자 소자에 대하여 이하 상술하나, 이때 사용되는 기술용어 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.

[0055] 본 명세서에 기재된 용어, “알킬”, “알콕시”, “알킬티오” 및 그 외 알킬부분을 포함하는 치환기는 직쇄 또는 분쇄 형태를 모두 포함한다. 또한, 상기 알콕시 및 알킬티오는 각각 “*-O-알킬” 및 “*-S-알킬”로 표시되는 1가의 유기 라디칼을 의미한다.

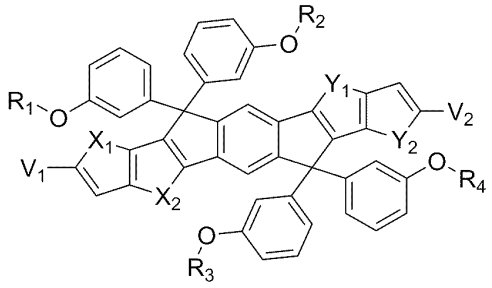
[0056] 본 명세서에 기재된 용어, “할로겐”은 불소, 염소, 브롬 또는 요오드 원자를 의미한다.

[0057] 본 명세서에 기재된 용어, “카복실”은 *-COOH로 표시되는 카복실산기를 의미한다.

[0058] 본 명에서에 기재된 용어, “카보닐”은 *-C(=O)-*로 표시되는 2가의 유기 라디칼을 의미한다.

[0059] 본 발명은 중심 전자주게 유닛(D) 및 중심 전자주게 유닛(D)의 양쪽에 말단 전자받게 유닛(A)으로 이루어진 A-D-A의 소분자 화합물로, 중심 전자주게 유닛(D)은 비대칭의 셀레노페노티오펜 또는 티에노셀레노펜이 도입된 백본을 가지고 있어 공면성(coplanarity)을 변화시킨 구조를 가지는 화합물을 제공하는 것으로, 본 발명의 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다.

[0060] [화학식 1]

[0061] 

[0062] [상기 화학식 1에서,

[0063] R_1 내지 R_4는 각각 독립적으로 C1-C30알킬이고;

[0064] V_1 및 V_2는 각각 독립적으로 메틸리덴을 연결기로 하는 C6-C20방향족 고리이고, 상기 방향족 고리는 각각 독립적으로 C1-C30알킬, C1-C30알콕시, C1-C30알킬티오, 할로겐, 시아노, 할로C1-C30알킬, 카복실, 니트로, 히드록시 및 C1-C30알콕시카보닐에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있고;

[0065] X_1 및 X_2는 각각 독립적으로 S 또는 Se이나, X_1과 X_2는 서로 동일하지 않고;

[0066] Y_1 및 Y_2는 각각 독립적으로 S 또는 Se이나, Y_1과 Y_2는 서로 동일하지 않다.]

[0067] 본 발명의 화합물은 중심 전자주게 유닛(D)인 비대칭의 셀레노페노티오펜 또는 티에노셀레노펜이 도입된 백본으

로 인하여 주 사슬의 공면성(coplanarity)을 변화시켜 향상된 정공과 전자 이동도를 나타내며, 높은 화학적 및 전기적 안정성을 가지며, 높은 열적 안정성을 가지며, 보다 향상된 태양전지 효율을 나타낼 수 있다.

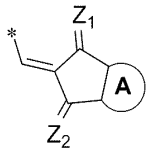
[0068] 또한 본 발명의 화합물은 태양광에 대한 흡수계수가 높고, 전하이동도가 높으며, 이를 포함하는 유기 전자 소자의 열적안정성을 높이고 전기적 특성을 향상시킬 수 있다.

[0069] 또한 본 발명의 화합물은 유기 용매에 대한 우수한 용해도를 가지며, 전자공여체(예, 폴리싸이오펜 등의 고분자 화합물)와의 혼화성이 높아 이를 포함하는 유기 전자 소자의 효율을 높일 수 있다.

[0070] 본 발명의 화합물은 중심골격 밖으로 확장된 공액을 형성하여 분자간 상호작용을 보다 향상시키기 위해, 메틸리덴을 연결기로 하는 방향족 고리가 도입되어 있는 구조이다.

[0071] 구체적으로, 상기 메틸리덴을 연결기로 하는 방향족 고리(V_1 및 V_2)가 각각 독립적으로 하기 화학식 A로 표시되는 것일 수 있다.

[0072] [화학식 A]

[0073] 

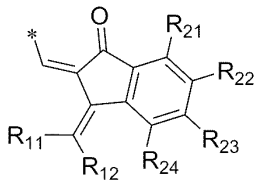
[0074] [상기 화학식 A에서,

[0075] Z_1 및 Z_2는 각각 독립적으로 O, S, Se 또는 $CR_{11}R_{12}$이고, R_{11} 및 R_{12}는 각각 독립적으로 할로겐, 시아노, 카복실, 니트로, 히드록시 또는 C1-C30알콕시카보닐이고;

[0076] A는 C6-C20방향족 고리이며, 상기 방향족 고리는 C1-C30알킬, C1-C30알콕시, C1-C30알킬티오, 할로겐, 시아노 및 할로C1-C30알킬에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.]

[0077] 보다 구체적으로, 상기 메틸리덴을 연결기로 하는 방향족 고리(V_1 및 V_2)가 각각 독립적으로 하기 화학식 B로 표시되는 것일 수 있다.

[0078] [화학식 B]

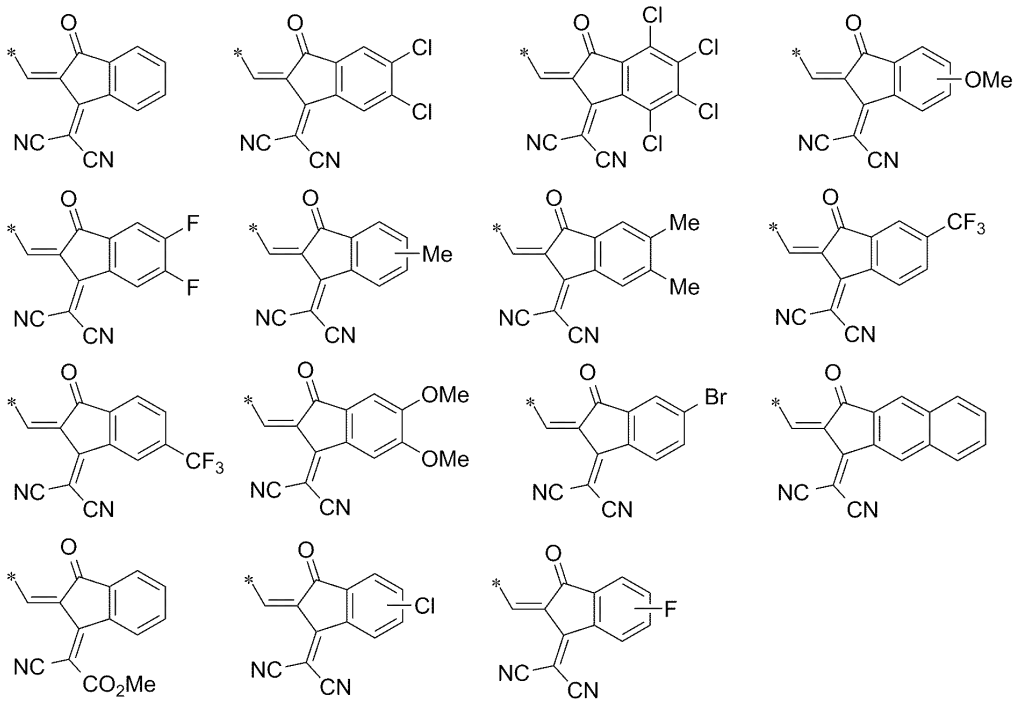
[0079] 

[0080] [상기 화학식 B에서,

[0081] R_{11} 및 R_{12}는 각각 독립적으로 할로겐, 시아노, 카복실, 니트로, 히드록시 또는 C1-C30알콕시카보닐이고;

[0082] R_{21} 내지 R_{24}는 각각 독립적으로 수소, C1-C30알킬, C1-C30알콕시, C1-C30알킬티오, 할로겐, 시아노 또는 할로C1-C30알킬이거나, 인접한 치환기와 연결되어 방향족 고리를 형성할 수 있다.]

