



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년03월13일  
(11) 등록번호 10-1838389  
(24) 등록일자 2018년03월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07D 209/82 (2006.01) C07D 209/86 (2006.01)  
H01G 9/20 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C07D 209/82 (2013.01)  
C07D 209/86 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2016-0096346  
(22) 출원일자 2016년07월28일  
심사청구일자 2016년07월28일  
(65) 공개번호 10-2018-0013131  
(43) 공개일자 2018년02월07일  
(56) 선행기술조사문헌  
W02016016221 A1\*  
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자  
고려대학교 세종산학협력단  
세종특별자치시 조치원읍 세종로 2511 (고려대  
학교세종캠퍼스내)  
(72) 발명자  
김환규  
세종특별자치시 조치원읍 도원로 16, 117동 201호  
육춘원  
세종특별자치시 조치원읍 세종로 2511, 호연학서  
정의관 2102-2호  
최인택  
서울특별시 양천구 가로공원로67길 16, 1동 204호  
(74) 대리인  
정은열

전체 청구항 수 : 총 5 항

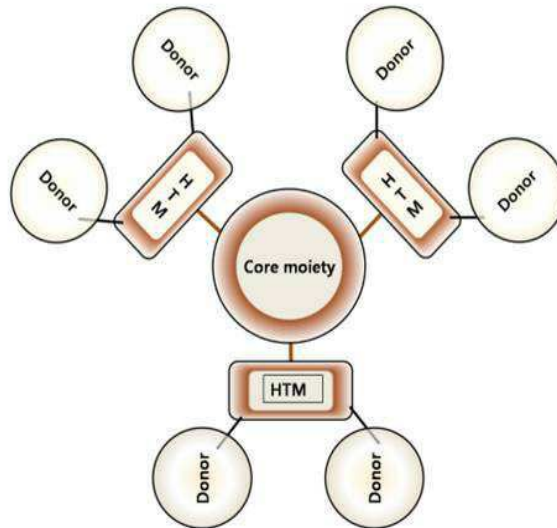
심사관 : 김은희

(54) 발명의 명칭 카바졸 기반 정공수송능력을 갖는 p-형 유기반도체 화합물, 이의 고체형 염료감응 및 유/무기 혼성 태양전지용 전해질로서의 용도 및 이를 포함하는 고체형 염료감응 및 유/무기 혼성 태양전지

(57) 요약

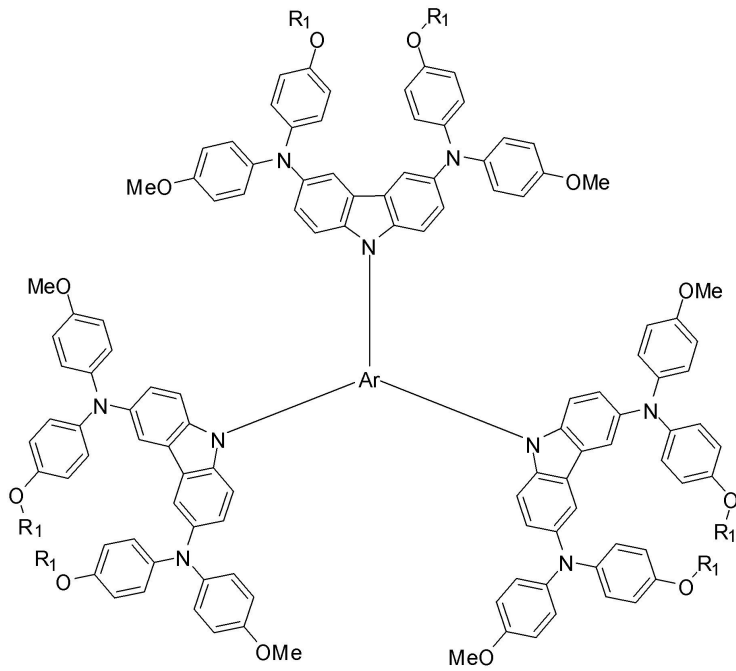
본 발명은 하기 [화학식 I]로 표시되는 카바졸 기반의 정공수송능력을 갖는 p-형 유기반도체 화합물, 이를 이용  
(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



한 전해질 및 이를 포함하는 고체형 염료감응 및 유/무기 혼성 태양전지에 관한 것이다.

[화학식 I]



(52) CPC특허분류

*H01G 9/2009* (2013.01)

*H01L 51/0059* (2013.01)

*H01L 51/0072* (2013.01)

*Y02E 10/542* (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

CN105198792 A\*

US20060051690 A1

KR1020130120426 A

Adv. Funct. Mater., High-Tg carbazole Derivatives as Blue-Emitting Hole-Transporting Materials for Electroluminescent Devices

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- 이 발명을 지원한 국가연구개발사업  
 과제고유번호 2014R1A2A1A10051630  
 부처명 미래창조과학부  
 연구관리전문기관 한국연구재단  
 연구사업명 [2차년도]중견연구자지원사업  
 연구과제명 에너지 나노 소재 기반 융-복합화 연구를 통한 차세대 박막 태양전지 개발  
 기여율 30/100  
 주관기관 고려대학교(세종)  
 연구기간 2015.11.01 ~ 2016.10.31
- 이 발명을 지원한 국가연구개발사업  
 과제고유번호 2015M1A2A2056543  
 부처명 미래창조과학부  
 연구관리전문기관 한국연구재단  
 연구사업명 [1차년도] 기후변화대응기술개발사업  
 연구과제명 고성능 정공수송물질의 분자설계 및 분자구조제어 합성기술 개발  
 기여율 30/100  
 주관기관 고려대학교(세종)  
 연구기간 2015.10.19 ~ 2016.10.18
- 이 발명을 지원한 국가연구개발사업  
 과제고유번호 2015K000287  
 부처명 미래창조과학부  
 연구관리전문기관 연구개발특구진흥재단  
 연구사업명 [1차년도]과학벨트기능지구지원사업  
 연구과제명 에너지-제로 조명소재개발  
 기여율 40/100  
 주관기관 고려대학교(세종)  
 연구기간 2015.09.01 ~ 2016.08.31
-

