



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0026286
(43) 공개일자 2017년03월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 5/02 (2006.01) C07D 409/04 (2006.01)
C07D 487/04 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07F 5/02 (2013.01)
C07D 409/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0110358
(22) 출원일자 2016년08월29일
심사청구일자 2016년08월29일
(30) 우선권주장
1020150121874 2015년08월28일 대한민국(KR)

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(72) 발명자
김경곤
서울특별시 성북구 월곡로14길 26, 107동 104호
(하월곡동, 월곡래미안루나밸리아파트)
김원석
서울특별시 동대문구 답십리로66길 46-10 (장안동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

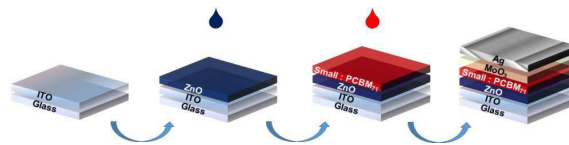
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **보론-함유 유기반도체 화합물 및 이의 제조 방법**

(57) 요약

보론 유도체를 포함하는 보론-함유 유기반도체 화합물 및 상기 화합물의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07D 487/04 (2013.01)

C09K 11/06 (2013.01)

H01L 51/50 (2013.01)

C09K 2211/18 (2013.01)

(72) 발명자

류가연

서울특별시 서대문구 연세로2마길 17, 403호 (대현동, 이화원룸)

성단비

서울특별시 관악구 문성로32길 40, B01호 (신림동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업	과제고유번호	2015M1A2A2057506
	부처명	미래창조과학부
	연구관리전문기관	한국연구재단
	연구사업명	기후변화대응기술개발사업
	연구과제명	고효율 고안정 유기태양전지 소자 기술 개발
	기 여 율	30/100
	주관기관	이화여자대학교 산학협력단
	연구기간	2015.10.19 ~ 2016.10.18이 발명을 지원한 국가연구개발사업
	과제고유번호	20133030000210
	부처명	산업통상자원부
지 제조기술개발	연구관리전문기관	한국에너지기술평가원
	연구사업명	산업기술혁신사업 에너지기술개발사업
	연구과제명	스프레이공정을 이용한 개방전압 1.2V, 광전효율 9% 이상의 양자점/유기 탠덤구조 태양전
	기 여 율	40/100
	주관기관	국민대학교산학협력단
	연구기간	2013.12.01 ~ 2016.09.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업
	과제고유번호	20123010010140
	부처명	산업통상자원부
	연구관리전문기관	한국에너지기술평가원
	연구사업명	지식경제 기술혁신사업
생산 공정기술 개발	연구과제명	400cm ² 의 면적에서 효율 7%이상을 갖는 유기 태양전지 서브 모듈 및 이를 위한 소재, 장비,
	기 여 율	30/100
	주관기관	LG화학
	연구기간	2012.11.01 ~ 2017.10.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
	과제고유번호	2011-0031567
	부처명	미래창조과학부
	연구관리전문기관	한국연구재단
	연구사업명	원천기술개발사업-글로벌프론티어연구개발사업-멀티스케일 에너지 시스템 연구
	연구과제명	삼차원 멀티스케일 광에너지 기술 공동연구
	기 여 율	30/100
지 제조기술개발	주관기관	서울대학교산학협력단
	연구기간	2014.09.01 ~ 2020.08.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
	과제고유번호	20133030000210
	부처명	산업통상자원부
	연구관리전문기관	한국에너지기술평가원
	연구사업명	산업기술혁신사업 에너지기술개발사업
	연구과제명	스프레이공정을 이용한 개방전압 1.2V, 광전효율 9% 이상의 양자점/유기 탠덤구조 태양전
	기 여 율	40/100
	주관기관	국민대학교산학협력단
	연구기간	2013.12.01 ~ 2016.09.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업
생산 공정기술 개발	과제고유번호	20123010010140
	부처명	산업통상자원부
	연구관리전문기관	한국에너지기술평가원
	연구사업명	지식경제 기술혁신사업
	연구과제명	400cm ² 의 면적에서 효율 7%이상을 갖는 유기 태양전지 서브 모듈 및 이를 위한 소재, 장비,
	기 여 율	30/100
	주관기관	LG화학
	연구기간	2012.11.01 ~ 2017.10.31

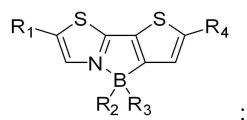
명세서

청구범위

청구항 1

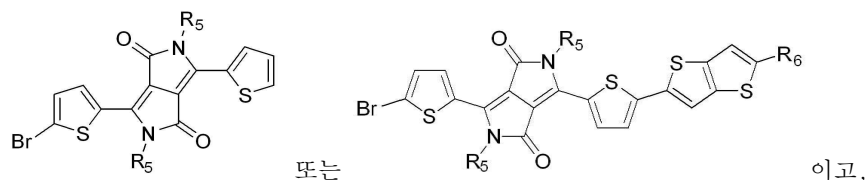
하기 화학식 1로서 표시되는, 보론-함유 유기반도체 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R₁ 및 R₄는 각각 독립적으로,



R₂ 및 R₃는 각각 독립적으로, 할로젠, 치환될 수 있는 선형 또는 분지형 C₁₋₅₀의 알킬기, 치환될 수 있는 선형 또는 분지형 C₁₋₅₀의 알콕사이드기, 선형 또는 분지형 C₂₋₅₀의 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₂₋₅₀의 알키닐기, C₅₋₅₀의 불포화 탄화수소고리기, C₃₋₅₀의 불포화 헤테로탄화수소고리기, 치환될 수 있는 C₆₋₅₀의 아릴기, 또는 치환될 수 있는 C₃₋₅₀의 헤테로아릴기이고,

R₅ 및 R₆는 각각 독립적으로, 치환될 수 있는 C₁₋₅₀의 선형 또는 분지형 알킬기, C₅₋₅₀의 불포화 탄화수소고리기, C₃₋₅₀의 불포화 헤테로탄화수소고리기, 치환될 수 있는 C₆₋₅₀의 아릴기, 또는 치환될 수 있는 C₃₋₅₀의 헤테로아릴기 임.

청구항 2

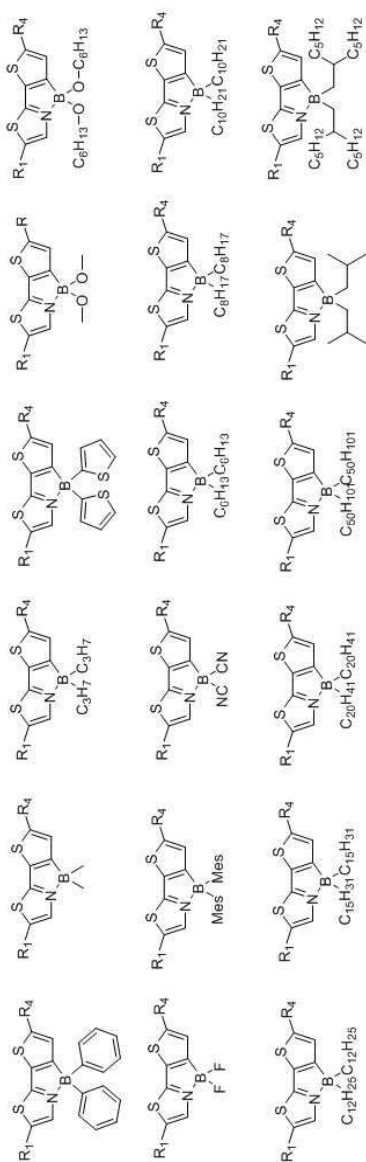
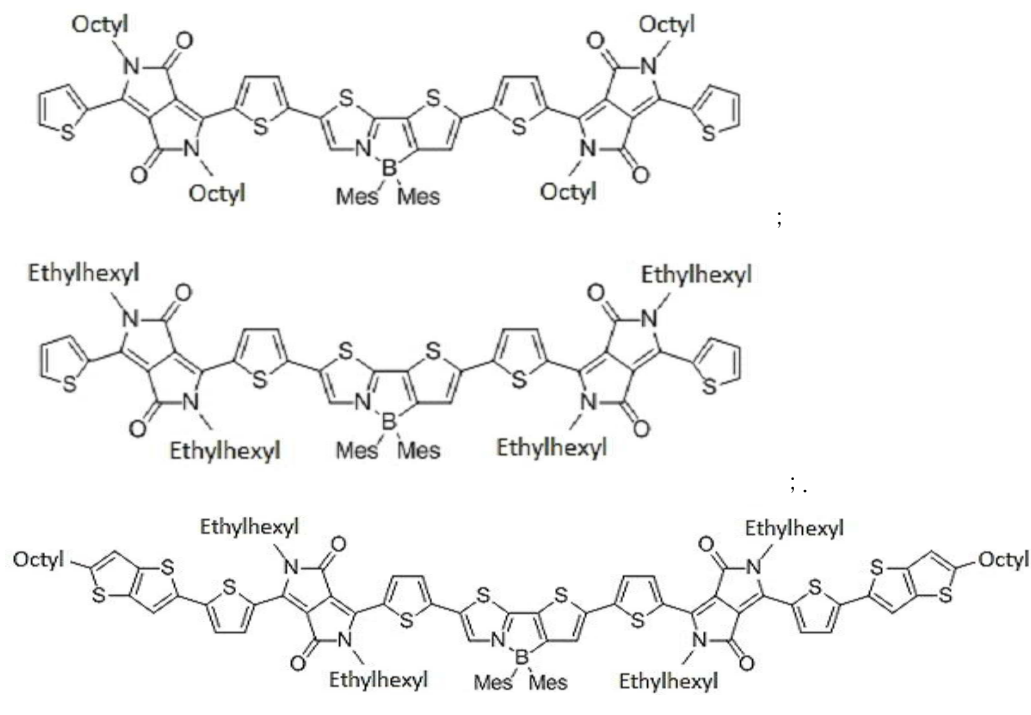
제 1 항에 있어서,

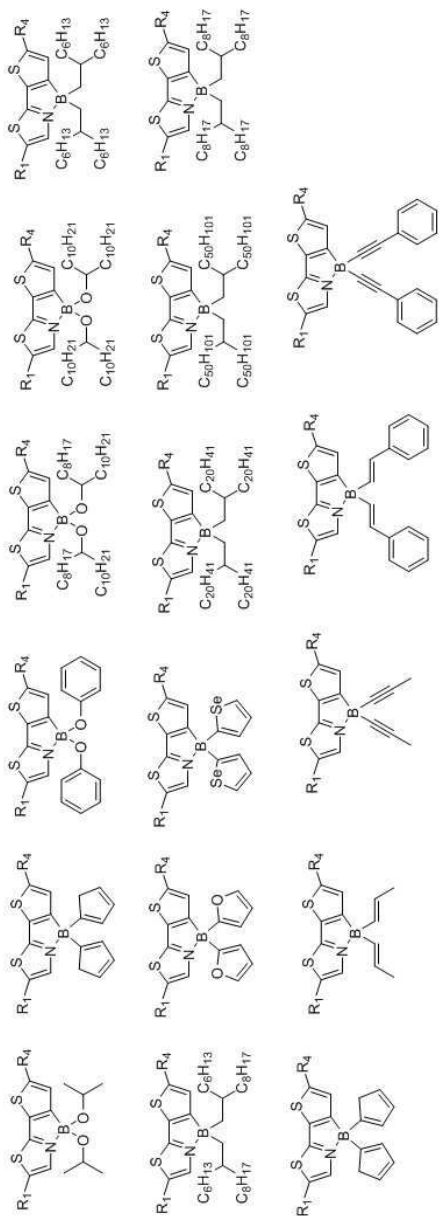
상기 헤테로탄화수소고리기 또는 헤테로아릴기에 포함되는 헤테로원소는 N, O, S, Te, Se, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 보론-함유 유기반도체 화합물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1로서 표시되는 보론-함유 유기반도체 화합물은 하기 화합물들로부터 선택된 것을 포함하는 것인, 보론-함유 유기반도체 화합물:





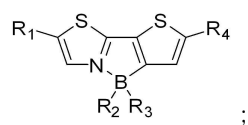
;

상기 Mes는 메시틸(mesityl)(1,3,5-trimethyl phenyl)임.