[0083] 일 예로, 상기 메틸리덴을 연결기로 하는 방향족 고리(V_1 및 V_2)는 하기 구조에서 선택되는 것일 수 있으나 이에 한정되지 않는다.



[0084]

[0085] 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물은 상술된 구조적 특징에 의해 전자진동(vibronic) 경로에 의한 여기 상태의 켄칭을 최소화함으로써, 태양광의 흡수에 따른 에너지 손실이 적어 보다 높은 태양광에 대한 흡수계수를 구현할 수 있다. 또한 상기 화합물은 높은 결정성을 가져 높은 전하이동도의 구현이 가능하다.

[0086] 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물은 상기 화학식 1에서, X_1 및 Y_2는 서로 동일할 수 있으며, X_2 및 Y_1은 서로 동일할 수 있다.

[0087] 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물은 상기 화학식 1에서, X_1은 S이고, X_2는 Se일 수 있다.

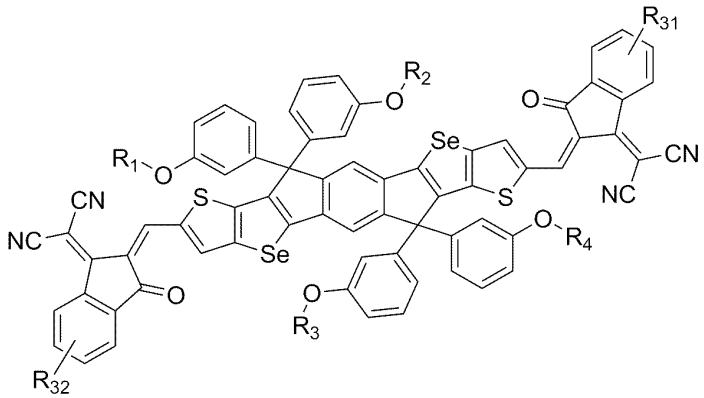
[0088] 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물은 상기 화학식 1에서, Y_1은 Se이고, Y_2는 S일 수 있다.

[0089] 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물은 상기 화학식 1에서, X_1 및 Y_2는 S이고, X_2 및 Y_1은 Se일 수 있다.

[0090] 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물은 상기 화학식 1에서, X_1 및 Y_2는 Se이고, X_2 및 Y_1은 S일 수 있다.

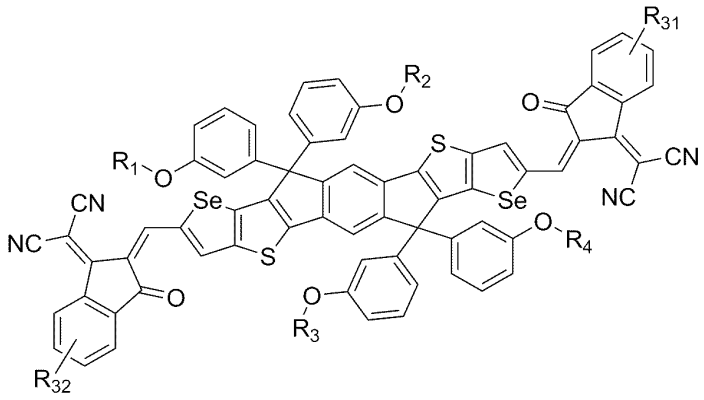
[0091] 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물에 있어서, 우수한 용해도 및 광 흡수계수의 구현은 물론 전자공여체와의 높은 혼화성으로 향상된 광전변환효율을 구현하기 위한 측면에서 가장 바람직하게는 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시될 수 있다.

[0092] [화학식 2]



[0093]

[0094] [화학식 3]



[0095]

[0096] [상기 화학식 2 및 3에서,

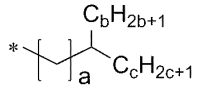
[0097] R_1 내지 R_4는 각각 독립적으로 C1-C30알킬이고;

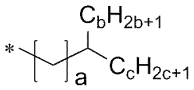
[0098] R_{31} 및 R_{32}는 각각 독립적으로 수소, C1-C30알킬, C1-C30알콕시, C1-C30알킬티오, 할로겐, 시아노 또는 할로C1-C30알킬이다.]

[0099] 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물에서, R_{31} 및 R_{32}는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C30알킬일 수 있다.

[0100] 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물에서, R_{31} 및 R_{32}는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C10알킬일 수 있다.

[0101] 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물에 있어서, 전자 공여는 물론 용해성을 향상시키기 위한 측면에서, 중심 전자주게 유닛(D)에 하나 이상의 장쇄의 알콕시가 치환되는 것이 좋다.

[0102] 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물에 있어서, 용해도 향상 측면에서 R_1 내지 R_4는 각각 독립적으로 C6-C30알킬일 수 있고, 바람직하게는 분쇄형 C6-C30알킬일 수 있으며, 보다 바람직하게는  이고, a는 1 내지 5의 정수이고, b 및 c는 각각 독립적으로 1 이상의 정수이고, $2 \leq b+c \leq 20$을 만족한다.

[0103] 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물에 있어서, R_1 내지 R_4는 각각 독립적으로  이고; a는 1 내지 3의 정수이고; b 및 c는 각각 독립적으로 1 이상의 정수이고, $2 \leq b+c \leq 10$을 만족하고; R_{22} 및 R_{23}은 각각 독립적으로 수소, C1-C7알킬 또는 할로겐일 수 있다.

[0104] 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물은 유기 전자 소자에 포함될 수 있으며, 그 중에서도 유기 태양 전지의 광활성층에 전자수용체 재료로서 사용되어 종래에 사용되던 플러렌 유도체를 대체하여 유기 태양 전지에서 광전변환 효율의 향상이 가능하다.

[0105] 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물은 통상의 유기합성방법을 통하여 제조될 수 있음은 물론이며, 이에 사용되는 유기 용매는 제한되지 않으며, 반응시간과 온도 또한 발명의 핵심을 벗어나지 않는 범위 내에서 변경이 가능함은 물론이다.

[0106] 또한, 본 발명은 본 발명의 화합물을 포함하는 유기 전자 소자를 제공한다.

[0107] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전자 소자는 본 발명의 화합물이 사용될 수 있는 소자라면 제한되지 않으며, 이의 비한정적인 일예로는 유기 전자 소자는 유기 태양 전지, 유기 박막 트랜지스터, 유기메모리, 또는 유기감광체, 유기 광센서 등을 들 수 있으며, 바람직하게는 유기태양전지 또는 유기박막트랜지스터일 수 있다.

[0108] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전자 소자는 유기 태양 전지일 수 있으며, 상기 화합물은 유기 태양 전지의 광활성층에 포함될 수 있다.

[0109] 보다 구체적으로, 본 발명의 화합물은 전자수용체로 유기 태양 전지에서 종래에 사용되던 플러렌 유도체의 대체 화합물로 사용되어 이를 채용한 유기 태양 전지는 향상된 광전변환효율을 가진다.