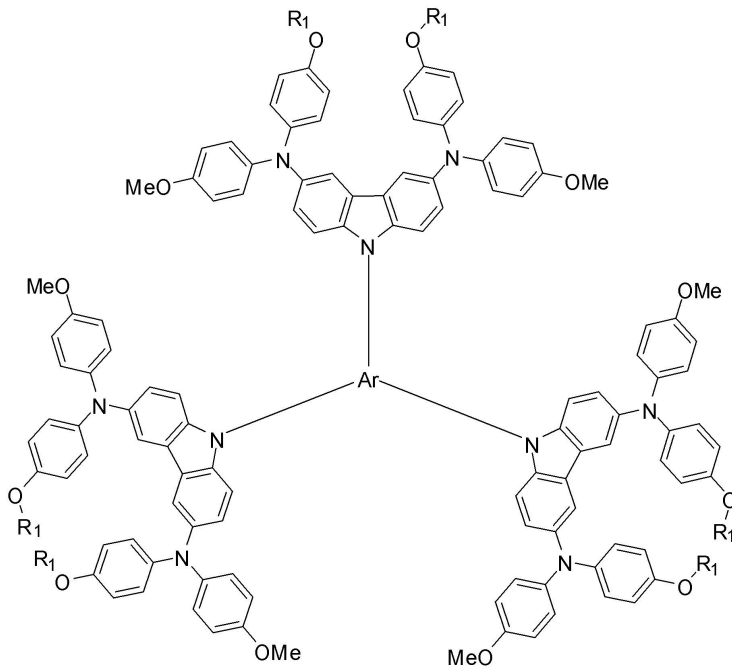
명세서

청구범위

청구항 1

하기 [화학식 I]로 표시되는 p-형 유기반도체 화합물:

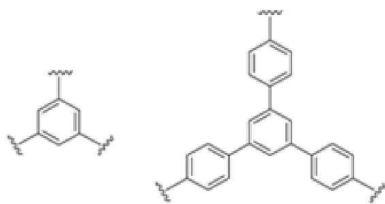
[화학식 I]



상기 [화학식 I]에서,

R<sub>1</sub>은 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, Ar은 3개의 연결기로서, 하기 [구조식 1] 중에서 선택되는 어느 하나이다.

[구조식 1]

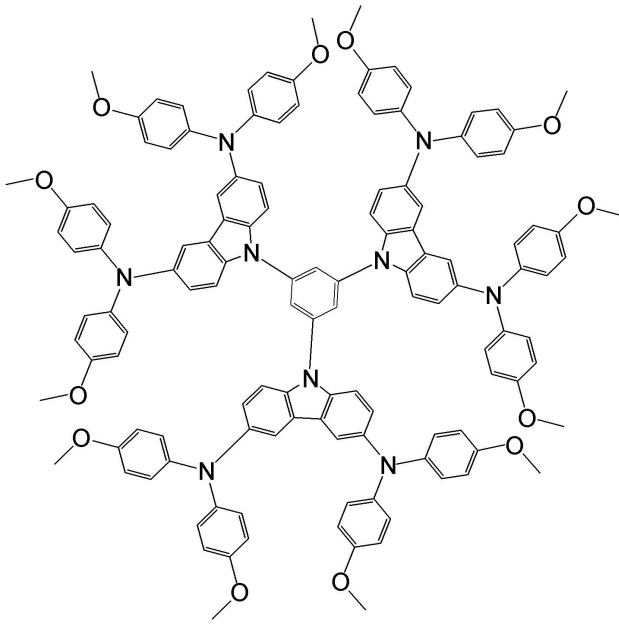


청구항 2

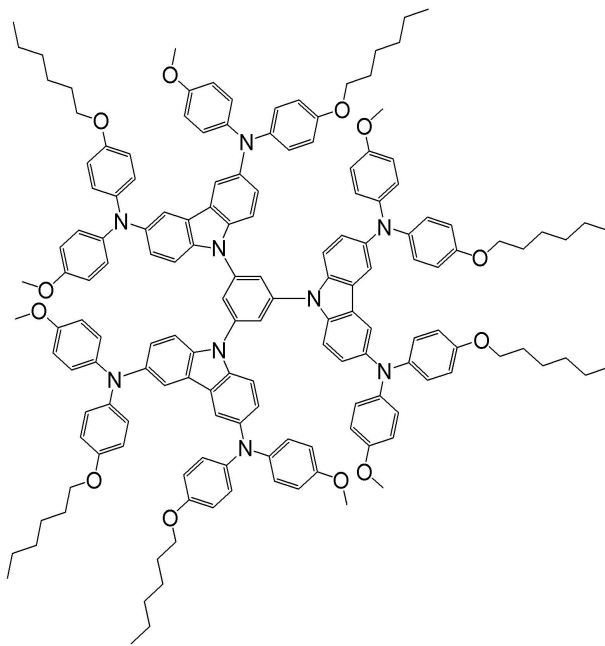
제1항에 있어서,

상기 [화학식 I]로 표시되는 p-형 유기반도체 화합물은 하기 [화학식 1] 내지 [화학식 3] 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 p-형 유기반도체 화합물:

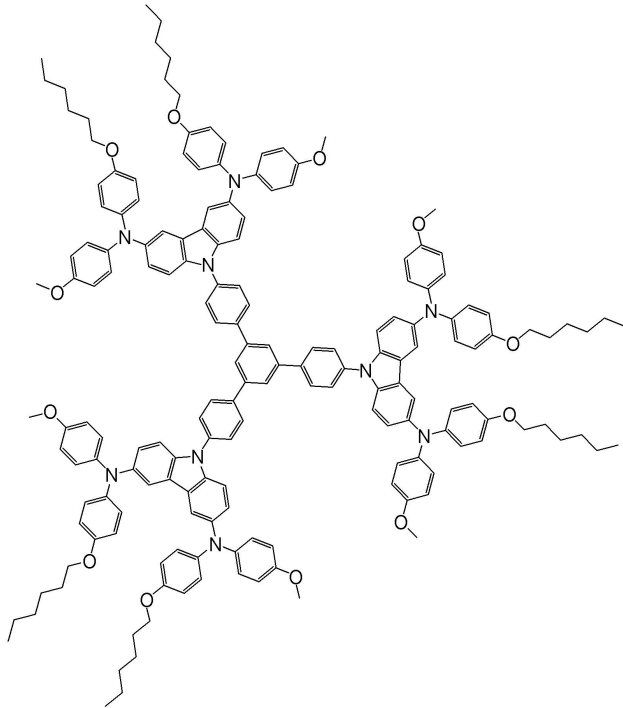
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



**청구항 3**

제1항에 따른 [화학식 I]로 표시되는 p-형 유기반도체 화합물을 포함하는 태양전지용 고체 전해질.

**청구항 4**

제3항에 따른 태양전지용 고체전해질을 포함하는 고체형 염료감응 태양전지.

**청구항 5**

제3항에 따른 태양전지용 고체전해질을 포함하는 고체형 유무기 혼성 태양전지.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 정공수송능력을 갖는 p-형 유기반도체 화합물로서, 더욱 상세하게는 카바졸 기반의 정공수송능력을 갖는 p-형 유기반도체 화합물, 이를 이용한 전해질 및 이를 포함하는 고체형 염료감응 및 유/무기 혼성 태양전지에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 루테튬계 착화합물을 염료로서 사용한 염료감응 태양전지는 10%를 상회하는 에너지변환 효율을 나타냄으로써 학계의 주목을 받았으나 소자의 장기안정성이 떨어지는 문제점으로 인하여 상용화에 어려움을 겪고 있는 실정이다.

[0003] 일반적으로 염료감응 태양전지는 두 개의 전극(photo electrode와 counter electrode), 반도체 나노 입자(주로 이산화티타늄), 염료 그리고 액체 전해질로 구성되어 있으며 표면에 염료분자가 화학적으로 흡착된 n-형 나노입자 반도체 산화물 전극에 태양 빛(가시광선)이 흡수되면 염료분자가 전자-홀 쌍을 생성하고, 상기 전자는 반도체 산화물의 전도띠로 주입되어 나노입자간 계면을 통하여 투명 전도성 막으로 전달되어 전류를 발생시키며, 상기 홀은 산화-환원 전해질에 의해 전자를 받아 다시 환원되는 전자의 순환 메카니즘에 의해 작동된다.

[0004] 이중 액체 전해질 구성 요소 부분이 소자의 장기 안정성과 아주 밀접하게 관련되어 있다. 요오드가 포함된 용액 상태의 휘발성 전해액은 에너지 변환효율 측면에서는 우수한 장점을 가지고 있지만, 사용기간 동안 전해액이 누

출 또는 휘발되게 되면 소자의 안정성에 치명적인 문제를 일으킬 수 있다는 단점도 함께 가지고 있다. 특히 전해액의 요오드 성분은 장시간 구동 시 염료분자의 화학적 분해를 유발할 수 있고, 소량의 산소와 수분과의 작용으로 금속성분의 모듈 그리드(module grid)를 심각하게 파괴하기도 한다.

[0005] 이러한 용액 상태의 전해액이 가진 문제점들을 해결하기 위해 p-형 유기 반도체 물질을 사용하여 기존의 액체 전해액을 대체하기 위해 많은 노력이 진행되고 있으며 2013년에 스위스의 그라첼(Gratzel) 그룹에서는 Y123 염료를 사용하고 기존의 액체 전해액을 2,2',7,7'-테트라키스(N,N-다이-p-메톡시페닐-아민)9,9'-스피로바이플루오렌(Spiro-OMeTAD) p-형 유기 반도체 물질로 대체하여 7.2%의 에너지 변환효율을 얻을 수 있음을 보고 하였으며, 이는 현재까지 보고된 고체형 염료감응 태양전지의 효율중 가장 높은 값이다.

[0006] 이처럼 p-형 유기 반도체 물질을 사용하여 고체형 염료감응 태양전지를 제조할 경우 기존의 액체 전해액을 사용한 염료감응 태양전지에 비해 에너지 변환효율이 낮은 이유는 액체 전해액에 비해 유기 p-형 반도체 물질의 TiO<sub>2</sub> 다공으로의 침투 능력에 한계가 있기 때문에 2 μm의 매우 얇은 TiO<sub>2</sub> 박막을 사용하여야 하고 이 경우 염료의 흡착량이 줄어들어 빛을 충분히 흡수할 수 없기 때문이다.

[0007] 반면 최근 큰 주목을 받고 있는 페로브스카이트 구조를 갖는 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 광흡수 물질과 Spiro-MeOTAD 홀전도체를 이용한 유/무기 혼성 태양전지의 경우 표준 태양광 조건에서 15%의 고효율을 얻을 수 있음이 보고되었는데, 이는 페로브스카이트 물질의 광흡수 능력이 매우 뛰어나 매우 얇은 두께 (약 500 nm)의 TiO<sub>2</sub> 박막을 사용하여도 빛을 충분히 흡수할 수 있기 때문이다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