청구항 4

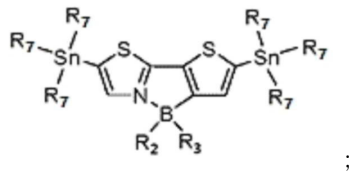
하기 화학식 2로서 표시되는 화합물과 하기 화학식 3 또는 하기 화학식 4로서 표시되는 화합물을 반응시켜 하기 화학식 1로서 표시되는 보론-함유 유기반도체 화합물을 제조하는 것을 포함하는, 보론-함유 유기반도체 화합물의 제조 방법:

[화학식 1]

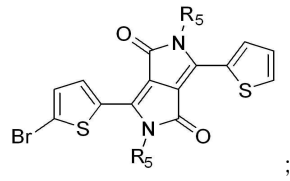


;

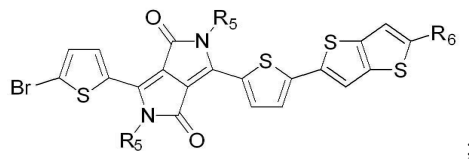
[화학식 2]



[화학식 3]

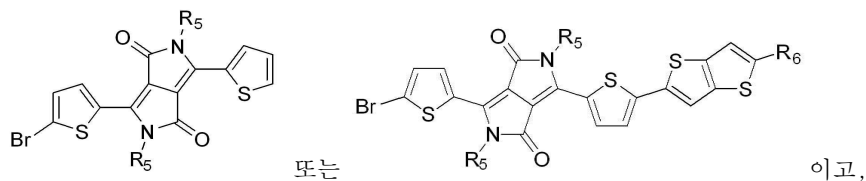


[화학식 4]



상기 화학식들에서,

R₁ 및 R₄는 각각 독립적으로,



R₂ 및 R₃는 각각 독립적으로, 할로젠, 치환될 수 있는 선형 또는 분지형 C₁₋₅₀의 알킬기, 치환될 수 있는 선형 또는 분지형 C₁₋₅₀의 알콕사이드기, 선형 또는 분지형 C₂₋₅₀의 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₂₋₅₀의 알키닐기, C₅₋₅₀의 불포화 탄화수소고리, C₃₋₅₀의 불포화 헤테로탄화수소고리, 치환될 수 있는 C₆₋₅₀의 아릴기, 또는 치환될 수 있는 C₃₋₅₀의 헤테로아릴기이고,

R₅ 및 R₆는 각각 독립적으로, 치환될 수 있는 C₁₋₅₀의 선형 또는 분지형 알킬기, C₅₋₅₀의 불포화 탄화수소고리, C₃₋₅₀의 불포화 헤테로탄화수소고리, 치환될 수 있는 C₆₋₅₀의 아릴기, 또는 치환될 수 있는 C₃₋₅₀의 헤테로아릴기이고,

R₇은 C₁₋₁₀의 치환될 수 있는 선형 또는 분지형 알킬기임.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 보론-함유 유기반도체 화합물은 스틸레 크로스 커플링(stille-cross coupling) 반응에 의해 제조되는 것인, 보론-함유 유기반도체 화합물의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 보론-함유 유기반도체 화합물을 포함하는, 광전소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 보론 유도체를 포함하는 보론-함유 유기반도체 화합물 및 상기 화합물의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 현재까지 광전소자용 유기반도체의 경우, 탄소, 황, 또는 질소 원소를 이용한 물질들이 대부분이지만, 상기 재료들로부터 얻어지는 밴드갭이나, 재료자체의 광/공기 안정성에 한계점이 있다. 이러한 한계를 보완하기 위해서 새로운 유기반도체 광활성 소재 개발은 전 세계적으로 높은 관심과 함께 지속적으로 많은 연구가 진행되어 왔다.

[0003] 이러한 이유로 1980년 이후로 다른 여러 염료 감응제보다 광안정성이 뛰어나 발광 다이오드 및 형광 센서에 다양하게 적용되어 왔던 보론 기반 염료인 BODIPY 및 유도체에 대한 합성 연구가 활발히 이루어지고 있으며, BODIPY 염료의 장과장 영역에서의 강한 흡수 때문에 반도체에서의 사용이 점차 늘어나고 있다. BODIPY 중심부를 바탕으로 개발된 소재를 이용한 경우, 아직까지는 효율적인 면에서 뛰어난 성과를 보여주고 있지는 않지만, BODIPY 중심부에 다양한 치환체를 도입함으로써 보다 나은 효율을 얻을 수 있다는 것은 다양한 문헌을 통해서 알 수 있으며, 이러한 사실은 앞으로 충분히 더 좋은 효율을 가지는 소재로서 개발 가능성이 있다는 것을 제시해 준다. 하지만, 다양한 분야에서 적용되고 있는 BODIPY 유도체는 합성적인 측면에서 볼 경우, 전반적으로 낮은 수율을 보여주고 있어서 상용화에서의 문제점을 여실히 드러내고 있다.

[0004] 최근에 Yam 그룹에서는 N^C 킬레이트 화합물 의 보론 기반 유도체의 설계 및 합성을 통해서 N^C 킬레이트 화합물의 보론 기반 염료가 기존의 BODIPY와 같이 안정성 및 광학적 특성을 고려했을 때 차세대 감응체로서의 가능성을 제시하였다.

[0005] 유기반도체 재료의 개발을 위해서 많은 연구가 진행되어 왔지만, 아직까지 고분자계 반도체 재료의 개발은 저분자계 반도체 재료의 개발에 못 미치고 있다. 따라서, 유연하고, 제조원가가 낮은 유기반도체를 이용한 광전소자의 개발을 위해서는 고분자계 반도체 재료의 개발이 시급하다. 일반적으로, 고분자의 전하이동도는 저분자에 비해 떨어진다고 알려져 있지만, 제조공정이나 비용면에서 충분히 이를 극복할 수 있는 재료라고 할 수 있다.

[0006] 이와 관련하여, 대한민국 공개특허 제2014-0025120호에는 유기광전소자용 화합물, 이를 포함하는 유기발광소자, 및 상기 유기발광소자를 포함하는 표시장치에 관하여 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

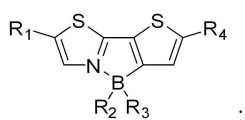
[0007] 본원은, 보론 유도체를 포함하는 보론-함유 유기반도체 화합물 및 상기 화합물의 제조 방법을 제공하고자 한다.

[0008] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본원의 제 1 측면은, 하기 화학식 1로서 표시되는, 보론-함유 유기반도체 화합물을 제공한다:

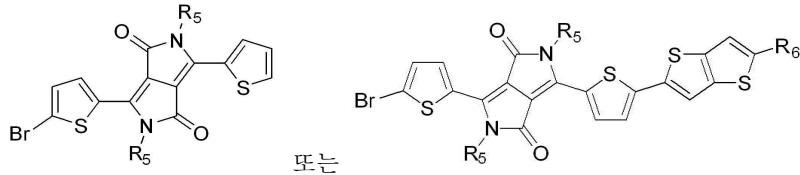
[0010] [화학식 1]



[0011] ;

[0012] 상기 화학식 1에서,

[0013] R₁ 및 R₄는 각각 독립적으로,



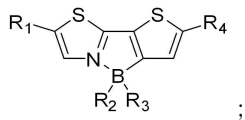
[0014] 또는 이고,

[0015] R_2 및 R_3 는 각각 독립적으로, 할로젠, 치환될 수 있는 선형 또는 분지형 C_{1-50} 의 알킬기, 치환될 수 있는 선형 또는 분지형 C_{1-50} 의 알콕사이드기, 선형 또는 분지형 C_{2-50} 의 알케닐기, 선형 또는 분지형 C_{2-50} 의 알키닐기, C_{5-50} 의 불포화 탄화수소고리, C_{3-50} 의 불포화 헤테로탄화수소고리, 치환될 수 있는 C_{6-50} 의 아릴기, 또는 치환될 수 있는 C_{3-50} 의 헤테로아릴기이고,

[0016] R_5 및 R_6 는 각각 독립적으로, 치환될 수 있는 C_{1-50} 의 선형 또는 분지형 알킬기, C_{5-50} 의 불포화 탄화수소고리, C_{3-50} 의 불포화 헤테로탄화수소고리, 치환될 수 있는 C_{6-50} 의 아릴기, 또는 치환될 수 있는 C_{3-50} 의 헤테로아릴기 임.

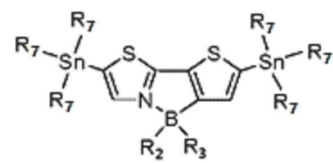
[0017] 본원의 제 2 측면은, 하기 화학식 2로서 표시되는 화합물과 하기 화학식 3 또는 하기 화학식 4로서 표시되는 화합물을 반응시켜 하기 화학식 1로서 표시되는 보론-함유 유기반도체 화합물을 제조하는 것을 포함하는, 보론-함유 유기반도체 화합물의 제조 방법을 제공한다:

[0018] [화학식 1]



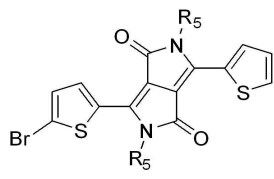
[0019] ;

[0020] [화학식 2]



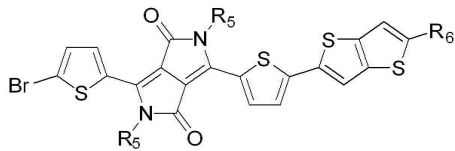
[0021] ;

[0022] [화학식 3]



[0023] ;

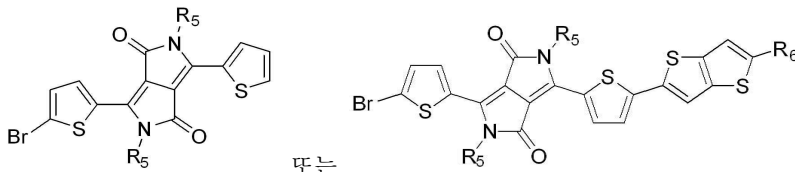
[0024] [화학식 4]



[0025] ;

[0026] 상기 화학식들에서,

[0027] R_1 및 R_4 는 각각 독립적으로,



[0028] 또는 이고,

[0029] R_2 및 R_3 는 각각 독립적으로, 할로겐, 치환될 수 있는 선형 또는 분지형 C_{1-50} 의 알킬기, 치환될 수 있는 선형 또는 분지형 C_{1-50} 의 알콕사이드기, 선형 또는 분지형 C_{2-50} 의 알케닐기, 선형 또는 분지형 C_{2-50} 의 알킬닐기, C_{5-50} 의 불포화 탄화수소고리, C_{3-50} 의 불포화 헤테로탄화수소고리, 치환될 수 있는 C_{6-50} 의 아릴기, 또는 치환될 수 있는 C_{3-50} 의 헤테로아릴기이고,

[0030] R_5 및 R_6 는 각각 독립적으로, 치환될 수 있는 C_{1-50} 의 선형 또는 분지형 알킬기, C_{5-50} 의 불포화 탄화수소고리, C_{3-50} 의 불포화 헤테로탄화수소고리, 치환될 수 있는 C_{6-50} 의 아릴기, 또는 치환될 수 있는 C_{3-50} 의 헤테로아릴기이고,

[0031] R_7 은 C_{1-10} 의 치환될 수 있는 선형 또는 분지형 알킬기임.

[0032] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 1 측면 또는 제 2 측면에 따른 보론-함유 유기반도체 화합물을 포함하는, 광전소자를 제공한다.

발명의 효과

[0033] 본원의 일 구현예에 따른 보론-함유 유기반도체 화합물은, 낮은 호모레벨로 인한 높은 개방전압 값을 기대할 수 있고, 높은 산화 저항력 및 열적 안정성을 가질 수 있다. 또한, 넓은 파장의 광흡수로 인한 밴드갭 조절이 용이하다. 따라서 본원의 일 구현예에 따른 보론 기반 유기반도체 화합물은, 전하이동도 및 점멸비가 개선되며, 이러한 유기반도체 화합물을 광전소자에 적용할 경우, 우수한 효율 및 성능을 갖는 전자장치를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0034] 도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, 보론-함유 유기반도체 화합물을 포함하는 유기태양전지의 디바이스 구조를 나타낸 모식도이다.

도 2는, 본원의 일 실시예에 있어서, 보론-함유 유기반도체 화합물의 상태에 따른 자외선(UV-vis) 흡수 스펙트럼이다.

도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, 보론-함유 유기반도체 화합물의 전류-전압 측정 결과이다.

도 4는, 본원의 일 실시예에 있어서, 보론-함유 유기반도체 화합물을 포함하는 유기광전소자의 에너지 광자 효율을 나타낸 것이다.

도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, 표 2에 따른 밴드갭을 도시화하여 나타낸 것이다.

도 6은, 본원의 일 실시예에 있어서, 보론-함유 유기반도체 화합물의 순환 전류전압 측정을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0036] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 “연결”되어 있다고 할 때, 이는 “직접적으로 연결”되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 “전기적으로 연결”되어 있는 경우도 포함한다.

[0037] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 “상에” 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0038] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 “포함” 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없

는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “약”, “실질적으로” 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~(하는) 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.