[0110] 이하, 본 발명에 따른 유기 태양 전지의 제조방법을 일예를 들어 설명하나 이에 한정되지 않는다.

[0111] 유기 태양 전지는 정공수송층과 전자수송층이 접합된 구조로 이루어져 있고, 태양광을 흡수하면, 정공수용체에서 전자-홀 쌍(electron-hole pair)이 생성되고 전자수용체로 전자가 이동함으로써 전자-홀의 분리가 이루어지는 과정을 통해 광전변환효과를 나타낸다.

[0112] 이에, 본 발명은 본 발명의 화합물을 유기 태양 전지에 채용함으로써, 놀랍도록 향상된 광전변환효율을 달성할 수 있음을 확인하였다. 또한 본 발명의 화합물은 높은 결정성을 가져 전하이동도가 높아 유기 태양 전지의 광활성층에 전자수용체 재료로 사용되어 높은 효율을 구현할 수 있다.

[0113] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 태양 전지는 기판, 제1전극, 광활성층 및 제2전극을 포함하는 것일 수 있으며, 정공수송층, 전자수송층 등을 더 포함할 수 있음은 물론이다.

[0114] 또한 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 태양 전지는 반전된 유형의 유기 태양 전지일 수 있다.

[0115] 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.

[0116] 또한 상기 제1전극은 스퍼터링, E-Beam, 열증착, 스핀코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅, 닥터 블레이드 또는 그라비아 프린팅법을 사용하여 투명전극 물질을 상기 기판의 일면에 도포되거나 필름형태로 코팅됨으로써 형성된다. 제1전극은 애노드의 기능을 하는 부분으로써, 후술하는 제2전극에 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, SnO_2-Sb_2O_3) 등이 있으며, 바람직하게는 ITO를 사용하는 것이 좋다.

[0117] 상기 광활성층은 전자수용체 및 전자공여체의 혼합물로 이루어진 것으로, 매우 빠른 전하 전달 및 분리 현상으로 광기전력 효과를 제공할 수 있으며, 본 발명의 화합물은 전자수용체로 포함될 수 있으며, 이의 배합량은 용도에 따라 적절하게 조절될 수 있다. 또한 본 발명의 화합물은 유기 용매에 용해시켜, 60 ㎚ 이상의 두께, 좋게는 60 내지 120nm 두께로 광활성층의 전자수용체 재료로 사용될 수 있다. 또한 전자공여체의 일예로는 PBDB-T (poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene))-alt-(5,5-(1',3'-di-2-thienyl-5',7'-bis(2-ethylhexyl)benzo[1',2'-c:4',5'-c']dithiophene-4,8-dione))]), PBDB-T-S (poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexylthio)thiophen-2-yl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene))-alt-(5,5-(1',3'-di-2-thienyl-5',7'-bis(2-ethylhexyl)benzo[1',2'-c:4',5'-c']dithiophene-4,8-dione))]), PBDB-T-SF (Poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexylthio)-4-fluorothiophen-2-yl)-benzo[1,2-b:4,5-b']-dithiophene))-alt-(5,5-(1',3'-di-2-thienyl-5',7'-bis(2-ethylhexyl)benzo[1',2'-c:4',5'-c']dithiophene-4,8-dione)]), PBDB-T-2F (poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)-4-fluorothiophen-2-yl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene))-alt-(5,5-(1',3'-di-2-thienyl-5',7'-bis(2-ethylhexyl)benzo[1',2'-c:4',5'-c']dithiophene-4,8-dione)]), PBDTTT-C-T (poly[(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophene)-2,6-diyl-alt-(4-(2-ethylhexanoyl)-thieno[3,4-b]thiophene))-2,6-diyl]), PBDTTT-C-F (poly[1-(6-{4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]-6-methylbenzo[1,2-*b*:4,5-*b*′]dithiophen-2-yl}-3-fluoro-4-methylthieno[3,4-*b*]thiophen-2-yl)-1-octanone]), J51 (Poly[(5,6-difluoro-2-octyl-2*H*-benzotriazole-4,7-diyl)-2,5-thiophenediyl[4,8-bis[5-(2-hexyldecyl)-2-thienyl]benzo[1,2-*b*:4,5-*b*′]dithiophene-2,6-diyl]-2,5-thiophenediyl]), PBDTT-DPP (poly{2,6'-4,8-di(5-ethylhexylthienyl)benzo[1,2-b;3,4-b]dithiophene-alt-5-dibutyloctyl-3,6-bis(5-bromothiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione}, P3HT (poly(3-hexylthiophene)), PCDTBT (poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]) 등을 들 수 있다. 상기 전자공여체와 본 발명의 화합물은 1 : 0.5 내지 1 : 4의 중량비로 배합하여 유기 용매에 용해시킨 용액을 스핀코팅, 스프레이 코팅, 스크린 인쇄, 닥터 블레이드법 등의 방법으로 광활성층을 형성할 수 있다. 상기 유기 용매는 단일유기용매 또는 비점이 상이한 2종 이상의 유기용매로, 구체적으로는 클로로벤젠, 아세톤, 메탄올, 테트라하이드로퓨란, 톨루엔, 자일렌, 테트랄린, 1,2-디클로로벤젠 및 클로로포름으로 이루어진 군에서 선택되

는 하나 이상의 유기용매일 수 있다.

[0118] 일 실시예에 따른 상기 광활성층은 활성층의 모폴로지와 결정성을 조절하여 탁월하게 향상된 효율을 구현하기 위하여, 추가의 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 첨가제의 일 예로는 1,8-디아이오도옥탄(DIO:1,8-diiodooctane), 1-클로로나프탈렌(1-CN:1-chloronaphthalene), 다이페닐에테르(DPE:diphenylether), 옥탄디싸이올(octane dithiol), 테트라브로모싸이오펜(tetrabromothiophene) 등을 들 수 있으며, 용도에 따라 적절하게 배합되어 사용될 수 있다.

[0119] 또한 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 상기 광활성층은 높은 전자 밀도로 인하여, 단락전류밀도(short circuit current density) 및 개방전압(open circuit voltage)이 증가하여 광전변환효율을 향상시킨다. 즉 본 발명에 따른 화합물은 전자수용체로, 유기태양전지에서 종래에 사용되던 플러렌 유도체의 대체화합물로 사용되어 이를 채용한 유기태양전지는 향상된 광전변환효율을 가진다.

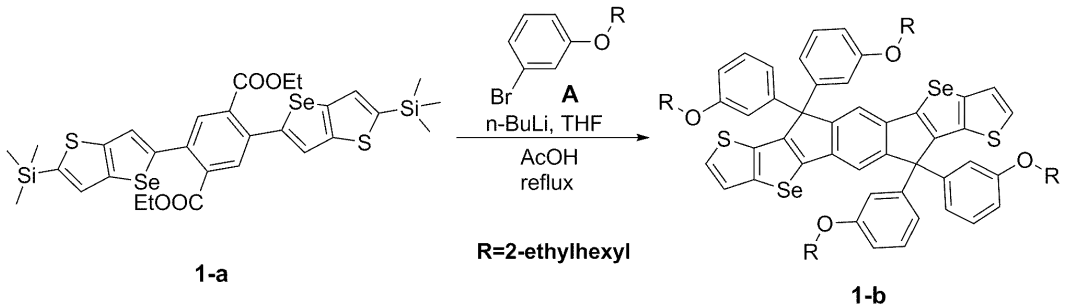
[0120] 또한 상기 제2전극은 전자 수송층이 도입된 상태에서 열증착기를 이용하여 증착될 수 있다. 이때, 사용 가능한 전극재료로는 불화리튬/알루미늄, 불화리튬/칼슘/알루미늄, 알루미늄/칼슘, 불화바륨/알루미늄, 불화바륨/바륨/알루미늄, 바륨/알루미늄, 알루미늄, 금, 은, 마그네슘:은 및 리튬:알루미늄 중에서 선택될 수 있으며, 바람직하게는 은, 알루미늄, 알루미늄/칼슘 또는 불화바륨/바륨/알루미늄 구조로 제작된 전극을 사용하는 것이 좋다.

