

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2016-0050223 (43) 공개일자 2016년05월11일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C07D 417/14 (2006.01) C07D 285/14 (2006.01) H01L 51/42 (2006.01)	(71) 출원인 경상대학교산학협력단 경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)	(72) 발명자 김윤희 경상남도 진주시 평거로 57 들말홍한아파트 110동 1301호 권순기 경상남도 진주시 내동로348번길 10 주공그린빌아파트 101-1103 이기백 경상남도 진주시 진주대로500번길 35 (가좌동) 304호
(21) 출원번호 10-2014-0147913 (22) 출원일자 2014년10월29일 심사청구일자 없음	(74) 대리인 특허법인 플러스	

전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 벤조싸이아다리아졸 유도체 및 이를 이용한 유기태양전지

(57) 요약

본 발명은 벤조싸이아다리아졸 유도체 및 이를 이용한 유기태양전지에 관한 것이다. 본 발명의 유기 반도체 화합물은 분자 내 전자 주개인 벤조싸이아다리아졸을 가짐으로써, 산화 안정성이 우수하고, 전기적 특성이 우수하여 이를 활성층 재료로 채용한 유기태양전지는 우수한 산화안정성, 높은 개방 전압값 및 전류밀도를 가질 수 있다.

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013-1134

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 신재생에너지융합원천기술개발

연구과제명 400cm²의 면적에서 효율 7% 이상을 갖는 유기 태양전지 서브 모듈 및 이를 위한 소재,
장비, 생산 공정원천 기술 개발(2차년도)

기 여 율 1/1

주관기관 LG화학

연구기간 2013.11.01 ~ 2014.10.31

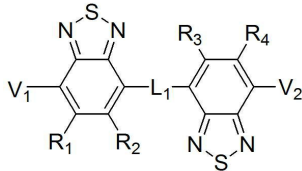
명세서

청구범위

청구항 1

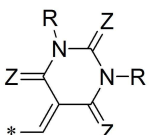
하기 화학식 1로 표시되는 벤조싸이아다리아졸 유도체:

[화학식 1]

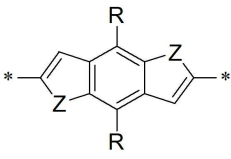
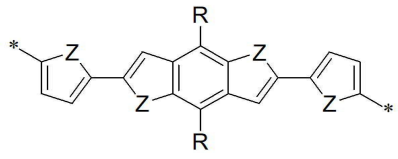
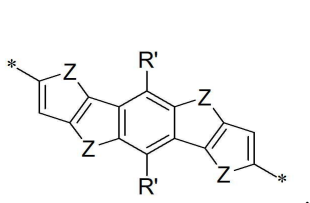
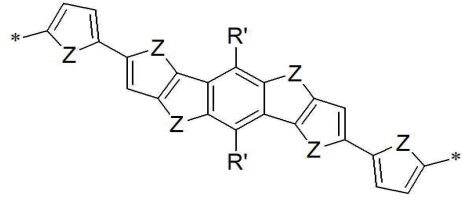


[상기 화학식 1에서,

상기 V_1 및 V_2 는 각각 독립적으로 수소, $-\text{CN}$, $\text{NC}=\text{CN}$, $\text{NC}=\text{C}(\text{R})=\text{O}$, $\text{NC}=\text{C}(\text{R})=\text{O}$, $\text{NC}=\text{C}(\text{R})=\text{O}$, 또는



이고, 상기 Z는 각각 독립적으로 S, O 또는 Se이며;

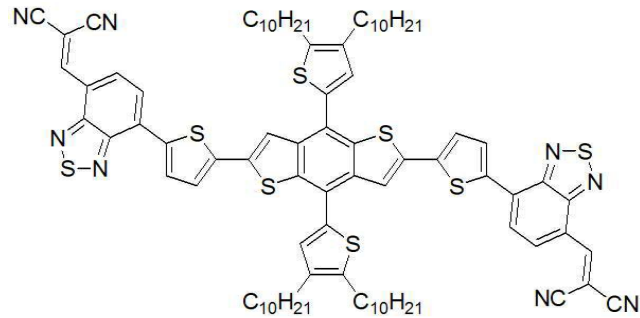
상기 L_1 은 단일결합, , , ,  이고, 상기 Z는 각각 독립적으로 S, O 또는 Se이고, 상기 R 및 R'는 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시 또는 (C1-C30)알킬티오이며;

상기 R1, R2, R3 및 R4는 각각 독립적으로 수소, 불소, (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시 또는 (C1-C30)알킬티오이다.]