- [0039] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 “이들의 조합(들)”의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0040] 본원 명세서 전체에서, “A 및/또는 B”의 기재는 “A 또는 B, 또는 A 및 B”를 의미한다.
- [0041] 본원 명세서 전체에서, 용어 “할로젠” 또는 “할로”는, 주기율표의 17 족에 속하는 할로젠 원소가 작용기의 형태로 화합물에 포함되어 있는 것을 의미하는 것으로서, 염소, 브롬, 불소 또는 요오드일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0042] 본원 명세서 전체에서, 용어 “알킬기”는, 통상적으로 1 내지 50 개의 탄소 원자, 빈번하게는 1 내지 40, 1 내지 30, 1 내지 20, 1 내지 10, 1 내지 8 개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 4 개의 탄소 원자, 특히 1 내지 3 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬기를 나타낸다. 상기 알킬기가 다른 알킬기로 치환되는 경우, 이는 “분지된 알킬기”로도 상호교환하여 사용된다. 치환기의 예로는 할로(예를 들어, F, Cl, Br, I), 할로알킬(예를 들어, CCl_3 또는 CF_3), 알콕시, 알킬티오, 히드록시, 카르복시($-\text{COOH}$), 알킬옥시카르보닐($-\text{C}(\text{O})\text{R}$), 알킬카르보닐옥시($-\text{OCOR}$), 아미노($-\text{NH}_2$), 카르바모일($-\text{NHCOOR}$ 또는 $-\text{CONHR}$), 우레아($-\text{NHCONHR}$) 또는 티올($-\text{SH}$) 중 1 개 이상을 들 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 또한, 정의된 알킬기는 1 개 이상의 탄소 대 탄소 이중 결합 또는 1 개 이상의 탄소 대 탄소 삼중 결합을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, n-프로필, 이소프로필, 부틸, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, sec-부틸, 1-메틸-부틸, 1-에틸-부틸, 펜틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, tert-펜틸, 헥실, n-헥실, 1-메틸펜틸, 2-메틸펜틸, 4-메틸-2-펜틸, 3,3-디메틸부틸, 2-에틸부틸, 헵틸, n-헵틸, 1-메틸헥실, 시클로헵틸메틸, 시클로헵틸메틸, 옥틸, n-옥틸, tert-옥틸, 1-메틸헵틸, 2-에틸헥실, 2-프로필펜틸, n-노닐, 2,2-디메틸헵틸, 1-에틸-프로필, 1,1-디메틸-프로필, 이소헥실, 2-메틸펜틸, 4-메틸헥실, 5-메틸헥실, 또는 이들의 가능한 모든 이성질체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0043] 본원 명세서 전체에서, 용어 “알케닐기”는, 통상적으로 2 내지 50 개의 탄소 원자, 빈번하게는 2 내지 40, 2 내지 30, 2 내지 20, 2 내지 10, 2 내지 8 개 또는 2 내지 6 개의 탄소 원자, 바람직하게는 2 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 단일 불포화 탄화수소 라디칼을 의미한다. 예를 들어, 탄소-탄소 이중결합을 포함하는 상기 알킬기에서 예시된 것을 들 수 있다. 예를 들어 비닐, 알릴 (2-프로펜-1-일), 1-프로펜-1-일, 2-프로펜-2-일, 메트알릴 (2-메틸프로프-2-엔-1-일), 2-부텐-1-일, 3-부텐-1-일, 2-펜텐-1-일, 3-펜텐-1-일, 4-펜텐-1-일, 1-메틸부트-2-엔-1-일, 2-에틸프로프-2-엔-1-일 등을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0044] 본원 명세서 전체에서, 용어 “알키닐기”는, 통상적으로 2 내지 50 개의 탄소 원자, 빈번하게는 2 내지 40, 2 내지 30, 2 내지 20, 2 내지 10, 2 내지 8 개 또는 2 내지 6 개의 탄소 원자, 바람직하게는 2 내지 4 개의 탄소 원자 및 임의의 위치에 1 또는 2 개의 삼중 결합을 갖는 불포화 선형 또는 분지형 탄화수소 라디칼, 예를 들어 에티닐, 프로파르길 (2-프로핀-1-일), 1-프로핀-1-일, 1-메틸프로프-2-인-1-일, 2-부틴-1-일, 3-부틴-1-일, 1-펜틴-1-일, 3-펜틴-1-일, 4-펜틴-1-일, 1-메틸부트-2-인-1-일, 1-에틸프로프-2-인-1-일 등을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0045] 본원 명세서 전체에서, 용어 “알콕사이드기”는, 상기 정의된 알킬기와 산소 원자가 결합된 형태로, C_{1-50} 알콕사이드기를 포함하는 것일 수 있으며, 예를 들어, 메톡사이드, 에톡사이드, 프로폭사이드, 부톡사이드, 펜톡사이드, 헥소사이드, 헵소사이드, 옥톡사이드, 노녹사이드, 데속사이드, 또는 이들의 가능한 모든 이성질체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0046] 본원 명세서 전체에서, 용어 “아릴”은, 예를 들어, 페닐, 치환 페닐 등과 같은 모노시클릭뿐 아니라, 예를 들어, 나프틸, 페난트레닐 등과 같은 융합된 비시클릭과 같은 모노시클릭 또는 비시클릭 방향족 고리를 의미한다. 이에, 아릴기는 적어도 6 개의 원자를 갖는 적어도 1 개의 고리를 함유하며, 5 개 이하의 상기 고리는 22 개 이하의 원자를 함유하며, 인접하는 탄소 원자 또는 적합한 이형 원자들 사이에서 이중 결합이 교대(공명)한

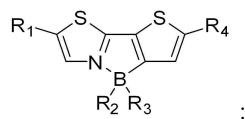
다. 아릴기는 할로젠, 알킬, 알콕시, 히드록시, 카르복시, 카르바모일, 알킬옥시카르보닐, 니트로, 트리플루오로메틸, 아미노, 시클로알킬, 시아노, 알킬 S(O) m (m = 0, 1, 2) 또는 티올을 포함하나, 이에 제한되지 않는 기 중 1 개 이상의 기로 임의로 치환될 수 있다. 예를 들어, 본원 명세서 전체에서 치환 또는 비치환된 C₆₋₅₀ 아릴기는, 벤젠 고리, 톨루엔 고리, 나프탈렌고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리, 펜타렌 고리, 인덴 고리, 비페닐렌 고리, 페날렌 고리, 아즈렌 고리, 헵타렌 고리, 아세나프틸렌 고리, 플루오렌 고리, 테트라센 고리, 트리페닐렌 고리, 피렌 고리, 크리센 고리, 에틸-크리센 고리, 피센 고리, 페릴렌 고리, 펜타펜 고리, 펜타센 고리, 테트라페닐렌 고리, 헥사펜 고리, 헥사센고리, 루비센 고리, 코로넨 고리, 트리나프틸렌 고리, 헵타펜 고리, 헵타센 고리, 피란트렌 고리, 오바렌 고리, 플로란센 고리, 벤조플로란센 고리, 9-안트릴기, 2-안트릴기, 9-페난트릴기, 2-페난트릴기, 1-피렌일기, 크라이센일기, 나프타센일기, 코로닐기, 메시틸기 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0047] 본원 명세서 전체에서, 용어 "스틸레 크로스 커플링(stille-cross coupling) 반응"은 Pd 촉매를 이용한 stille 반응은 functional group을 가진 공액형 고분자를 합성하는데 이용되는 것으로서, 상기 반응은 독성이 있는 유기주석을 사용하여 부산물로 주석화합물이 생긴다는 단점이 있지만, CO₂R, CN, OH, CHO 같은 다양한 작용기를 가진 단량체에도 영향을 받지 않으며, 온화한 반응조건에서 높은 수율로 유기반도체를 합성할 수 있는 장점을 가지는 반응을 의미한다[J.Orgnomet.Chem. 1976, 117, C55-C57].

[0049] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되지 않을 수 있다.

[0051] 본원의 제 1 측면은, 하기 화학식 1로서 표시되는, 보론-함유 유기반도체 화합물을 제공한다:

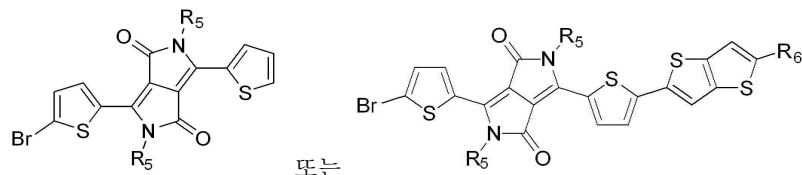
[0052] [화학식 1]



[0053] ;

[0054] 상기 화학식 1에서,

[0055] R₁ 및 R₄는 각각 독립적으로,



[0056] 또는 이고,

[0057] R₂ 및 R₃는 각각 독립적으로, 할로젠, 치환될 수 있는 선형 또는 분지형 C₁₋₅₀의 알킬기, 치환될 수 있는 선형 또는 분지형 C₁₋₅₀의 알콕사이드기, 선형 또는 분지형 C₂₋₅₀의 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₂₋₅₀의 알키닐기, C₅₋₅₀의 불포화 탄화수소고리, C₃₋₅₀의 불포화 헤테로탄화수소고리, 치환될 수 있는 C₆₋₅₀의 아릴기, 또는 치환될 수 있는 C₃₋₅₀의 헤테로아릴기이고,

[0058] R₅ 및 R₆는 각각 독립적으로, 치환될 수 있는 C₁₋₅₀의 선형 또는 분지형 알킬기, C₅₋₅₀의 불포화 탄화수소고리, C₃₋₅₀의 불포화 헤테로탄화수소고리, 치환될 수 있는 C₆₋₅₀의 아릴기, 또는 치환될 수 있는 C₃₋₅₀의 헤테로아릴기 임.

[0059] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 헤테로탄화수소고리 또는 헤테로아릴기에 포함되는 헤테로원소는 N, O, S, Te, Se, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

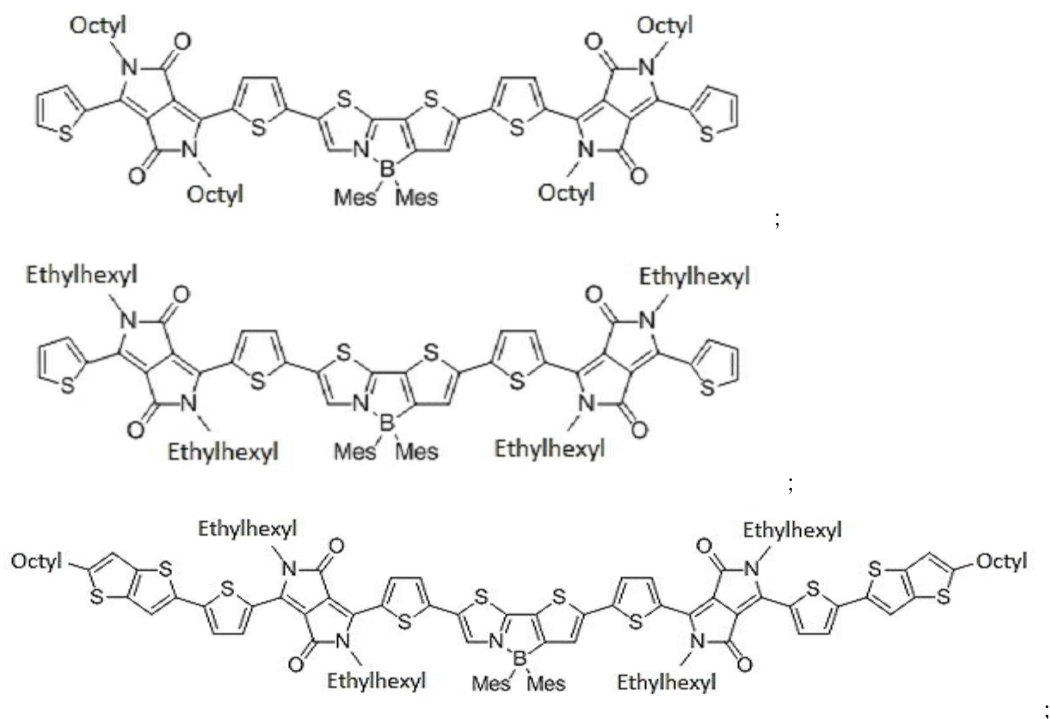
[0060] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 R₂ 및 R₃는 각각 독립적으로, 할로젠, 치환될 수 있는 선형 또는 분지형 C₁₋₅₀, C₁₋₄₀, C₁₋₃₀, C₁₋₂₀, 또는 C₁₋₁₀의 알킬기, 치환될 수 있는 선형 또는 분지형 C₁₋₅₀, C₁₋₄₀, C₁₋₃₀, C₁₋₂₀, 또는 C₁₋₁₀의

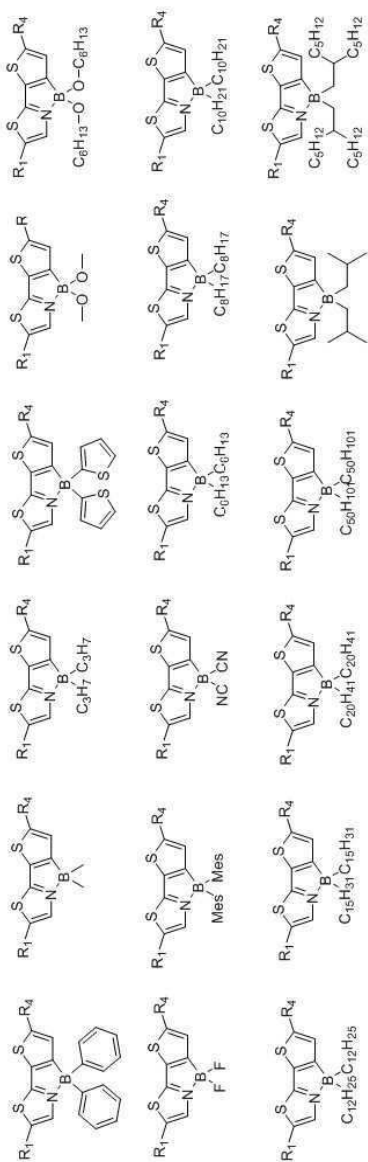
알콕사이드기, 선형 또는 분지형 C₂₋₅₀, C₂₋₄₀, C₂₋₃₀, C₂₋₂₀, 또는 C₂₋₁₀의 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₂₋₅₀, C₂₋₄₀, C₂₋₃₀, C₂₋₂₀, 또는 C₂₋₁₀의 알킬닐기, C₅₋₅₀, C₅₋₄₀, C₅₋₃₀, C₅₋₂₀, 또는 C₅₋₁₀의 불포화 탄화수소고리기, C₃₋₅₀, C₃₋₄₀, C₃₋₃₀, C₃₋₂₀, 또는 C₃₋₁₀의 불포화 헤테로탄화수소고리기, 치환될 수 있는 C₆₋₅₀, C₆₋₄₀, C₆₋₃₀, C₆₋₂₀, 또는 C₆₋₁₀의 아릴기, 또는 치환될 수 있는 C₃₋₅₀, C₃₋₄₀, C₃₋₃₀, C₃₋₂₀, 또는 C₃₋₁₀의 헤테로아릴기인 것일 수 있다.

