



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년02월25일
(11) 등록번호 10-1493823
(24) 등록일자 2015년02월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 209/70 (2006.01) C07D 209/58 (2006.01)
C07D 209/56 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0118116
(22) 출원일자 2014년09월05일
심사청구일자 2014년09월05일
(56) 선행기술조사문헌
Synthetic Metals, 133-134, pp. 679-683 (2003)
JP2011184326 A
KR100874208 B1
KR1020090061613 A

(73) 특허권자
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(72) 발명자
이종철
대전광역시 유성구 상대남로 26 (상대동, 도안신
도시9블록 트리플시티아파트) 920-2602
문상진
대전광역시 유성구 어은로 57 (어은동, 한빛아파
트) 115-1501
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 9 항

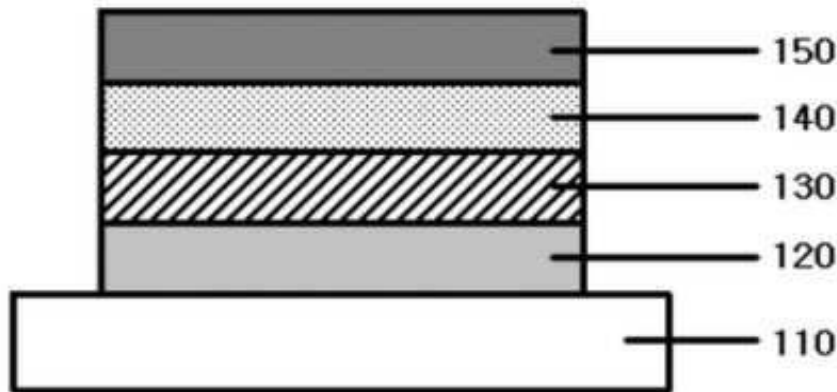
심사관 : 최승희

(54) 발명의 명칭 플러렌 이합체 유도체 및 이를 함유하는 유기 전자 소자

(57) 요약

본 발명은 플러렌 이합체 유도체 및 이를 함유하는 유기 전자 소자에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 본 발명에 따른 피롤리딘기를 갖는 플러렌 이합체 유도체는 전자주계인 고분자 재료와의 혼용성이 우수하여, 이를 채용한 유기 전자 소자의 경우 보다 높은 수준의 개방전압을 구현할 수 있어 에너지 전환 효율이 향상된 유기 전자 소자를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

신원석

대전광역시 서구 청사로 282 (둔산동, 수정타운아파트) 8-207

이상규

대전광역시 서구 가장로 106 (가장동, 삼성래미안아파트) 114-1405

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 SUBJID_0000000014248

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 에너지자원기술개발사업

연구과제명 (RCMS)400cm²의 면적에서 효율 7% 이상을 갖는 유기 태양전지 서브모듈 및 이를 위한 소재, 장비, 생산 공정 원천 기술 개발

기여율 1/2

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2013.11.01 ~ 2014.10.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20133030011330

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 에너지자원기술개발사업

연구과제명 (RCMS)신규 공액계 광활성 소재를 도입한 15% 고분자 박막태양전지 원천기술 개발

기여율 1/2

주관기관 한국화학연구원

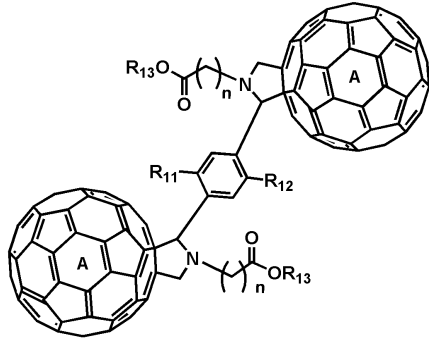
연구기간 2013.12.01 ~ 2014.09.30

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 2로 표시되는 플러렌 이합체 유도체.

[화학식 2]



[상기 화학식 2에서,

A는 C60, C70, C72, C76, C78 또는 C84의 플러렌이며;

R₁₁ 및 R₁₂ 는 각각 독립적으로 (C1-C20)알킬 또는 (C1-C20)알콕시이며;

R₁₃ 은 (C1-C20)알킬이며;

n은 1 내지 9의 정수이다.]

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식 2에서, R₁₁ 및 R₁₂ 는 각각 독립적으로 (C1-C10)알콕시이며, R₁₃ 은 (C1-C10)알킬인 플러렌 이합체 유도체.

청구항 4

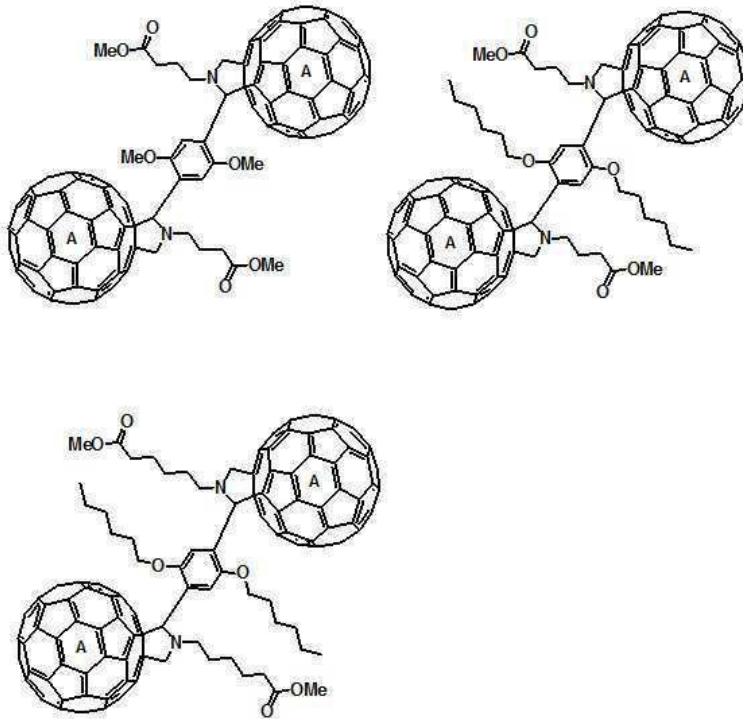
제3항에 있어서,

상기 화학식 2에서, A는 C60 또는 C70의 플러렌이며, n은 1 내지 5의 정수인 플러렌 이합체 유도체.

청구항 5

제4항에 있어서,

하기 구조로부터 선택되는 것인 플러렌 이합체 유도체.



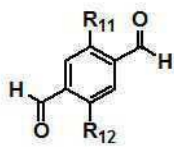
[상기 구조에서,

A는 C₆₀ 또는 C₇₀의 플러렌이다.]

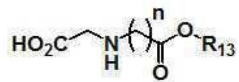
청구항 6

하기 화학식 3으로 표시되는 화합물과 플러렌 및 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 유기용매에 용해한 후 반응하여 화학식 2로 표시되는 화합물을 제조하는 단계; 를 포함하는 플러렌 이합체 유도체의 제조방법.

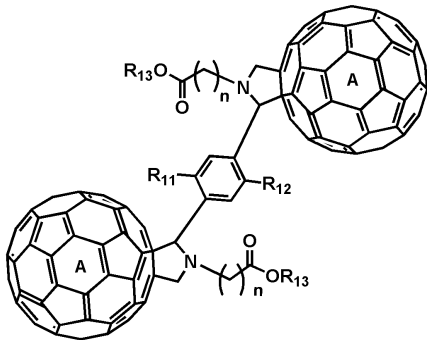
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 2]



[상기 화학식 2 내지 화학식 4에서,

A는 C₆₀, C₇₀, C₇₂, C₇₆, C₇₈ 또는 C₈₄의 풀러렌이며;

R₁₁ 및 R₁₂ 는 각각 독립적으로 (C₁-C₂₀)알킬 또는 (C₁-C₂₀)알콕시이며;

R₁₃ 은 (C₁-C₂₀)알킬이며;

n은 1 내지 9의 정수이다.]

