(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0066546
(43) 공개일자 2013년06월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 255/09 (2006.01) *C09B 29/36* (2006.01)
H01L 31/042 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0144444
(22) 출원일자 2012년12월12일
심사청구일자 2012년12월12일
(30) 우선권주장
1020110133270 2011년12월12일 대한민국(KR)

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가 1
(72) 발명자
김환규
대전광역시 중구 태평2동 삼부아파트 403-64
서강득
대전광역시 대덕구 송촌동 서오아파트 104-706
(74) 대리인
한양특허법인

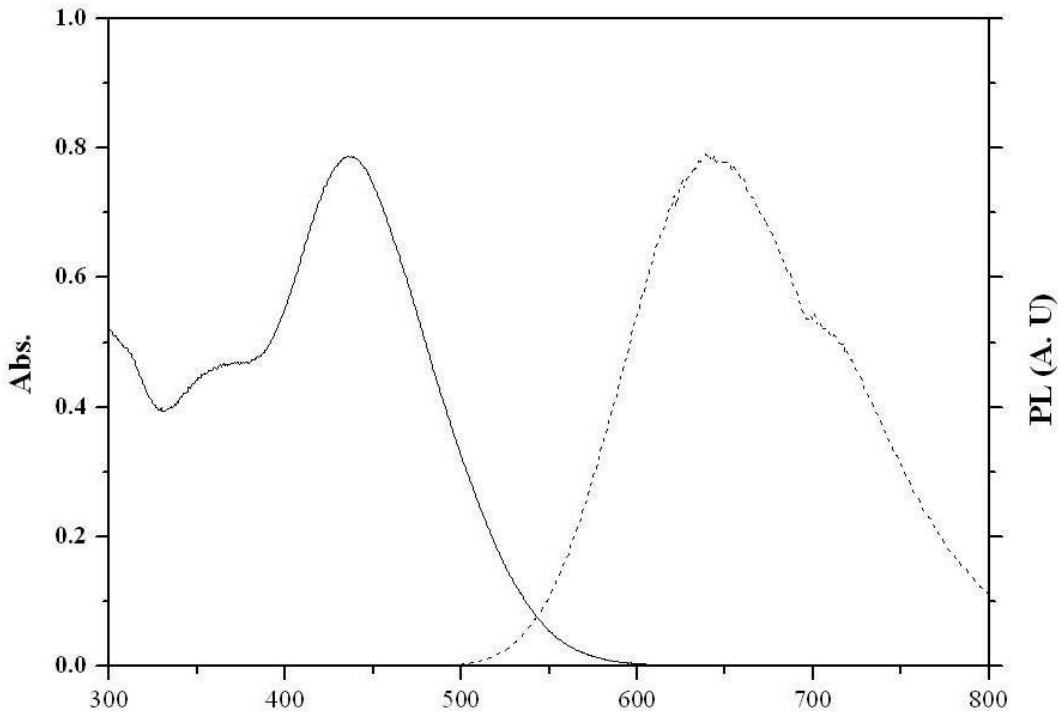
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **이중 채널형 아민계 유도체, 이를 포함하는 고효율 염료감응 태양전지용 유기염료 및 이를 포함하는 염료감응 태양전지**

(57) 요 약

본 발명은 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 이중 채널형 아민계 유도체, 상기 유도체를 포함하는 염료감응 태양전지용 유기염료 및 상기 유기염료를 포함하는 태양전지에 관한 것이다.

대 표 도



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

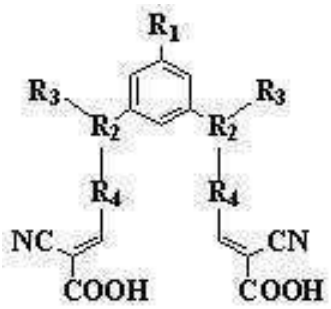
과제고유번호	2012K001287
부처명	교육과학기술부
연구사업명	미래기반기술개발사업(부처사업명:신기술 융합형 성장동력사업)
연구과제명	[4차년도] 고효율 염료감응형 태양전지 신소재 개발
주관기관	고려대학교 산학협력단
연구기간	2012.07.01 ~ 2013.06.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	20124010203190
부처명	지식경제부
연구사업명	에너지미래선도인력양성(GET-Future)사업
연구과제명	[1차년도] 글로벌 염료감응 태양전지 GET-Future 연구실
주관기관	고려대학교 산학협력단
연구기간	2012.07.01 ~ 2013.06.30

특허청구의 범위

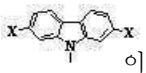
청구항 1

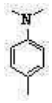
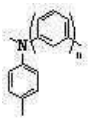
하기 화학식 1로 표시되는 이중 채널형 아민계 유도체:

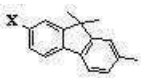
[화학식 1]

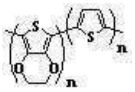
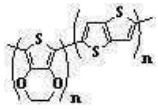
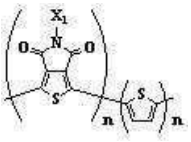
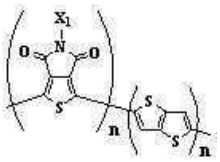


상기 식에서

R_1은 수소, C1~C20의 알킬, C1~C20의 알콕시, C1~C20의 알콕시로 치환된 아릴, 또는  이며;

R_2는  , 또는  이며;

R_3는 수소,  , 또는  이며;

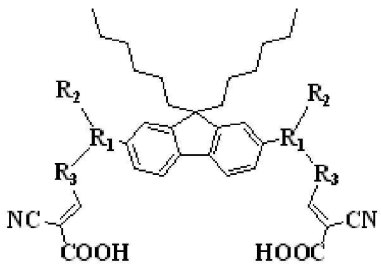
R_4는  ,  ,  ,  ,  , 또는  이며;

X는 수소, C1~C20의 알킬, C1~C20의 알콕시 또는 C1~C20의 알콕시로 치환된 아릴이며;

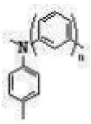
X1은 수소, C1~C20의 알킬, 아릴 또는 C1~C20의 알콕시, 또는  이며,

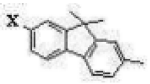
n은 1~10의 정수이다.

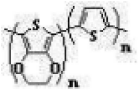
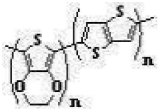
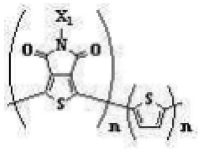
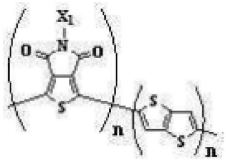
[화학식 2]



상기 식에서,

R_1는  , 또는  이며;

R_2는 수소,  , 또는  이며;

R_3는  ,  ,  ,  ,  , 또는  이며;

X는 수소, C1~C20의 알킬, C1~C20의 알콕시 또는 C1~C20의 알콕시로 치환된 아릴이며;

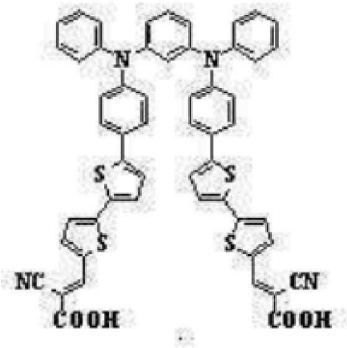
X_1은 수소, C1~C20의 알킬, 아릴 또는 C1~C20의 알콕시, 또는  이며,

n은 1~10의 정수이다.

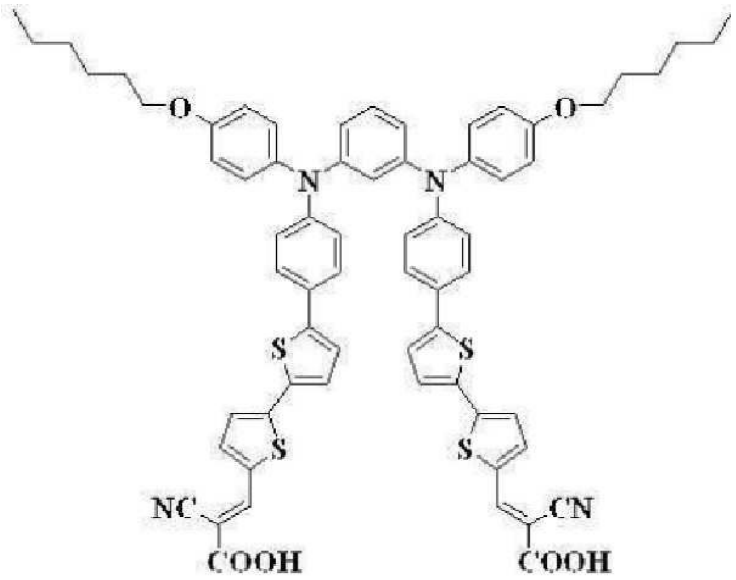
청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 이중 채널형 아민계 유도체가 하기 화학식 3~6의 화합물인 것을 특징으로 하는 화합물:

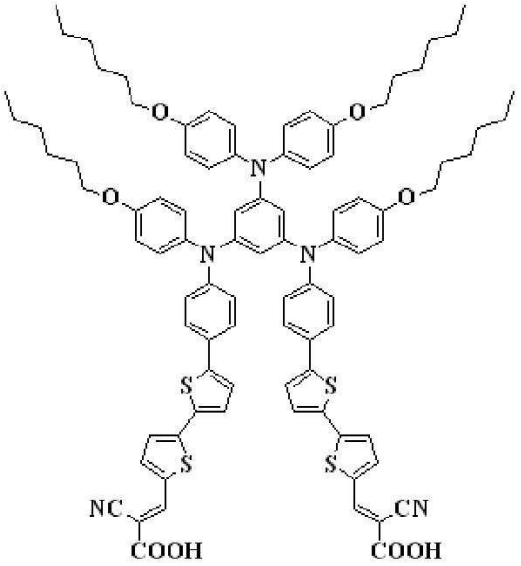
[화학식 3]



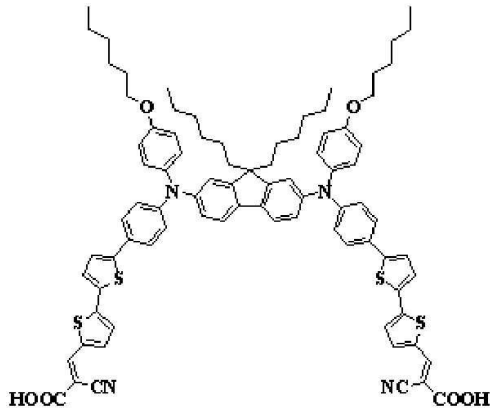
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]



청구항 3

청구항 1의 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 이중 채널형 아민계 유도체를 포함하는 염료감응 태양전지용 유

기염료.