[0061] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 R₅ 및 R₆는 각각 독립적으로, 치환될 수 있는 C₁₋₅₀, C₁₋₄₀, C₁₋₃₀, C₁₋₂₀, 또는 C₁₋₁₀의 선형 또는 분지형 알킬기, C₅₋₅₀, C₅₋₄₀, C₅₋₃₀, C₅₋₂₀, 또는 C₅₋₁₀의 불포화 탄화수소고리기, C₃₋₅₀, C₃₋₄₀, C₃₋₃₀, C₃₋₂₀, 또는 C₃₋₁₀의 불포화 헤테로탄화수소고리기, 치환될 수 있는 C₆₋₅₀, C₆₋₄₀, C₆₋₃₀, C₆₋₂₀, 또는 C₆₋₁₀의 아릴기, 또는 치환될 수 있는 C₃₋₅₀, C₃₋₄₀, C₃₋₃₀, C₃₋₂₀, 또는 C₃₋₁₀의 헤테로아릴기인 것일 수 있다.

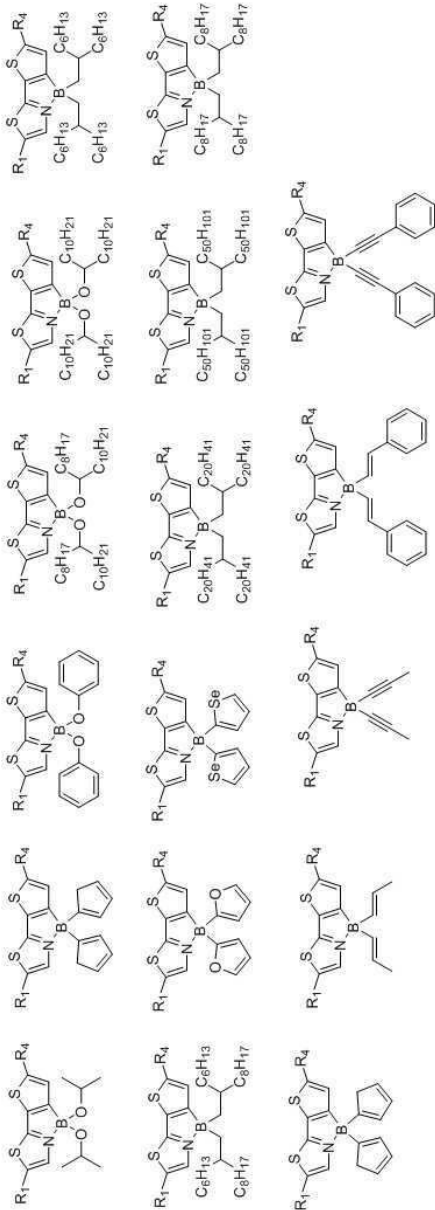
[0062] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1로서 표시되는 보론-함유 유기반도체 화합물은 하기 화합물들로부터 선택된 것을 포함하는 것일 수 있다:

[0063]





[0064]



[0065]

;

[0066]

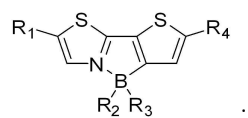
상기 Mes는 메시틸(mesityl)(1,3,5-trimethyl phenyl)임.

[0068]

본원의 제 2 측면은, 하기 화학식 2로서 표시되는 화합물과 하기 화학식 3 또는 하기 화학식 4로서 표시되는 화합물을 반응시켜 하기 화학식 1로서 표시되는 보론-함유 유기반도체 화합물을 제조하는 것을 포함하는, 보론-함유 유기반도체 화합물의 제조 방법을 제공한다:

[0069]

[화학식 1]

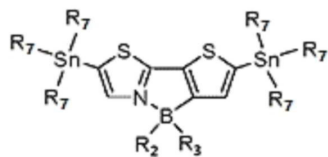


[0070]

;

[0071]

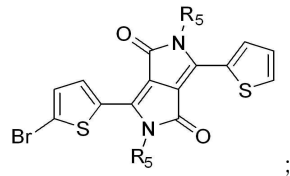
[화학식 2]



[0072]

[0073]

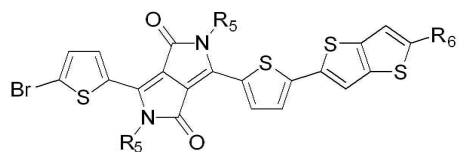
[화학식 3]



[0074]

[0075]

[화학식 4]



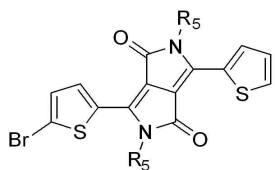
[0076]

[0077]

상기 화학식들에서,

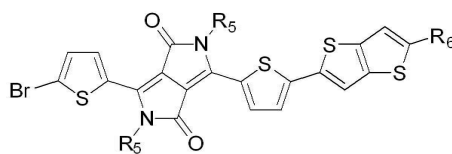
[0078]

R₁ 및 R₄는 각각 독립적으로,



[0079]

또는



이고,

[0080]

R₂ 및 R₃는 각각 독립적으로, 할로젠, 치환될 수 있는 선형 또는 분지형 C₁₋₅₀의 알킬기, 치환될 수 있는 선형 또는 분지형 C₁₋₅₀의 알콕사이드기, 선형 또는 분지형 C₂₋₅₀의 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₂₋₅₀의 알키닐기, C₅₋₅₀의 불포화 탄화수소고리, C₃₋₅₀의 불포화 헤테로탄화수소고리, 치환될 수 있는 C₆₋₅₀의 아릴기, 또는 치환될 수 있는 C₃₋₅₀의 헤테로아릴기이고,

[0081]

R₅ 및 R₆는 각각 독립적으로, 치환될 수 있는 C₁₋₅₀의 선형 또는 분지형 알킬기, C₅₋₅₀의 불포화 탄화수소고리, C₃₋₅₀의 불포화 헤테로탄화수소고리, 치환될 수 있는 C₆₋₅₀의 아릴기, 또는 치환될 수 있는 C₃₋₅₀의 헤테로아릴기 이고,

[0082]

R₇은 C₁₋₁₀의 치환될 수 있는 선형 또는 분지형 알킬기임.

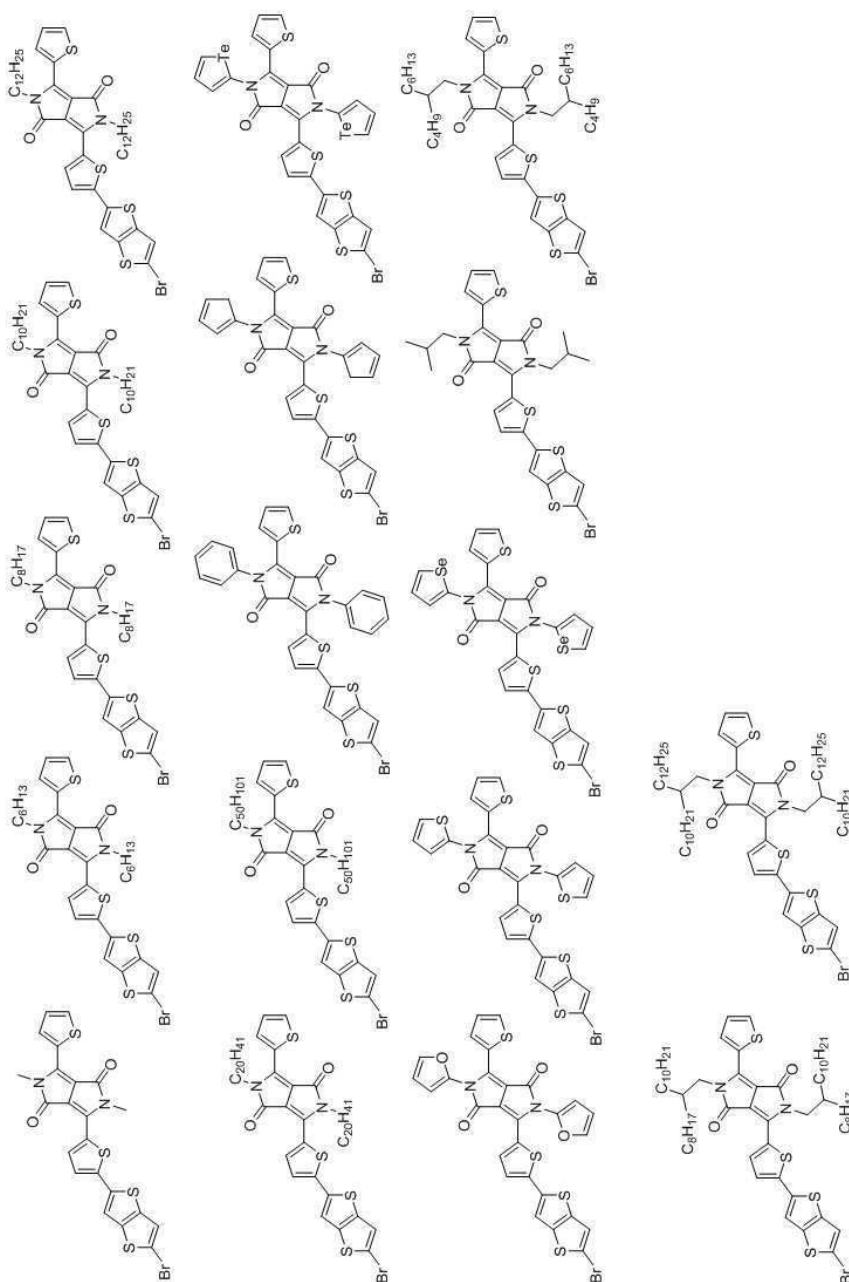
[0083]

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 R₂ 및 R₃는 각각 독립적으로, 할로젠, 치환될 수 있는 선형 또는 분지형 C₁₋₅₀, C₁₋₄₀, C₁₋₃₀, C₁₋₂₀, 또는 C₁₋₁₀의 알킬기, 치환될 수 있는 선형 또는 분지형 C₁₋₅₀, C₁₋₄₀, C₁₋₃₀, C₁₋₂₀, 또는 C₁₋₁₀의 알콕사이드기, 선형 또는 분지형 C₂₋₅₀, C₂₋₄₀, C₂₋₃₀, C₂₋₂₀, 또는 C₂₋₁₀의 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₂₋₅₀, C₂₋₄₀, C₂₋₃₀, C₂₋₂₀, 또는 C₂₋₁₀의 알키닐기, C₅₋₅₀, C₅₋₄₀, C₅₋₃₀, C₅₋₂₀, 또는 C₅₋₁₀의 불포화 탄화수소고리, C₃₋₅₀, C₃₋₄₀, C₃₋₃₀, C₃₋₂₀, 또는 C₃₋₁₀의 불포화 헤테로탄화수소고리, 치환될 수 있는 C₆₋₅₀, C₆₋₄₀, C₆₋₃₀, C₆₋₂₀, 또는 C₆₋₁₀의 아릴기, 또는 치환될 수 있는 C₃₋₅₀, C₃₋₄₀, C₃₋₃₀, C₃₋₂₀, 또는 C₃₋₁₀의 헤테로아릴기인 것일 수 있다.