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 화합물을 제조하는 단계는 100 내지 150 °C 온도범위에서 수행되는 것인 풀러렌 이합체 유도체의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 유기용매는 벤젠, 톨루엔, 벤조니트릴, 테트라하이드로나프탈렌, 데칼린, 카본 디설파이드, 아니솔, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 1-메틸나프탈렌, 1-클로로나프탈렌, 자일렌 또는 이들의 혼합용매인 풀러렌 이합체 유도체의 제조방법.

청구항 9

제1항 및 제3항 내지 제5항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 풀러렌 이합체 유도체를 함유하는 유기 전자 소자.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 유기 전자 소자는 유기발광소자, 유기태양전지, 유기트랜지스터, 유기메모리, 또는 유기감광체(OPC)인 유기 전자 소자.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 신규한 풀러렌 이합체 유도체 및 이를 포함하는 유기 전자 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 피롤리딘(pyrrolidine)이 결합된 풀러렌 이합체 유도체 및 이를 함유하는 유기발광소자, 유기태양전지, 유기트랜지스터, 유기메모리, 또는 유기감광체(OPC)를 제공하고자 하는 것이다.

배경기술

[0002]

풀러렌은 분자 자체의 독특한 물리화학적 특성 때문에 많은 관심의 대상이 되어왔다. C₆₀ 및 C₇₀으로 대표되는 풀

러렌은 분자간력에 의한 결합으로 높은 대칭성을 지닌 분자로서, 분자 중의 모든 탄소원자가 등가이고, 서로 공유 결합되어 있으며, 매우 안정된 결정체이다.

- [0003] 이러한 특성에 기초하여, 플러렌은 새로운 탄소계 재료로서 각종 용도에 대한 응용이 기대되고 있다. 이에, 가장 강력하고 수명이 긴 산화방지제이며, 최근에는 항암 효능으로 생의학 분야에서도 주목을 받고 있다.
- [0004] 특히, C₆₀ 등의 플러렌은 소성 변형능이나 가공경화성 등의 금속적인 역학 특성으로 인하여, 초전도 재료, 촉매 재료, 윤활제 재료, 생체 재료 및 비선형 광학 재료 분야의 응용에 관심이 모아지고 있다.
- [0005] 편중된 탄소-탄소 이중결합을 가진 5각형 및 6각형으로 이루어진 플러렌 분자는 방향족이 아니라 알켄(alkene) 구조를 가지므로, 플러렌 분자에 대해 다양한 알켄 부가반응을 통해 용도가 다양한 새로운 플러렌 유도체들을 제조할 수 있어, 최근에는 플러렌 자체의 연구 뿐 아니라, 플러렌에 화학적 기능화 과정을 거친 플러렌 함유 유도체 개발이 많이 시도되고 있다.
- [0006] 또한, 환원 시, 전자이동에 의한 구조의 변화가 전혀 없는 플러렌의 성질을 이용하여, 전자수용체로서의 적용가능성을 기대할 수 있으며, 화학적 기능화를 통한 플러렌의 물리화학적 성질의 증대를 통하여 다양한 용도의 플러렌 유도체 개발이 진행되고 있다.
- [0007] 그 대표적인 일례가 유기분자형 태양전지이다. 유기분자형 태양전지는 최근 몇 년 사이에 그 기술적 가능성이 급격히 향상된 신형 태양전지로서, 유기분자형 태양전지는 전자공여체와 전자수용체의 접합 구조로 이루어져 있고, 상기 전자공여체와 전자수용체간의 소위 광여기 전하 이동현상(photoinduced charge transfer, PICT) 이라 불리는 매우 빠른 전하 이동현상으로서, 상기 광기전력 효과를 발현한다.
- [0008] 상기 전자공여체로 사용되는 유기 반도체는 반도체 고분자의 경우, 폴리파라페닐렌비닐렌(poly para-phenylene vinylene, 이하, PPV라 한다) 계열의 물질과 폴리싸이오펜(polythiophene, 이하, PT라 한다)의 다양한 유도체들이 사용되고 있다. 또한, 전자수용체로는 C₆₀ 플러렌 자체 또는 C₆₀ 플러렌이 유기 용매에 잘 녹도록 설계된 C₆₀ 플러렌 유도체가 사용되고 있다.
- [0009] C₆₀ 플러렌은 유기 용매에 대한 용해도가 낮으므로, 고분자와 섞었을 때 상 분리 현상이 일어나므로, 외형상 전 반적으로 효율성이 낮은 문제가 있다. 이러한 문제를 해소하기 위한 방법으로, C₆₀ 플러렌을 유기용매에 잘 녹도록 이의 측쇄기(side chain)를 붙인 C₆₀ 플러렌 유도체를 사용하고자 연구중이다.
- [0010] 즉, C₆₀ 플러렌의 용해도를 높일 뿐만 아니라 반도체 고분자와 C₆₀ 플러렌의 섞이는 정도를 기존에 비해서 매우 높게 만들 수 있으므로 에너지 전환 효율이 개선된 광기전력 장치를 개발할 수 있다.
- [0011] 일례로 미국공개특허 제2006-0011233호에서는 전자공여체로서 폴리 (3-헥실티오펜)(P3HT)과, 전자수용체로서 [6,6]-페닐-C₆₁-부틸산 메틸에스테르(C₆₀-PCMB)를 사용하고 스프인코팅의 방법으로 광전변환층이 도입된 유기 광기전력 장치를 제시하고 있다.
- [0012] Nature Materials 6, 497 - 500 (2007) 에서는 C₆₀ 플러렌보다 광흡수 능력이 뛰어난 C₇₀ 플러렌 유도체인 [6,6]-페닐-C₇₁-부틸산 메틸에스테르(C₇₀-PCMB)을 광전변환층의 전자수용체로 도입하여 광전변환 성능을 개선한 예가 개시되어 있다.
- [0013] 그러나 여전히 초전도 재료, 촉매 재료, 윤활제 재료, 생체 재료 및 비선형 광학 재료 분야에서의 요구를 충족하기 위해서는, 플러렌 고유의 성질을 그대로 유지하면서도 전기화학적 안정성 및 물리화학적 특성이 우수한 플러렌 유도체의 제조가 필요한 상황이다.
- [0014] 이에, 본 발명자들은 플러렌을 이용하는 유기태양전지의 특성상 소자 구조에서의 전자주계(고분자 혹은 단분자)와 전자 받계(플러렌)의 상분리가 에너지 전환 효율에 큰 영향을 미치며, 아울러 소자 구조 내의 활성층에서의 플러렌 유도체의 적당한 뭉침(집합체)에 의한 적절한 상분리가 유기태양전지 소자의 특성을 높여 그 효율성을 극대화시킨다는 전제 하에 연구를 심화하던 중, 플러렌 이합체 유도체를 제조하고, 제조된 플러렌 이합체 유도체가 플러렌 고유의 성질을 그대로 유지하되, 전기화학적 안정성 및 물리화학적 특성을 향상시키고, 아울러 반도체 고분자와 혼용성이 높아, 에너지 전환 효율을 개선시킬 수 있음을 확인하여, 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0015] (특허문헌 0001) 미국공개특허 제2006-0011233호