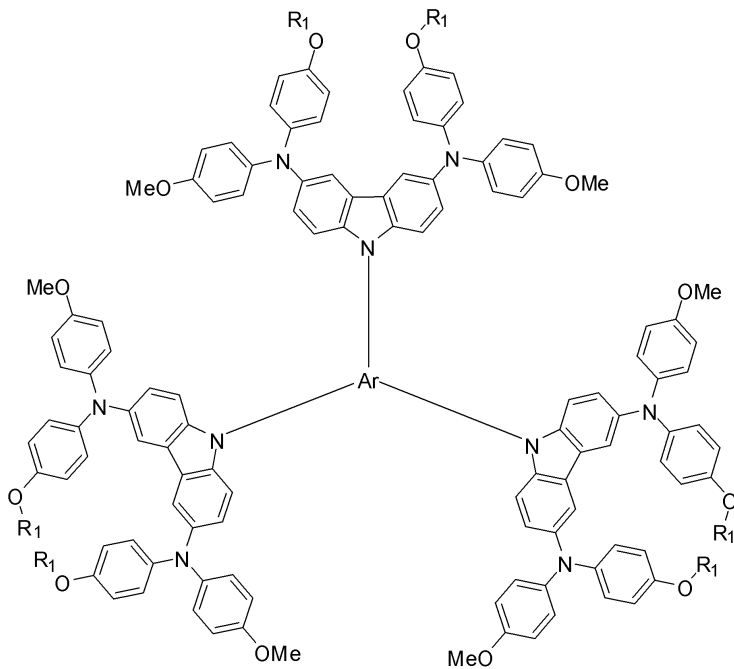
[0008] 본 발명은 기존에 사용하던 Spiro-OMeTAD의 대용으로 사용할 수 있는 새로운 개념의 p-형 정공수송물질을 제공하고자 하는 것으로서, 기존의 Spiro-OMeTAD 물질에 비해 용매로의 용해도가 우수하여 고체형 염료감응 태양전지의 제조에 사용할 경우 스핀 코팅 시 TiO<sub>2</sub> 기공 내부로의 침투 능력이 우수하기 때문에 2 μm 이상의 TiO<sub>2</sub> 박막을 사용하여도 기공 내부를 효율적으로 채워 에너지 변환 효율의 저하가 나타나지 않으며, 또한 정공수송능력이 기존 Spiro-OMeTAD 물질에 비해 우수하기 때문에 염료/TiO<sub>2</sub>/정공수송물질 계면에서 여기 전자의 재결합 저항을 크게 함으로서 개방전압의 손실을 막을 수 있고 이로 인해 기존의 Spiro-OMeTAD 물질을 사용할 경우에 비해 높은 효율을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 우수한 정공수송 능력으로 인하여 페로브스카이트 광흡수 물질과 함께 유/무기 혼성 태양전지를 제조할 경우 기존의 Spiro-OMeTAD 물질을 사용한 경우에 비해 우수한 에너지 변환 효율을 얻을 수 있는 새로운 정공수송 물질을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 또한, 본 발명은 기존의 액체 전해액을 상기 정공수송물질로 대체함으로써 광전류 광전압 및 Fill factor가 개선되는 염료감응 및 유/무기 혼성 태양전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 [화학식 I]로 표시되는 p-형 유기반도체 화합물을 제공한다.

[0011] [화학식 I]

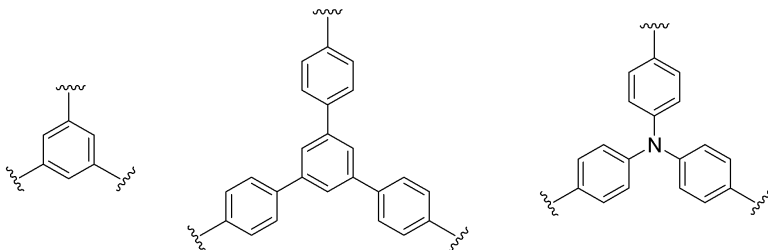


[0012]

[0013] 상기 [화학식 I]에서,

[0014] R<sub>1</sub>은 탄소수 1 내지 50의 알킬기이고, Ar은 3가의 연결기로서, 하기 [구조식 1] 중에서 선택되는 어느 하나이다.

[0015] [구조식 1]



[0016]

[0017] 또한, 본 발명은 상기 p-형 유기반도체 화합물을 포함하는 태양전지용 고체전해질을 제공한다.

[0018] 또한, 본 발명은 상기 태양전지용 고체전해질을 포함하는 태양전지를 제공한다.

**발명의 효과**

[0019] 본 발명의 p-형 유기반도체 화합물은 기존의 고체 염료감응 및 유/무기 혼성 태양전지에 사용되었던 Spiro-OMeTAD p-형 유기반도체에 비해 합성이 용이하고 성능이 우수하다.

[0020] 또한, 본 발명의 p-형 유기반도체 화합물은 기존의 Spiro-OMeTAD 물질에 비해 용매로의 용해도가 우수하여 고체형 염료감응 태양전지의 제조에 사용할 경우 스핀 코팅 시 TiO<sub>2</sub> 기공 내부로의 침투 능력이 우수하기 때문에 2 μm 이상의 TiO<sub>2</sub> 박막을 사용하여도 기공 내부를 효율적으로 채워 에너지 변환 효율의 저하가 나타나지 않는 효과가 있다.

[0021] 또한, 본 발명의 p-형 유기반도체 화합물은 정공수송능력이 기존 Spiro-OMeTAD 물질 보다 우수하기 때문에 염료/TiO<sub>2</sub>/정공수송물질 계면에서 여기 전자의 재결합 저항을 크게 함으로서 개방전압의 손실을 막을 수 있고 이로 인해 기존의 Spiro-OMeTAD 물질을 사용할 경우보다 높은 효율을 얻을 수 있는 효과가 있다.

[0022] 또한, 본 발명의 p-형 유기반도체 화합물은 우수한 정공수송 능력으로 인하여 페로브스카이트 광흡수 물질과 함



계 유/무기 혼성 태양전지를 제조할 경우 기존의 Spiro-OMeTAD 물질을 사용한 경우보다 우수한 에너지 변환 효율을 얻을 수 있는 효과가 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0023] 도 1은 본 발명의 신규 P-형 유기반도체 물질의 모식도이다.