[0084]

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 R₅ 및 R₆는 각각 독립적으로, 치환될 수 있는 C₁₋₅₀, C₁₋₄₀, C₁₋₃₀, C₁₋₂₀, 또는 C₁₋₁₀의 선형 또는 분지형 알킬기, C₅₋₅₀, C₅₋₄₀, C₅₋₃₀, C₅₋₂₀, 또는 C₅₋₁₀의 불포화 탄화수소고리, C₃₋₅₀, C₃₋₄₀, C₃₋₃₀, C₃₋₂₀, 또는 C₃₋₁₀의 불포화 헤테로탄화수소고리, 치환될 수 있는 C₆₋₅₀, C₆₋₄₀, C₆₋₃₀, C₆₋₂₀, 또는 C₆₋₁₀의 아릴기,

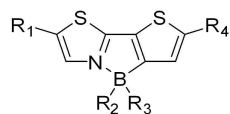
[0087] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 4는, 하기 화합물들로부터 선택된 것을 포함하는 것일 수 있다:



[0088]

[0089] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 보론-함유 유기반도체 화합물은 상기 보론-함유 유기반도체 화합물의 코어 (core)가 되는 하기 화학식 5로서 표시되는 화합물의 양쪽에 할라이드를 도입하여 아이오딘을 붙이고, 스탠뎁으로 치환하여 상기 화학식 2로서 표시되는 화합물을 합성한 후, 상기 화학식 3 또는 상기 화학식 4로서 표시되는 화합물을 합성하는 것일 수 있다:

[0090] [화학식 5]



[0091]

[0092] 상기 화학식에서,

[0093] R₂ 및 R₃는 각각 독립적으로, 할로젠, 치환될 수 있는 선형 또는 분지형 C₁₋₅₀의 알킬기, 치환될 수 있는 선형 또는 분지형 C₁₋₅₀의 알콕사이드기, 선형 또는 분지형 C₂₋₅₀의 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₂₋₅₀의 알키닐기, C₅₋₅₀의

불포화 탄화수소고리기, C₃₋₅₀의 불포화 헤테로탄화수소고리기, 치환될 수 있는 C₆₋₅₀의 아릴기, 또는 치환될 수 있는 C₃₋₅₀의 헤테로아릴기, 바람직하게는 메시틸기(Mes=mesityl)임.

[0094] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 헤테로탄화수소고리기 또는 헤테로아릴기에 포함되는 헤테로원소는 N, O, S, Te, Se, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0095] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 보론-함유 유기반도체 화합물은 스틸레 크로스 커플링(stille-cross coupling) 반응에 의하여 제조되는 것일 수 있고, 상기 반응에 의해 A- π -A 및 D-A- π -A-D 형태의 구조를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0096] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 4로서 표시되는 화합물은 상기 화학식 3으로서 표시되는 화합물의 디케토피롤리피롤 유도체에 티에노티오펜 그룹을 도입하여 합성한 것일 수 있다.

[0098] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 1 측면 또는 제 2 측면에 따른 보론-함유 유기반도체 화합물을 포함하는, 광전소자를 제공한다. 상기 본원의 제 3 측면에 따른 광전소자는 상기 본원의 제 1 측면에 따른 보론-함유 유기반도체 화합물 및 상기 본원의 제 2 측면에 따른 보론-함유 유기반도체 화합물의 제조 방법에 대하여 기재된 내용이 모두 적용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다

[0100] 이하, 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

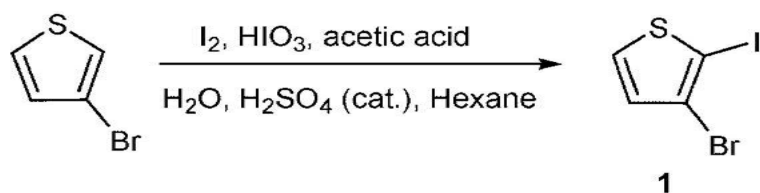
[실시예]

[0103] 본 실시예에서 사용된 3-브로모티오펜(3-bromothiophene), 요오드산, 진한 황산은 알파에이사(Alfa Aesar)에서 구입하여 사용하였으며, 요오드는 대정(Daejun), 그리고 그 외 기타 모든 시약과 유기용매는 모두 시그마 알드리치(Sigma Aldrich)에서 구입하여 사용하였다.

<제조예 1>

화합물 1의 제조

[반응식 1]



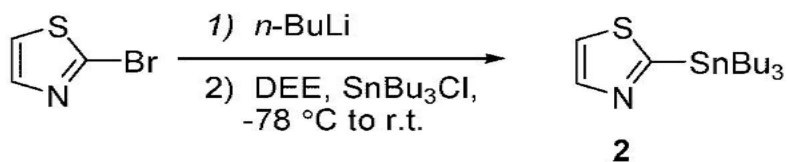
[0108]

[0109] 화합물 1은 Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 2014015436, 30 Jan 2014를 참고하여 합성하였다. 건조된 반응 플라스크 3-브로모티오펜(3-bromothiophene)(10 g, 61.3 mmol)을 헥산 용매에 용해하였고, 상기 용액에 요오드(iodine)(2.27 g, 22.1 mmol), 요오드산(iodic acid)(2.27 g 12.9 mmol), 아세트산(acetic acid)(20 mL), 물(8 mL), 및 진한 황산(0.4 mL)을 혼합하여 상온에서 교반시켰다. 상기 반응 용액을 0° C로 낮추고 포화된 수용성 중탄산염(bicarbonate) 용액을 넣으면서 반응을 종결시켰고, 헥산으로 유기층을 추출한 후 소듐설페이트를 이용하여 상기 유기층에 남아있는 물을 제거하였다. 다음으로 상기 용액을 필터를 이용하여 상기 소듐설페이트를 제거하였고, 상기 여과된 유기 용액을 농축시켜서 어두운 갈색 오일의 화합물 1(3-bromo-2-iodothiophene)을 약 17 g 수득하였다(반응식 1).

[0110] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.39 (d, $J = 5.7$ Hz, 1H), 6.88 (d, $J = 5.7$ Hz, 1H)

[0112] **화합물 2의 제조**

[0113] [반응식 2]



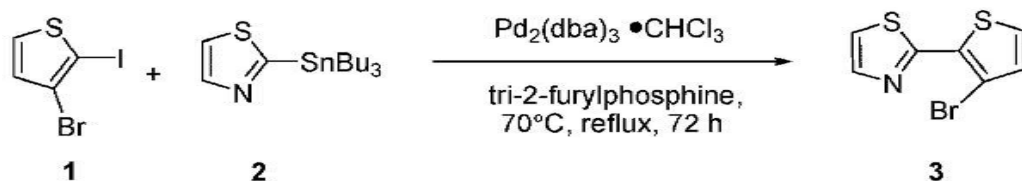
[0114]

[0115] 화합물 2는 Chemical Communications(Cambridge, United Kingdom), 49(73), 8036-8038; 2013을 참고하여 합성하였다. 건조된 반응 플라스크에 2-브로모티아졸(2-bromothiazole)(10 g, 61.0 mmol)을 디에틸 에테르(diethyl ether)(100 mL) 용매에 용해시켰고, 상기 용액에 *n*-부틸리튬(*n*-butyllithium)(2.5 M in 헥산, 29 mL, 67.1 mmol)을 -78°C 에서 천천히 적가시켰다. 상기 반응 용액을 -78°C 에서 1 시간 동안 반응시킨 후, 트리부틸틴 클로라이드(tributyltin chloride)(18.2 mL, 67.1 mmol)를 천천히 -78°C 에서 적가시켰고, 상기 반응 용액의 온도를 서서히 실온으로 올렸다. 상기 용액에 물을 넣으면서 반응을 종결시켰고, 디에틸 에테르를 이용하여 추출하여 유기층을 모아 마그네슘 설페이트를 이용하여 건조하였다. 상기 건조 후, 필터와 여액을 농축시켜서 갈색 오일의 화합물 2[2-(tributylstannyl)thiazole] 21 g(92% 수율)를 수득하였다(반응식 2).

[0116] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 8.17 (d, $J = 3.3$, 1H), 7.55 (d, $J = 3.0\text{Hz}$, 1H), 1.60 (m, 6H), 1.34 (q, $J = 7.5\text{Hz}$, 6H), 1.21 (t, $J = 6.6\text{Hz}$, 6H), 0.89 (t, $J = 7.2\text{Hz}$, 9H)

[0118] **화합물 3의 제조**

[0119] [반응식 3]



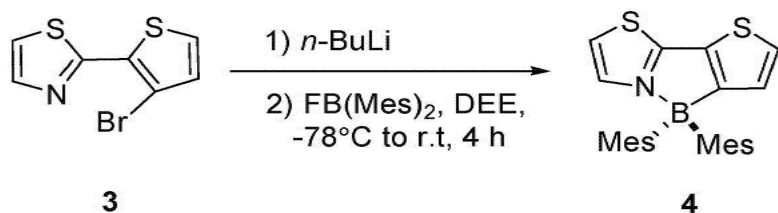
[0120]

[0121] 화합물 3은 *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 3170-3173를 참고하여 합성하였다. 충분히 건조된 반응 플라스크에 상기 화합물 1(10 g, 34.6 mmol), 상기 화합물 2(15.7 g, 41.9 mmol), 및 트리푸릴포스핀(trifurylphosphine)(332 mg, 1.39 mmol)을 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF)에 용해시킨 후, 30 분 동안 산소를 제거하기 위하여 탈기시켰다. 이후, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3\text{CHCl}_3$ (358 mg, 0.35 mmol)을 넣고 70°C 에서 72 시간 동안 교반시켰다. 상기 교반시킨 용액을 상온으로 냉각시켰고, 포화수용액 포타슘플로라이드를 첨가한 후 에틸 아세테이트로 추출하여 유기 용액 층을 모아 마그네슘 설페이트를 이용하여 건조하였다. 상기 건조 후, 플래쉬 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(헥산 : 에틸아세테이트 = 15 : 1)를 이용하여 황색 고체의 화합물3[2-(3-bromo-2-thienyl)thiazole]을 5.5g (65% 수율) 수득하였다(반응식 3).

[0122] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm) : δ 7.86 (d, $J = 3.0\text{Hz}$, 1H), 7.38 (d, $J = 3.3\text{Hz}$, 1H), 7.34 (d, $J = 5.4\text{Hz}$, 1H), 7.07 (d, $J = 5.4\text{Hz}$, 1H)

[0124] 화합물 4의 제조

[0125] [반응식 4]



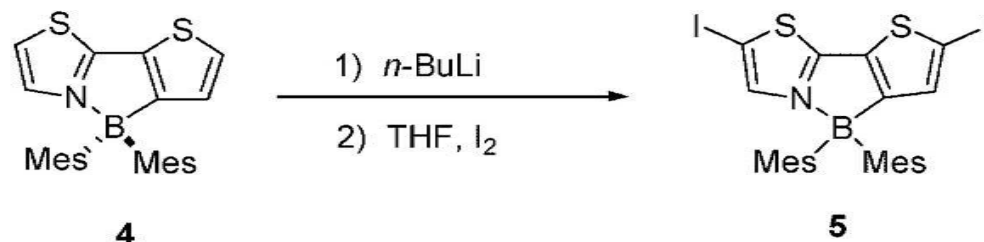
[0126]

[0127] 화합물 4는 *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 3170-3173을 참고하여 합성하였다. 건조된 반응 플라스크에 상기 화합물 3(497 mg, 2.02 mmol)을 디에틸 에테르(11.2 mL)에 용해시켰고, *n*-부틸리튬(2.5 M in 헥산, 0.85 mL, 2.12 mmol)을 -78°C에서 천천히 적가시켰다. 상기 반응 용액을 -78°C에서 1 시간 동안 반응시킨 후, 상기 반응 용액에 디메시틸 플루오로보란(dimesityl fluoroborane)(650 mg, 2.42 mmol)을 -78°C에서 천천히 적가한 후, 상기 용액을 실온으로 천천히 올리면서 24 시간 동안 교반하였다. 다음으로 상기 반응 용액을 여과 후, 재결정을 통해 황색 고체의 화합물 4[2-(3-dimesitylboryl-2-thienyl)thiazole] 580 mg(69% 수율)을 수득하였다(반응식 4).

[0128] ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm) : δ 7.67 (d, *J* = 3.6Hz, 1H), 7.44 (d, *J* = 4.8Hz, 1H), 7.24 (d, *J* = 4.5Hz, 1H), 6.98 (d, *J* = 3.6Hz, 1H), 6.64 (s, 4H), 2.18 (s, 6H), 1.85 (s, 12H)

[0130] 화합물 5의 제조

[0131] [반응식 5]



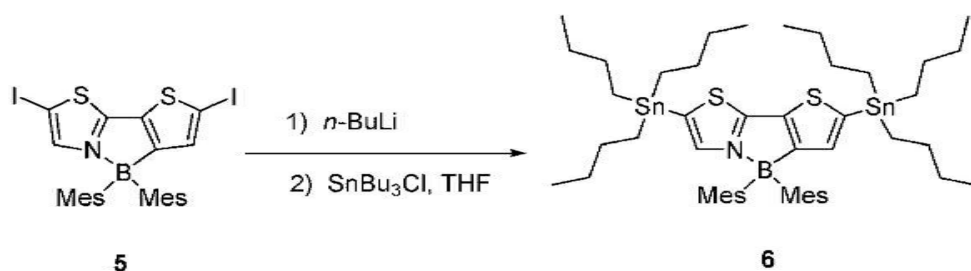
[0132]

[0133] 화합물 5는 *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 3170-3173을 참고하여 합성하였다. 건조된 반응 플라스크에 상기 화합물 4(1g, 2.41 mmol)를 THF에 용해시켰고, *n*-부틸리튬(2.5 M in 헥산, 2.22 mL, 5.54 mmol)을 -78°C에서 천천히 적가시켰다. 상기 용액을 -78°C에서 1 시간 30 분 동안 반응시킨 후, 상기 반응 용액에 요오드(2.45 g, 9.64 mmol)를 -78°C에서 천천히 적가한 다음, 상기 용액의 온도를 실온으로 천천히 올리면서 24 시간 동안 교반하였다. 포화수용액 소듐 티오설파이트(sodium thiosulfate)를 첨가하면서 반응을 종결시켰고, 에틸아세테이트로 추출하여 유기층을 모아 마그네슘 설페이트를 이용하여 건조하였다. 다음으로 상기 반응 용액을 여과한 후 재결정을 통해 황색 결정성 고체인 화합물 5[2-(3-dimesitylboryl-5-iodo-2-thienyl)-5-iodothiazole] 1.65 g(51% 수율)를 수득하였다(반응식 5).