비특허문헌

[0016] (비특허문헌 0001) Nature Materials 6, 497 - 500 (2007)

발명의 내용

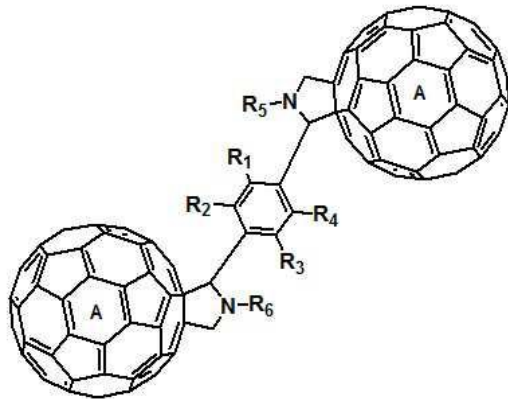
해결하려는 과제

[0017] 본 발명의 목적은 신규한 플러렌 이합체 유도체 및 유기전자소자를 제공하는 것으로, 보다 구체적으로는 피롤리딘(pyrrolidine)기를 갖는 플러렌 이합체 유도체를 이용함으로써 기존의 반도체 고분자와 혼용성이 우수하며, 이를 채용하여 에너지 전환 효율이 향상된 유기 전자 소자를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0018] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 플러렌 이합체 유도체를 제공한다.

[0019] [화학식 1]



[0020]

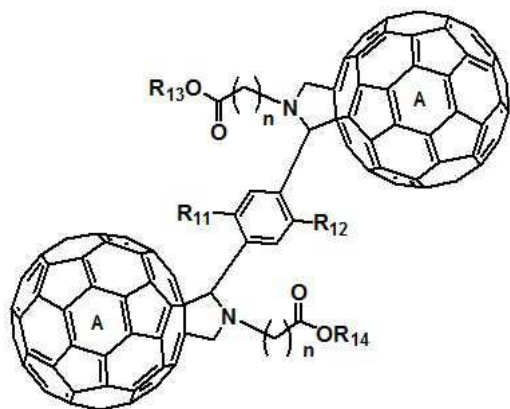
[0021] [상기 화학식 1에서,

[0022] A는 C60, C70, C72, C76, C78 또는 C84의 플러렌이며;

[0023] R₁ 내지 R₆ 는 각각 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬, (C1-C20)할로알킬, (C1-C20)알콕시, (C1-C20)알킬카보닐, (C1-C20)알콕시카보닐, (C1-C20)알킬카보닐(C1-C20)알킬, (C1-C20)알킬카보닐(C1-C20)알콕시, (C1-C20)알콕시카보닐(C1-C20)알킬, (C1-C20)알콕시카보닐(C1-C20)알콕시, (C3-C30)시클로알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이다.]

[0024] 본 발명의 일 실시예에 따른 플러렌 이합체 유도체는 하기 화학식 2로 표시되는 것일 수 있다.

[0025] [화학식 2]



[0026]

[0027] [상기 화학식 2에서,

[0028] A는 C60, C70, C72, C76, C78 또는 C84의 풀러렌이며;

[0029] R11 및 R12 는 각각 독립적으로 (C1-C20)알킬 또는 (C1-C20)알콕시이며;

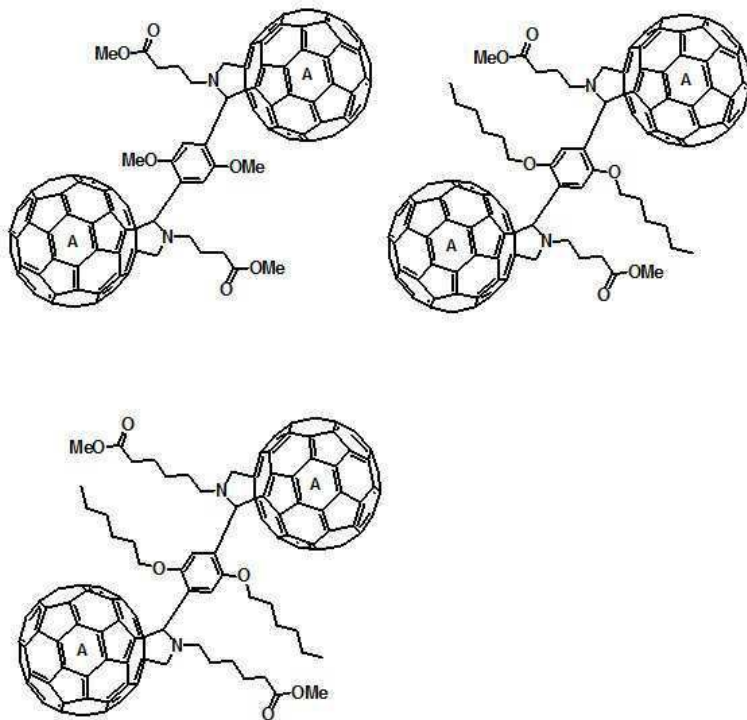
[0030] R13 및 R14 는 각각 독립적으로 (C1-C20)알킬이며;

[0031] n은 1 내지 9의 정수이다.]

[0032] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 2로 표시되는 풀러렌 이합체 유도체는 R11 및 R12 는 각각 독립적으로 (C1-C10)알콕시이며, R13 및 R14 는 각각 독립적으로 (C1-C10)알킬인 것일 수 있다.

[0033] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 2로 표시되는 풀러렌 이합체 유도체에 있어, A는 C60 또는 C70의 풀러렌이며, n은 1 내지 5의 정수인 것일 수 있다.

[0034] 본 발명의 일 실시예에 따른 풀러렌 이합체 유도체는 하기 구조로부터 선택되는 것일 수 있다.



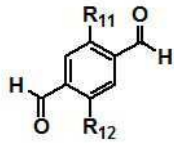
[0035]

[0036] [상기 구조에서,

[0037] A는 C60 또는 C70의 풀러렌이다.]

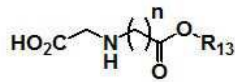
[0038] 본 발명은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물과 풀러렌 및 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 유기용매에 용해한 후 반응하여 화학식 2로 표시되는 화합물을 제조하는 단계; 를 포함하는 풀러렌 이합체 유도체의 제조방법을 제공한다.

[0039] [화학식 3]



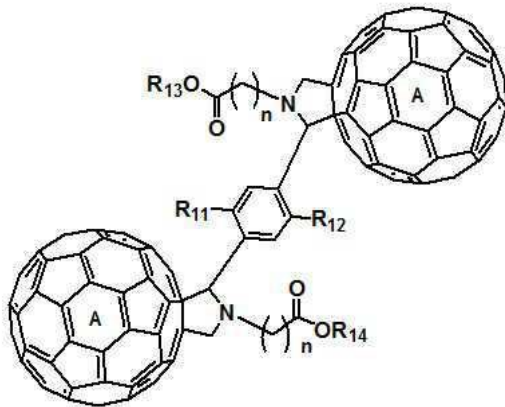
[0040]

[0041] [화학식 4]



[0042]

[0043] [화학식 2]



[0044]

[0045] [상기 화학식 2 내지 화학식 4에서,

[0046] A는 C60, C70, C72, C76, C78 또는 C84의 풀러렌이며;

[0047] R11 및 R12는 각각 독립적으로 (C1-C20)알킬 또는 (C1-C20)알콕시이며;

[0048] R13 및 R14는 각각 독립적으로 (C1-C20)알킬이며;

[0049] n은 1 내지 9의 정수이다.]

[0050] 본 발명의 일 실시예에 따른 풀러렌 이합체 유도체의 제조방법에 있어, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물을 제조하는 단계는 100 내지 150 °C 온도범위에서 수행될 수 있다.