[0121] 또한 전자수송층 및 정공수송층의 재료가 일반적인 유형의 전자수송층 및 정공수송층과 달리 사용될 수 있다. 전자수송층 재료의 일 예로는 TiO_x, ZnO, TiO_2, ZrO_2, MgO, HfO_2 등을 들 수 있고, 정공수송층 재료의 일 예로는 NiO, Ta_2O_3, MoO_3, Ru_2O_3 등의 금속산화물을 들 수 있다. 또한 상술된 금속산화물과 더불어 양이온 혹은 음이온을 지니는 유기 공액고분자 전해질을 전자수송층 또는 정공수송층 재료로 사용할 수 있음은 물론이다.

[0122] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가진다. 또한, 종래와 동일한 기술적 구성 및 작용에 대한 반복되는 설명은 생략하기로 한다.

[0123] [실시예 1] 화합물 **m-ISeTh-OEh-IC**의 제조

[0124] 단계1: 화합물 1-b의 제조



[0125]

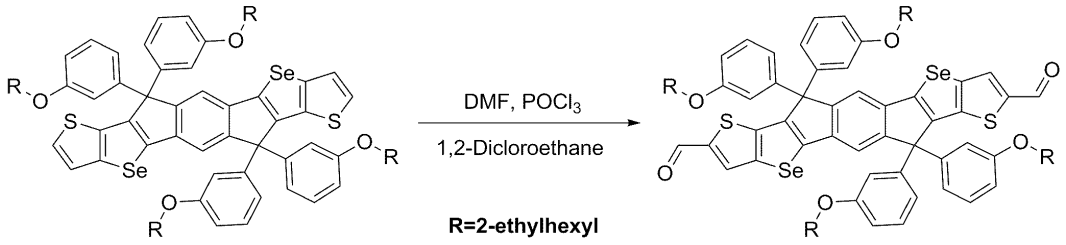
[0126] 삼구 플라스크에 화합물 A (1-bromo-3-((2-ethylhexyl)oxy)benzene, 6.3 g, 22.2 mmol)을 투입하고 THF (25 mL)를 가하여 용해시킨 다음, 온도를 -78℃로 냉각하였다. -78℃에서 2.5M n-부틸리튬 (n-Butyllithium, 8.9 mL, 22.2 mmol)을 드랍핑(dropping)해주고, -78℃에서 2시간 동안 교반하였다. THF (45 mL)에 녹인 화합물 1-a (ethyl 4-(propionyloxy)-2,5-bis(2-(trimethylsilyl)selenopheno[3,2-b]thiophen-5-yl)benzoate, 3.3 g, 4.55 mmol)를 -78℃에서 천천히 드랍핑(dropping) 후 2시간 동안 교반하였다. 교반이 완료되면 에틸아세테이트(EA)로 추출하고, 유기층을 물로 씻어준 다음, 무수$MgSO_4$로 건조시키고, 회전식 증발기를 사용하여 용매를 제거하여 반응 중간체를 수득하였다.

[0127] 삼구 플라스크에 상기 수득된 반응 중간체와 아세트산 (200 mL)을 넣고 3 시간 동안 환류시킨 후 상온으로 온도를 낮추었다. 상기 반응혼합물을 얼음물에 부어서 반응을 종결시킨 후 에틸아세테이트(EA)로 추출하고, 유기층을 물로 씻어준 다음, 무수$MgSO_4$로 건조시키고, 회전식 증발기를 사용하여 용매를 제거하였다. 얻어진 잔사를 컬럼 크로마토그래피(hexane-MC, gradient from 10:1 to 6:1)로 정제하여 화합물 1-b를 수득하였다(40 %).

[0128] ^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) 7.87-7.85 (d, J=5.8 Hz, 2H), 7.56 (s, 2H), 7.54-7.52 (d, J=5.7 Hz,

2H), 7.18-7.15 (d, J=8.0 Hz, 4H), 6.87-6.86 (m, 4H), 6.83-6.78 (m, 8H), 3.78-3.76 (m, 8H), 1.66-1.65 (m, 4H), 1.28 (m, 32H), 0.90-0.85 (m, 24H); ^{13}C-NMR(500 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) 159.4, 152.9, 148.5, 144.3, 143.1, 129.3, 120.2, 117.9, 117.0, 115.2, 112.9, 70.5, 63.5, 39.2, 30.4, 29.0, 23.7, 23.0, 14.0, 11.0; HRMS (FAB+): Calcd. for $C_{76}H_{90}O_4S_2Se_2$: 1290.4611 Found : (M+) 1290.4661.

[0129] 단계2: 화합물 1-c의 제조



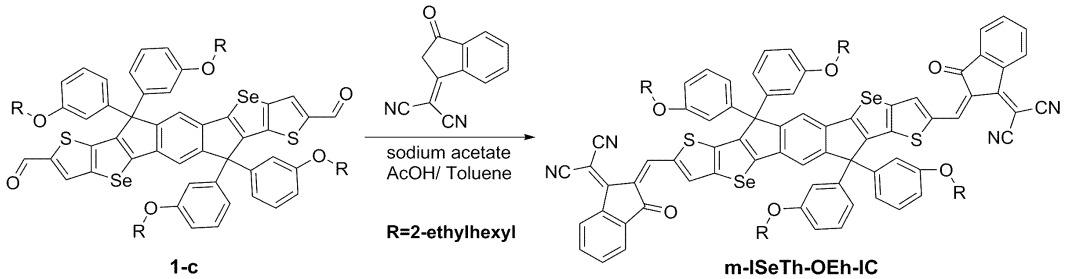
1-b 1-c

[0130]

[0131] 삼구 플라스크에 화합물 1-b (3 g, 23.2 mmol)를 넣고 1,2-dichloroethane (150 mL) 및 DMF (1.2 mL, 16.3 mmol)에 넣고 녹여 준 후 온도를 0℃로 낮추고, $POCl_3$ (1.4g, 8.8 mmol)을 드랍핑(dropping)해주고 온도를 올려 24시간 동안 환류시키며 교반하였다. 그 후 증류수 (50 mL)를 넣고 반응을 종결하였다. 디클로로메탄(MC)으로 추출하고 유기층을 물로 씻어준 다음, 무수$MgSO_4$로 건조시킨 후 회전식 증발기를 사용하여 용매를 제거하였다. 얻어진 잔사를 컬럼 크로마토그래피(hexane : ethyl acetate=10 : 1)와 재결정(hexane : ethyl acetate=4 : 1)으로 정제하여 화합물 1-c를 수득하였다(78 %).

[0132] ^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ(ppm) 9.81 (s, 2H), 8.25 (s, 2H), 7.75 (s, 2H), 7.24 (t, J=8.2 Hz, 4H), 6.87-6.83 (m, 12H), 3.81-3.79 (m, 8H), 1.68-1.56 (m, 4H), 1.28 (m, 32H), 0.91-0.86 (m, 24H); ^{13}C-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) 183.7, 159.7, 154.3, 149.4, 148.9, 148.7, 143.3, 143.0, 139.3, 136.4, 132.7, 129.7, 119.9, 118.1, 114.9, 113.0, 70.6, 63.6, 39.2, 30.3, 28.9, 23.7, 23.0, 13.8, 10.7; HRMS (FAB+): Calcd. for $C_{78}H_{90}O_6S_2Se_2$: 1346.4509 Found : (M+) 1346.4480.