[0134] ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm) : δ 7.64 (s, 1H), 7.36 (s, 1H), 6.66 (s, 4H), 2.19 (s, 6H), 1.83 (s, 12H)

[0136] 화합물 6의 제조

[0137] [반응식 6]



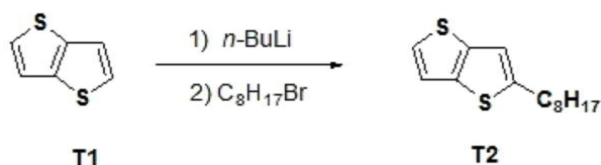
[0138]

[0139] 건조된 반응 플라스크에 상기 화합물 5(200 mg, 0.3 mmol)를 THF에 용해시켰고, *n*-부틸리튬(2.5M in 헥산, 0.2 mL, 0.48 mmol)을 -78℃에서 천천히 적가시켰다. 상기 반응 용액을 -78℃에서 1 시간 동안 반응시킨 후, 상기 반응 용액에 트리부틸틴 클로라이드(tributyltin chloride)(0.2 mL, 0.75 mmol)를 -78℃에서 천천히 적가한 다음, 상기 용액의 온도를 실온으로 천천히 올리면서 5 시간 동안 교반하였다. 상기 용액에 물을 넣으면서 반응을 종결시켰고, 에틸아세테이트로 추출하여 유기층을 모아 마그네슘 설페이트를 이용하여 건조하였다. 다음으로 상기 반응 용액을 여과한 후 농축을 통해 황색 오일인 화합물 6[(5,5-dimesityl-2,7-bis(tributylstannyl)-5H-thieno[3',2':3,4][1,2]azaborolo[5,1-b]thiazol-4-ium-5-uide)] 200 mg을 수득하였다(반응식 6).

[0141] <제조예 2>

[0142] 화합물 T2의 제조

[0143] [반응식 7]



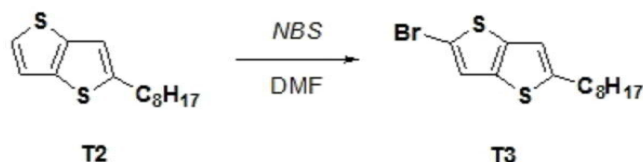
[0144]

[0145] 화합물 T2는 J. Mater. Chem. C, 2013, 1, 3686-3694을 참고하여 합성하였다. 건조된 반응 플라스크에 티오펜(thieno[3,2-b]thiophene)(1 g, 7.13 mmol)을 THF(tetrahydrofuran)(20 mL)에 용해시킨 용액에 *n*-BuLi(1.6 M in 헥산, 4 mL, 6.42 mmol)을 -78℃, 아르곤 충전 조건하에서 천천히 적가하였고, 상기 반응 용액을 1 시간 정도 교반시킨 후 같은 온도에서 1-브로모옥탄(1-bromooctane)(1.2 mL, 7.13 mmol)을 천천히 적가하였다. 상기 반응 용액을 -78℃에서 30 분 정도 교반시킨 후 실온으로 온도를 올려 12 시간 동안 교반시켰고, 상기 반응 용액에 얼음물을 붓고 다이클로로메탄으로 추출한 다음, Na₂SO₄로 물을 제거하였다. 상기 반응 용액을 농축하여 실리카겔 플래쉬 컬럼 크로마토그래피(헥산)로 화합물 T2(2-octylthieno[3,2-b]thiophene)를 610 mg 수득하였다(64% 수율) (반응식 7).

[0146] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.30 (d, *J* = 5.1Hz, 1H), 7.22 (d, *J* = 5.1Hz, 1H), 6.99 (s, 1H), 2.92 (t, *J* = 7.6Hz, 2H), 2.92 (t, *J* = 7.6Hz, 2H), 1.77 (t, *J* = 7.8, 7.5 Hz, 2H), 1.52-1.35 (m, 10H), 0.97 (t, *J* = 6.6Hz, 3H)

[0148] 화합물 T3의 제조

[0149] [반응식 8]



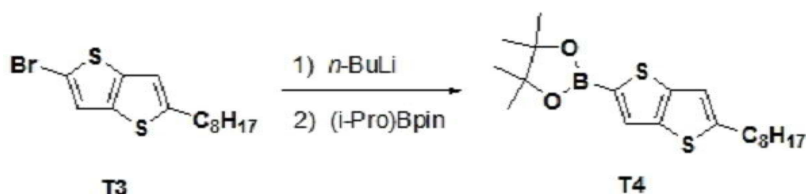
[0150]

[0151] 화합물 T3은 J. Mater. Chem. C, 2013, 1, 3686-3694 을 참고하여 합성하였다. 상기 화합물 T2(1.38 g, 5.47 mmol)에 NBS(N-bromosuccinimide)(0.97 g, 5.47 mmol)를 0℃에서 천천히 적가하였고, 천천히 실온으로 올린 후 2시간 동안 교반시킨 다음, 상기 반응 용액에 얼음물을 붓고 다이클로로메탄으로 추출한 후, Na₂SO₄로 물을 제거하였다. 상기 반응 용액을 농축하여 실리카겔 플래쉬 컬럼 크로마토그래피(헥산)로 화합물 T3(2-Bromo-5-octyl-thieno[3,2-b]thiophene)을 1.5 g 수득하였다(83% 수율) (반응식 8).

[0152] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.17 (s, 1H), 6.85 (s, 1H), 2.85 (t, *J* = 7.5Hz, 2H), 1.72-1.65 (m, 2H), 1.44-1.29 (m, 10H), 0.89 (t, *J* = 6.6Hz, 3H)

[0154] 화합물 T4의 제조

[반응식 9]



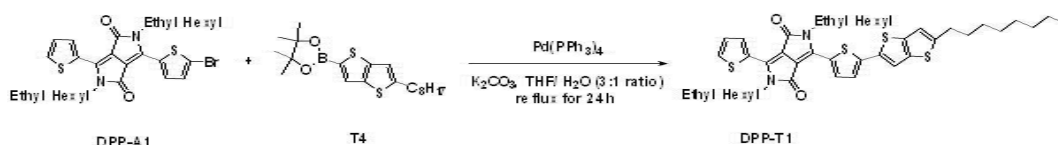
[0156]

[0157] 건조된 반응 플라스크에 상기 화합물 T3(190 mg, 0.57 mmol)를 THF(3 mL)에 용해시킨 용액에 *n*-BuLi(1.6 M in 헥산, 0.4 mL, 0.63 mmol)을 -78℃, 아르곤 충전 조건하에서 천천히 적가하였고, 상기 반응 용액을 1 시간 정도 교반한 후 동일한 온도에서 (*i*-Pro)Bpin(0.2 mL, 0.86 mmol)을 천천히 적가하였다. 상기 반응 용액을 -78℃에서 30 분 정도 교반시킨 후 실온으로 온도를 올려 12 시간 동안 교반시킨 다음, 상기 반응 용액에 얼음물을 붓고 다이클로로메탄으로 추출한 다음, Na₂SO₄로 물을 제거하였다. 상기 반응 용액을 농축하여 실리카겔 플래쉬 컬럼 크로마토그래피(EtOAc : *n*-Hexane=1:5)로 화합물 T4(4,4,5,5-tetramethyl-2-(2-octylthieno[3,2-b]thiophen-5-yl)-1,3,2-dioxaborolane)를 160 mg 수득하였다(74% 수율) (반응식 9).

[0158] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃) δ 7.68 (s, 1H), 6.97 (s, 1H), 2.87 (t, *J* = 7.8Hz, 2H), 1.76-1.66 (m, 2H), 1.43-1.24 (m, 24H), 0.89 (t, *J* = 5.4Hz, 3H)

[0160] 화합물 DPP-T4의 제조

[반응식 10]



[0162]

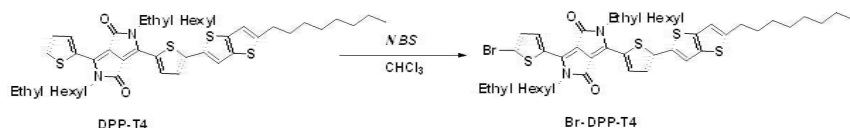
[0163] 화합물 DPP-A1(디케토피롤로피롤)(diketopyrrolopyrrole)(1 g, 1.65 mmol)와 화합물 T4(0.81 g, 2.15 mmol)를 THF(tetrahydrofuran)(9 mL) : 물(3 mL) 혼합 용매에 용해시킨 후에 녹인 용액에 Pd(PPh₃)₄(10 mol%)와 K₂CO₃(4.2 g, 30.7 mmol)을 첨가 시켰다. 상기 반응 용액을 30 분간 N₂로 처리한 후 80℃에서 24 시간 동안 환류시켰다. 반응이 완료된 용액에 MeOH을 첨가시켜 생긴 침전물을 여과한 후, 실리카겔 컬러 크로마토그래피(dichloromethane : *n*-Hexane = 1: 1)를 이용하여 보라색 고체인 화합물 DPP-T4(2,5-bis(2-ethylhexyl)-3-(5-(5-octylthieno[3,2-b]thiophen-2-yl)thiophen-2-yl)-6-(thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione)를 650 mg(51% 수율) 수득하였다(반응식 10).

[0164] ¹H-NMR (300MHz, CDCl₃, ppm) : δ 8.96 (d, *J* = 4.2Hz, 1H), 8.88 (d, *J* = 3.9Hz, 1H), 7.61 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H), 7.42 (s, 1H), 7.31 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H), 7.28 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H), 6.94 (s, 1H), 4.11-3.97 (m, 4H), 2.89 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 1.93-1.83 (m, 2H), 1.77-1.68 (m, 2H), 1.44-1.18 (

m, 26H), 0.94-0.83 (m, 15H)

[0166] Br-DPP-T4의 제조

[0167] [반응식 11]



[0168]

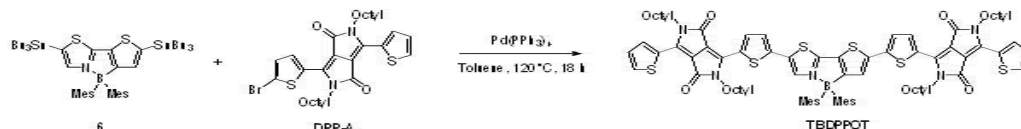
[0169] 상기 화합물 DPP-T4(520 mg, 0.67 mmol)를 클로로포름(chloroform) 유기 용매에 용해시킨 후 NBS(*N*-bromosuccinimide)(119 mg, 0.67 mmol)을 0℃ 온도하에서 첨가 및 교반시켰다. 상기 반응 용액을 30 분간 반응시킨 후 서서히 실온으로 온도를 올렸다. 반응이 완료된 용액에 증류수를 첨가시켜 반응을 종결시킨 후, 감압 농축하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(dichloromethane : *n*-Hexane = 1: 1)를 이용하여 보라색 고체인 화합물 Br-DPP-T4(3-(5-bromothiophen-2-yl)-2,5-bis(2-ethylhexyl)-6-(5-(5-octylthieno[3,2-b]thiophen-2-yl)thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione) 4800 mg(84% 수율)를 수득하였다(반응식 11).

[0170] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , ppm) : δ 8.98(d, J = 4.2Hz, 1H), 8.64 (d, J = 4.2Hz, 1H), 7.39 (s, 1H), 7.27 (d, J = 1.8Hz, 1H), 7.19(d, J = 4.2Hz, 1H), 6.92 (s, 1H), 4.0-3.9 (m, 4H), 2.88 (t, J = 7.5Hz, 2H), 1.93-1.83 (m, 2H), 1.78-1.68 (m, 2H), 1.45-1.30 (m, 26H), 0.95-0.87 (m, 15H)

[0172] <제조예 3>

[0173] 화합물 TBDPPOT의 제조

[0174] [반응식 12]



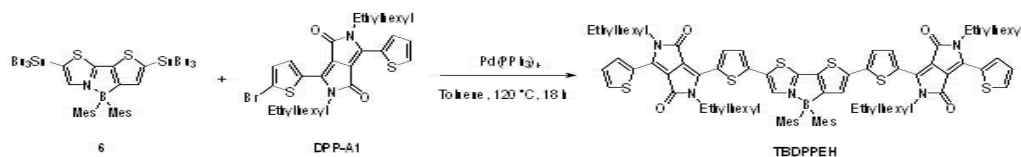
[0175]

[0176] 화합물 TBDPPOT는 유럽특허 EP2685552A1을 참고하여 합성하였다. 건조된 반응 플라스크에 상기 화합물 6을 톨루엔 용매(2.6 mL)에 용해시켰고, 팔라듐 촉매인 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (19 mg, 0.017 mmol)과 DPP-A(3-(5-bromothiophen-2-yl)-2,5-dioctyl-6-(thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione)(100 mg, 0.17 mmol)를 넣고 30 분 동안 산소를 제거한 후, 18 시간 동안 가열 환류시킨 후 냉각하여 합성하였다. 메탄올을 첨가하여 반응을 종결시키고 다이클로로메탄 유기 용매로 추출하여 유기층만을 수집하여 마그네슘설페이트로 건조하였다. 다음으로, 플래쉬 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(헥산 : 다이클로로메탄 = 10 : 1)를 이용하여 청색 고체인 화합물 TBDPPOT(thiazol-boron diketopyrrolopyrrole-octyl) 134 mg(47% 수율)을 수득하였다(반응식 12).