[0051] 본 발명의 일 실시예에 따른 풀러렌 이합체 유도체의 제조방법에 있어, 상기 유기용매는 벤젠, 톨루엔, 벤조니트릴, 테트라하이드로나프탈렌, 데칼린, 카본 디설파이드, 아니솔, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 1-메틸나프탈렌, 1-클로로나프탈렌, 자일렌 또는 이들의 혼합용매일 수 있다.

[0052] 본 발명은 상기 풀러렌 이합체 유도체를 함유하는 유기 전자 소자를 제공한다.

[0053] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 유기 전자 소자는 유기발광소자, 유기태양전지, 유기트랜지스터, 유기메모리, 또는 유기감광체(OPC)일 수 있다.

발명의 효과

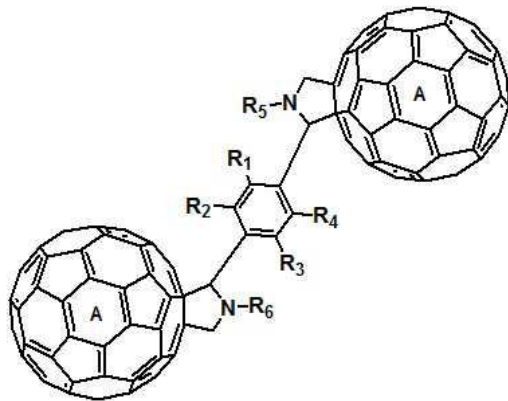
- [0054] 본 발명의 플러렌 이합체 유도체는 피롤리딘기를 이용하여 플러렌 2분자를 연결한 형태의 화합물로 플러렌 고유의 성질을 그대로 유지하면서도 유기용매에 대한 용해도가 우수할 뿐 아니라 전자주계인 고분자 재료와의 혼용성이 우수하며, 열적으로 안정하다는 장점을 가진다.
- [0055] 또한 전자주계인 고분자 재료와의 혼용성이 우수하여 보다 높은 수준의 개방전압을 구현할 수 있어 에너지 전환 효율이 향상된 유기 전자 소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0056] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기태양전지의 모식도를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0057] 이하, 본 발명에 대하여 보다 구체적으로 설명한다. 이 때 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0058] 본 발명에 기재된 「알킬」, 「알콕시」 및 그 외 「알킬」부분을 포함하는 치환체는 직쇄 또는 분쇄 형태를 모두 포함한다. 또한 본 발명에 기재된 「아릴」은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로, 각 고리에 적절하게는 4 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합고리계를 포함하며, 다수개의 아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함한다. 구체적인 예로 페닐, 나프틸, 비페닐, 안트릴, 인데닐(indenyl), 플루오레닐 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 본 발명에 기재된 「헤테로아릴」은 방향족 고리 골격 원자로서 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택되는 1 내지 4개의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 방향족 고리 골격 원자가 탄소인 아릴 그룹을 의미하는 것으로, 5 내지 6원 단환 헤테로아릴, 및 하나 이상의 벤젠환과 축합된 다환식 헤테로아릴이며, 부분적으로 포화될 수도 있다. 또한, 본 발명에서의 헤테로아릴은 하나 이상의 헤테로아릴이 단일결합으로 연결된 형태도 포함한다.
- [0059] 본 발명에 기재된 「시클로알킬」은 포화된 탄화수소고리를 의미하며, 바람직하게는 5 내지 7원의 지환족고리일 수 있으며, 방향족 또는 지환족고리가 융합된 경우도 포함한다.
- [0060] 본 발명은 상기 목적을 달성하기 위하여, 하기 화학식 1로 표시되는 플러렌 이합체 유도체를 제공한다.
- [0061] [화학식 1]



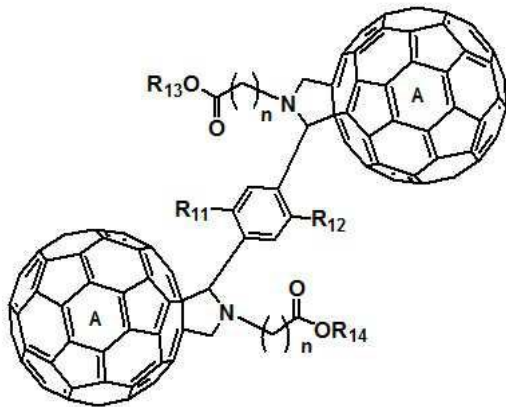
- [0062]
- [0063] [상기 화학식 1에서,
- [0064] A는 C60, C70, C72, C76, C78 또는 C84의 플러렌이며;
- [0065] R1 내지 R6 는 각각 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬, (C1-C20)할로알킬, (C1-C20)알콕시, (C1-C20)알킬카보닐, (C1-C20)알콕시카보닐, (C1-C20)알킬카보닐(C1-C20)알킬, (C1-C20)알킬카보닐(C1-C20)알콕시, (C1-C20)알콕시카보닐(C1-C20)알킬, (C1-C20)알콕시카보닐(C1-C20)알콕시, (C3-C30)시클로알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이다.]

[0066] 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 1로 표시되는 플러렌 이합체 유도체에 있어, 종계는 상기 R₁ 내지 R₆ 는 각각 독립적으로 수소, (C1-C10)알킬, (C1-C10)할로알킬, (C1-C10)알콕시, (C1-C10)알킬카보닐, (C1-C10)알콕시카보닐, (C1-C10)알킬카보닐(C1-C10)알킬, (C1-C10)알킬카보닐(C1-C10)알콕시, (C1-C10)알콕시카보닐(C1-C10)알킬, (C1-C10)알콕시카보닐(C1-C10)알콕시, (C3-C20)시클로알킬, (C6-C20)아릴 또는 (C3-C20)헤테로아릴일 수 있으며, 보다 종계는 R₁ 내지 R₄ 는 각각 독립적으로 수소, (C1-C8)알킬, (C1-C8)할로알킬 또는 (C1-C8)알콕시이며; R₅ 내지 R₆ 는 각각 독립적으로 (C1-C8)알킬카보닐, (C1-C8)알콕시카보닐, (C1-C8)알킬카보닐(C1-C8)알킬, (C1-C8)알킬카보닐(C1-C8)알콕시, (C1-C8)알콕시카보닐(C1-C8)알킬, (C1-C8)알콕시카보닐(C1-C8)알콕시일 수 있다.

[0067] 본 발명에 따른 플러렌 이합체 유도체는 피롤리딘기를 이용하여 플러렌 2분자를 연결된 구조를 가지며, 상술된 구조에 의해 이를 채용한 유기 전자 소자의 활성층에서 플러렌 이합체 유도체의 적당한 문침(집합체)에 의한 적절한 상분리가 유도될 수 있으며, 전자주게인 고분자 재료와의 혼용성이 향상될 수 있다는 장점을 가질 수 있다.

[0068] 본 발명의 일 실시예에 따른 플러렌 이합체 유도체는 유기용매에 대한 용해성을 높이기 위한 측면에서 하기 화학식 2로 표시되는 유도체일 수 있다.

[0069] [화학식 2]



[0070] [상기 화학식 2에서,

[0071] A는 C60, C70, C72, C76, C78 또는 C84의 플러렌이며;

[0072] R₁₁ 및 R₁₂ 는 각각 독립적으로 (C1-C20)알킬 또는 (C1-C20)알콕시이며;

[0073] R₁₃ 및 R₁₄ 는 각각 독립적으로 (C1-C20)알킬이며;

[0074] n은 1 내지 9의 정수이다.]