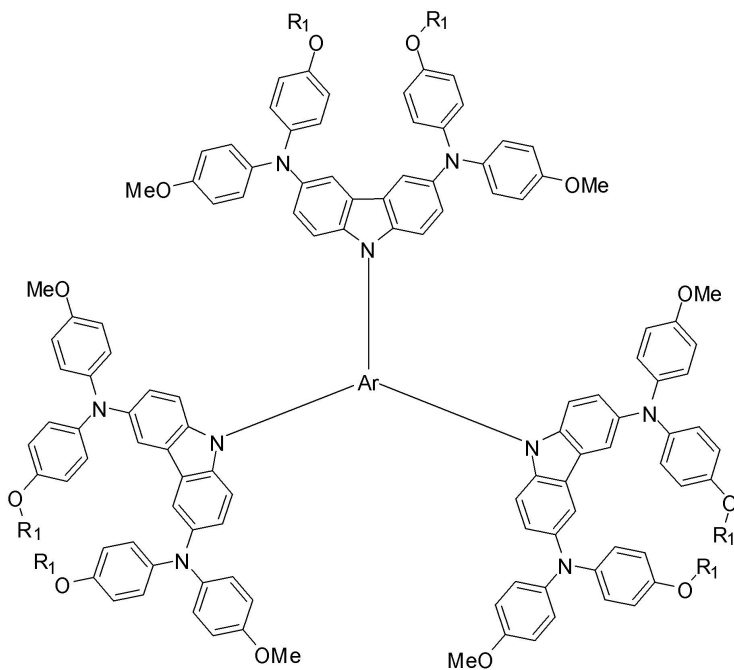
**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0024] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0025] 본 발명에서 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 갖는 것으로 해석될 수 있다.

[0026] 본 발명은 하기 [화학식 I]로 표시되는 p-형 유기반도체 화합물에 관한 것이다.

[0027] [화학식 I]

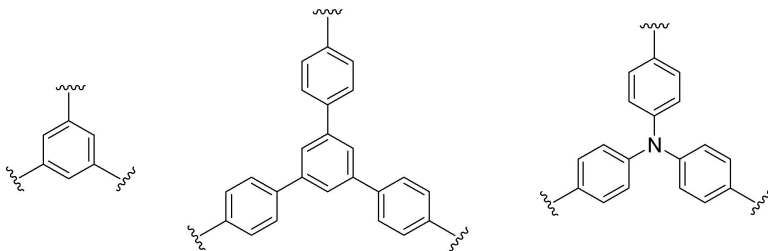


[0028]

[0029] 상기 [화학식 I]에서,

[0030] R<sub>1</sub>은 탄소수 1 내지 50의 알킬기이고, 바람직한 일 실시예에 의하면 탄소수 1 내지 35의 알킬기일 수 있으며, Ar은 3가의 연결기로서, 하기 [구조식 1] 중에서 선택되는 어느 하나이다.

[0031] [구조식 1]



[0032]

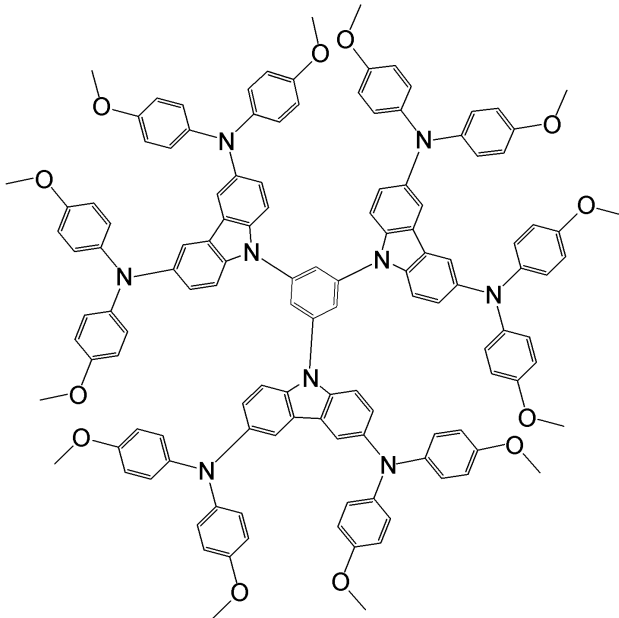
[0033] 한편, 상기 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄 형태일 수 있으며, 이의 구체적인 예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, iso-아밀기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 스테아릴기, 트리클로로메틸기, 트리플루오르메틸기 등을 들 수 있으며, 필요에 따라서는 상기 알킬기 중 하나 이상의 수소 원자는 중수소 원자, 할로젠 원자, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 실릴기(이 경우 "알

킬실릴기"라 함), 치환 또는 비치환된 아미노기(-NH<sub>2</sub>, -NH(R), -N(R')(R'')), 여기서 R, R' 및 R''은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 24의 알킬기임(이 경우 "알킬아미노기"라 함), 아미디노기, 히드라진기, 히드라존기, 카르복실기, 술폰산기, 인산기, 탄소수 1 내지 24의 알킬기, 탄소수 1 내지 24의 할로젠화된 알킬기, 탄소수 2 내지 24의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 1 내지 24의 헤테로알킬기, 탄소수 5 내지 24의 아릴기, 탄소수 6 내지 24의 아릴알킬기, 탄소수 3 내지 24의 헤테로아릴기 또는 탄소수 3 내지 24의 헤테로아릴알킬기 등으로 치환될 수 있다.

[0035] 본 발명에 따른 [화학식 I]로 표시되는 p-형 유기반도체 화합물은 짧은 합성루트로 인하여 기존의 고가인 Spiro-OMeTAD 물질보다 가격이 저렴하게 책정될 수 있는 장점이 있고, 그럼에도 불구하고 태양광 소자를 제작시 기존의 Spiro-OMeTAD 물질에 견줄만한 우수한 성능을 얻을 수 있는 것으로서, 본 발명에 따른 p-형 유기반도체 화합물은 다이머(Dimer) 혹은 트리머(Trimer) 화학구조를 갖는 카바졸 유도체를 도입함으로써 인하여 우수한 전하 전도도를 나타내며 또한 알킬 그룹의 도입으로 인하여 용해도를 증가시킴으로서 TiO<sub>2</sub> 광전극과의 계면특성을 향상시킨 것을 특징으로 한다.