[0133] 단계3: 화합물 m-ISeTh-OEh-IC의 제조



1-c m-ISeTh-OEh-IC

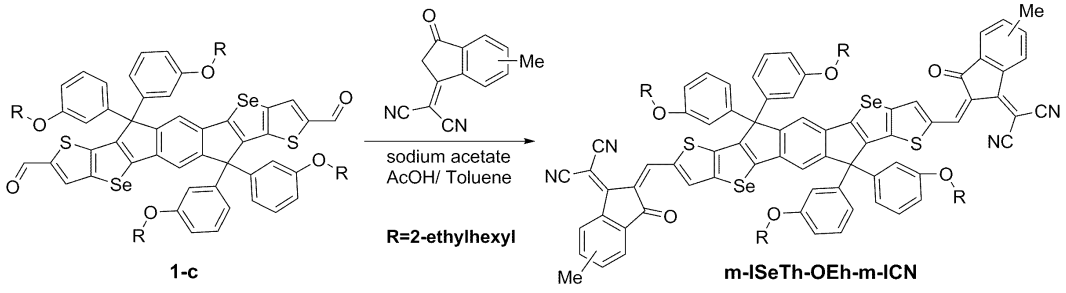
[0134]

[0135] 삼구 플라스크에 아세트산(20 mL)과 소듐 아세테이트(sodium acetate, 0.1 g, 1.3 mmol), 2-(3-옥소-2,3-디하이드로-1H-인덴-1-일라이덴)말로노나이트릴(2-(3-oxo-2,3-dihydro-1H-inden-1-ylidene)malononitrile, 0.2 g, 1 mmol)를 넣고 5분 동안 교반한 후 화합물 1-c (0.3 g, 0.2 mmol)를 톨루엔 (12 mL)에 녹여 투입하고, 100℃에서 16시간 동안 교반하였다. 교반이 완료되면 상온으로 냉각하고 얼음물에 부어 반응을 종결시켰다. 상기 반응혼합물을 디클로로메탄으로 추출하고 유기층을 물로 씻어준 다음 무수$MgSO_4$로 건조시킨 후, 회전식 증발기를 사용하여 용매를 제거하였다. 그 후 재결정(acetone : MC=10 : 1)으로 정제하여 화합물 m-ISeTh-OEh-IC을 수득하였다(84 %).

[0136] ^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) 8.90 (s, 2H), 8.72-8.69 (d, J=7.8 Hz, 2H), 8.21 (s, 2H), 7.91-7.77 (m, 6H), 7.7 (s, 2H), 7.29-7.28-7.22 (t, J=8.0 Hz, 4H), 7.0 (s, 4H), 6.90-6.83 (m, 8H), 3.91-3.89 (m, 8H), 1.7 (m, 4H), 1.57-1.26 (m, 32H), 0.88-0.84 (m, 24H); ^{13}C-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) 187.8,

160.3, 159.7, 154.8, 148.9, 148.2, 142.7, 140.0, 139.5, 139.3, 139.0, 137.6, 136.9, 135.1, 134.4, 129.7, 125.1, 123.6, 123.0, 119.8, 119.8, 118.7, 115.0, 115.0, 114.7, 114.6, 113.7, 113.6, 70.6, 70.5, 69.5, 39.3, 30.3, 29.0, 28.9, 23.7, 23.0, 22.9, 13.8, 10.8; HRMS (FAB+): Calcd. for $C_{102}H_{98}N_4O_6S_2Se_2$: 1698.5258 Found : (M+) 1698.5294.

[0137] [실시예 2] 화합물 **m-ISeTh-OEh-m-ICN**의 제조



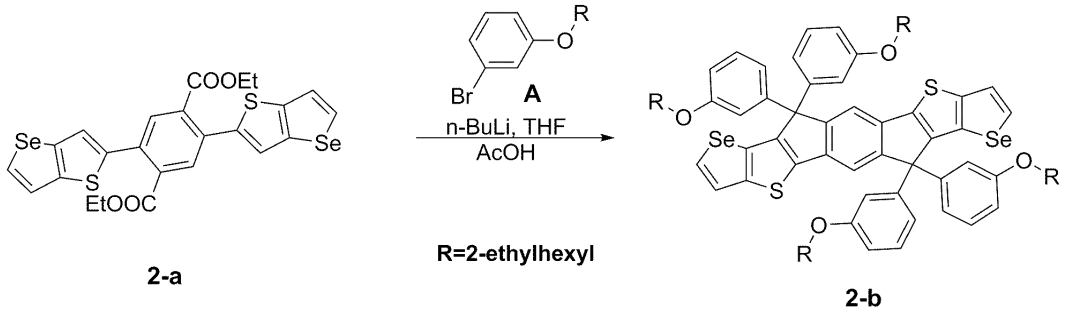
[0138]

[0139] 2-(3-옥소-2,3-디하이드로-1H-인덴-1-일라이덴)말로노나이트릴(0.2 g, 1 mmol) 대신에 2-(5-메틸-3-옥소-2,3-디하이드로-1H-인덴-1-일라이덴)말로노나이트릴과 2-(6-메틸-3-옥소-2,3-디하이드로-1H-인덴-1-일라이덴)말로노나이트릴의 혼합물 (1 mmol)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 반응시켜 화합물 m-ISeTh-OEh-m-ICN를 제조하였다(85 %).

[0140] ^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) 8.87 (s, 2H), 8.59-8.56 (d, J=8.2 Hz, 2H), 8.20 (s, 2H), 7.80 (s, 2H), 7.71 (m, 4H), 7.64-7.61 (d, J=10.5 Hz, 2H), 7.27-7.22 (t, J=8.0 Hz, 4H), 7.01-6.99 (s, 4H), 6.93-6.83 (m, 8H), 3.91-3.89 (m, 8H), 2.56 (s, 6H), 1.7-1.70 (m, 4H), 1.57-1.25 (m, 32H), 0.91-0.82 (m, 24H); ^{13}C-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) 187.9, 160.4, 159.7, 154.7, 154.3, 148.8, 147.8, 146.4, 142.7, 142.0, 139.2, 139.0, 137.7, 137.2, 136.0, 129.7, 125.0, 123.9, 123.5, 119.8, 119.8, 118.6, 115.0, 115.0, 114.8, 114.7, 113.7, 113.7, 70.6, 70.5, 68.6, 39.3, 30.3, 29.0, 28.9, 24.7, 23.6, 23.0, 23.0, 21.7, 13.8, 10.8; HRMS (FAB+): Calcd. for $C_{104}H_{102}N_4O_6S_2Se_2$: 1726.5571 Found : (M+) 1726.5593.