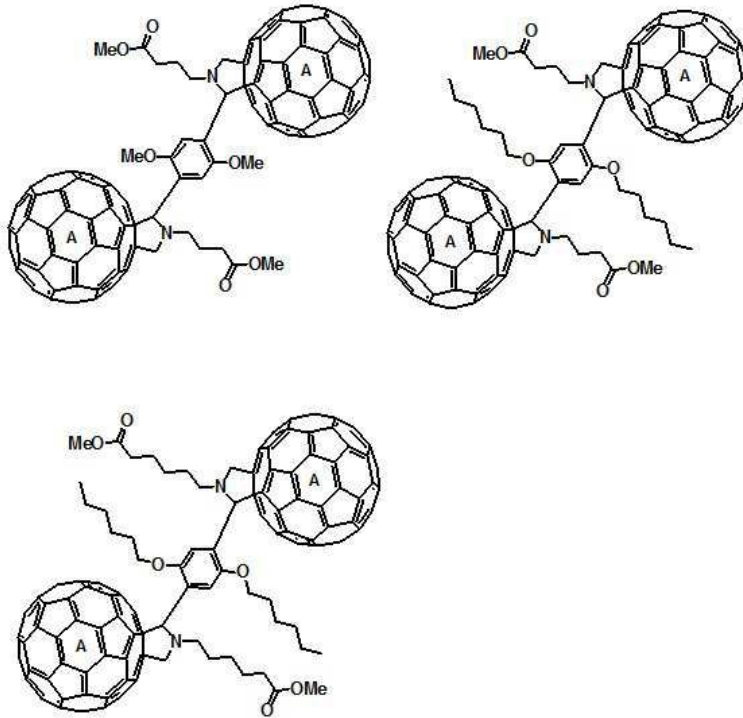
[0075] 본 발명에 따른 상기 화학식 2로 표시되는 플러렌 이합체 유도체의 경우, 유기용매에 대한 용해도가 높은 구조적 특성을 지니며, 높은 용해도를 가짐에 따라 용액공정이 가능한 프린팅, 롤투롤 등 대면적 인쇄공정에 적용이 가능하다는 장점을 가진다.

[0076] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 플러렌 이합체 유도체는 열적으로 안정하며, 전자 이동도가 우수한 측면에서 상기 화학식 2의 R₁₁ 및 R₁₂ 는 각각 독립적으로 (C1-C10)알콕시이며, R₁₃ 및 R₁₄ 는 각각 독립적으로 (C1-C10)알킬일 수 있다.

[0077] 또한 상술된 플러렌 이합체 유도체는 광흡수 능력이 보다 우수한 측면에서 A는 C60 또는 C70의 플러렌일 수 있으며, 유기 용매에 대한 용해도를 높이기 위한 측면에서 n은 1 내지 5의 정수일 수 있다.

[0078] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 플러렌 이합체 유도체는 LUMO 에너지 준위가 높아 이를 채용한 유기 전자 소자의 개방전압 특성을 개선하기 위한 측면에서 보다 바람직하게는 하기 구조로부터 선택되는 플러렌 이합체 유도체일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0079] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 플러렌 이합체 유도체는 LUMO 에너지 준위가 높아 이를 채용한 유기 전자 소자의 개방전압 특성을 개선하기 위한 측면에서 보다 바람직하게는 하기 구조로부터 선택되는 플러렌 이합체 유도체일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.



[0080]

[0081]

또한 본 발명은 상술한 풀러렌 이합체 유도체의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따른 하기 화학식 2로 표시되는 풀러렌 이합체 유도체는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물과 풀러렌 및 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 유기용매에 용해한 후 반응하여 제조될 수 있으나, 이외의 통상의 당업자가 인식할 수 있는 방법으로도 합성 가능함은 물론이다.

[0082]

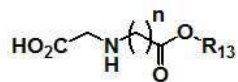
[화학식 3]



[0083]

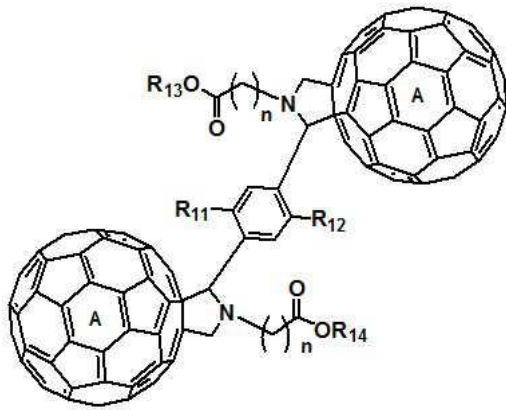
[0084]

[화학식 4]



[0085]

[0086] [화학식 2]



[0087]

[0088]

[상기 화학식 2 내지 화학식 4에서,

[0089]

A는 C₆₀, C₇₀, C₇₂, C₇₆, C₇₈ 또는 C₈₄의 풀러렌이며;

[0090]

R₁₁ 및 R₁₂ 는 각각 독립적으로 (C₁-C₂₀)알킬 또는 (C₁-C₂₀)알콕시이며;

[0091]

R₁₃ 및 R₁₄ 는 각각 독립적으로 (C₁-C₂₀)알킬이며;

[0092]

n은 1 내지 9의 정수이다.]

[0093]

본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 2로 표시되는 풀러렌 이합체 유도체를 제조하는 단계는 대기압에서 유기용매의 환류(Reflux)하에서 수행될 수 있으며, 반응에 사용되는 유기용매의 끓는점보다 5 내지 10 °C 높은 온도범위에서 수행되는 것이 바람직하다. 상기 온도범위의 비한정적인 일예로는 100 내지 150 °C 에서 수행될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0094]

상기 유기용매는 양성자성 용매인 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 2-프로판올; 및 비양성자성 용매인 벤젠, 톨루엔, 벤조니트릴, 테트라하이드로나프탈렌, 데칼린, 카본 디설피이드, 아니솔, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 1-메틸나프탈렌, 1-클로로나프탈렌, 자일렌; 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 용매일 수 있다. 이때, 상술한 풀러렌 이합체 유도체에 대한 높은 용해도를 가지는 측면에서 벤젠, 톨루엔, 클로로벤젠, 자일렌 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0095]

본 발명은 상술한 풀러렌 이합체 유도체를 함유하는 유기 전자 소자를 제공한다.

[0096]

본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전자 소자는 유기태양전지, 유기박막트랜지스터, 유기메모리, 또는 유기감광체일 수 있으며, 바람직하게는 유기태양전지 또는 유기박막트랜지스터일 수 있다.

[0097]

이하 도 1을 참조하여 본 발명의 일 실시예에 따른 본 발명의 풀러렌 이합체 유도체를 함유하는 일반적인 유기태양전지에 대해 상술하나, 이에 한정이 있는 것은 아니다.

[0098]

도 1에 나타낸 상기 유기 광기전력 장치(organic photovoltaic device)는 다음과 같이 제조될 수 있다.

[0099]

하부에서부터 기판(110), 제1전극(120), 버퍼층(130), 광전변환층(140) 및 제2전극(150)이 적층된 구조를 갖는다. 광전변환층(140)과 제2전극(150) 사이에 전자 전달층, 정공 저지층 혹은 옵티컬 스페이스(optical space)층을 도입할 수 있다.

[0100]

상기 기판(110)은 유리 또는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리프로필렌(PP), 폴리아미드(PI), 트리아세틸셀룰로오즈(TAC) 등을 포함하는 플라스틱과 같은 투명 물질로 제조될 수 있으며, 바람직하게는 유리로 제조된다.