[0177] m.p : 206-208° C ; R_f 0.26 (Hexane : Dichloromethane = 1 : 1) ; IR (neat) 3086, 2921, 2846, 2353, 1671, 1551, 1418 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , ppm) : δ 8.96-8.88 (m, 3H), 8.88 (d, J = 4.2 Hz, 1H), 7.82 (s, 1H), 7.59 (q, J = 5.1 Hz, 2H), 7.42 (s, 1H), 7.33 (d, J = 4.2 Hz, 1H), 7.23-7.21 (m, 2H), 6.73 (s, 4H), 4.02-3.95 (m, 8H), 2.22 (s, 6H), 1.97-1.94 (m, 12H), 1.42-1.26 (m, 36H), 0.93-0.86 (m, 24H) ; $^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz, CDCl_3 , ppm) : δ 164.0, 161.7, 161.5, 145.3, 141.2, 140.3, 140.2, 139.4, 136.7, 136.0, 135.8, 135.4, 134.8, 133.5, 131.1, 130.7, 130.1, 129.7, 129.5, 129.3, 128.6, 128.5, 126.8, 126.3, 109.1, 108.6, 108.2, 108.0, 45.9, 39.3, 39.1, 30.3, 30.2, 29.7, 28.3, 24.4, 23.6, 23.5, 23.1, 20.8, 14.0, 10.6, 10.5 ; ^{11}B NMR (500MHz, CDCl_3) δ -3.98 ; MALDI-TOF (m/z) : $[\text{M}]^+$ calcd for $\text{C}_{85}\text{H}_{102}\text{BN}_5\text{O}_4\text{S}_6$, 1460.9515 ; found, 1460.9609.

[0179] 화합물 TBDPPEH의 제조

[반응식 12]



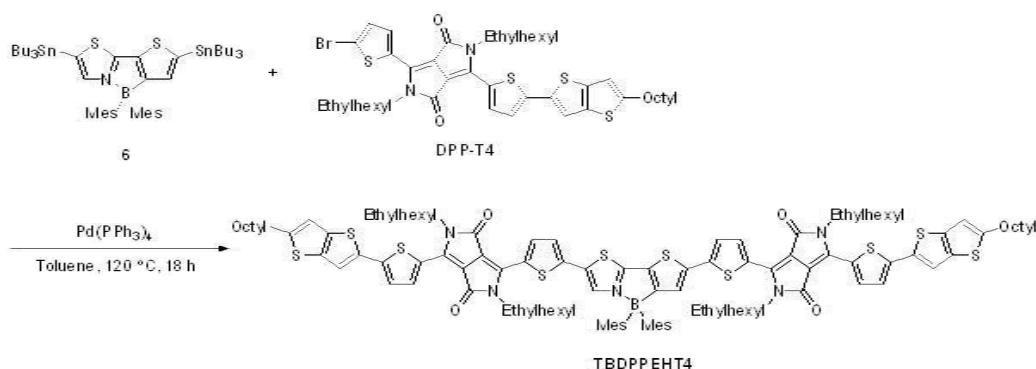
[0181]

[0182] 화합물 TBDPPEH는 유럽 특허 EP2685552A1을 참고하여 합성하였다. 건조된 반응 플라스크에 상기 화합물 6을 톨루엔 용매(2.4 mL)에 용해시켰고, Pd(PPh₃)₄(17.3 mg, 0.02 mmol)과 상기 DPP-A1(3-(5-bromothiophen-2-yl)-2,5-bis(2-ethylhexyl)-6-(thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione)(180 mg, 0.3 mmol)을 넣고 30 분 동안 산소를 제거한 후, 18 시간 동안 가열 환류시킨 후 냉각하여 합성하였다. 메탄올을 첨가하여 반응을 종결시키고 다이클로로메탄 유기 용매로 추출하여 유기층만을 수집하여 마그네슘설페이트로 건조하였다. 다음으로, 플래쉬 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(헥산 : 다이클로로메탄 = 10 : 1)을 이용하여 청색 고체인 화합물 TBDPPEH(thioazol-boron diketopyrrolopyrrole-ethylhexyl) 134 mg(60% 수율)을 수득하였다(반응식 12).

[0183] m.p : 218-220 ° C ; R_f 0.26 (Hexane : Dichloromethane = 1:1) ; IR(neat) 3453, 2939, 2863, 1666, 1561, 1427 cm⁻¹ ; ¹H-NMR (300MHz, CDCl₃, ppm) : δ 8.97-8.89 (m, 3H), 8.88(d, J = 3.9 Hz, 1H), 7.82 (s, 1H), 7.63 (q of d, J = 5.1, 0.9 Hz, 2H), 7.42 (s, 1H), 7.36 (d, J = 4.2 Hz, 1H), 7.29-7.27 (m, 2H), 7.26-7.25 (m, 1H), 6.71 (s, 4H), 4.04-3.97 (m, 8H), 2.21 (s, 6H), 1.95-1.91 (m, 12H), 1.89-1.87 (m, 4H), 1.33-1.26 (m, 36H), 0.93-0.86 (m, 24H) ; ¹³C-NMR (75MHz, CDCl₃, ppm) : δ 164.0, 161.7, 161.6, 161.5, 145.3, 141.8, 141.1, 140.3, 140.2, 139.4, 138.5, 136.7, 136.0, 135.9, 135.5, 134.8, 133.4, 131.1, 130.7, 130.1, 129.8, 129.7, 129.5, 129.3, 128.6, 128.5, 126.8, 126.3, 109.1, 108.6, 108.1, 108.0, 45.9, 39.3, 39.1, 30.3, 30.2, 28.4, 28.3, 24.4, 23.6, 23.5, 23.0, 20.8, 14.0, 10.6, 10.5 ; ¹¹B-NMR (500MHz, CDCl₃, ppm) : δ -3.37 ; MALDI-TOF (m/z) : [M⁺] calcd for C₈₅H₁₀₂BN₅O₄S₆, 1460.9515 ; found, 1460.9082.

[0185] 화합물 TBDPPEHT4의 제조

[반응식 13]



[0187]

[0188] 화합물 TBDPPEHT4는 유럽 특허 EP2685552A1을 참고하여 합성하였다. 건조된 반응 플라스크에 상기 화합물 6을 톨루엔 용매(2.6 mL)에 용해시켰고, Pd(PPh₃)₄(116.5 mg, 0.11 mmol)과 상기 DPP-A1(3-(5-bromothiophen-2-yl)-2,5-bis(2-ethylhexyl)-6-(5-(5-octyl-thieno[3,2-b]thiophen-2-yl)thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione)(582 mg, 1.03 mmol)을 넣고 30 분 동안 산소를 제거한 후, 18 시간 동안 가열 환류시킨 후 냉각하여 합성하였다. 메탄올을 첨가하여 반응을 종결시키고 다이클로로메탄 유기 용매로 추출하여 유기층만을 수집하여 마그네슘설페이트로 건조하였다. 다음으로, 플래쉬 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(헥산 : 클로로포름 = 4 : 1)을 이용하여 어두운 녹색 고체인 화합물 TBDPPEHT4(thioazol-boron diketopyrrolopyrrole-ethylhexyl-octyl)를 수득하였다.

rrolopyrrole-ethylhexyl-thienothiophene) 273 mg(45% 수율)을 수득하였다(반응식 13).

[0189] m.p : 208-210 ° C ; R_f 0.1 (Hexane : Dichloromethane = 1 : 1) ; IR (neat) 3450, 2931, 2873, 1665, 1550, 1424 cm⁻¹ ; ¹H-NMR (300MHz, CDCl₃, ppm) : δ 9.00 (q, J = 4.2 Hz, 2H), 8.93 (d, J = 4.2 Hz, 1H), 8.86 (d, J = 4.2 Hz, 1H), 7.81 (s, 1H), 7.43 (s, 1H), 7.34 (s, 2H), 7.24-7.22 (m, 3H), 7.12 (d, J = 4.2 Hz, 1H), 6.90 (d, J = 3.9 Hz, 2H), 6.73 (s, 4H), 4.01-3.99 (m, 8H), 2.90-2.86 (m, 4H), 2.23 (s, 6H), 1.98 (s, 12H), 1.93-1.92 (m, 6H), 1.75-1.71 (m, 4H), 1.36-1.25 (m, 58H), 0.94-0.87 (m, 32H) ; ¹³C-NMR (75MHz, CDCl₃, ppm) : δ 163.8, 161.6, 161.2, 150.5, 145.4, 144.2, 143.7, 142.2, 141.5, 140.5, 140.2, 139.7, 139.2, 139.1, 138.1, 137.5, 136.6, 135.8, 135.7, 134.8, 130.2, 129.8, 129.4, 127.7, 127.5, 126.7, 126.2, 124.4, 117.5, 116.3, 109.3, 108.9, 108.2, 108.0, 46.0, 39.3, 31.8, 31.4, 31.3, 30.3, 29.7, 29.3, 29.2, 29.1, 28.5, 24.5, 23.7, 23.1, 22.7, 20.8, 14.1, 10.6, 0.02 ; ¹¹B-NMR (500MHz, CDCl₃, ppm) : δ -3.62 ; MALDI-TOF (m/z) : [M]⁺ calcd for C₁₁₃H₁₃₈BN₅O₄S₁₀, 1961.7969 ; found, 1961.5891.

[0191] 실험예 1: 광학특성

[0192] 유기태양전지의 디바이스 구조는 일반적으로 유리기관 / 투명전극 (ITO) / 정공수송층 / 활성층 (전자주게/전자받게) / 전자수송층 / 금속전극(Al)으로 이루어진다. 기본적으로 유기 태양전지의 구동원리는 빛이 유기기관과 ITO, 정공수송층을 투과하게 된다. 광활성층에 도달하게 되면 p-타입(전자주게) 와 n-타입(전자받게) 사이에서 여기자(exciton)가 발생하게 된다. 그리고 n-타입의 물질을 따라 전자가 점핑(호핑)을 통해 금속전극으로 이동하게 되고 남은 정공은 정공수송 층을 통해 ITO층으로 이동하게 된다. 분리된 전자와 정공은 전력을 생성시키면서 전류와 전압을 발생시킨다.

[0193] 상기 본 제조예 2에서 합성된 유기반도체 화합물 TBDPPOT, TBDPPEH, TBDPPEHT4의 광 흡수 영역(UV-vis absorbance)을 용액 상태와 필름 상태에서 측정하여 그 결과를 도 2 및 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

유기반도체 화합물	λ _{abs} (nm)	ε (M ⁻¹ cm ⁻¹)
TBDPPOT	611	1.69 x 10 ⁵
TBDPPEH	611	1.29 x 10 ⁵
TBDPPEHT4	678	1.73 x 10 ⁵

[0196] 상기 본 제조예에서 합성된 보론-함유 유기반도체 화합물 TBDPPOT, 화합물 TBDPPEH, 화합물 TBDPPEHT4의 광 흡수 영역을 용액 상태(chloroform) 상태와 필름 상태에서 측정하였다. UV-vis 흡수 스펙트럼에서 용액 상태에서의 광 흡수 최고값(λ_{max}) 각 유기반도체 611 nm(화합물 TBDPPOT), 611 nm(화합물 TBDPPEH), 678 nm(화합물 TBDPPEHT4)이며, 세 개의 물질 순서대로 광 흡수(λ_{onset})가 각각 690, 690, 740 nm 영역까지 나타냄을 확인하였다. 필름 상태의 광 흡수 최고값은 각각 618, 623, 744 nm였고, 광 흡수가 각각 724, 733, 823 nm 영역까지 나타내었으며, 용액 상태에서 보다 더 넓은 장파장 영역까지 흡수함을 확인하였다. 상기 화합물 TBDPPOT과 화합물 TBDPPEH의 유기반도체의 백본(backbon units)은 동일하고 알킬 체인(alkyl chain)만 옥틸(octyl), 에틸헥실(ethyl hexyl)로 다르기 때문에 흡수 파장 영역이 유사하였다. 상기 표 1의 결과에서 보이는 바와 같이, 광 흡수 파장대가 가장 높은 결과를 나타내는 화합물 TBDPPEHT4의 유기반도체 화합물은 타이오펜 유도체(thiophene units)를 도입함으로써 광 흡수 파장대를 증가시키는 결과를 나타내었다. 이는 장파장의 빛을 흡수함으로써 태양광과 유사한 파장대 영역의 빛까지 흡수 및 증가하고, 이에 따라 분자간 파이결합이 증가하여 더 높은 단락 전류를 증가시킬 수 있다.