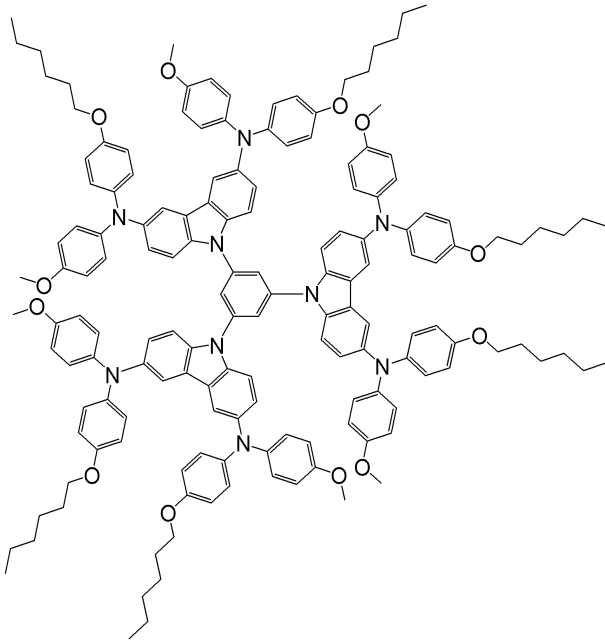
[0037] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 [화학식 I]로 표시되는 p-형 유기반도체 화합물은 구체적으로 하기 [화학식 1] 내지 [화학식 3] 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있으며, 이는 구체적인 예시이며 이에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[0038] [화학식 1]



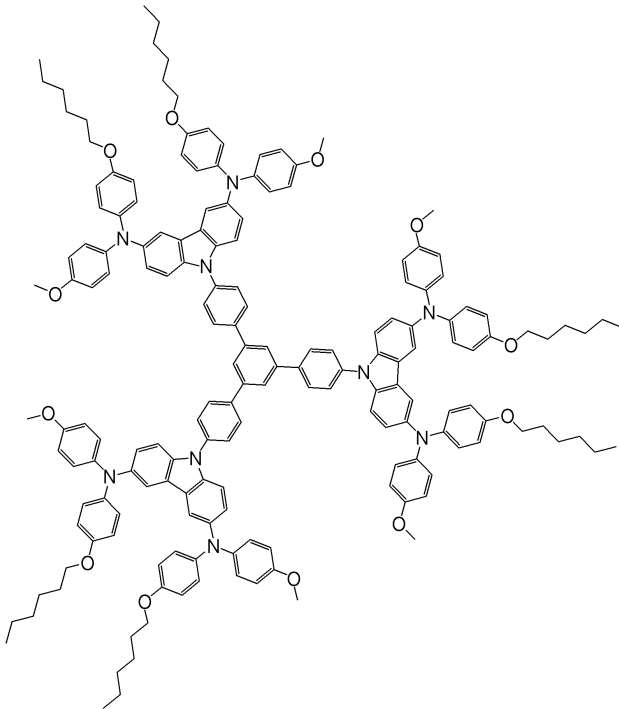
[0039]

[0040] [화학식 2]



[0041]

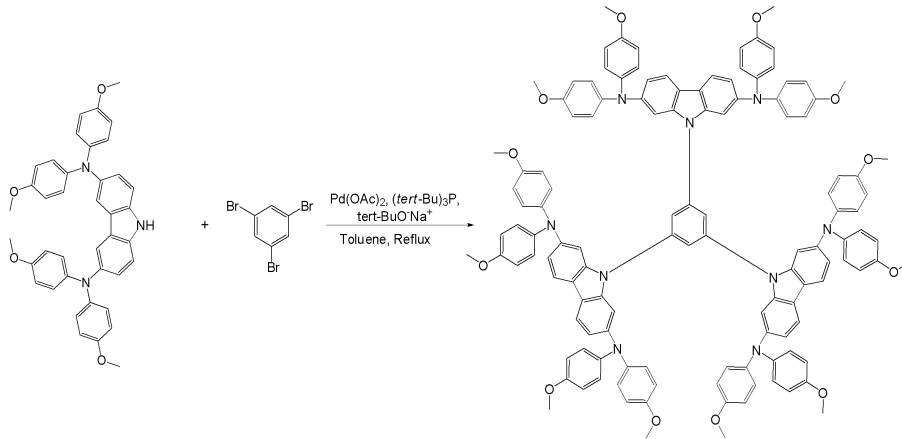
[0042] [화학식 3]



[0043]

[0044] 본 발명에 따른 p-형 유기반도체 화합물은 예를 들어 하기 [반응식 1]의해 제조될 수 있다. 더 자세한 내용은 후술하는 하기 실시예 1 내지 3에서 설명한다. 그러나, 제조 방법이 하기 [반응식 1]에 한정하는 것은 아니고, 공지된 유기 반응을 이용하여 다양한 방법으로 합성할 수 있다.

[0045] [반응식 1]



[0046]

[0047] 상기 [화학식 I]로 표시되는 p-형 유기반도체 화합물은 고체 염료감응 및 유/무기 혼성 태양전지용 고체전해질로서 유용하게 사용될 수 있다.

[0048] 따라서, 본 발명은 상기 [화학식 I]의 p-형 유기반도체 화합물을 포함하는 고체 염료감응 및 유/무기 혼성 태양전지용 고체전해질을 제공한다.

[0049] 또한, 본 발명은 상기 태양전지용 고체전해질을 포함하는 태양전지를 제공한다. 상기 태양전지는 염료감응형 태양전지 또는 유/무기 혼성 태양전지일 수 있다.

[0051] 본 발명에서 염료감응 태양전지는, 이에 한정되는 것은 아니나, 일 실시예에 의하면 다음과 같은 구성을 포함하여 이루어질 수 있다.

[0052] 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 전해질.

[0053] 상기 전해질은 본 발명에 따른 [화학식 I]로 표시되는 p-형 유기반도체 화합물을 포함한다.

[0055] 또한, 상기 태양전지를 구성하는 소재들을 예를 들어 설명하면 다음과 같다.