[0101]

상기 제1전극(120)은 스퍼터링, 스핀코팅 등의 방법을 사용하여 투명 물질을 상기 기판(110)의 일면에 도포되거나 필름 형태로 코팅됨으로써 형성되는 전극이다. 제1전극(120)은 애노드로 기능하는 부분으로서 후술하는 제2전극(150)에 비하여 일함수가 작은 물질로서 투명성 및 도전성을 갖는 임의의 물질이 사용될 수 있는데, 예컨대 ITO(indium-tin oxide), FTO(Fluorine doped tin oxide), ZnO-(Ga₂O₃ 또는 Al₂O₃), SnO₂-Sb₂O₃ 등이 사용될 수

있으나, ITO를 사용하는 것이 바람직하다.

[0102] 상기 제1전극(120)의 상부로 버퍼층(130)이 예를 들어 스핀코팅 등의 방법을 통하여 도입되는데, 본 발명과 관련하여서는 예컨대 폴리(스티렌 설포네이트)로 도핑된 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)를 사용하여 정공이동도를 향상시킬 수 있다.

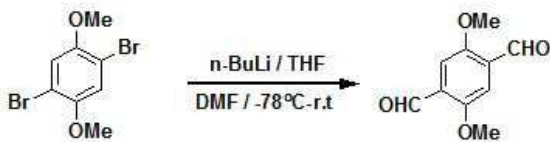
[0103] 한편, 상기 버퍼층(130)의 상부에는 스핀 코팅 등의 방법으로 도입된 광전변환층(140)이 적층되는데, 전도성 고분자와 화학식 1로 표시되는 플러렌 이합체 유도체가 1:0.5 내지 1:4의 중량비로 배합되어 있는 광전물질을 사용할 수 있다. 이와 같이 배합된 광전변환 물질을 한 가지 유기용매 혹은 2가지 이상의 비점이 상이한 유기용매에 용해시킨 용액을 스핀코팅 등의 방법으로 약 80 nm 이상 두께의 광전변환층(140)으로 도입한다. 광전변환층을 형성하는 단계는 다양한 방식이 적용될 수 있으며, 비한정적인 일례로는 스핀(spin) 코팅, 피펫팅(pipetting), 블레이드(blade)코팅, 바(bar) 또는 로드(rod) 코팅, 롤(roll) 코팅, 스프레이(spray) 코팅, 커튼(curtain)코팅, 딥(dip) 코팅, 플로(flow) 코팅, 콤마(comma)코팅, 슬롯다이(slot die) 코팅, 디스펜싱(dispensing), 나이프 코팅, 그라비아(마이크로), 플렉소, 노즐 프린팅 또는 잉크젯 프린팅이 있다. 본 발명에 따른 플러렌 이합체 유도체는 유기용매에 대한 용해도가 우수하여 스핀 코팅 방법 이외에 롤(roll) 코팅, 노즐 프린팅 또는 잉크젯 프린팅 등의 대면적 용액 공정이 가능한 장점을 가진다.

[0104] 또한, 상기 제2전극(150)은 광전변환층(140)이 도입된 상태에서 약 10^{-7} torr 이하의 진공도에서 알루미늄 등의 금속 물질을 100 내지 200 nm로 진공 열 증착한 후에 아르곤 분위기에서 약 150 °C에서 약 10분 이상 후처리를 함으로써, 광전변환층(140)의 상부에 적층될 수 있다. 상기 제2전극(150)으로 사용될 수 있는 물질로는 금, 알루미늄, 구리, 은 또는 그들의 합금, 칼슘/알루미늄 합금, 마그네슘/은 합금, 알루미늄/리튬 합금 등을 포함하며, 바람직하게는 알루미늄, 또는 알루미늄/칼슘 합금일 수 있다.

[0105] 이하, 본 발명을 실시예에 의하여 상세하게 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0106] [실시예 1] C₆₀ 플러렌 이합체 유도체의 합성

[0107] 단계 1. 2,5-dimethoxyterephthalaldehyde 의 합성



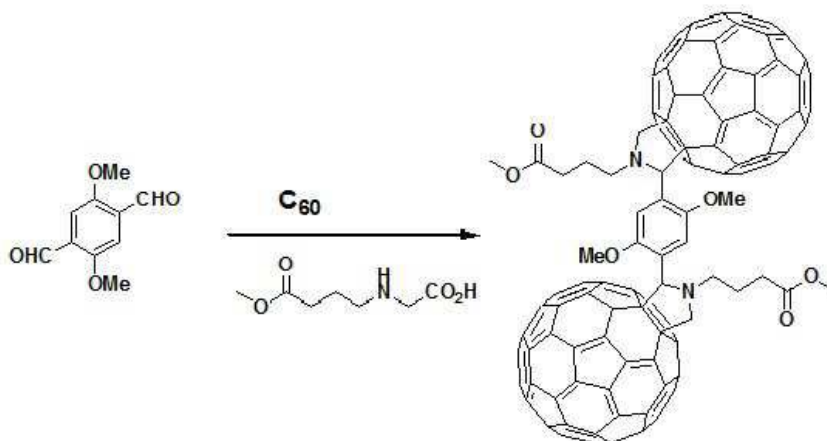
[0108]

[0109] 1,4-Dibromo-2,5-dimethoxybenzene (2.0 g, 6.76 mmol)을 THF 35 mL에 녹인 용액에, 1.6 M BuLi을 -78 °C에서 천천히 적가하였다. 반응 용액을 -78 °C에서 2 시간 동안 교반한 후, DMF(2.8 mL, 33.7 mmol)을 적가하였다. 반응 용액을 실온(20 °C)에서 15 시간 동안 교반한다. 반응 혼합물에 2 N HCl 20 mL을 천천히 떨어뜨리고 교반하였다. 생성된 고체는 감압 여과 후, 건조하여 2,5-dimethoxyterephthalaldehyde 267 mg (30 %)을 얻었다.

[0110] MS(LC): m/z 195.2 (M⁺)

[0111] ¹H-NMR(CDC₁₃, 300MHz): δ 10.50 (s, 2H), 7.46 (s, 2H), 3.94 (s, 6H).

[0112] 단계 2. C₆₀ 플러렌 이합체 유도체의 합성



[0113]

[0114] C60 (1.1 g, 1.54 mmol)을 chlorobenzene 680 mL에 녹여 질소 가스를 충전 후, 2-((6-methoxy-6-oxohexyl)amino)acetic acid (854 mg, 4.20 mmol), 2,5-dimethoxyterephthalaldehyde (130 mg, 0.70 mmol)을 추가하였다. 반응 혼합물을 135 °C에서 16 시간 동안 환류한 후 반응 용액을 농축하여 silica column chromatography (CHCl₃:Acetonitrile = 20:0.1)을 이용, 분리해서 농축하여 얻은 화합물을 CHCl₃ 와 MeOH로 재결정해서 원하는 플러렌 이합체 화합물(실시예 1) 118 mg (4 %)을 얻었다.

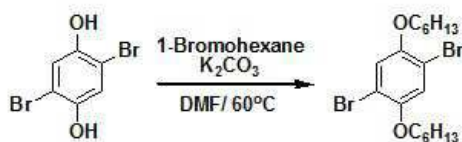
[0115] MS (MALDI): m/z 1934.208 (M⁺), 719.944 (C60).

[0116] ¹H-NMR(CDCl₃, 300MHz): δ 7.62 (s, 2H), 5.64 (s, 2H), 5.02 (d, J=9.3Hz, 2H), 3.74 (s, 6H), 3.63 (s, 6H), 3.06-2.91 (m, 2H), 2.57-2.41 (m, 2H), 2.30 (t, J=10.1Hz, 4H), 1.95-1.59 (m, 12H).