청구항 2

제 1항에 있어서,

하기 화합물에서 선택되는 것인 벤조싸이아다리아졸 유도체;



청구항 3

제 1항에 따른 벤조싸이아다리아졸 유도체를 포함하는 유기전자소자.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 유기전자소자는 유기발광소자, 유기태양전지, 유기트랜지스터, 유기 메모리 또는 유기감광체(OPC)인 유기전자소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 벤조싸이아다리아졸 유도체 및 이를 이용한 유기태양전지에 관한 것이다. 보다 상세하게는 분자내 전자 당김체인 벤조싸이아다리아졸을 포함하는 유기 반도체 화합물 및 이를 이용한 유기태양전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 태양전지는 빛에너지를 전기에너지로 직접 변환시켜 주는 소자이다. 이들은 다양한 종류의 재료로 만들어지고 있으나 현재 가장 많이 사용되고 있는 재료는 단결정 Si이다. 그러나 단결정 Si 태양광전지는 제조단가를 더 이상 낮출 수 없는 문제와 생산 및 응용등에 제한이 있어, 최근 들어서는 박막 형태의 태양전지의 개발이 활발히 이루어지고 있다. 이중 유기태양전지는 유연하고 대면적화 할 수 있으며, 가볍고, 값싸게 제작 할 수 있는 장점을 가지고 있어, 이 분야에 많은 연구가 진행되고 있다. 유기태양전지는 크게 양 전극과 광활성층으로 이루어져 있다. 광활성층은 다시 전자 주게 소재와 전자 받게 소재로 구분 할 수 있으며, 전자 주게 소재는 단분자와 고분자로 나뉜다. 단분자 소재의 경우 phthalocyanine계 CuPc, ZnPc 등을 열증착을 통해 차례대로 쌓는 방법으로 제작 되고 있다. 반면 고분자는 PPV (poly(para-phenylene vinylene)), PF (polyfluorene) 계열 물질들이 대표적으로 쓰이고 최근에는 전자주게/받게를 교대로 중합하여 PFDTBT, PCPDTBT 같은 낮은 밴드갭 에너지를 갖는 공중합체 소재들이 연구되고 있으며, 고분자는 단분자 소재와 달리 스핀 코팅, 잉크젯 방식, gravure 인쇄방식 등을 이용하고 있어 상온 공정이 가능하며 간편하게 소자를 제작 할 수 있다.

[0003] 상기 고분자를 이용한 유기태양전지의 원리는 전자 주게 소재인 고분자가 빛을 흡수하여 엑시톤 (exciton)을 형성하고 엑시톤이 전자 주게/받게 계면에서 분리가 일어나며, 이는 전자와 정공으로 나뉜다. 분리된 전자와 정공은 각각의 전극으로 이동하여 전기를 생산한다.

[0004] 즉 낮은 밴드갭 에너지를 갖는 소재 개발을 위해 고분자의 방향성을 유지하고, 컨쥬게이션 길이를 늘리는 등의 연구가 진행되고 있으며, 이러한 일례로 한국공개특허공보 제 2011-0098303를 들 수 있다. 그러나 여전히 산화안정성이 높고 고효율화를 위한 소재의 연구가 요구되고 있는 실정이다.