청구항 4

청구항 3의 염료감응 태양전지용 유기염료를 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

청구항 5

청구항 4에 있어서, 상기 염료감응 태양전지는

전도성 투명 기판을 포함하는 제1전극;

상기 제1전극의 어느 일면에 형성된 광흡수층;

상기 광흡수층이 형성된 제1전극에 대향하여 배치되는 제2전극; 및

상기 제1전극과 제2전극 사이의 공간에 위치하는 전해질을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 신규한 이중 채널형 아민계 유도체 및 이를 포함하는 고효율 염료감응 태양전지용 유기염료에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 하기 화학식 1로 표시되는 우수한 광변환 효율을 갖는 이중 채널형 아민계 유도체 및 이를 포함하는 장기 안정성과 에너지 변환 효율이 향상된 새로운 고효율 염료감응 태양전지용 유기염료 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근, 지구온난화의 주범으로 지목되는 이산화탄소의 배출량을 감소시키고, 직면하는 에너지 문제를 해결하기 위하여 기존의 화석 염료를 대체할 수 있는 다양한 연구가 진행되어 오고 있다. 풍력, 원자력, 태양광 등의 자연 에너지를 활용하기 위한 광범위한 연구가 멀지 않은 장래에 고갈될 석유 자원을 대체하기 위한 연구로 진행되어 오고 있으며, 이중에서도 태양에너지를 이용한 태양 전지는 가장 환경친화적이며, 다른 에너지원과는 달리 우리가 적절한 활용방법만 개발하면 자원이 무한하다. 셀레니움(Se)을 이용한 태양전지가 1983년 개발된 이후로 최근에는 실리콘 태양 전지가 각광을 받고 있으나, 제작 비용 측면에서 상당히 고가이기 때문에 실용화에는 한계가 있고, 전지효율이 아직은 상당히 부족하다. 유기 전기 발광 디스플레이(OLED)의 구동 메카니즘에서 사용했던 전기에너지 대신 염료 감응 태양 전지는 가시광선의 빛에너지를 흡수하여 전자-홀 쌍(electronhole pair)을 생성하는 메카니즘이며, 감광성 염료 분자 및 생성된 전자를 전달하는 전이 금속 산화물을 주된 구성 재료로 하는 광 전기화학적 태양 전지이다. 스위스 연방공대 (로잔)(EPFL)의 마이클 그라첼(Michael Graetzel)의 연구팀이 1991년 개발한 나노 입자 산화티타늄을 이용한 염료 감응 태양 전지가 종래의 염료감응 태양 전지 중에서 대표적인 연구사례이다. 이들이 개발한 루테늄계 착화합물을 염료로서 사용한 염료감응 태양 전지는 투명한 전극으로 인해 건물 외벽 유리창이나 유리 온실 등에 응용이 가능하다는 이점이 있고 기존의 실리콘 태양 전지에 비해 제조 단가가 저렴하며 10%를 상회하는 에너지 변환 효율을 나타냄으로써 학계의 주목을 받았으나, 광전변환 효율이 낮고 착화합물계 염료의 가장 큰 문제점인 안정성이 떨어지는 단점이 있을 뿐만 아니라 제조단가가 고가라는 한계점으로 인해 아직 상용화되지 못하고 있는 실정이다. 이에 당 분야에서는 제조단가가 훨씬 저렴하면서도 광전변환 효율이 우수한 유기 염료로서 대체하려는 연구가 활발하게 이루어지고 있다.

[0003] 예를 들어, 한국공개특허 2010-0074982호는 바이피리딘(bipyridine) 리간드에 도입된 방향족 아민계 작용기를 구비한 유기 금속 염료를 개시하고 있으며, 상기 염료는 방향족 아민계 작용기로 인해 π-콘쥬게이션(π-conjugation)이 확장되므로, 높은 흡광계수(extinction coefficient)를 나타낼 수 있어, 가시광선 영역을 비롯한 넓은 범위에서의 광흡수 능력의 향상은 염료감응 태양전지의 성능향상에 기여할 수 있다.

[0004] 그러나, 상기와 같은 종래의 기술들은 염료의 장기안정성에 문제가 있고, 상기 유기 금속 염료를 광센서로 사용하는 경우에, 태양전지에서 충분한 전력 변환 효율을 나타내지 못한다는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) KR 2010-0074982 A

발명의 내용

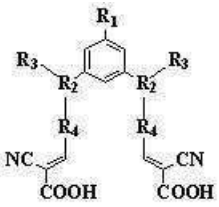
해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 우수한 광변환 효율을 가질 뿐만 아니라 장기 안정성을 갖는 신규한 이중 채널 형태의 유기 염료를 제공하기 위한 것이다. 본 발명의 또 다른 목적은 상기 염료를 포함하는 장기 안정성과 에너지 변환 효율이 향상된 새로운 태양전지용 염료를 제공하기 위한 것이다. 본 발명의 또 다른 목적은 상기 염료를 사용하는 태양전지 소자를 제공하기 위한 것이다.

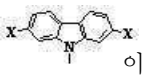
과제의 해결 수단

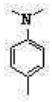
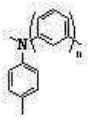
[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식1 또는 화학식 2로 표시되는 이중 채널형 아민계 유도체를 제공한다.

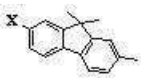
[0008] [화학식 1]

[0009] 

[0010] 상기 식에서

[0011] R_1은 수소, C1~C20의 알킬, C1~C20의 알콕시, C1~C20의 알콕시로 치환된 아릴, 또는  이며;

[0012] R_2는  , 또는  이며;

[0013] R_3는 수소,  , 또는  이며;

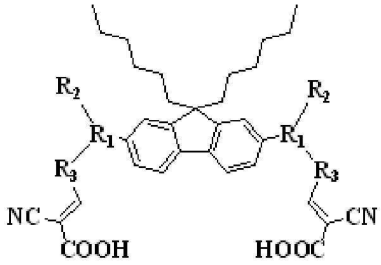
[0014] R_4는  , 또는 이며;

[0015] X는 수소, C1~C20의 알킬, C1~C20의 알콕시 또는 C1~C20의 알콕시로 치환된 아릴이며;

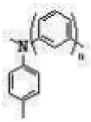
[0016] X1은 수소, C1~C20의 알킬, 아릴 또는 C1~C6의 알콕시, 또는  이며,

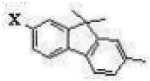
[0017] n은 1~10의 정수이다.

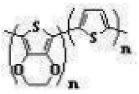
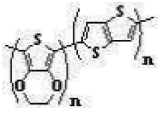
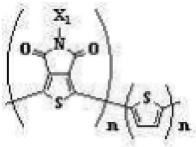
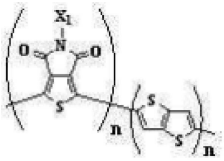
[0018] [화학식 2]

[0019] 

[0020] 상기 식에서,

[0021] R_1는  , 또는  이며;

[0022] R_2는 수소,  , 또는  이며;

[0023] R_3는  ,  ,  ,  ,  , 또는  이며;

[0024] X는 수소, C1~C20의 알킬, C1~C20의 알콕시 또는 C1~C20의 알콕시로 치환된 아릴이며;

[0025] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 이중 채널형 아민계 유도체를 포함하는 고효율 염료감응 태양전지용 유기염료를 제공한다.

[0026] 또한, 본 발명은 상기 고효율 염료감응 태양전지용 유기염료를 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지를 제공한다.

발명의 효과

[0027] 본 발명의 이중 채널형 아민계 유도체를 포함하는 고효율 염료감응 태양전지용 유기염료는 우수한 광변환 효율을 가질 뿐만 아니라 장기안정성이 뛰어나다. 따라서 이러한 염료를 사용함으로써 고효율의 염료감응 태양전지 소자를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명의 이중 채널형 아민계 유도체를 포함하는 염료감응 태양전지용 유기염료의 흡수 및 발광 스펙트럼 그래프를 나타낸다.

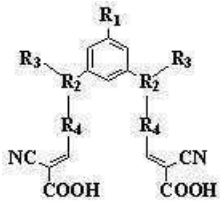
도 2는 본 발명의 이중 채널형 아민계 유도체를 포함하는 염료감응 태양전지용 유기염료를 이용하여 제작된 단위전지의 IPCE 측정값을 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명의 이중 채널형 아민계 유도체를 포함하는 염료감응 태양전지용 유기염료를 이용하여 제작된 단위전지의 I-V 곡선을 나타낸 그래프이다.

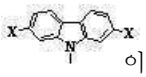
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

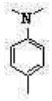
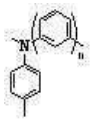
[0029] 본 발명은, 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 이중 채널형 아민계 유도체에 관한 것이다:

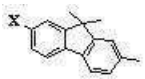
[0030] [화학식 1]

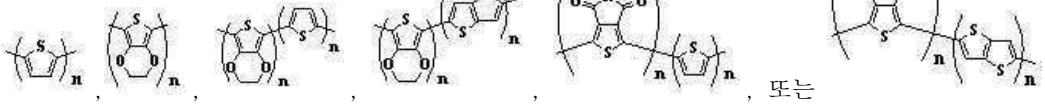
[0031] 

[0032] 상기 식에서

[0033] R_1은 수소, C1~C20의 알킬, C1~C20의 알콕시, C1~C20의 알콕시로 치환된 아릴, 또는  이며;

[0034] R_2는  , 또는  이며;

[0035] R_3는 수소,  , 또는  이며;

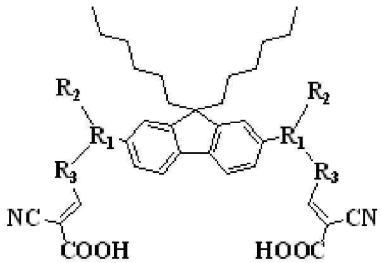
[0036] R_4는  , 또는 이며;

[0037] X는 수소, C1~C20의 알킬, C1~C20의 알콕시 또는 C1~C20의 알콕시로 치환된 아릴이며;

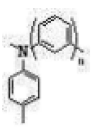
[0038] X1은 수소, C1~C20의 알킬, 아릴 또는 C1~C20의 알콕시,  이며,

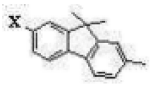
[0039] n은 1~10의 정수이다.

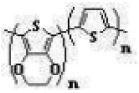
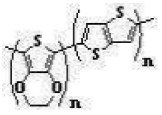
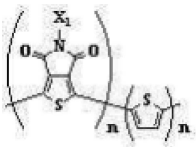
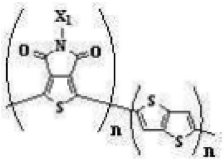
[0040] [화학식 2]

[0041] 

[0042] 상기 식에서,

[0043] R_1는  , 또는  이며;

[0044] R_2는 수소, , 또는  이며;

[0045] R_3는 , , , , , 또는  이며;

[0046] X는 수소, C1~C20의 알킬, C1~C20의 알콕시 또는 C1~C20의 알콕시로 치환된 아릴이며;

[0047] X_1은 수소, C1~C20의 알킬, 아릴 또는 C1~C20의 알콕시, 또는  이며,

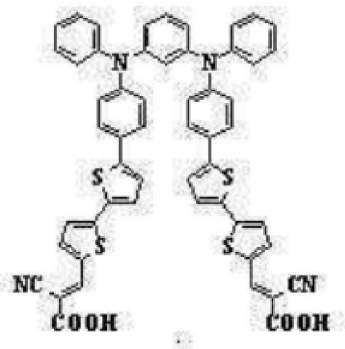
[0048] n은 1~10의 정수이다.

[0049] 본 발명에서는 상기 화학식 1로 나타내어지는 이중 채널형 아민계 유도체를 제공하며, 이는 하나의 염료에 두 개의 아크릴릭 산을 도입함으로서 TiO_2의 계면에 강하게 흡착함으로서 뛰어난 장기안정성을 갖으며 새로운 형태의 높은 몰흡광계수를 갖는 강한 전자주게를 도입함으로서 우수한 광변환 효율을 갖는다.

[0050] 이하에서, 본 발명의 신규한 화합물들의 구체예와 제조방법을 예를 들어 설명한다.