[0198] **실험예 2: 전기화학적 특성**

[0199] 상기 본 제조예에서 보론-함유로 합성된 유기반도체 화합물 TBDPPOT, 화합물 TBDPPEH, 화합물 TBDPPEHT4의 전기화학적 특성을 측정하여 하기 표 2에 나타내었고, 표 2에 따른 밴드갭을 도시화하여 도 5에 나타내었다. 여기서 HOMO 값은 도 2 에서 측정한 결과 값을 이용하여 계산한 값이다. 전기화학적 특성을 분석하기 위해서 바탕 용액을 TBAPF₆(0.1 몰농도)의 용매(CH₂Cl₂)에서 100 mV/s의 조건에서 순환 전류전압법(cyclic voltammetry)를 이용하여 측정한 결과를 나타내었다.

[0200] 표 2에 나타난 바와 같이, 도 6의 순환 전류 전압법 (cyclic voltammetry) 그래프로부터 수득된 고분자의 LUMO 및 HOMO 에너지 준위 밴드갭 (eV) 은 각각 1.93, 1.93, 1.77 eV의 태양전지 주계 물질로 사용하는데 적합한 에너지 레벨을 갖추었다. 합성된 보론-함유로 합성된 유기 반도체 화합물 TBDPPOT, 화합물 TBDPPEH, 화합물 TBDPPEHT4은 낮은 HOMO값을 가지고 있어 전하의 이동도가 높아 본 발명의 유기 반도체 화합물을 이용한 유기소자에서 우수한 전기적 특성을 가진다. 종래 알려진 P3HT, p-DTS(FBTTh2)2 유기 반도체 화합물에 비해, 낮은 HOMO 값을 가지게 되면 높은 개방 전압(Voc)의 형성이 가능할 뿐만아니라 산화 안정성도 높아지게 되어 상용화의 큰 장점이 될 수 있다.

표 2

유기반도체 화합물	E _{ox}	E _{red}	HOMO	LUMO	밴드갭 (eV)
TBDPPOT	0.678	1.07	5.59	3.66	1.93
TBDPPEH	0.678	1.05	5.61	3.68	1.93
TBDPPEHT4	0.678	1.03	5.48	3.71	1.77

[0202] 상기 표 2에서, HOMO는 최고준위 점유 분자 궤도를 의미하고, LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)는 최저준위 비점유 분자 궤도를 의미한다.

[0204] **실험예 3: 유기반도체 화합물을 포함하는 태양전지 소자 제작**

[0205] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 실험예는 유리기판 / 투명전극(ITO) / 전자수송층 (ZnO) / 활성층 (P/N blending) / 정공수송층 (MoO₃) / 금속전극(Ag) 구조의 태양전지 소자를 제작하였다.

[0206] 유리기판 위에 투명전극인 ITO가 코팅된 기판을 IPA(isopropylalcohol), 아세톤 (acetone), IPA(isopropylalcohol) 순으로 세척한 후, 기판을 건조시켜 UV-오존 처리를 20 분 동안하였다. 상기 기판 상에 합성된 ZnO sol-gel(A. J. Heeger, *Adv. Mater.*2011, 23, 1679-1683)을 스핀코팅하여 200℃에서 1 시간 동안 어닐링을 실시하여 ZnO 층을 제조하였다. 그 후 광활성층으로서 본 제조예에 따른 유기반도체 화합물과 PCBM 유도체 및 첨가제(DIO: 1,8-diiodooctane, DPE: diphenylether)를 클로로포름 유기 용매에서 25℃에서 1 시간 동안 교반시킨 후에 ZnO층 상에 스핀코팅을 이용하여 4,000 rpm속도로 약 100 nm 두께로 코팅하였다. 그 후에 핫플레이트 위에서 90℃ 온도로 10 분간 어닐링을 실시하였다. 고진공(3×10^{-6} Torr)에서 10 nm 두께로 MoO₃ (몰레브데늄옥사이드)를 코팅하고 금속 전극으로 알루미늄(Al)을 100 nm 두께로 증착하였다. 이렇게 제조된 유기반도체를 이용한 유기 태양전지 소자를 제작하여 필요에 따라 형태학적 특성의 개선을 목표로 어닐링을 실시하기도 한다. 전류밀도-전압 곡선(J-V) 측정에서는 Keithley사의 2400소스를 이용하였으며 AM 1.5G irradiation 조건하에서 인공태양광(McScience K201 LAB50)을 이용하였고, 표준 PVM132(NREL, 100 mW/cm²의 세기로 측정함) 범위 하에서 소자 특성을 측정하였다.

[0207] 하기 표 3 및 도 3 은, 상기 실시예에서 제조된 유기반도체 화합물 용액의 조성 비율과 이를 광활성층으로 함유하는 유기 박막 태양전지 소자의 특성을 나타낸 것이다.

표 3

Devices (활성층)	VOC (V)	JSC (mA/cm ²)	FF	PCE (%)
TBDPPOT : PC71BM	0.84	7.30	0.45	2.76

TBDPPEH : PC71BM	0.92	6.78	0.51	3.21
TBDPPEHT4 : PC71BM	0.85	6.10	0.46	2.40

[0210] 상기 표 3 및 도 3에 나타난 바와 같이, 상기 본 제조예에 따른 보론-함유 유기반도체 화합물인 화합물 TBDPPOT, 화합물 TBDPPEH, 화합물 RBDPPEHT4를 활성층으로 포함함으로써 유기 태양전지의 효율을 나타냈다. 상기 보론-함유 유기반도체 화합물을 PC₇₁BM과 혼합하여 소자를 제작했을 때, 종래의 유기 태양전지의 기본 소재 물질로 알려진 P3HT를 소자로 만든 결과들과 대비하여 더욱이 높은 개방전압(V_{oc}) 나타냈으며, 화합물 RBDPPEHT4의 경우 PC₇₁BM과 혼합하여 소자를 제작했을 때, 더 넓은 흡수 영역대를 가지면서 양자효율 또한 뛰어난 것을 확인하였다.

[0211] 표 3에서 나타내는 소자의 특성의 값들은 V_{oc} 는 태양전지의 개방전압, 충전율FF는 Fill Factor 의미하며, 이러한 유기 태양전지 효율 값은 전류-전압 곡선으로부터 계산된다(도 3). 에너지전환 효율(PCE; power conversion efficiency)은 아래 식으로 정의된다.

$$PCE = FF \times \frac{V_{oc} I_{sc}}{P_{in}} \quad (FF = \frac{V_p I_p}{V_{oc} I_{sc}})$$

[0212] I_{sc} 는 단락전류를 나타내며, P_{in} 은 입사되는 빛의 세기를 의미한다.

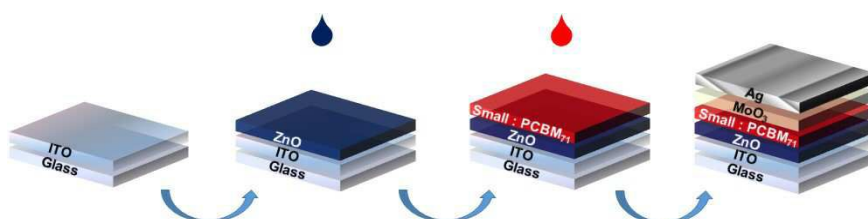
[0214] 도 4는 각각 상기 보론-함유 유기반도체 화합물인 화합물 TBDPPOT, 화합물 TBDPPEH, 화합물 TBDPPEHT4에서 형성된 화합물을 PC₇₁BM ([6,6]-phenyl C71 butyric acid methyl ester)과 혼합하여 소자를 제작하였을 경우 나타나는 에너지 광자 효율을 나타낸 그림이다. 도 4 및 표 3에 나타난 바와 같이, 화합물 TBDPPOT의 에너지 양자효율은 약 36%이며, 화합물 TBDPPEH의 경우 약 40%정도를 나타내고 있어 높은 효율을 가지는 것을 알 수 있다. 또한 흡수 파장대를 증가시키려고 싸이노싸이오펜 유도체를 도입한 화합물 TBDPPEHT4의 에너지 양자효율은 약 25%정도를 나타내고 있어 파장대는 장파장대로 증가시켰지만 낮은 효율을 가지는 것을 알 수 있다.

[0216] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

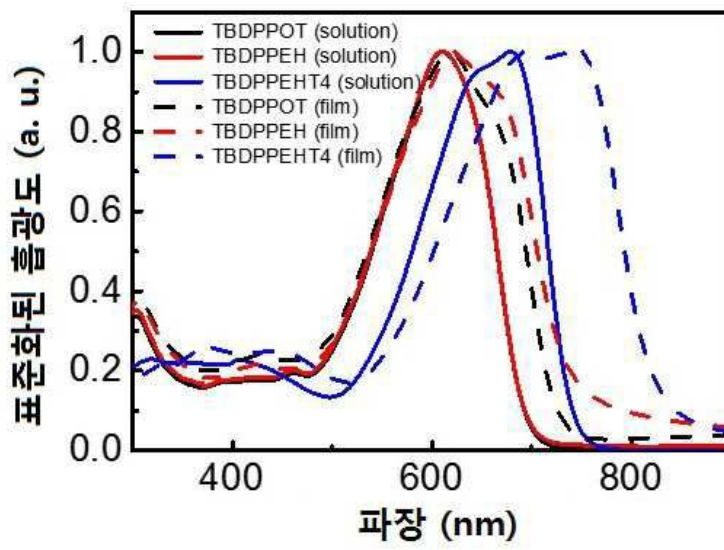
[0217] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

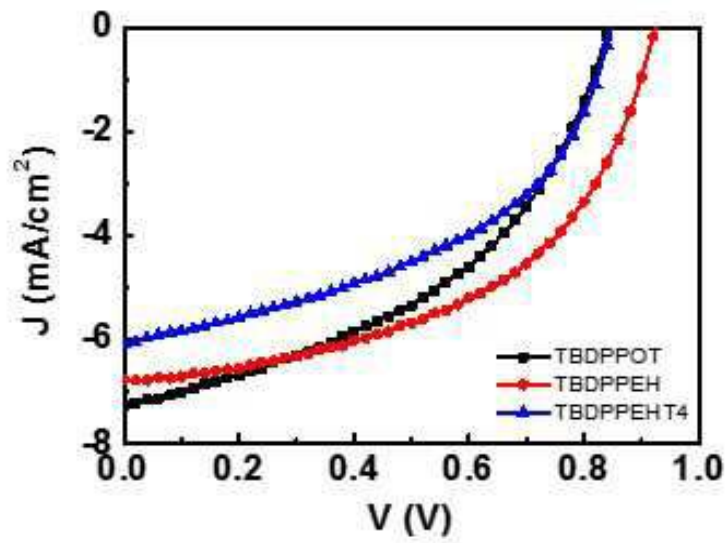
도면1



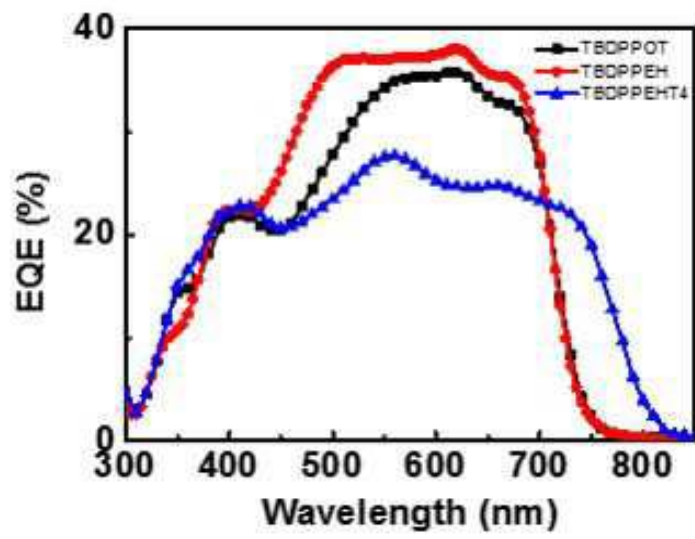
도면2



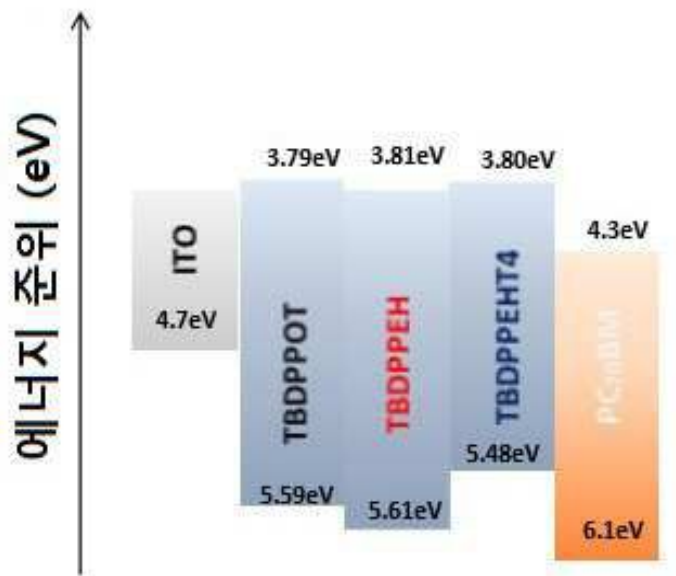
도면3



도면4



도면5



도면6