[0005] 이에 본 발명자들은 전자 당김체인 벤조싸이아다리아졸을 포함하여, 산화안정성이 우수하고, 전자 이동 특성이 우수한 유기 반도체 화합물과 이를 이용한 고효율의 유기태양전지를 개발하고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 한국공개특허공보 제 2011-0098303호
(특허문헌 0002) 미국등록특허 제5,609,970호,
(특허문헌 0003) 미국등록특허 제5,571,626호
(특허문헌 0004) 미국등록특허 제5,414,069호
(특허문헌 0005) 미국등록특허 제5,376,456호

발명의 내용

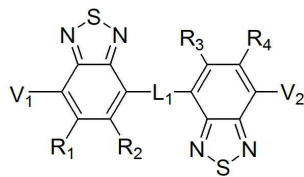
해결하려는 과제

- [0007] 본 발명의 목적은 분자 내 전자 주개인 벤조싸이아다리아졸을 가짐으로써, 산화 안정성이 우수하고, 전기적 특성이 우수한 유기 반도체 화합물 및 이를 광활성층 재료로 도입한 유기태양전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 벤조싸이아다리아졸 유도체를 포함한다.

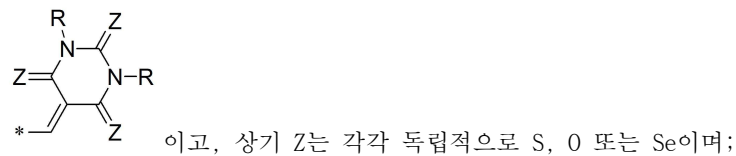
- [0009] [화학식 1]

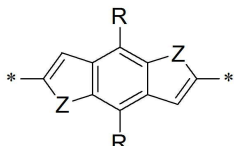
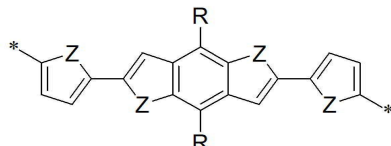


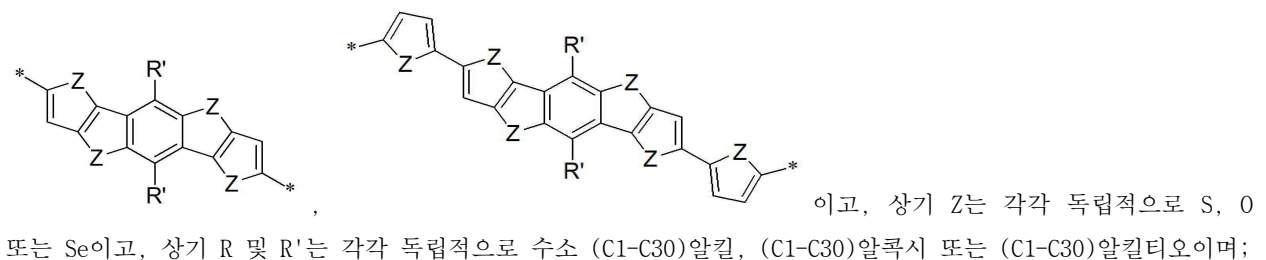
[0010]

- [0011] [상기 화학식 1에서,

- [0012] 상기 V_1 및 V_2 는 각각 독립적으로 수소, $-\text{CN}$, $\text{NC}=\text{CN}$, $\text{NC}=\text{C}(\text{R})=\text{O}$, $\text{NC}=\text{C}(\text{O}=\text{S}(\text{O})\text{R})$, 또는 $\text{Z}=\text{N}(\text{R})=\text{Z}$ 또는



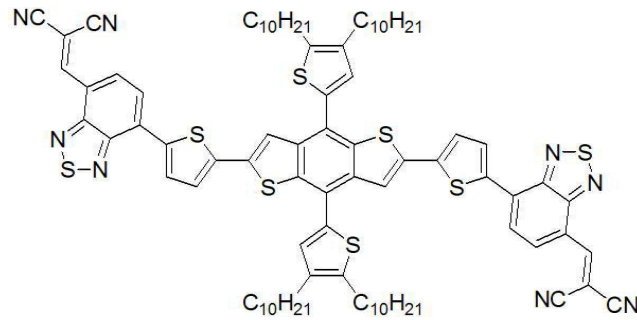
- [0013] 상기 L_1 은 단일결합, , ,



- [0014] 상기 R1, R2, R3 및 R4는 각각 독립적으로 수소, 불소, (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시 또는 (C1-C30)알킬티오

이다.]

본 발명의 일 실시예에 따른 벤조싸이아다리아졸 유도체는 하기 화합물에서 선택될 수 있다.