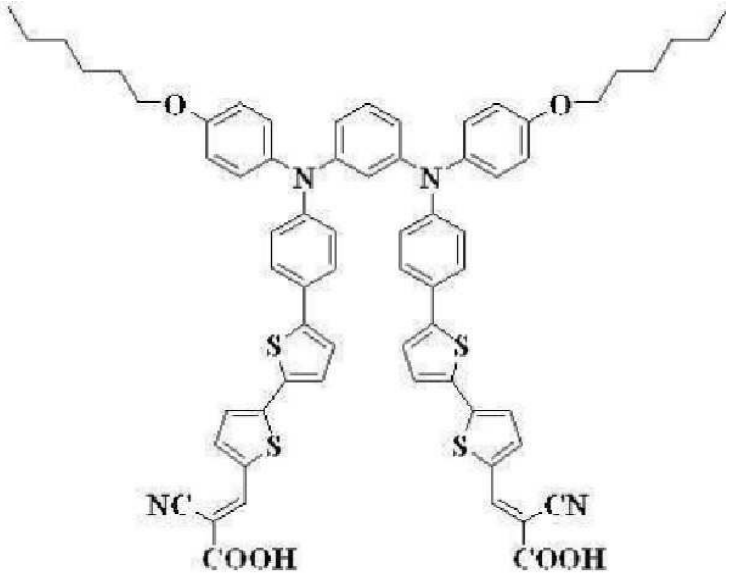
[0051] 상기 화학식 1 또는 화학식 2의 화합물의 구체적인 예로는 하기 화학식 3~6의 화합물이 있다.

[0052] [화학식 3]



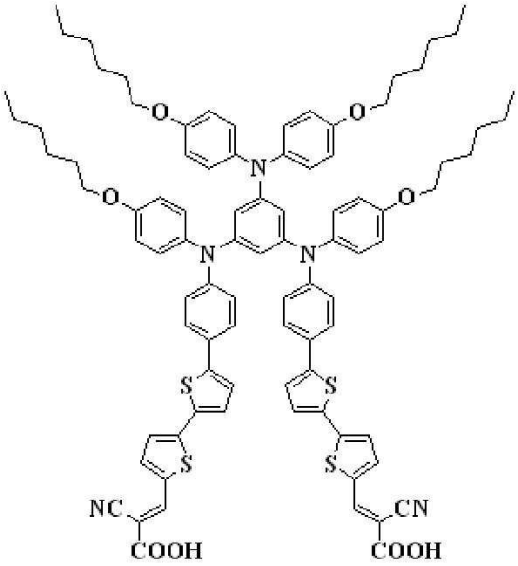
[0053]

[0054] [화학식 4]



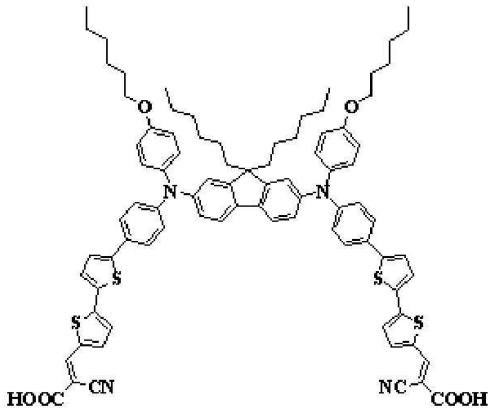
[0055]

[0056] [화학식 5]



[0057]

[0058] [화학식 6]



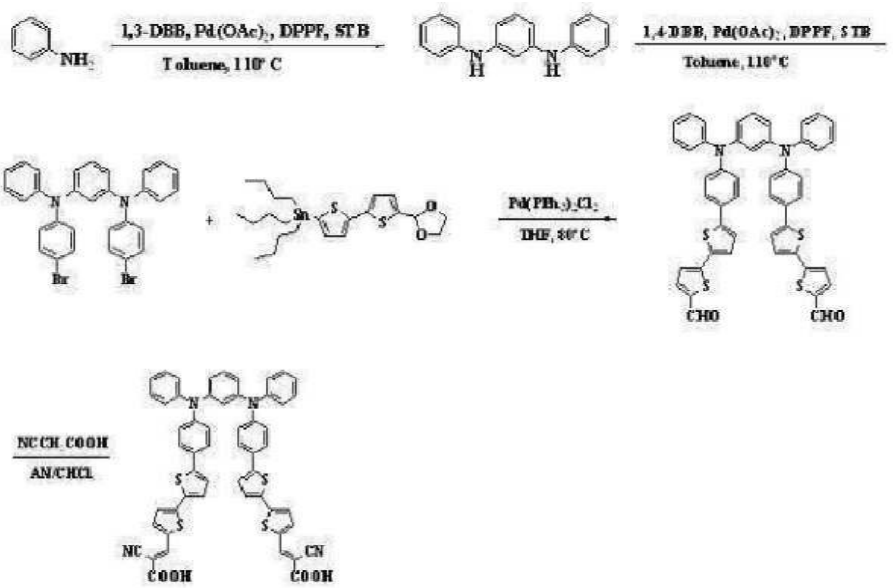
[0059]

[0060] 상기 화학식 3~6의 화합물은 이중 채널 형태의 아민 구조를 포함하는 것을 특징으로 하며, 구조 내에 두개의 전

자주게와 바인딩 그룹을 포함하므로 광변환 효율과 장기안정성이 우수하다.

[0061] 상기 화학식 3의 화합물은 하기의 반응식 1에 의해 제조될 수 있다. 더 자세한 내용은 하기 실시예 1에서 설명된다.

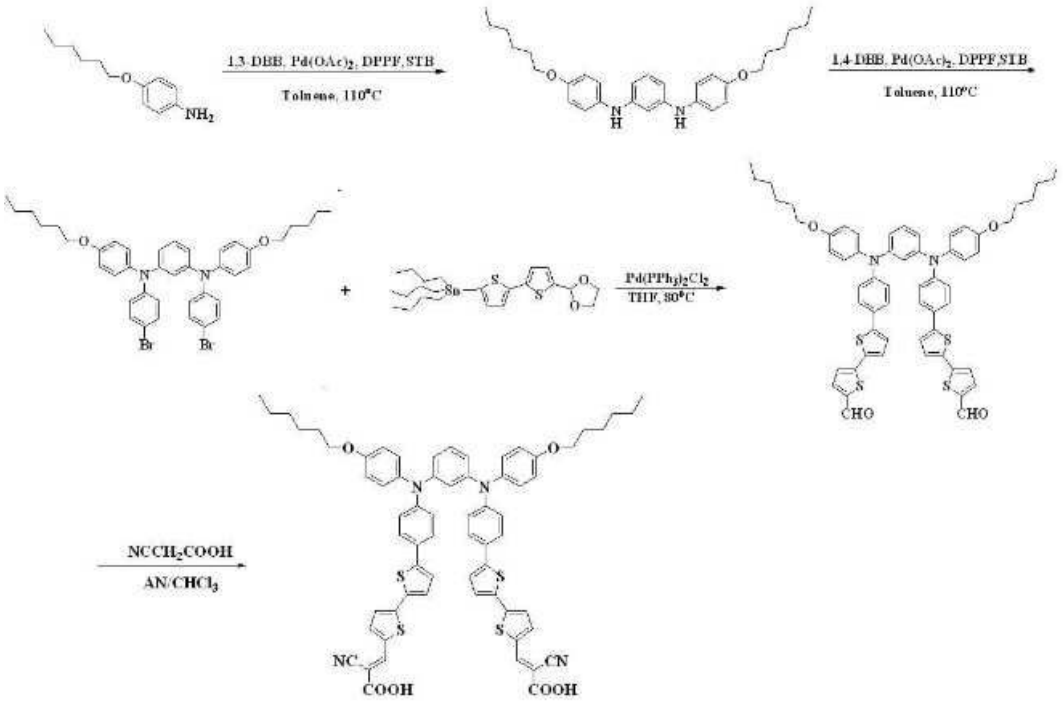
[0062] [반응식 1]



[0063]

[0064] 상기 화학식 4의 화합물은 하기의 반응식 2에 의해 제조될 수 있다. 더 자세한 내용은 하기 실시예 2에서 설명된다.

[0065] [반응식 2]

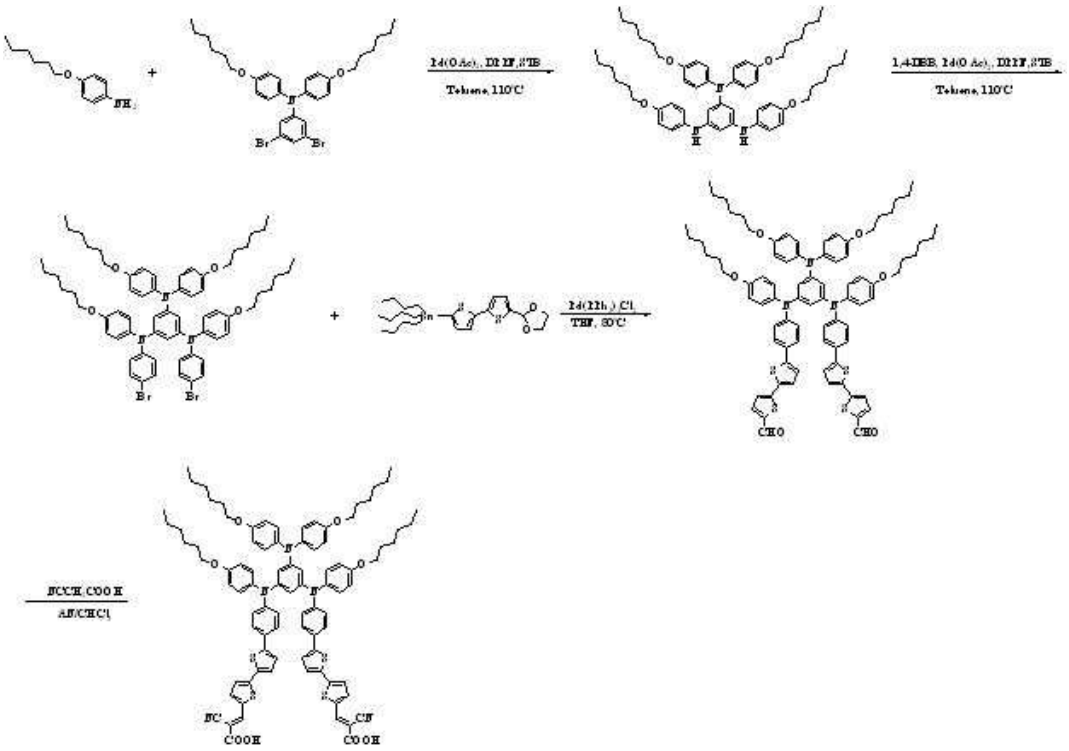


[0066]

[0067] 상기 화학식 5의 화합물은 하기의 반응식 3에 의해 제조될 수 있다. 더 자세한 내용은 하기 실시예 3에서 설명

된다.