[0117] ¹³C-NMR(CDCl₃, 300MHz): δ 173.90, 156.96, 154.77, 154.55, 154.06, 153.06, 147.36, 147.31, 146.70, 146.62, 146.33, 146.28, 146.23, 146.20, 146.11, 146.08, 146.02, 145.99, 145.75, 145.63, 145.59, 145.39, 145.35, 145.29, 145.21, 145.13, 144.65, 144.60, 144.46, 144.44, 143.16, 143.07, 142.75, 142.70, 142.62, 142.41, 142.36, 142.24, 142.20, 142.17, 142.04, 142.01, 141.82, 141.77, 141.64, 141.56, 140.26, 140.18, 139.45, 139.29, 136.39, 136.31, 136.14, 134.86, 126.50, 113.51, 76.06, 74.23, 69.19, 66.69, 56.26, 52.94, 51.55, 34.09, 28.09, 27.40, 25.10.

[0118] [실시예 2] C₆₀ 플러렌 이합체 유도체의 합성

[0119] 단계 1. 1,4-dibromo-2,5-bis(hexyloxy)benzene 의 합성



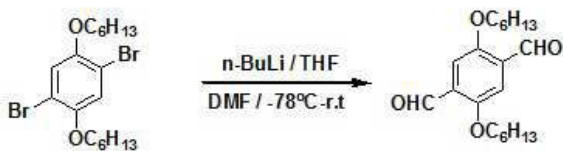
[0120]

[0121] 2,5-dibromohydroquinone (10.0 g, 37.32 mmol)을 DMF 50 mL에 녹인 용액에 Potassium carbonate (51.6 g, 373.28 mmol), 1-Bromohexane (13.0 mL, 93.32 mmol)을 넣고 130 °C에서 16 시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 ethyl acetate 와 증류수로 처리한 후 유기층을 분리, MgSO₄로 수분을 제거하고 농축시킨 후, silica column chromatography (Hex)을 이용하여 1,4-dibromo-2,5-bis(hexyloxy)benzene 8.0 g (50 %)을 얻었다.

[0122] EI-MS: m/z 434 (M⁺)

[0123] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 300\text{MHz})$: δ 7.08 (s, 2H), 3.94 (t, $J=6.5\text{Hz}$, 4H), 1.79 (q, $J=9.2\text{Hz}$, 4H), 1.60-1.21 (m, 12H), 0.90 (t, $J=6.9\text{Hz}$, 6H).

[0124] 단계2. 2,5-bis(hexyloxy)terephthalaldehyde 의 합성



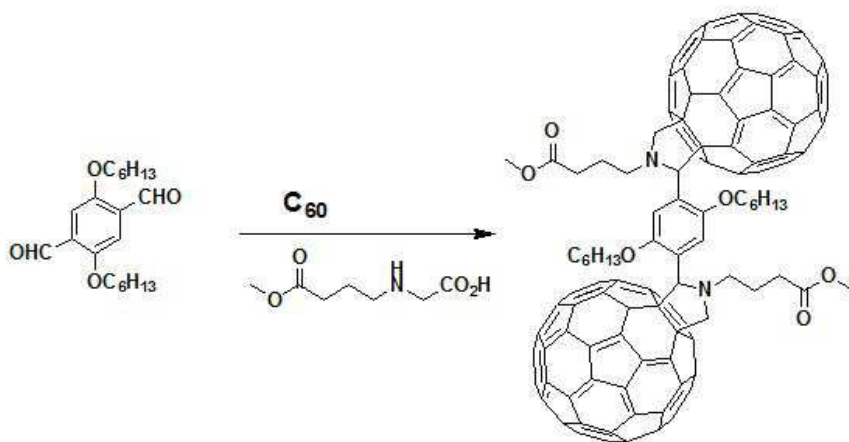
[0125]

[0126] 1,4-dibromo-2,5-bis(hexyloxy)benzene (3.0 g, 6.88 mmol)을 THF 40 mL에 녹인 용액에 1.6 M BuLi (22 mL, 34.39 mmol)을 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 천천히 적가하였다. 반응 용액을 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 3 시간 동안 교반 시킨 후, DMF (2.8 mL, 34.49 mmol)을 적가 하였다. 30 분 후에 반응 용액을 실온에서 15 시간동안 교반하였다. 반응 혼합물에 2 N HCl 20 mL을 천천히 떨어뜨리고 교반하여 생성된 고체를 감압 여과 후, 건조하여 2,5-bis(hexyloxy)terephthalaldehyde 389 mg (17 %)을 얻었다.

[0127] EI-MS: m/z 334 (M^+)

[0128] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 300\text{MHz})$: δ 10.54 (s, 2H), 7.45 (s, 2H), 4.10 (t, $J=6.5\text{Hz}$, 4H), 1.85 (q, $J=9.3\text{Hz}$, 4H), 1.57-1.25 (m, 12H), 0.92 (t, $J=6.9\text{Hz}$, 6H)

[0129] 단계 3. C_{60} 플러렌 이합체 유도체의 합성



[0130]

[0131] C_{60} (1.2 g, 1.64 mmol)을 chlorobenzene 700 mL에 녹여 질소 가스를 충전하면서 교반한 후, 2-((4-methoxy-4-oxobutyl)amino)acetic acid (786 mg, 4.48 mmol), 2,5-bis(hexyloxy)terephthalaldehyde (250 mg, 0.75 mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 $135\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 16 시간 환류한 후 반응 용액을 농축하여 silica column chromatography (CHCl_3)을 이용하여 분리해서 농축하였다. 얻은 화합물을 CHCl_3 와 MeOH로 재결정해서 플러렌 이합체 화합물(실시예 2) 550 mg (20 %)을 얻었다.

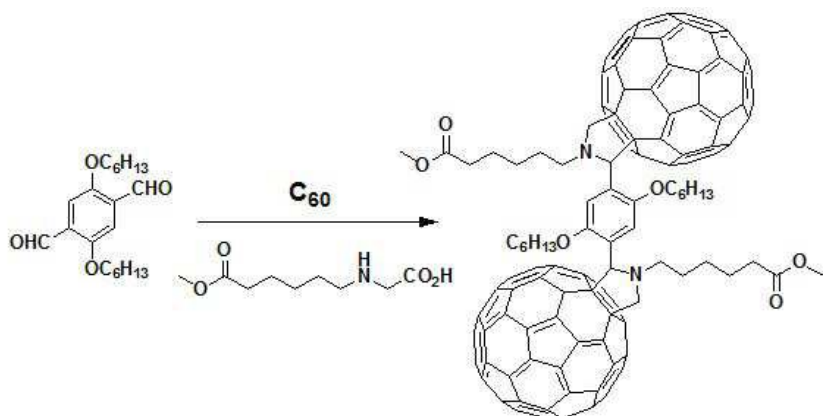
[0132] MS (MALDI): m/z 2018.274 (M^+), 719.958 (C_{60}).

[0133] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 300\text{MHz})$: δ 7.58 (s, 2H), 5.68 (s, 2H), 5.12 (d, $J=9.3\text{Hz}$, 2H), 4.42 (s, 1H), 4.23-4.08 (m, 5H), 3.77 (s, 6H), 3.54 (q, $J=7.4\text{Hz}$, 2H), 3.31 (q, $J=14.2\text{Hz}$, 2H), 2.89-2.57 (m, 6H), 2.45-2.15 (m, 4H), 1.62-1.46 (m, 4H), 1.42-1.17 (m, 14H), 0.86 (t, $J=6.6\text{Hz}$, 6H).