[0141] [실시예 3] 화합물 **m-ITSe-OEh-IC**의 제조

[0142] 단계1: 화합물 2-b의 제조



[0143]

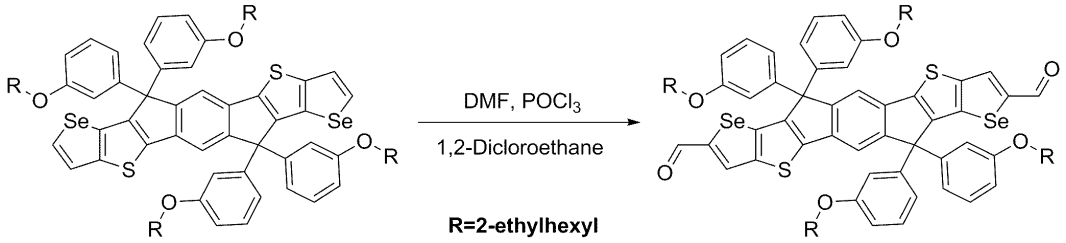
[0144] 삼구 플라스크에 화합물 A (1-bromo-3-((2-ethylhexyl)oxy)benzene, 6.3 g, 22.2 mmol)을 투입하고 THF (25 mL)를 가하여 용해시킨 다음, 온도를 -78℃로 냉각하였다. -78℃에서 2.5M n-부틸리튬 (8.9 mL, 22.2 mmol)을 드랍핑(dropping)해주고, -78℃에서 2시간 동안 교반하였다. THF (45 mL)에 녹인 화합물 2-a (ethyl 4-(propionyloxy)-2,5-bis(selenopheno[3,2-b]thiophen-2-yl)benzoate, 2.7 g, 4.55 mmol)을 -78℃에서 천천히 드랍핑 후 2시간 동안 교반하였다. 교반이 완료되면 에틸아세테이트(EA)로 추출하고, 유기층을 물로 씻어준 다음, 무수$MgSO_4$로 건조시키고, 회전식 증발기를 사용하여 용매를 제거하여 반응 중간체를 수득하였다.

[0145] 삼구 플라스크에 상기 수득된 반응 중간체와 아세트산 (200 mL)을 넣고 3 시간 동안 환류시킨 후 상온으로 온도를 낮추었다. 상기 반응혼합물을 얼음물에 부어서 반응을 종결시킨 후 에틸아세테이트(EA)로 추출하고, 유기층을 물로 씻어준 다음, 무수$MgSO_4$로 건조시키고, 회전식 증발기를 사용하여 용매를 제거하였다. 얻어진 잔사를 컬

럼 크로마토그래피(hexane-MC, gradient from 10:1 to 6:1)로 정제하여 화합물 2-b를 수득하였다(40 %).

[0146] ^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) 7.87-7.85 (d, J=5.8 Hz, 2H), 7.56 (s, 2H), 7.54-7.52 (d, J=5.7 Hz, 2H), 7.18-7.15 (d, J=8.0 Hz, 4H), 6.87-6.86 (m, 4H), 6.83-6.78 (m, 8H), 3.78-3.76 (m, 8H), 1.66-1.65 (m, 4H), 1.28 (m, 32H), 0.90-0.85 (m, 24H); ^{13}C-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) 159.4, 152.9, 148.5, 144.3, 143.1, 129.3, 120.2, 117.9, 117.0, 115.2, 112.9, 70.5, 63.5, 39.2, 30.4, 29.0, 23.7, 23.0, 14.0, 11.0; HRMS (FAB+): Calcd. for $C_{76}H_{90}O_4S_2Se_2$: 1290.4611 Found : (M+) 1290.4661.

[0147] 단계2: 화합물 2-c의 제조



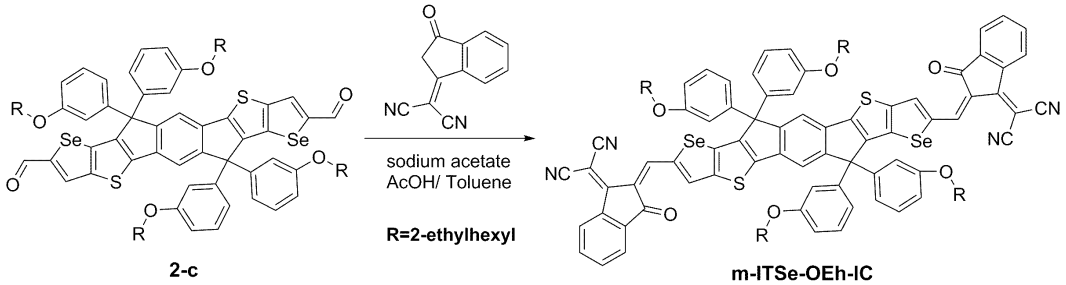
2-b 2-c

[0148]

[0149] 삼구 플라스크에 화합물 2-b (3 g, 23.2 mmol)를 1,2-dichloroethane (150 mL) 및 DMF (1.2 mL, 16.3 mmol)에 넣고 녹여 준 후 온도를 0℃로 낮추고 $POCl_3$ (1.4g, 8.8 mmol)을 드랍핑해주고 온도를 올려 24시간 동안 환류시키며 교반하였다. 그 후 증류수 (50 mL)를 넣고 반응을 종결하였다. 디클로로메탄으로 추출하고 유기층을 물로 씻어준 다음, 무수$MgSO_4$로 건조시킨 후 회전식 증발기를 사용하여 용매를 제거하였다. 얻어진 잔사를 컬럼 크로마토그래피(hexane : ethyl acetate=10 : 1)와 재결정(hexane : ethyl acetate=4 : 1)으로 정제하여 화합물 2-c를 수득하였다(72 %).

[0150] ^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ(ppm) 9.81 (s, 2H), 8.25 (s, 2H), 7.75 (s, 2H), 7.24 (t, J=8.2 Hz, 4H), 6.87-6.83 (m, 12H), 3.81-3.79 (m, 8H), 1.68-1.56 (m, 4H), 1.28 (m, 32H), 0.91-0.86 (m, 24H); ^{13}C-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) 183.7, 159.7, 154.3, 149.4, 148.9, 148.7, 143.3, 143.0, 139.3, 136.4, 132.7, 129.7, 119.9, 118.1, 114.9, 113.0, 70.6, 63.6, 39.2, 30.3, 28.9, 23.7, 23.0, 13.8, 10.7; HRMS (FAB+): Calcd. for $C_{78}H_{90}O_6S_2Se_2$: 1346.4509 Found : (M+) 1346.4480.

[0151] 단계3: 화합물 m-ITSe-OEh-IC의 제조



2-c m-ITSe-OEh-IC

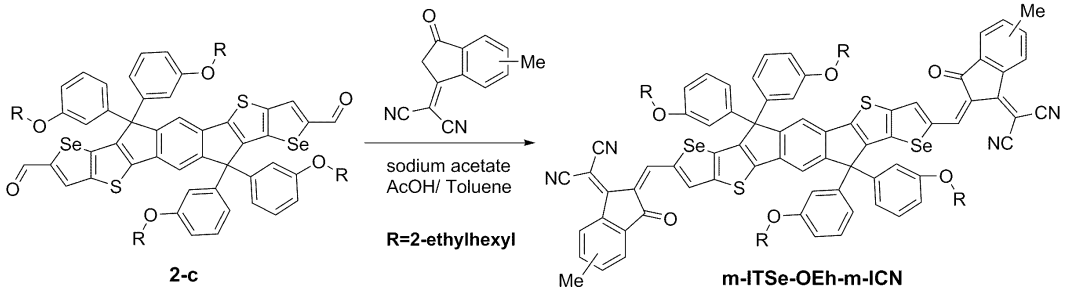
[0152]

[0153] 삼구 플라스크에 아세트산(20 mL)과 소듐 아세테이트(0.1 g, 1.3 mmol), 2-(3-옥소-2,3-디하이드로-1H-인덴-1-일라이덴)말로노나이트릴(0.2 g, 1 mmol)를 넣고 5분 동안 교반한 후 화합물 2-c (0.3 g, 0.2 mmol)를 톨루엔(12 mL)에 녹여 투입하고, 100℃에서 16시간 동안 교반하였다. 교반이 완료되면 상온으로 냉각하고 얼음물에 부어 반응을 종결시켰다. 상기 반응혼합물을 디클로로메탄으로 추출하고 유기층을 물로 씻어준 다음 무수$MgSO_4$로 건조시킨 후, 회전식 증발기를 사용하여 용매를 제거하였다. 그 후 재결정(acetone : MC=10 : 1)으로 정제하여 화합물 m-ITSe-OEh-IC를 수득하였다(82 %).