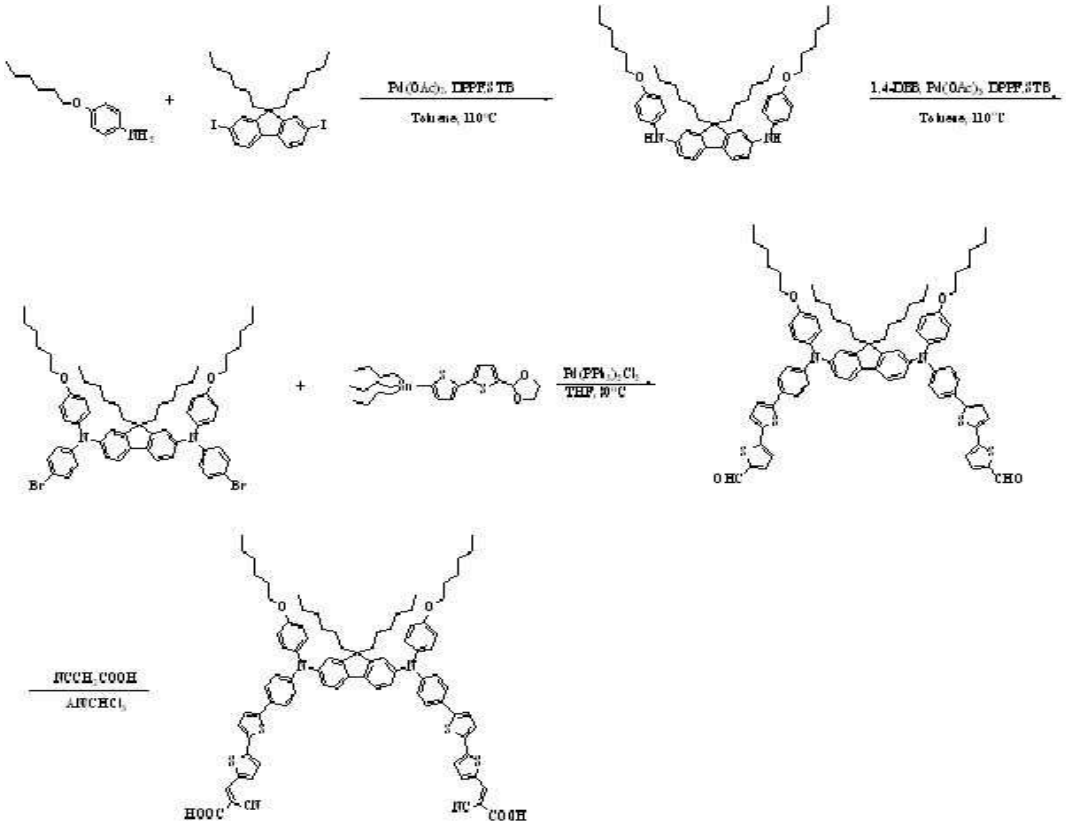
[0068] [반응식 3]



[0069]

[0070] 상기 화학식 6의 화합물은 하기의 반응식 4에 의해 제조될 수 있다. 더 자세한 내용은 하기 실시예 4에서 설명된다.

[0071] [반응식 4]



[0072]

[0073] 상기 화학식 1 또는 화학식2로 표시되는 이중 채널형 아민계 유도체는 염료감응 태양전지용 염료로서 유용하게 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명은 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 이중 채널형 아민계 유도체를 포함하는 염료감응 태양전지용 염료를 제공한다.

[0074] 또한, 본 발명은 상기 염료감응 태양전지용 염료를 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지를 제공한다.

[0075] 본 발명에서 염료감응 태양전지는, 이에 한정되는 것은 아니나, 다음과 같은 구성을 가질 수 있다:

[0076] 전도성 투명 기판을 포함하는 제1전극;

[0077] 상기 제1전극의 어느 일면에 형성된 광흡수층;

[0078] 상기 광흡수층이 형성된 제1전극에 대향하여 배치되는 제2전극; 및

[0079] 상기 제1전극과 제2전극 사이의 공간에 위치하는 전해질.

[0080] 상기 태양전지를 구성하는 소재들을 예를 들어 설명하면 다음과 같다.

[0081] 전도성 투명 기판을 포함하는 제1전극은 인듐 틴 옥사이드, 플루오린 틴 옥사이드, ZnO- Ga203, ZnO-A1203 및 주석계 산화물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 물질로 형성된 투광성 전극을 포함하는 유리 기판 또는 플라스틱 기판일 수 있다.

[0082] 상기 광흡수층은 반도체 미립자, 염료, 정공전도특성을 갖는 화합물 등을 포함하며, 상기 반도체 미립자는, 이에 한정되는 것은 아니나, 이산화티탄(TiO2), 이산화주석(SnO2), 산화아연(ZnO) 등의 나노입자 산화물로 형성될 수 있다. 상기 반도체 미립자 상에 흡착되는 염료로는 가시광선 영역의 빛을 흡수할 수 있으며, 나노산화물 표면과 견고한 화학결합을 이루며, 열 및 광학적 안정성을 지니고 있는 것이라면 제한 없이 사용될 수 있다. 대표적인 예로서, 루테늄계 유기금속화합물을 들 수 있다. 그리고 상기 정공전도특성을 갖는 공흡착체는 빛을 흡수하여 전자를 내준 염료에 생긴 홀을 채우며 자신이 다시 홀이 되며, 다시금 전해질에 의하여 홀을 채운다.

[0083] 상기 제2전극으로는 상기 제1전극과 동일한 것이 사용될 수 있으며, 제1전극의 투광성 전극 상에 백금 등으로 집전층이 더 형성된 것이 사용될 수도 있다.

[0084] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 구체적으로 설명한다. 그러나, 이러한 실시예는 본 발명을 좀 더 명확하게 설명하기 위하여 제시되는 것일 뿐, 본 발명의 범위를 제한하는 목적으로 제시되는 것은 아니다. 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위의 기술적 사상에 의해 정해질 것이다.

[0085] **실시예.**

[0086] **사용된 시약**

[0087] 1,3-다이브로모벤젠, 아닐린, 1,1-비스(다이페닐포스피노)페로센, 팔라듐 아세테이트, 소듐터트부톡사이드, 1,4-다이브로모벤젠, 2,2-바이사이오펜-5-카복시알데하이드, 다이클로로비스(트리페닐포스핀)팔라듐, 에틸렌글리콜, 시아노아세틱에시드,무수 벤젠, 무수 톨루엔, 무수 테트라하이드로퓨란은 알드리치사 제품을 사용하였다.

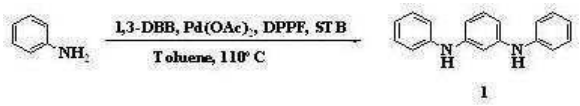
[0088] 상기의 시약들은 별다른 정제과정 없이 사용하였다.

[0089] **합성된 화합물의 확인방법**

[0090] 모든 새로운 화합물은 ^{1}H-NMR과 ^{13}C-NMR 그리고 FT-IR로 구조를 확인하였다. ^{1}H-NMR은 Varian 300 분광기를 사용하여 기록하였고, 모든 화학적 이동도는 내부 표준물질인 테트라메틸 실란에 대해 ppm 단위로 기록하였다. IR 스펙트럼은 Perkin-Elmer Spectrometer를 사용하여 KBr 펠렛으로 측정하였다.

[0091] **실시예 1: 5(2E, 2'E)-3,3'-(5', 5''-(4,4'-(1,3-페닐렌비스(페닐아자네디**일))비스 (4,1-페닐렌))비스(2,2'-바이사이오펜-5',5-디일))비스(2-시아노아크릴릭 산)의 합성

[0092] **1-1: N^1, N^3-다이페닐벤젠-1,3-다이아민의 합성**



[0093]

[0094] 아닐린 (5.00 g, 21.1 mmol), 1,3-다이브로모벤젠 (6.00 g, 64.4 mmol), 팔라듐아세테이트(0.25 g, 1.11 mmol), 1,1-비스(다이페닐포스피노)페로센 (1.20 g, 2.16 mmol), 소듐 터트-부톡사이드(6.11 g, 434 mmol)가 들어있는 100 ml 슈렝크 플라스크에 무수 톨루엔 50 ml를 넣고 110℃에서 24시간 동안 환류, 교반하였다.

[0095] 상기 반응이 종결되면 포화 암모늄 클로라이드 수용액을 넣은 후, 메틸렌클로라이드로 추출하여 증류수로 수회 씻어내었다. 유기층은 마그네슘 설페이트로 건조시킨 후 감압하여 용매를 제거하였다. 이를 실리카 컬럼 크로마토그래피(에틸 아세테이트-헥산=1:8)로 정제하여 생성물을 얻었다. 수득률은 71%이었다.

[0096] ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (TMS, ppm): 5.66 (2H, s, -NH-), 6.61 (2H, d, Ar-H), 6.77 (1H, t, Ar-H), 6.90 (2H, t, Ar-H), 7.06-7.16 (5H, m, Ar-H), 7.23(4H, m, Ar-H).

[0097] **1-2: N^1, N^3-비스(4-브로모페닐)-N^1,N^3-다이페닐벤젠-1,3-다이아민의 합성**



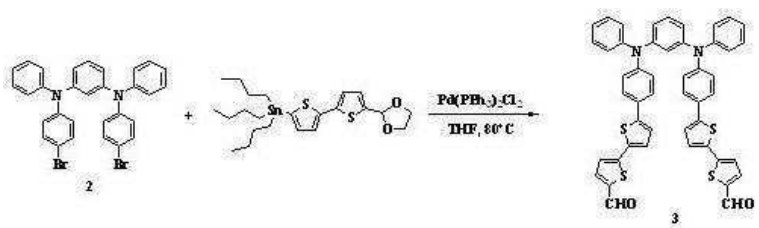
[0098]

[0099] N^1, N^3-다이페닐벤젠-1,3-다이아민 (3.50 g, 13.4 mmol), 1,4-다이브로모벤젠 (31.7 g, 134 mmol), 팔라듐아세테이트(0.12 g, 0.53 mmol), 1,1-비스(다이페닐포스피노)페로센 (0.57 g, 1.03 mmol), 소듐 터트-부톡사이드 (3.90 g, 40.6 mmol)가 들어있는 250 ml 슈렝크 플라스크에 무수 톨루엔 150 ml를 넣고 110℃에서 24시간 동안 환류, 교반하였다.

[0100] 상기 반응이 종결되면 포화 암모늄 클로라이드 수용액을 넣은 후, 메틸렌클로라이드로 추출하여 증류수로 수회 씻어내었다. 유기층은 마그네슘 설페이트로 건조시킨 후 감압하여 용매를 제거하였다. 이를 실리카 컬럼 크로마토그래피(에틸 아세테이트-헥산=1:8)로 정제하여 생성물을 얻었다. 수득률은 61%이었다.

[0101] ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (TMS, ppm): 6.65 (2H, dd, Ar-H), 6.78 (1H, t, Ar-H), 6.90 (4H, d, Ar-H), 6.95-7.12 (7H, m, Ar-H), 7.20-7.31 (8H, m, Ar-H).