[0056] 상기 전도성 투명 기판을 포함하는 제1전극은 인듐 틴 옥사이드, 플루오린 틴 옥사이드, ZnO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 주석계 산화물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 물질로 형성된 투광성 전극을 포함하는 유리 기판 또는 플라스틱 기판일 수 있다.

[0057] 상기 광흡수층은 반도체 미립자, 염료, 페로브스카이트(Perovskite) 결정구조의 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 화합물 등을 포함하며, 상기 반도체 미립자는, 이에 한정되는 것은 아니나, 이산화티탄(TiO<sub>2</sub>), 이산화주석(SnO<sub>2</sub>), 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, 루테튬계 유기금속화합물 혹은 페로브스카이트 결정구조의 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 화합물을 들 수 있다.

[0058] 상기 제2전극으로는 Au, Ag 혹은 Al 이 사용될 수 있으며 주로 열증착 방식을 통하여 p-형 유기반도체 위에 증착된다.

[0060] 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 정해될 것이다.

[0062] **사용된 시약**

[0063] 본 발명의 화합물 제조에 필요한 시약은 아연 과우더(Zn dust), 소듐 나이트라이트(sodium nitrite), 소듐 아이오다이드(sodium iodide), 트라이페닐포스핀(triphenylphosphine), 4-아이오도아니솔(4-iodoanisole), 파라-아니시딘(p-anisidine), 소듐 하이드라이드(sodium hydride), 팔라듐(II) 아세테이트(palladium(II) acetate), 소

트-부톡사이드(sodium tert-butoxide), 1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센(1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene), 구리 파우더(Cu powder), 리튬 알루미늄 하이드라이드(Lithium aluminium hydride), 1,3,5-트리브로모벤젠(1,3,5-tribromobenzene), 트리페닐아민(triphenylamine), Hydrogen iodide, Lithium Bis(Trifluoromethanesulfonyl)Imide, 4-tert-butylpyridine, 카바졸(carbazol), N-Bromosuccinimide, methylamine (CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>) solution (33wt% in absolute ethanol), hydroiodic acid (55 wt% in water) 은 알드리치(Aldrich)사 제품을 사용하였으며, 1,3,5-트리스(4-브로모페닐)벤젠(1,3,5-Tris(4-bromophenyl)benzene)을 TCI사 제품을 사용하였으며, 5-니트로-메타-자일렌(5-nitro-m-xylene)은 Alfa aesar 제품을 사용하였으며, 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 헥산(hexane), 톨루엔(toluene), 디클로로메탄(dichloromethane), 클로로포름(chloroform), 에탄올(ethanol), 아세톤(acetone), 파라-톨루엔설포닐 클로라이드(p-toluenesulfonyl chloride), KOH, MgSO<sub>4</sub>는 삼전화학 제품을 사용하였다. 이중 THF, 헥산, 톨루엔은 소듐/벤조페논(sodium/benzophenone) 하에서 정제하여 사용하였고, CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>는 CaH<sub>2</sub> 및 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 하에서 정제하여 사용하였다. 그 외의 시약들은 별다른 정제 과정 없이 사용하였다. TiO<sub>2</sub> 페이스트는 Dyesol사의 18-NRT를 사용하였다. FK209(tris(2-(1H-pyrazol-1-yl)-4-tert-butylpyridine)-cobalt(III)-tris(bis(trifluoromethylsulfonyl)imide)는 J. Mater. Chem. A, 2013, 1, 11842 문헌의 방법대로 제조하여 사용하였다.

[0065] **합성된 화합물의 확인방법**

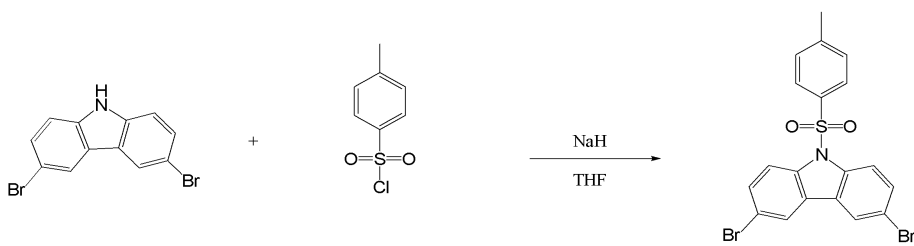
[0066] 제조한 화합물은 <sup>1</sup>H NMR과 MASS SPECTRASCOPY 그리고 FT-IR 분광학적인 방법으로 구조를 확인하였다. <sup>1</sup>H NMR은 베리안(Varian) 300 분광기를 사용하여 기록하였고, 모든 화학적 이동도는 내부 표준물질인 테트라메틸실란(tetramethyl silane)에 대해 ppm 단위로 기록하였다. IR 스펙트럼은 퍼킨-엘머(Perkin-Elmer) 분광계를 사용하여 KBr 펠렛으로 측정하였다. 발광 스펙트럼은 에디버그(Edinburgh)사 FS920으로 고체상으로 측정하였다.

[0068] **중간체의 합성**

[0069] 비스(4-메톡시페닐)아민(bis(4-methoxyphenyl)amine)은 "Organic Letters, 2003, Vol 5, No. 14, 2453." 문헌의 방법대로 제조하였고, 트리스(4-브로모페닐)아민(tris(4-bromophenyl)amine)은 "J. Mater. Chem., 2012, 22(16), 7945." 문헌의 방법대로 제조하였고, 3,6-다이브로모-9H-카바졸(3,6-dibromo-9H-carbazole)은 "Chem. Eur. J., 2011, 17, 11115" 문헌의 방법대로 제조하였고, 1-브로모-4-(헥실옥시)벤젠(1-bromo-4-(hexyloxy)benzene)은 "organic letters., 2014, 16(5), 3978." 문헌의 방법대로 제조하였다.