본 발명은 상기 벤조싸이아다리아졸 유도체를 포함하는 유기전자소자를 제공한다.

본 발명의 일 실시예에 따른 상기 유기전자소자는 유기발광소자, 유기태양전지, 유기트랜지스터, 유기 메모리 또는 유기감광체(OPC)일 수 있다.

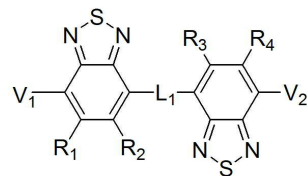
발명의 효과

본 발명에 따른 화합물은 전자 주개인 벤조싸이아다리아졸을 가짐으로써, 낮은 에너지 밴드갭과 낮은 구동 전압을 가질 뿐 아니라 열에 대한 안정성을 가지며, 이를 채용한 유기전자소자는 높은 전자 밀도로 인해 높은 단락 전류(Jsc)를 가져, 우수한 효율과 장수명 특성을 가질 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

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

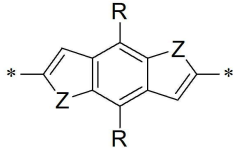
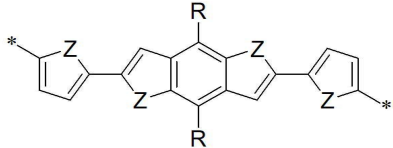
[화학식 1]

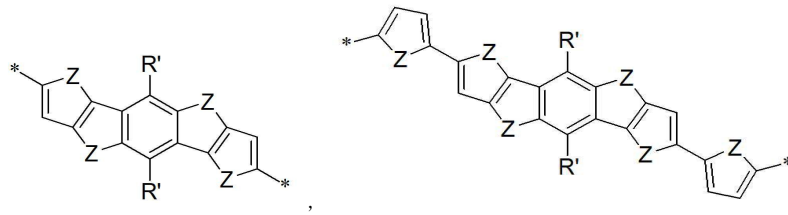


[상기 화학식 1에서,

상기 V_1 및 V_2 는 각각 독립적으로 수소, $-CN$, $NC=CH-$, $NC=CH-C(=O)R$, $NC=CH-SO_2R$, 또는 $Z=N(R)Z$ 또는

$Z=N(R)Z$ 이고, 상기 Z 는 각각 독립적으로 S, O 또는 Se이며;

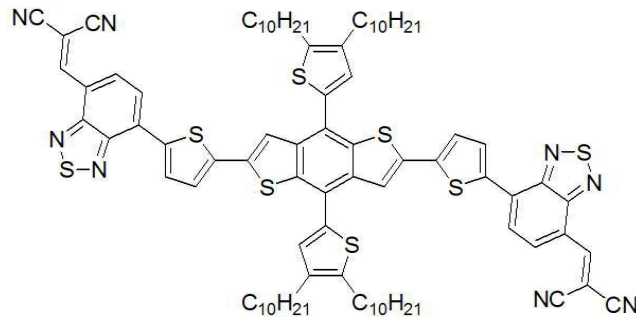
상기 L_1 은  ,  ,



이고, 상기 Z는 각각 독립적으로 S, O 또는 Se이고, 상기 R 및 R'는 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시 또는 (C1-C30)알킬티오이며;

[0026] 상기 R1, R2, R3 및 R4는 각각 독립적으로 수소, 불소, (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시 또는 (C1-C30)알킬티오이다.]

[0027] 본 발명의 일 실시예에 따른 벤조싸이아다리아졸 유도체는 하기 구조에서 선택될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.



[0028]

[0029] 또한 본 발명은 상기 벤조싸이아다리아졸 유도체를 포함하는 유기태양전지를 포함한다. 보다 바람직하게는 본 발명에 따른 상기 벤조싸이아다리아졸 유도체를 유기태양전지의 활성층에 포함할 수 있다.

[0030] 일반적으로 본 발명에 따른 유기태양전지는 이하 상술하는 방법으로 제조될 수 있으나 이는 일례를 들어 설명하는 것으로 이에 한정이 있는 것은 아니다.