[0154] ^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) 9.05 (s, 2H), 8.71-8.69 (d, J=6.9 Hz, 2H), 8.31 (s, 2H), 7.88-7.80

(m, 8H), 7.29-7.24 (t, J=8.0 Hz, 4H), 6.93-6.86 (m, 12H), 3.88-3.84 (m, 8H), 1.7 (m, 4H), 1.59-1.25 (m, 32H), 0.91-0.86 (m, 24H); ^{13}C-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) 164.3, 159.7, 152.5, 143.1, 141.0, 141.0, 136.8, 135.2, 134.4, 129.7, 125.2, 123.5, 119.8, 118.8, 114.9, 114.6, 113.5, 113.4, 70.6, 63.7, 39.3, 30.5, 28.9, 28.9, 23.6, 23.0, 22.9, 13.8, 10.8; HRMS (FAB+): Calcd. for $C_{102}H_{98}N_4O_6S_2Se_2$: 1698.5258 Found : (M+) 1698.5272.

[0155] [실시예 4] 화합물 **m-ITSe-OEh-m-ICN**의 제조

[0156] 

[0157] 2-(3-옥소-2,3-디하이드로-1H-인덴-1-일라이덴)말로노나이트릴(0.2 g, 1 mmol) 대신에 2-(5-메틸-3-옥소-2,3-디하이드로-1H-인덴-1-일라이덴)말로노나이트릴과 2-(6-메틸-3-옥소-2,3-디하이드로-1H-인덴-1-일라이덴)말로노나이트릴의 혼합물 (1 mmol)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 반응시켜 화합물 m-ITSe-OEh-m-ICN를 제조하였다(85 %).

[0158] ^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) 8.87 (s, 2H), 8.59-8.56 (d, J=8.2 Hz, 2H), 8.20 (s, 2H), 7.80 (s, 2H), 7.71 (m, 4H), 7.64-7.61 (d, J=10.5 Hz, 2H), 7.27-7.22 (t, J=8.0 Hz, 4H), 7.01-6.99 (s, 4H), 6.93-6.83 (m, 8H), 3.91-3.89 (m, 8H), 2.56 (s, 6H), 1.7-1.70 (m, 4H), 1.57-1.25 (m, 32H), 0.91-0.82 (m, 24H); ^{13}C-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) 187.9, 160.4, 159.7, 154.7, 154.3, 148.8, 147.8, 146.4, 142.7, 142.0, 139.2, 139.0, 137.7, 137.2, 136.0, 129.7, 125.0, 123.9, 123.5, 119.8, 119.8, 118.6, 115.0, 115.0, 114.8, 114.7, 113.7, 113.7, 70.6, 70.5, 68.6, 39.3, 30.3, 29.0, 28.9, 24.7, 23.6, 23.0, 23.0, 21.7, 13.8, 10.8; HRMS (FAB+): Calcd. for $C_{104}H_{102}N_4O_6S_2Se_2$: 1726.5571 Found : (M+) 1726.5593.

[0159] [실시예 5 내지 8] 유기 태양 전지의 제작

[0160] 본 발명의 화합물에 대한 유기 태양 전지용 전자수용체로서의 사용에 대한 성능을 평가하기 위하여, 하기와 같이 유기 태양 전지를 제작하였다.

[0161] 양극 투명전극(제 1전극)인 ITO (Indium Tin Oxide)가 코팅된 유리 기판을 세척용액이 포함된 탈이온수에 담궈, 초음파 세척기에 15분간 세척하고, 다시 탈이온수, 아세톤, 아이소프로필알코올(IPA)로 각각 3번씩 세정한 뒤, 130℃의 오븐에서 5시간 건조시켰다. 상기와 같이 세척된 ITO 유리 기판을 15분간 자외선/오존 처리한 후, ZnO·NPs (zinc oxide nanoparticle)를 스핀 코팅하고, 핫플레이트 상에서 100℃로 10분간 열처리하여 30 nm 두께의 ZnO·NPs 층을 형성하였다.

[0162] 광활성층을 형성하기 위하여 아르곤으로 충진된 글로브 박스로 소자를 옮겼다.

[0163] 광활성층을 형성하기 위하여, 전자수용체로서 본 발명의 화합물 (실시예 1 내지 4에서 제조된 화합물: m-ISeTh-OEh-IC, m-ISeTh-OEh-m-ICN, m-ITSe-OEh-IC, m-ITSe-OEh-m-ICN)과 전자공여체로서 PBDB-T-S를 무게비 1:1의 비율로 클로로벤젠(CB)에 20 mg/mL의 농도로 용해한 다음, DIO (1,8-diiodooctane)를 0.5 v/v%로 첨가하고 교반하여 유기 반도체 용액을 제조하였다.

[0164] 상기 유기 반도체 용액을 0.45 ㎛ (PTFE) 실린지 필터(syringe filter)를 통해 필터링한 후 상기 ZnO·NPs 층 상에 스핀코팅하고, 160℃에서 30분간 어닐링을 실시하여 100 nm 두께의 광활성층을 제조하였다. 이어서 열증착기 내 3×10^{-6} torr 진공 하에서 상기 광활성층 상에 10 nm 두께의 MoO_3, 최상부 전극으로써 100 nm 두께의 Ag 전극을 증착하여 [Glass/ITO/ZnO/광활성층(본 발명의 화합물:PBDB-T-S)/MoO_3/Ag]의 구조를 가지는 유기 태양 전지를 제작하였다.

[0165] 제작된 유기 태양 전지의 광전기력 특성을 조사하기 위하여 솔라 시뮬레이터(Solar simulator)와 복사풀력계(radiant power meter)를 사용하여 AM 1.5 조건의 100mW 태양광을 생성하였고, 1kW 솔라 시뮬레이터 (Newport 91192)을 사용하여 유기 태양 전지의 전류밀도-전압(current density-voltage) 특성을 측정하여 그 결과를 도 1에 도시하였다.

[0166] 제작된 유기 태양 전지의 전기적 특성인 개방전압(V_{oc}), 단락전류(J_{sc}), FF(Fill Factor) 및 광전변환효율(Power Conversion Efficiency, PCE)을 하기 표 1에 나타내었다.

[0167] V_{oc}(V) 및 J_{sc}(mA/cm^2) 각각은 제작된 소자의 전류-전압 곡선에서, 전류가 0일 때 전압 값 및 전압이 0일 때 전류 값을 나타낸다.

[0168] 또한, FF(fill factor)는 하기 수학식 1로부터 산출된다.

[0169] [수학식 1]

[0170] $FF = V_{mpp} \cdot J_{mpp}/V_{oc} \cdot J_{sc}$

[0171] (상기 수학식 1에서, V_{mpp} 및 J_{mpp} 각각은 제작된 소자의 전류-전압 측정 시, 최대의 일률을 나타내는 지점에서의 전압 및 전류값을 나타내고, V_{oc}(V) 및 J_{sc}(mA/cm^2) 각각은 제작된 소자의 전류-전압 곡선에서, 전류가 0일 때 전압 값 및 전압이 0일 때 전류 값을 나타낸다.)