[0102] **1-3: 5',5''-(4,4'-(1,3-페닐렌비스(페닐아자네디일))비스(4,1-페닐렌)) 디-**2,2'-바이사이오펜-5-카브알데하이드의 합성

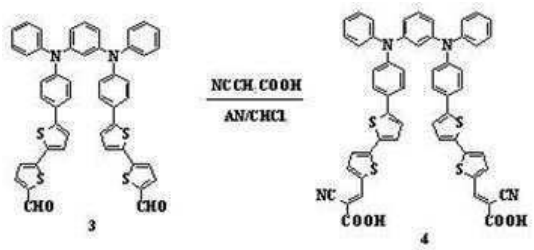


[0103]

[0104] N^1, N^3-비스(4-브로모페닐)-N^1,N^3-다이페닐벤젠-1,3-다이아민 (0.50 g, 0.88 mmol), (5'-(1,3-다이옥소란-2-일)-2,2'-바이티오펜-5-일)트리부틸스탄난 (1.02 g, 1.93 mmol)과 다이클로로비스(트리페닐포스핀) 팔라듐 (0.05 g, 0.07 mmol)를 녹인 무수 테트라하이드로퓨란 50 ml를 질소상에서 80 ℃로 24시간동안 환류, 교반하였다. 상기 반응이 종결되면 염산을 5 ml 넣고 상온에서 교반하였다. 그 뒤 감압 하에서 용매를 제거한 뒤 메틸렌클로라이드에 녹여 포화된 소듐바이카보네이트 수용액으로 추출한 후 물로 수회 씻어 주었다. 무수 마그네슘설페이트로 건조한 후 감압하에 용매를 제거하였다. 이를 실리카 컬럼 크로마토그래피(메틸렌클로라이드)로 정제하여 생성물을 얻었다. 수득률은 20%이었다.

[0105] ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (TMS, ppm): 6.74 (2H, dd, Ar-H), 6.88 (1H, t, Ar-H), 7.04-7.44 (21H, m, Ar-H), 7.41 (4H, d, Ar-H), 7.68 (2H, d, Ar-H), 9.85(2H, s, O=CH).

[0106] **1-4: 5(2E,2'E)-3,3'-(5',5''-(4,4'-(1,3-페일렌비스(페닐아자네디일))비스(4,1-페닐렌))비스(2,2'-바이사이오펜-5',5-디일))비스(2-시아노아크릴릭 산)의 합성**



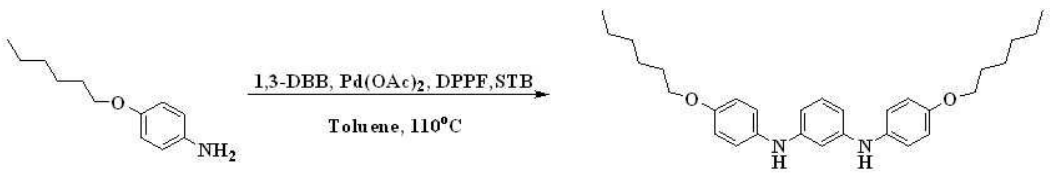
[0107]

[0108] 5',5''-(4,4'-(1,3-페닐렌비스(페닐아자네디일))비스(4,1-페닐렌)) 디-2,2'-바이사이오펜-5-카브알데하이드 (0.11 g, 0.14 mmol), 시아노 아세틱 산 (0.04 g, 0.41 mmol) 그리고 피페리딘 0.03 ml을 아세토 나이트릴, 클로로포름 (1:1) 20 ml에 녹여 6시간 동안 환류, 교반하였다. 상기 반응이 종결되면 감압 하에서 용매를 제거한 뒤 메틸렌클로라이드에 녹여 포화된 1M 염산수용액으로 추출한 후 물로 수회 씻어 주었다. 무수 소듐설페이트로 건조한 후 감압 하에 용매를 제거하였다. 이를 실리카 컬럼 크로마토그래피(메탄올-메틸렌클로라이드=1:4)로 정제하여 생성물을 얻었다. 수득률은 20%이엇다.

[0109] ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (TMS, ppm): 6.68 (2H, dd, Ar-H), 6.92 (1H, t, Ar-H), 7.12-7.35 (21H, m, Ar-H), 7.41 (4H, d, Ar-H), 7.58 (2H, d, Ar-H), 8.00(2H, s, C=CH).

[0110] **실시예 2: 5(2E, 2'E)-3,3'-(5', 5''-(4,4'-(1,3-페일렌비스((4-(헥실옥시)페닐아자네디일))비스 (4,1-페닐렌))비스(2,2'-바이사이오펜-5',5-디일))비스(2-시아노아크릴릭 산)의 합성**

[0111] **2-1: N^1, N^3-비스(4-(헥실옥시)페닐)벤젠-1,3-다이아민의 합성**



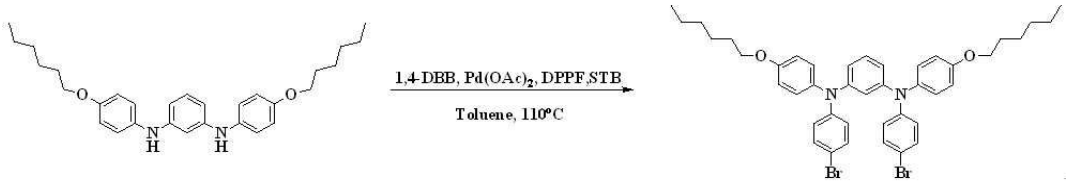
[0112]

[0113] 4-헥실옥시아닐린 (4.05 g, 21.1 mmol), 1,3-다이브로모벤젠 (6.00 g, 64.4 mmol), 팔라듐아세테이트(0.25 g, 1.11 mmol), 1,1-비스(다이페닐포스피노)페로센 (1.20 g, 2.16 mmol), 소듐 터트-부톡사이드(6.11 g, 434 mmol)가 들어있는 100 ml 슈렝크 플라스크에 무수 톨루엔 50 ml를 넣고 110℃에서 24시간 동안 환류, 교반하였다.

[0114] 반응이 종결되면 포화 암모늄 클로라이드 수용액을 넣은 후, 메틸렌클로라이드로 추출하여 증류수로 수회 씻어내었다. 유기층은 마그네슘 설페이트로 건조시킨 후 감압하여 용매를 제거하였다. 이를 실리카 컬럼 크로마토그래피(에틸 아세테이트-헥산=1:8)로 정제하여 생성물을 얻었다. 수득률은 71%이었다.

[0115] 1H NMR (300 MHz, CDCl3) δ (TMS, ppm): 0.89 (3H, t, -CH3), 1.32-1.47 (12H, m -CH2-, 1.75-1.80 (4H, m, -CH2-), 3.91 (4H, t, -OCH2-), 5.41 (2H, s, -NH-), 6.37 (2H, d, Ar-H), 6.44 (1H, t, Ar-H), 6.82 (4H, d, Ar-H), 7.03-7.26 (5H, m, Ar-H).

[0116] **2-2: N^1, N^3-비스(4-브로모페닐)-N^1,N^3-비스(4-(헥실옥시)페닐)벤젠-1,3-다이아민의 합성**



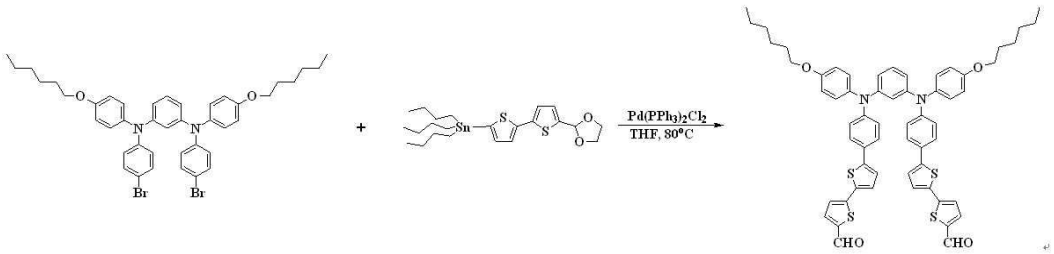
[0117]

[0118] N^1, N^3-비스(4-(헥실옥시)페닐)벤젠-1,3-다이아민 (6.20 g, 13.4 mmol), 1,4-다이브로모벤젠 (31.7 g, 134 mmol), 팔라듐아세테이트(0.12 g, 0.53 mmol), 1,1-비스(다이페닐포스피노)페로센 (0.57 g, 1.03 mmol), 소듐 터트-부톡사이드(3.90 g, 40.6 mmol)가 들어있는 250 ml 슈렝크 플라스크에 무수 톨루엔 150 ml를 넣고 110℃에서 24시간 동안 환류, 교반하였다.

[0119] 반응이 종결되면 포화 암모늄 클로라이드 수용액을 넣은 후, 메틸렌클로라이드로 추출하여 증류수로 수회 씻어내었다. 유기층은 마그네슘 설페이트로 건조시킨 후 감압하여 용매를 제거하였다. 이를 실리카 컬럼 크로마토그래피(에틸 아세테이트-헥산=1:8)로 정제하여 생성물을 얻었다. 수득률은 61%이었다.

[0120] 1H NMR (300 MHz, CDCl3) δ (TMS, ppm): 0.88 (3H, t, -CH3), 1.26-1.48 (12H, m -CH2-, 1.74-1.81 (4H, m, -CH2-), 3.88 (4H, t, -OCH2-), 6.55 (2H, d, Ar-H), 6.72 (1H, t, Ar-H), 6.77-6.85 (8H, m, Ar-H), 7.02 (4H, d, Ar-H), 7.19 (4H, d, Ar-H).

[0121] **2-3: 5',5''-(4,4'-(1,3-페닐렌비스((4-(헥실옥시)페닐)아자네디일))비스(4,1-페닐렌)) 디-2,2'-바이사이오펜-5-카브알데하이드의 합성**

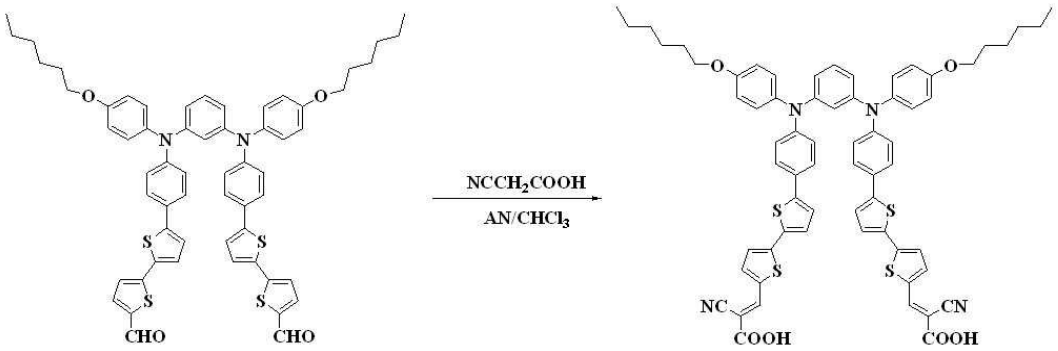


[0122]

[0123] N^1, N^3-비스(4-브로모페닐)-N1,N3-비스(4-(헥실옥시)페닐)벤젠-1,3-다이아민 (0.68 g, 0.88 mmol), (5'-(1,3-다이옥소란-2-일)-2,2'-바이티오펜-5-일)트리부틸스탄난 (1.02 g, 1.93 mmol)과 다이클로로비스(트리페닐포스핀) 팔라듐 (0.05 g, 0.07 mmol)를 녹인 무수 테트라하이드로퓨란 50 ml를 질소상에서 80 ℃로 24시간동안 환류, 교반하였다. 반응이 종결되면 염산을 5 ml 넣고 상온에서 교반하였다. 그 뒤 감압 하에서 용매를 제거한 뒤 메틸렌클로라이드에 녹여 포화된 소듐바이카보네이트 수용액으로 추출한 후 물로 수회 씻어 주었다. 무수 마그네슘 설페이트로 건조한 후 감압하에 용매를 제거하였다. 이를 실리카 컬럼 크로마토그래피(메틸렌클로라이드)로 정제하여 생성물을 얻었다. 수득률은 20%이었다.