[0031] 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 제조된 유기태양전지는 기관, 제1전극, 정공수송층, 활성층, 전자수송층 및 제2전극으로 이루어진다.

[0032] 상기 기관은 유리 및 석영판 이외에도 PET(polyethylene terephthalate), PEN(polyethylene naphthelate), PP(polypropylene), PI(polyimide), PC(polycarbonate), PS(polystyrene), POM(polyoxyethylene), AS 수지(acrylonitrile styrene copolymer), ABS 수지(acrylonitrile butadiene styrene copolymer) 및 TAC(Triacetyl cellulose) 등을 포함하는 플라스틱과 같은 유연하고 투명한 물질로 제조될 수 있다.

[0033] 또한 상기 제1 전극은 스퍼터링, E-Beam, 열증착, 스핀코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅, 닥터 블레이드 또는 그라비아 프린팅법을 사용하여 투명전극 물질을 상기 기관의 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, 플로린 도핑된 틴 옥사이드(fluorine doped tin oxide; FTO), 알루미늄이 도핑된 징크 옥사이드(aluminium doped zink oxide, AZO), IZO(indium zink oxide), ZnO-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃ 및 ATO(antimony tin oxide) 등이 있으며, 바람직하게는 ITO를 사용하는 것이 좋다.

[0034] 상기 제1 전극의 상부에는 정공 수송층이 스핀코팅 또는 딥코팅 등의 방법을 통해 도입되는데, 본 발명에서는 전도성 고분자 용액으로서 폴리리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(4-스티렌설포네이트)[PEDOT:PSS]를 사용하는 것이 바람직하다.

[0035] 또한 상기 활성층에는 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물을 포함할 수 있으며, 이의 배합량은 용도에 따라 적절하게 조절될 수 있다. 또한 상기 유기 반도체 화합물은 유기 용매에 용해시켜, 60 내지 120nm 두께로 활성층에 도입될 수 있다. 이때, 상기 유기용매는 아세톤, 메탄올, THF, 톨루엔, 자일렌, 테트라린, 클로로포름, 클로로벤젠, 디클로로벤젠 또는 이들의 혼합용매 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물을 포함하는 상기 활성층은 높은 전자 밀도로 인하여, 단락전류밀도(short circuit current

density) 및 개방전압(open circuit voltage)이 증가하여 에너지변환효율에 좋다.

[0036] 상기 전자수송층은 전자수송층의 모폴로지를 향상시키기 위해 계면활성제(surfactant)를 첨가하여 제조할 수 있다. 이때, 상기 전자수송층은 친전자성 기능을 가지는 수용성 고분자를 물, 에탄올 또는 이들의 혼합용매에 용해하고, 상기 고분자 용액에 계면활성제를 첨가한 후 여과하여 박막을 형성하는 단계를 포함하여 제조할 수 있다. 이때, 상기 친전자성 기능을 가지는 수용성 고분자로는 폴리[9,9-비스(6'-디에탄올아미노)헥실]-플루오렌]이 바람직하며, 상기 계면활성제는 2,4,7,9-테트라메틸-5-데킨-4,7-디올인 것이 바람직하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한 상기 수용성 고분자 및 계면활성제가 혼합된 용액을 스핀 코팅 등의 방법으로 2 내지 20nm 코팅하여 열처리하는 것이 좋다. 이때, 상기 전자수송층은 스핀코팅의 방법 외에도 딥코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅, 그라비아 프린팅, 스프레이 코팅, 닥터블레이드 또는 브러쉬 페인팅 등의 방법을 응용할 수 있으며, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0037] 또한 상기 제2 전극은 전자수송층이 도입된 상태에서 열증착기를 이용하여 증착될 수 있다. 이때 사용가능한 전극재료로는 불화리튬/알루미늄, 불화리튬/칼슘/알루미늄, 칼슘/알루미늄, 불화바륨/알루미늄, 불화바륨/바륨/알루미늄, 바륨/알루미늄, 알루미늄, 금, 은, 마스네슘:은 및 리튬:알루미늄 중에서 선택될 수 있으며, 바람직하게는 불화바륨/바륨/알루미늄 구조로 제작된 전극을 사용하는 것이 좋다.