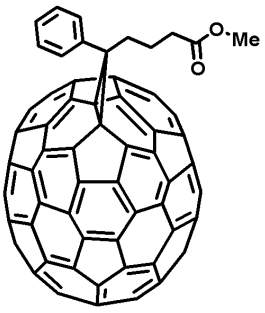
[0172] 나아가, 광전변환 효율(%)은 하기 수학식 2로부터 산출된다.

[0173] [수학식 2]

[0174] 광전변환 효율(%) = $100 \times FF \times V_{oc} \cdot J_{sc}/P_{in}$

[0175] (상기 수학식 2에서, FF, V_{oc} 및 J_{sc}는 상기 수학식 1에서 정의한 바와 같고, P_{in}는 소자에 입사되는 빛의 총 에너지를 나타낸다.)

[0176] [비교예 1] 유기 태양 전지의 제작

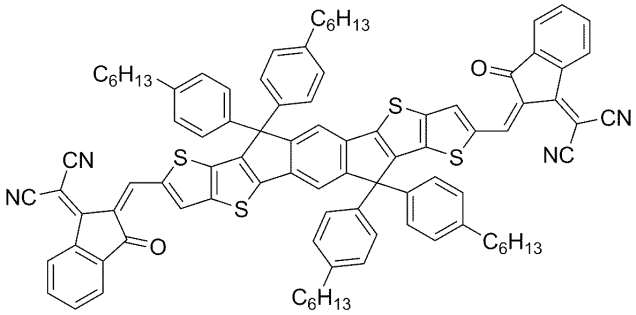
[0177] 

PC71BM

[0178] 본 발명의 화합물 대신 기존의 전자수용체(PC71BM)을 사용하여 상기 실시예 5와 동일한 방법으로 유기 태양 전지를 제작하여 그 특성을 확인하였다.

[0179] [비교예 2] 유기 태양 전지의 제작

[0180] 본 발명의 화합물 대신 비교화합물 ITIC를 사용하여 상기 실시예 5와 동일한 방법으로 유기 태양 전지를 제작하여 그 특성을 확인하였다.



ITIC

[0181]

표 1

[0182]

유기 태양 전지	전자수용체	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm^2]	FF	PCE [%]
실시예 5	m-ISeTh-OEh-IC (실시예 1)	0.89	17.91	0.71	11.35
실시예 6	m-ISeTh-OEh-m-ICN (실시예 2)	0.89	18.29	0.74	12.14
실시예 7	m-ITSe-OEh-IC (실시예 3)	0.90	17.22	0.75	11.55
실시예 8	m-ITSe-OEh-m-ICN (실시예 4)	0.90	17.84	0.76	12.20

[0183] 상기 표 1에 기재된 바와 같이, 본 발명에 따른 화합물을 전자수용체로서 광활성층에 채용한 유기 태양 전지는 11% 이상의 매우 높은 광전변환효율을 구현할 수 있음을 확인하였다. 이와 같은 우수한 광전변환효율은 본 발명에 따른 화합물의 백본, 즉 비대칭의 셀레노페노티오펜 또는 티에노셀레노펜이 도입된 백본, 구체적으로 인다세노디티에노[3,2-b]셀레노펜 (Indacenodithieno[3,2-b]selenophene; ITSe) 또는 인다세노디셀레노페노[3,2-b]티오펜 (Indacenodiselenopheno[3,2-b]thiophene; ISeTh)을 중심 전자주게 유닛으로 포함됨에 따른 것임을 알 수 있다.

[0184] 또한, 본 발명의 화합물은 중심 전자주게 유닛의 양 말단에 전자받게 유닛으로 2-(3-옥소-2,3-디하이드로-1H-인덴-1-일라이덴)말로노나이트릴 작용기를 가지고 있으며, 이에 알킬기가 더 치환됨에 따라 광전변환효율이 더욱 향상됨을 확인하였다.

[0185] 특히, 셀레늄(Se)이 최외각고리 내에 존재하는 경우, 즉 중심 전자주게 유닛이 인다세노티에노[3,2-b]셀레노펜인 경우 매우 우수한 열적 및 화학적 안정성을 가지고 있어, 유기 태양 전지 제작 시 높은 안정성을 나타내는 것을 확인하였다.

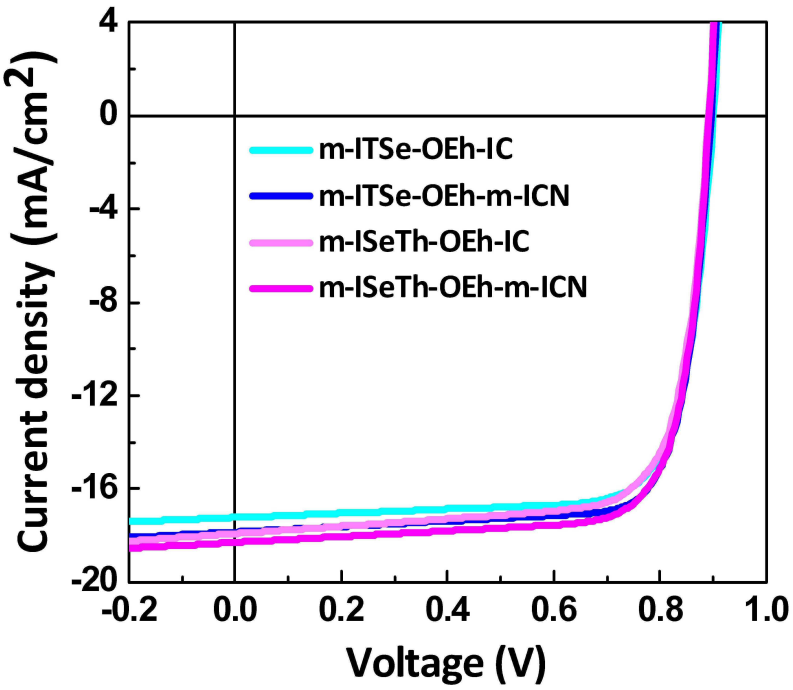
[0186] 또한, 본 발명의 화합물은 기존 플러렌계 전자수용체인 PC71BM 및 비플러렌계 전자수용체인 ITIC에 비해 높은 전자 친화력을 가지는 동시에 전자공여체와 혼화성도 우수하여 현저하게 향상된 광전변환효율을 나타냄과 동시에, 개방전압(V_{oc})과 단락전류(J_{sc}) 역시 월등히 상승하는 효과를 나타내 PC71BM을 대체하는 화합물로서 적용가능함을 확인하였다.

[0187] 따라서, 본 발명에 따른 화합물을 비플러렌계 전자수용체로 채용할 경우, 우수한 광전변환효율의 구현은 물론 높은 단락전류(J_{sc})와 FF를 구현할 수 있으므로, 종래 전자수용체로 널리 사용되고 있는 플러렌 유도체를 대체할 수 있는 화합물로 사용되어, 유기 태양 전지의 안정성 및 광전변환효율을 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0188] 이상에서 살펴본 바와 같이 본 발명의 실시예에 대해 상세히 기술되었지만, 본 발명이 속하는 기술분야에 있어서 통상의 지식을 가진 사람이라면, 첨부된 청구범위에 정의된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 여러 가지로 변형하여 실시할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 앞으로의 실시예들의 변경은 본 발명의 기술을 벗어날 수 없을 것이다.

도면

도면1


Current density (mA/cm2)
Voltage (V)
m-ITSe-OEh-IC
m-ITSe-OEh-m-ICN
m-ISeTh-OEh-IC
m-ISeTh-OEh-m-ICN
4
0
-4
-8
-12
-16
-20
-0.2
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0