[0124] 1H NMR (300 MHz, CDCl3) δ (TMS, ppm): 0.83 (3H, t, -CH3), 1.25-1.45 (12H, m -CH2-, 1.75-1.80 (4H, m, -CH2-), 3.91 (4H, t, -OCH2-), 6.64 (2H, d, Ar-H), 6.72 (1H, t, Ar-H), 6.77-6.85 (8H, m, Ar-H), 7.02 (4H, d, Ar-H), 7.19 (4H, d, Ar-H)6.74 (2H, dd, Ar-H), 6.88 (1H, t, Ar-H), 7.04-7.44 (21H, m, Ar-H), 7.41 (4H, d, Ar-H), 7.68 (2H, d, Ar-H), 9.84(2H, s, O=CH).

[0125] **2-4: 5(2E, 2'E)-3,3'-(5', 5''-(4,4'-(1,3-페일렌비스((4-(헥실옥시)페닐아자네디일))비스 (4,1-페닐렌))비스(2,2'-바이사이오펜-5',5-디일))비스(2-시아노아크릴릭 산)의 합성**



[0126]

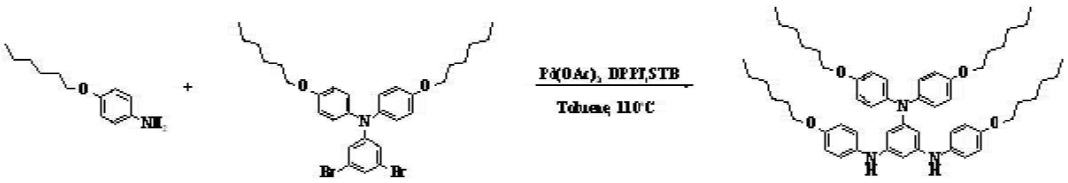
[0127] 5',5''-(4,4'-(1,3-페닐렌비스((4-(헥실옥시)페닐)아자네디일))비스(4,1-페닐렌)) 디-2,2'-바이사이오펜-5-카브알데하이드(0.14 g, 0.14 mmol), 시아노 아세틱 산 (0.04 g, 0.41 mmol) 그리고 피페리딘 0.03 ml을 아세토 나이트릴, 클로로포름 (1:1) 20 ml에 녹여 6시간 동안 환류, 교반하였다. 반응이 종결되면 감압 하에서 용매를 제거한 뒤 메틸렌클로라이드에 녹여 포화된 1M 염산수용액으로 추출한 후 물로 수회 씻어 주었다. 무수 소듐설페이트로 건조한 후 감압 하에 용매를 제거하였다. 이를 실리카 컬럼 크로마토그래피(메탄올-메틸렌클로라이드=1:4)로 정제하여 생성물을 얻었다. 수득률은 20%이엇다.

[0128] 1H NMR (300 MHz, DMSO-d6) δ (TMS, ppm): 0.83 (3H, t, -CH3), 1.25-1.45 (12H, m -CH2-, 1.75-1.80 (4H, m, -CH2-), 3.91 (4H, t, -OCH2-), 6.45 (2H, d, Ar-H), 6.64 (1H, t, Ar-H), 6.93-7.35 (21H, m, Ar-H), 7.41 (4H, d, Ar-H), 7.58 (2H, d, Ar-H), 8.08(2H, s, C=CH).

[0129] 상기 수득된 염료의 흡수 및 발광 스펙트럼을 형광 분광 광도계를 이용하여 측정하였다. 측정된 흡수 및 발광 스펙트럼(THF 중 0.002 mM)은 도 1에서와 같이 λ_{max}는 458nm, 몰흡광 계수는 41600 $M^{-1}cm^{-1}$로 나타났다.

[0130] **실시예 3: (2E,2'E)-3,3'-(5',5''-(4,4'-(5-(비스(4-(헥실옥시)페닐)아미노)-1,3-페닐렌)비스((4-(헥실옥시)페닐)아자네디일)비스(4,1-페닐렌))비스(2,2'-b바이사이오펜-5',5-디일))비스(2-시아노아크릴릭 산)의 합성**

[0131] **3-1: N^1,N^1,N^3,N^5-테트라키스4-(헥실옥시)페닐)벤젠-1,3,5-트리아민의 합성**

[0132] 

[0133] 4-헥실옥시아닐린 (1.05 g, 5.43 mmol), 3,5-다이브로모-N,N-비스(4-(헥실옥시)페닐)벤젠아민 (1.50 g, 2.49 mmol), 팔라듐아세테이트(0.03 g, 0.13 mmol), 1,1-비스(다이페닐포스피노)페로센 (0.14 g, 0.25 mmol), 소듐터트-부톡사이드(0.72 g, 7.49 mmol)가 들어있는 100 ml 슈렝크 플라스크에 무수 톨루엔 50 ml를 넣고 110에서 24시간 동안 환류, 교반하였다.

[0134] 반응이 종결되면 포화 암모늄 클로라이드 수용액을 넣은 후, 메틸렌클로라이드로 추출하여 증류수로 수회 씻어내었다. 유기층은 마그네슘 설페이트로 건조시킨 후 감압하여 용매를 제거하였다. 이를 실리카 컬럼 크로마토그래피(에틸 아세테이트-헥산=:8)로 정제하여 생성물을 얻었다. 수득률은 53%이었다.

[0135] ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) d (TMS, ppm): 0.89 (12H, t, $-CH_3$), 1.32-1.47 (12H, m $-CH_2-$, 1.75-1.80 (4H, m, $-CH_2-$), 3.91 (4H, t, $-OCH_2-$), 5.30 (2H, s, -NH), 5.97 (3H, s, Ar-H), 6.71-6.83 (8H, m, Ar-H), 6.93 (4H,

d, Ar-H), 7.04 (4H, d, Ar-H).

[0136] **3-2: N^1,N^3-비스(4-브로모페닐)-N^1,N^3,N^5,N^5-테트라키스(4-(헥실옥시)페닐)벤젠-1,3,5-트리아민의 합성**



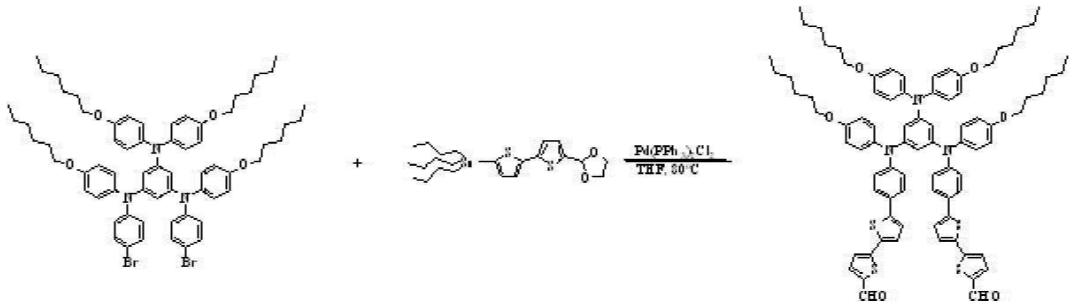
[0137]

[0138] N^1,N^1,N^3,N^5-테트라키스4-(헥실옥시)페닐)벤젠-1,3,5-트리아민 (1.00 g, 1.21 mmol), 1,4-다이브로모벤젠 (2.85 g, 12.1 mmol), 팔라듐아세테이트(0.01 g, 0.06 mmol), 1,1-비스(다이페닐포스피노)페로센 (0.07 g, 0.13 mmol), 소듐 터트-부톡사이드(0.35 g, 3.64 mmol)가 들어있는 100 ml 슈렝크 플라스크에 무수 톨루엔 30 ml를 넣고 110에서 24시간 동안 환류, 교반하였다.

[0139] 반응이 종결되면 포화 암모늄 클로라이드 수용액을 넣은 후, 메틸렌클로라이드로 추출하여 증류수로 수회 씻어내었다. 유기층은 마그네슘 설페이트로 건조시킨 후 감압하여 용매를 제거하였다. 이를 실리카 컬럼 크로마토그래피(에틸 아세테이트-헥산=1:8)로 정제하여 생성물을 얻었다. 수득률은 40%이었다.

[0140] ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) d (TMS, ppm): 0.97 (12H, t, $-CH_3$), 1.34-1.45 (24H, m $-CH_2-$), 1.73-1.79 (8H, m, $-CH_2-$), 3.86 (8H, t, $-OCH_2-$), 6.20 (3H, s, Ar-H), 6.69-6.77 (12H, m, Ar-H), 6.91-6.96 (8H, m, Ar-H), 7.16 (4H, d, Ar-H).

[0141] **3-3: 5',5''-(4,4'-(5-(비스(4-(헥실옥시)페닐)아미노)-1,3-페닐렌)비스((4-(헥실옥시)페닐)아자네디일)비스(4,1-페닐렌))디-2,2'-바이사이오펜-5-카브알데하이드의 합성**

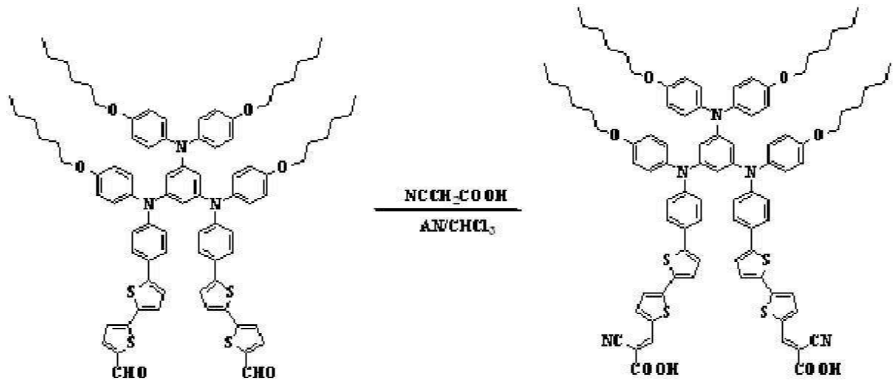


[0142]

[0143] N^1,N^3-비스(4-브로모페닐)-N^1,N^3,N^5,N^5-테트라키스(4-(헥실옥시)페닐)벤젠-1,3,5-트리아민 (0.23 g, 0.20 mmol), (5'-(1,3-다이옥소란-2-일)-2,2'-바이티오펜-5-일)트리부틸스탄난 (0.35 g, 0.66 mmol)과 다이클로로비스(트리페닐포스핀) 팔라듐 (0.02 g, 0.03 mmol)를 녹인 무수 테트라하이드로퓨란 50 ml를 질소상에서 80 로 24시간동안 환류, 교반하였다. 반응이 종결되면 염산을 5 ml 넣고 상온에서 교반하였다. 그 뒤 감압 하에서 용매를 제거한 뒤 메틸렌클로라이드에 녹여 포화된 소듐바이카보네이트 수용액으로 추출한 후 물로 수회 씻어 주었다. 무수 마그네슘설페이트로 건조한 후 감압하에 용매를 제거하였다. 이를 실리카 컬럼 크로마토그래피(메틸렌클로라이드)로 정제하여 생성물을 얻었다. 수득률은 52%이었다.

[0144] ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) d (TMS, ppm): 0.82 (12H, t, $-CH_3$), 1.25-1.44 (12H, m, $-CH_2-$), 1.67-1.76 (4H, m, $-CH_2-$), 3.81 (4H, t, $-OCH_2-$), 6.25 (3H, d, Ar-H), 6.69 (4H, d, Ar-H), 6.77 (4H, d, Ar-H), 6.91-7.00 (6H, m, Ar-H), 7.04 (4H, d, Ar-H), 7.10 (2H, d, Ar-H), 7.20 (4H, d, Ar-H), 7.28 (4H, d, Ar-H), 7.33 (4H, d, Ar-H), 7.64 (2H, d, Ar-H), 9.84(2H, s, O=CH).