[0134] $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3, 300\text{MHz})$: δ 173.93, 156.77, 154.78, 154.23, 153.92, 152.30, 147.23, 146.64, 146.27,

146.23, 146.20, 146.15, 146.09, 146.04, 145.86, 145.58, 145.54, 145.50, 145.28, 145.16, 145.02, 144.83, 144.61, 144.45, 144.40, 144.35, 143.12, 143.04, 142.94, 142.65, 142.62, 142.50, 142.24, 142.21, 142.17, 142.12, 142.06, 141.87, 141.74, 141.67, 141.43, 141.01, 140.18, 140.13, 140.05, 139.46, 136.29, 136.05, 134.68, 126.11, 114.09, 75.82, 74.31, 69.03, 67.86, 66.47, 52.85, 51.73, 32.44, 31.81, 29.77, 29.25, 25.80, 23.66, 22.74, 14.26.

[0135] [실시예 3] C₆₀ 플러렌 이합체 유도체의 합성



[0136]

[0137] C60 (710 mg, 0.99 mmol)을 chlorobenzene 450 mL에 녹여 질소 가스를 충전하며 교반한 후, 2-((6-methoxy-6-oxohexyl)amino)acetic acid (546 mg, 2.69 mmol), 실시예 2의 단계2 에서 합성한 2,5-bis(hexyloxy)terephthalaldehyde (150 mg, 0.45 mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 135 °C에서 16 시간 환류한 후 농축하여 silica column chromatography (CHCl₃)을 이용하여 분리하였다. 분리된 화합물을 CHCl₃ 와 MeOH로 재결정해서 플러렌 이합체 화합물(실시예 3) 372 mg (18 %)을 얻었다.

[0138] MS (MALDI): m/z 2074.388 (M⁺), 719.974 (C60).

[0139] ¹H-NMR(CDCl₃, 300MHz): δ 7.58 (s, 2H), 5.65 (s, 2H), 5.05 (d, J=9.5Hz, 2H), 4.12 (q, J=10.3Hz, 4H), 3.71 (s, 6H), 3.55 (q, J=10.8Hz, 2H), 3.32 (q, J=14.6Hz, 2H), 2.69-2.40 (m, 6H), 2.16-1.72 (m, 10H), 1.69-1.48 (m, 6H), 1.43-1.12 (m, 12H), 0.86 (t, J=6.3Hz, 6H).

[0140] ¹³C-NMR(CDCl₃, 300MHz): δ 174.15, 156.92, 154.91, 154.35, 154.01, 152.20, 147.23, 147.20, 146.67, 146.38, 146.22, 146.18, 146.14, 146.08, 146.05, 146.02, 145.86, 145.82, 145.59, 145.56, 145.51, 145.48, 145.33, 145.26, 145.21, 145.16, 145.01, 144.83, 144.62, 144.43, 144.40, 144.33, 143.02, 142.92, 142.63, 142.47, 142.24, 142.22, 142.18, 142.15, 142.10, 141.84, 141.72, 141.68, 141.45, 141.00, 140.14, 140.08, 139.42, 136.38, 136.09, 134.68, 126.19, 114.09, 75.95, 74.43, 69.05, 66.65, 53.27, 51.59, 34.13, 31.81, 29.19, 28.39, 27.36, 25.79, 25.22, 22.69, 14.23.

[0141] [실시예 4] 유기태양전지의 제작

[0142] ITO(Indium Tin Oxide) 유리상에, 수용액에 녹아 있는 BATRON-P(PEDOT: PSS)(Bayer사 Germany)를 4000 rpm에서 30 초간 스핀 코팅한 후 10 분간 150 °C에서 열처리하였다. 이후, 전자공여체(폴리 3-헥실싸이오펜(P3HT)):전자수용체(실시예 1)를 1:1.2 중량비로 클로로벤젠에 1 ml에 녹여 용액을 제조하고, 상기 코팅층 상에 800 rpm에서 15 초간 스핀코팅하고, 상온(20 °C)에서 1시간 동안 유지하였다. 이후, 증착기에서 알루미늄을 200 nm로 증착하여 다시 150 °C에서 30 분간 열처리하여 유기태양전지를 제작하였다.

[0143] [실시예 5] 유기태양전지의 제작

[0144] 상기 실시예 4에서, 전자수용체로 실시예 1 대신 실시예 2를 사용하는 것을 제외하고는 동일한 방법으로 유기태양전지를 제작하였다.

[0145] [실시예 6] 유기태양전지의 제작

[0146] 상기 실시예 4에서, 전자수용체로 실시예 1 대신 실시예 3을 사용하는 것을 제외하고는 동일한 방법으로 유기태양전지를 제작하였다.

[0147] 상기의 방법으로 제작된 유기태양전지의 특성 평가를 진행하여 하기 표 1에 나타내었다. 하기 표 1에서, $V_{oc}(V)$ 및 $J_{sc}(mA/cm^2)$ 각각은 제작된 유기태양전지의 전류가 0일 때 전압 값 및 전압이 0일 때 전류 값을 나타낸다. 이때, 상기 FF(fill factor)는 하기 수학적 1로부터 산출될 수 있다.

[0148] [수학적 1]

[0149] $FF = V_{mpp} \cdot J_{mpp} / V_{oc} \cdot J_{sc}$

[0150] (상기 수학적 1에서, V_{mpp} 및 J_{mpp} 각각은 제작된 소자의 전류-전압 측정 시, 최대의 일률을 나타내는 지점에서의 전압 및 전류값을 나타내고, $V_{oc}(V)$ 및 $J_{sc}(mA/cm^2)$ 각각은 제작된 유기태양전지의 전류가 0일 때 전압 값 및 전압이 0일 때 전류 값을 나타낸다.)

[0151] 나아가, 에너지 전환 효율(PCE(%))은 하기 수학적 2로부터 산출된다.

[0152] [수학적 2]

[0153] 에너지 전환 효율(%) = $100 \times FF \times V_{oc} \cdot J_{sc} / P_{in}$

[0154] (상기 수학적 2에서, FF, V_{oc} 및 J_{sc} 는 상기 수학적 1에서 정의한 바와 같고, P_{in} 는 소자에 입사되는 빛의 총 에너지를 나타낸다.)

표 1

	P ₃ HT:fullerene (무계비)	$V_{oc}(V)$	J_{sc} (mA/cm ²)	FF(%)	PCE(%)
실시예 4	1:1.2(oDCB)	0.59	9.58	48	2.75
실시예 5	1:1.2(oDCB)	0.61	11.8	58	4.20
실시예 6	1:1.2(oDCB)	0.62	11.5	58	4.14

[0155]

[0156] 상기 표 1에서 보이는 바와 같이 본 발명의 플러렌 이합체 유도체는 대표적인 전자공여체인 폴리 3-헥실싸이오펜(P₃HT)과 혼합하여 광활성층으로 이용한 유기 전자 소자에서 에너지 전환 효율이 최고 4.14 % 로 높은 에너지 전환 효율을 가짐을 알 수 있다.

[0157] 또한 본 발명에 따른 플러렌 이합체 유도체는 유기용매에 대한 용해도가 우수하며, 광활성층 내에서 전자주계인 고분자 재료와의 이상적인 상분리 형성을 유도함으로써, 이를 채용한 유기 전자 소자는 단락전류(J_{sc})와 Fill factor(FF) 특성이 우수하고, 높은 에너지 전환 효율을 가질 수 있음을 알 수 있었다.

도면

도면1