[0145] **3-4:(2E,2'E)-3,3'-(5',5''-(4,4'-(5-(비스(4-(헥실옥시)페닐)아미노)-1,3-페닐렌)비스((4-(헥실옥시)페닐)아자네디일)비스(4,1-페닐렌))비스(2,2'-b바이사이오펜-5',5-디일))비스(2-시아노아크릴릭 산)의 합성**

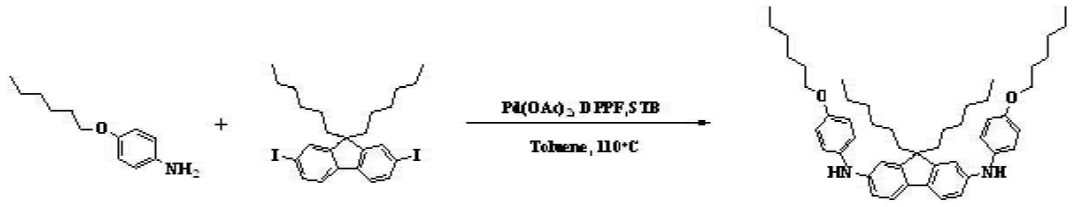
[0146] 

[0147] 5',5''-(4,4'-(5-(비스(4-(헥실옥시)페닐)아미노)-1,3-페닐렌)비스((4-(헥실옥시)페닐)아자네디일)비스(4,1-페닐렌))디-2,2'-바이사이오펜-5-카브알데하이드(0.11 g, 0.08 mmol), 시아노 아세틱 산 (0.02 g, 0.25 mmol) 그리고 피페리딘 0.03 ml을 아세토 나이트릴, 클로로포름 (1:1) 20 ml에 녹여 6시간 동안 환류, 교반하였다. 반응이 종결되면 감압 하에서 용매를 제거한 뒤 메틸렌클로라이드에 녹여 포화된 1M 염산수용액으로 추출한 후 물로 수회 씻어 주었다. 무수 소듐설페이트로 건조한 후 감압 하에 용매를 제거하였다. 이를 실리카 컬럼 크로마토그래피(메탄올-메틸렌클로라이드=1:4)로 정제하여 생성물을 얻었다. 수득률은 64%이엇다.

[0148] ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6) d (TMS, ppm): 0.84 (12H, t, -CH_3), 1.25-1.42 (12H, m -CH_2-), 1.65-1.72 (4H, m, -CH_2-), 3.79 (4H, t, -OCH_2-), 6.26 (3H, d, Ar-H), 6.52 (4H, d, Ar-H), 6.71 (4H, d, Ar-H), 6.91-7.00 (6H, m, Ar-H), 7.02 (4H, d, Ar-H), 7.10 (2H, d, Ar-H), 7.20 (4H, d, Ar-H), 7.28 (4H, d, Ar-H), 7.33 (4H, d, Ar-H), 7.42 (2H, d, Ar-H), 8.61(2H, s, C=CH).

[0149] **실시예 4: (2E,2'E)-3,3'-(5',5''-(4,4'-(9,9-다이헥실-9H-플루오렌-2,7-디일)비스((4-(헥실옥시)페닐)아자네디일)비스(4,1-페닐렌))비스(2,2'-바이사이오펜-5',5-디일))비스(2-시아노아크릴릭 산)의 합성**

[0150] **4-1: 9,9-다이헥실-N^2,N^7-비스(4-(헥실옥시)페닐)-9H-플루오렌-2,7-다이아민의 합성**

[0151] 

[0152] 4-헥실옥시아닐린 (5.00 g, 25.9 mmol), 9,9-다이헥실-2,7-아이아이오도-9H-플루오렌 (3.00 g, 8.61 mmol), 팔라듐아세테이트(0.10 g, 0.45 mmol), 1,1-비스(다이페닐포스피노)페로센 (0.50 g, 90 mmol), 소듐 터트-부톡사이드(2.48 g, 25.8 mmol)가 들어있는 100 ml 슈렝크 플라스크에 무수 톨루엔 50 ml를 넣고 110에서 24시간 동안 환류, 교반하였다.

[0153] 반응이 종결되면 포화 암모늄 클로라이드 수용액을 넣은 후, 메틸렌클로라이드로 추출하여 증류수로 수회 씻어내었다. 유기층은 마그네슘 설페이트로 건조시킨 후 감압하여 용매를 제거하였다. 이를 실리카 컬럼 크로마토그래피(에틸 아세테이트-헥산=1:8)로 정제하여 생성물을 얻었다. 수득률은 58%이었다.

[0154] ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6) d (TMS, ppm): 0.62-0.89 (12H, m, -CH_3), 1.08-1.24 (24H, m -CH_2-), 1.65-1.78 (8H, m, -CH_2-), 3.86 (4H, t, -OCH_2-), 6.80-6.86 (6H, m, Ar-H), 6.91 (2H, s, Ar-H), 6.98 (4H, d, Ar-H), 7.38 (2H, d, Ar-H), 7.82 (2H, s, -NH).

[0155] **4-2: N^2,N^7-비스(4-브로모페닐)-9,9-다이헥실-N^2,N^7-비스(4-(헥실)페일)-9H-플루오렌-2,7-다이아민의 합성**

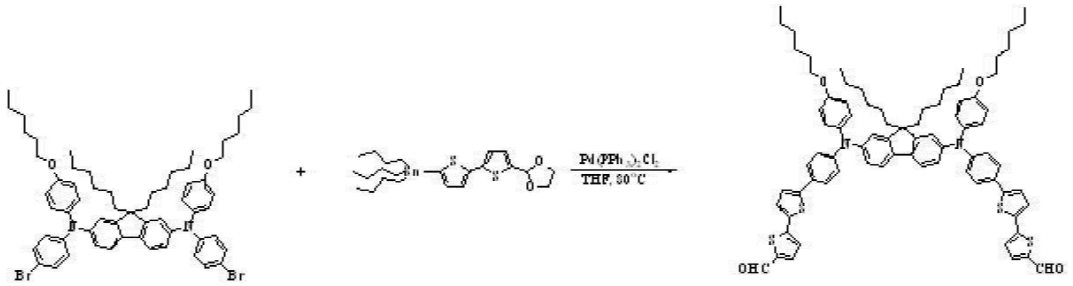
[0156] 

[0157] 9,9-다이헥실-N^2,N^7-비스(4-(헥실옥시)페닐)-9H-플루오렌-2,7-다이아민 (3.00 g, 4.18 mmol), 1,4-다이브로모벤젠 (9.87 g, 41.8 mmol), 팔라듐아세테이트(0.05 g, 0.18 mmol), 1,1-비스(다이페닐포스피노)페로센 (0.19 g, 0.34 mmol), 소듐 터트-부톡사이드(1.21g, 12.6 mmol)가 들어있는 250 ml 슈렝크 플라스크에 무수 톨루엔 150 ml를 넣고 110에서 24시간 동안 환류, 교반하였다.

[0158] 반응이 종결되면 포화 암모늄 클로라이드 수용액을 넣은 후, 메틸렌클로라이드로 추출하여 증류수로 수회 씻어내었다. 유기층은 마그네슘 설페이트로 건조시킨 후 감압하여 용매를 제거하였다. 이를 실리카 컬럼 크로마토그래피(에틸 아세테이트-헥산=1:8)로 정제하여 생성물을 얻었다. 수득률은 77%이었다.

[0159] ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) d (TMS, ppm): 0.69-0.92 (12H, m, $-CH_3$), 1.15-1.47 (24H, m $-CH_2-$), 1.74-1.86 (8H, m, $-CH_2-$), 3.95 (4H, t, $-OCH_2-$), 6.88-6.93 (8H, m, Ar-H), 6.94 (2H, dd, Ar-H), 7.05 (4H, d, Ar-H), 7.14 (2H, d, Ar-H), 7.30 (4H, d, Ar-H), 7.57 (2H, d, Ar-H).

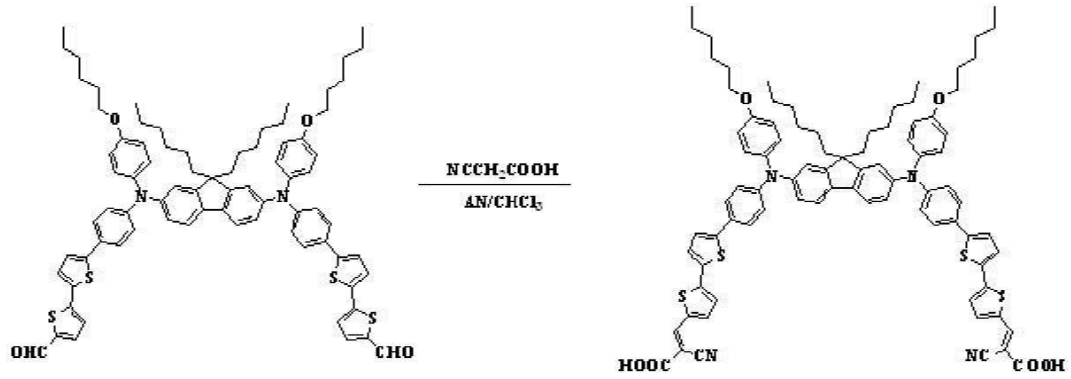
[0160] **4-3: 5',5''-(4,4'-(9,9-다이헥실-9H-플루오렌-2,7-디일)비스((4-(헥실옥시)페닐)아자네디일)비스(4,1-페닐렌))디-2,2'-바이사이오펜-5-카브알데하이드의 합성**

[0161] 

[0162] N^2,N^7-비스(4-브로모페닐)-9,9-다이헥실-N^2,N^7-비스(4-(헥실)페일)-9H-플루오렌-2,7-다이아민 (0.80 g, 0.78 mmol), (5'-(1,3-다이옥소란-2-일)-2,2'-바이티오펜-5-일)트리부틸스탄난 (1.03 g, 1.95 mmol)과 다이클로로비스(트리페닐포스핀) 팔라듐 (0.08 g, 0.11 mmol)를 녹인 무수 테트라하이드로퓨란 50 ml를 질소상에서 80 로 24시간동안 환류, 교반하였다. 반응이 종결되면 염산을 5 ml 넣고 상온에서 교반하였다. 그 뒤 감압 하에서 용매를 제거한 뒤 메틸렌클로라이드에 녹여 포화된 소듐바이카보네이트 수용액으로 추출한 후 물로 수회 씻어 주었다. 무수 마그네슘설페이트로 건조한 후 감압하에 용매를 제거하였다. 이를 실리카 컬럼 크로마토그래피(메틸렌클로라이드)로 정제하여 생성물을 얻었다. 수득률은 76%이었다.

[0163] ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) d (TMS, ppm): 0.70-1.08(12H, m, $-CH_3$), 1.19-1.57 (24H, m $-CH_2-$), 1.75-1.80 (8H, m, $-CH_2-$), 3.94 (4H, t, $-OCH_2-$), 6.85-6.93 (4H, d, Ar-H), 6.99-7.09 (4H, m, Ar-H), 7.12 (2H, d, Ar-H), 7.15 (2H, d, Ar-H), 7.31 (2H, d, Ar-H), 7.42 (4H, d, Ar-H), 7.47 (2H, d, Ar-H), 7.66 (2H, d, Ar-H), 9.85 (2H, s, O=CH).

[0164] **4-4:(2E,2'E)-3,3'-(5',5''-(4,4'-(9,9-다이헥실-9H-플루오렌-2,7-디일)비스((4-(헥실옥시)페닐)아자네디일)비스(4,1-페닐렌))비스(2,2'-바이사이오펜-5',5-디일))비스(2-시아노아크릴릭 산)의 합성**

[0165] 

[0166] 5',5''-(4,4'-(9,9-다이헥실-9H-플루오렌-2,7-디일)비스((4-(헥실옥시)페닐)아자네디일)비스(4,1-페닐렌))디-2,2'-바이사이오펜-5-카브알데하이드(0.45g, 0.36 mmol), 시아노 아세틱 산 (0.09 g, 1.06 mmol) 그리고 피페리딘 0.03 ml을 아세토 나이트릴, 클로로포름 (1:1) 20 ml에 녹여 6시간 동안 환류, 교반하였다. 반응이 종결되면 감압 하에서 용매를 제거한 뒤 메틸렌클로라이드에 녹여 포화된 1M 염산수용액으로 추출한 후 물로 수회 씻어 주었다. 무수 소듐설페이트로 건조한 후 감압 하에 용매를 제거하였다. 이를 실리카 컬럼 크로마토그래피(메탄올-메틸렌클로라이드=1:4)로 정제하여 생성물을 얻었다. 수득률은 68%이엇다.

[0167] ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6) d (TMS, ppm): 0.70-1.08(12H, m, -CH_3), 1.19-1.57 (24H, m -CH_2-), 1.75-1.80 (8H, m, -CH_2-), 3.94 (4H, t, -OCH_2-), 6.82-6.93 (4H, d, Ar-H), 6.99-7.09 (4H, m, Ar-H), 7.12 (2H, d, Ar-H), 7.15 (2H, d, Ar-H), 7.27 (2H, d, Ar-H), 7.42 (4H, d, Ar-H), 7.47 (2H, d, Ar-H), 7.89 (2H, d, Ar-H), 8.40 (2H, s, C=CH).

[0168] **실시예 5: 염료감응 태양전지의 제조**

[0169] 제1전극의 ITO로 이루어진 전도성 필름 상에 평균입경 13nm의 입경을 갖는 티타늄산화물 입자의 분산액을 스크린 프린터를 이용하여 0.25㎠ 면적에 도포하고, 이를 450℃에서 30분 동안 열처리 소성 공정을 하여, 10 ㎛ 두께의 다공질막을 제작하였다. 이어서, 상기 결과물을 80℃에서 유지하고 이를 상기 실시예 2에서 수득된 화학식 3의 화합물을 에탄올과 THF의 혼합용액 (2:1)에 용해한 0.3 mM 염료 분산액에 침지하여 염료 흡착 처리를 12시간 이상 수행하였다.

[0170] 그 후 염료 흡착된 다공질막을 에탄올을 이용하여 씻어내고 상온 건조하여 광흡수층이 형성된 제1전극을 제조하였다.

[0171] 이와 별도로 제2전극은, ITO로 이루어진 제1전도성 필름 위에 스퍼터를 이용하여 Pt로 이루어진 제2전도성 필름을 증착하였고, 전해액 주입을 위해 0.75 mm 직경의 드릴을 이용하여 미세 구멍을 만들었다.

[0172] 이 후, 60㎛ 두께의 열가소성 고분자 필름으로 이루어진 지지대를 다공질막이 형성된 제1전극과 제2전극 사이에 두고 80℃에서 16초 압착시킴으로써 두 전극을 접합시켰다. 그리고, 제2전극에 형성된 미세구멍을 통하여 전해질을 주입하고 커버 글라스와 열가소성 고분자 필름을 이용하여 미세 구멍을 밀봉하여 염료감응 태양전지를 제조하였다. 이 때 이용된 전해질은 1-메틸-3-프로필이미다졸리움아이오다이드, 0.1M의 리튬 아이오다이드(lithium iodide), 0.05M의 요오드(iodine), 0.5M 의 4-터트-부틸피리딘을 3-메톡시프로피오니트릴 (3-methoxypropionitrile) 에 용해하여 전지를 준비하였다.

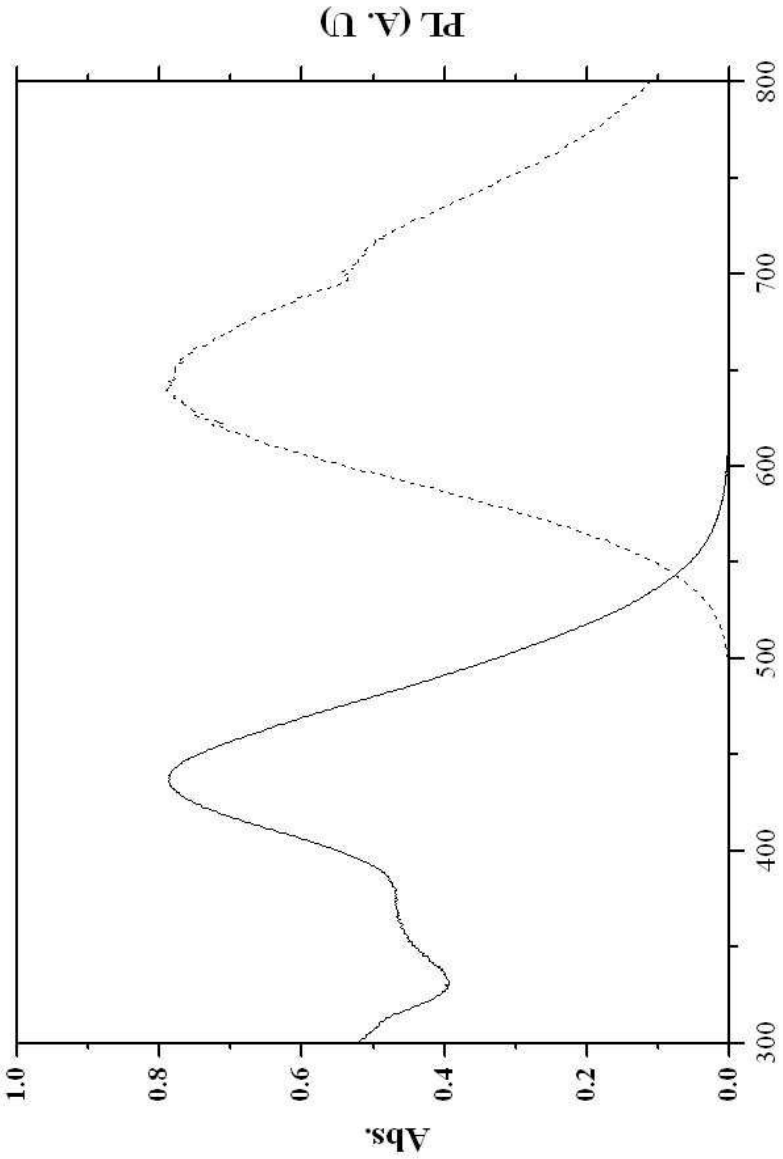
[0173] 상기 제조된 전지의 전류변환효율(IPCE)을 광전자변환측정장비를 이용하여 측정한 후, 그 결과를 도 2에 나타내었다. 도 2에서와 같이 본 발명의 이중 채널형 아민계 유도체를 포함하는 염료를 이용하여 제작된 단위전지의 전류변환효율은 380~550nm에서 75% 이상의 값을 나타내었으며 460nm에서 81%의 가장 높은 전환효율을 나타내었다.

[0174] 또한, 상기 제조된 전지의 전류밀도를 알아보기 위하여, 인공태양광 조사장비를 이용하여 측정한 후, 그 결과를 도 3에 나타내었다. 도 3에서와 같이 본 발명의 이중 채널형 아민계 유도체를 포함하는 염료를 40mM의 디옥시콜

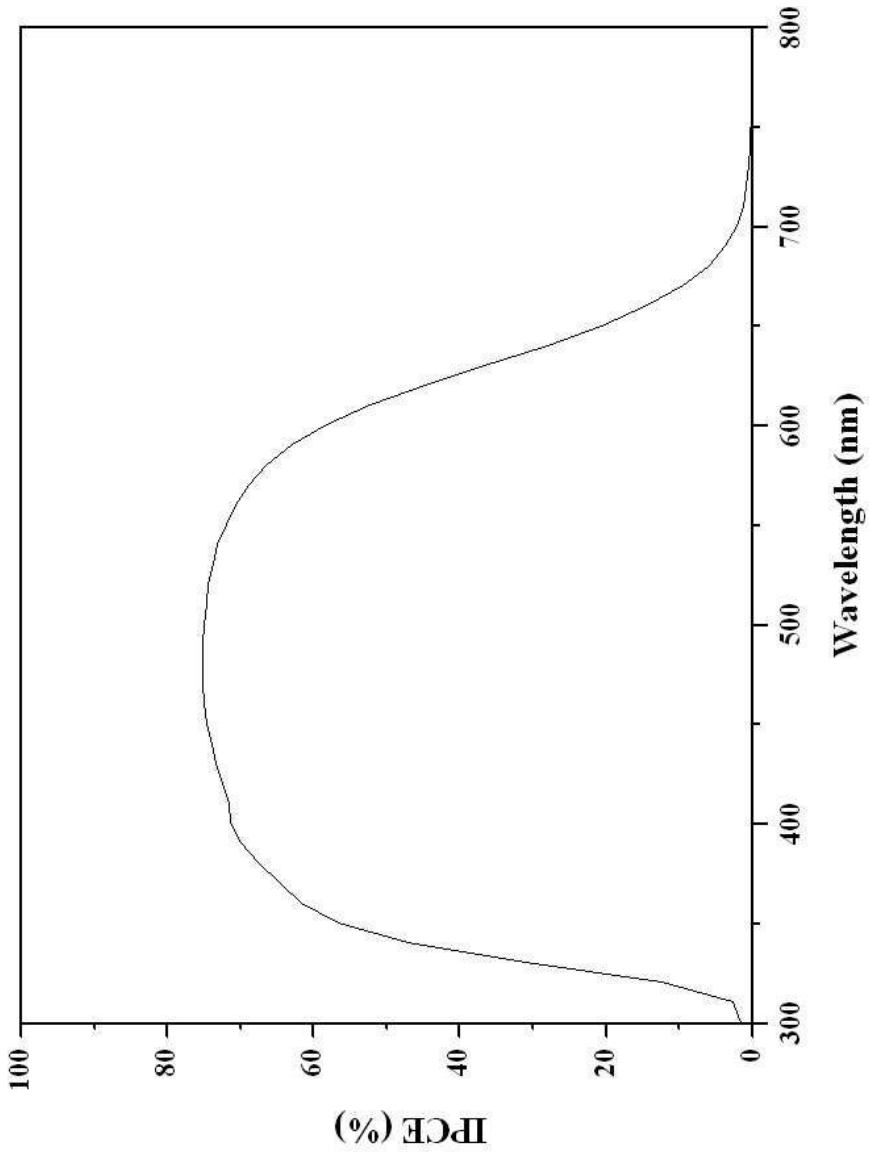
로릭 산과 공흡착하여 제작된 단위전지는 4.97%의 광전 변환효율을 나타내었다(JSC= 11.6 mA/cm^2, VOC =0.62V, FF = 0.69).

도면

도면1



도면2



도면3