[0071] **실시예 1 : SGT-405(3,6)의 합성**

[0072] **1-1 : 3,6-dibromo-9-tosyl-9H-carbazole의 합성**

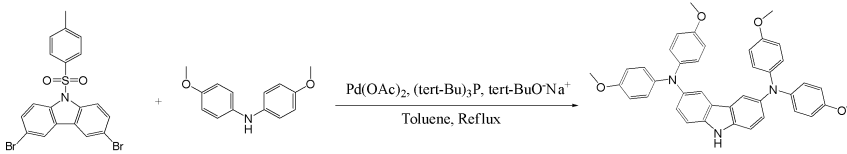


[0073]

[0074] 250 ml 플라스크에 3,6-브로모카바졸(15.2g, 46.77mmol), 파라-톨루엔설포닐 클로라이드(13.37g, 70.15mmol), 소듐 하이드라이드(2.81g, 70.15mmol) 및 테트라하이드로퓨란(25mL)을 넣고 12시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종결되면 에탄올과 증류수를 첨가하고 디클로로메탄으로 추출하여 증류수로 수 회 세척하였다. 유기층을 MgSO<sub>4</sub>로 건조한 후 여과하였다. 얻어진 여액을 감압 하에서 농축시키고, 관 크로마토그래피로 분리하여 생성물을 얻었다. 수득률은 90%이었다.

[0075] <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): δ 8.27 (s, 2H, Ar-H), 7.51 (d, 2H, Ar-H), 7.41 (d, 2H, Ar-H), 7.66 (d, 2H, Ar-H), 7.64 (d, 2H, Ar-H), 7.36 (d, 2H, Ar-H).

[0077] **1-2 : N3,N3,N6,N6-tetrakis(4-methoxyphenyl)-9H-carbazole-3,6-diamine의 합성**



[0078]

[0079]

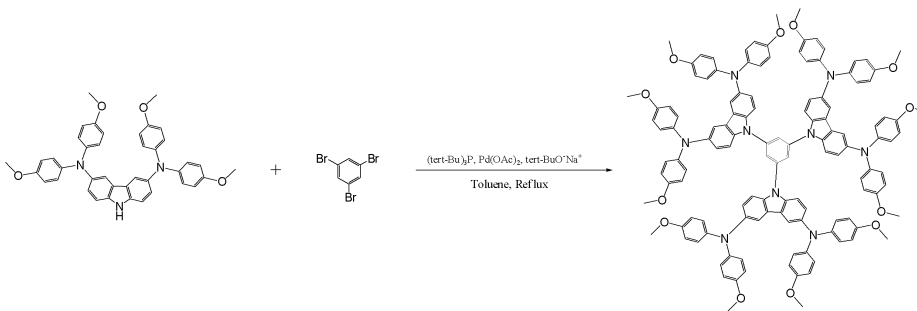
250 ml 플라스크에 3,6-dibromo-9-tosyl-9H-carbazole(5.12 g, 10.68 mmol), 비스(4-메톡시페닐)아민(5.02 g, 21.90 mmol), 팔라듐 아세테이트(0.48 g, 2.14 mmol), 트리-tert부틸-포스핀(0.86g, 4.27 mmol), 소듐-tert부톡사이드(12.32 g, 128.22 mmol) 및 톨루엔(25 mL)을 넣고 12시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종결되면 증류수를 첨가하고 에틸 아세테이트로 추출하여 증류수로 수 회 세척하였다. 유기층을 MgSO<sub>4</sub>로 건조한 후 여과하였다. 얻어진 여액을 감압 하에서 농축시키고, 판 크로마토그래피로 분리하여 생성물을 얻었다. 수득률은 80%이었다.

[0080]

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sup>6</sup>, ppm): δ 10.6 (s, 1H, Ar-NH), 8.13(d, 2H, Ar-H), 6.99 (d, 8H, Ar-H), 6.89 (d, 8H, Ar-H), 6.67 (s, 2H, Ar-H), 6.65 (d, 2H, Ar-H), 3.73 (s, 12H, Ar-OCH<sub>3</sub>). FT-IR (KBr pellet, cm<sup>-1</sup>): 3400 (Ar-NH).

[0082]

**1-3 : SGT-405(3,6)의 합성**



[0083]

[0084]

250 ml 플라스크에 N3,N3,N6,N6-tetrakis(4-methoxyphenyl)-9H-carbazole-3,6-diamine (1.08g, 1.74mmol), 1,3,5-tribromobenzene(0.15g, 0.47mmol), 팔라듐 아세테이트(Pd(OAc)<sub>2</sub>, 0.04g, 0.17mmol), 트리-tert부틸-포스핀((tert-Bu)<sub>3</sub>P, 0.07g, 0.08mmol), 소듐-tert부톡사이드(tert-BuO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>, 0.49g, 5.09mmol) 및 톨루엔(25mL)을 넣고 48시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종결되면 증류수를 첨가하고 에틸 아세테이트로 추출하여 증류수로 수 회 세척하였다. 유기층을 MgSO<sub>4</sub>로 건조한 후 여과하였다. 얻어진 여액을 감압 하에서 농축시키고, 판 크로마토그래피로 분리하여 생성물 SGT-401을 얻었다. 수득률은 80%이었다.

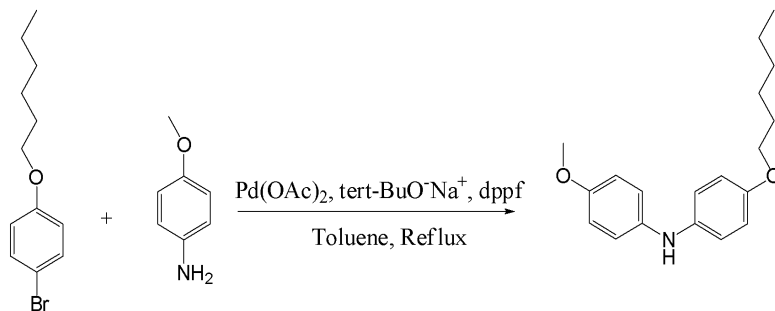
[0085]

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sup>6</sup>, ppm): δ 8.31(s, 3H, Ar-H), 8.13(s, 6H, Ar-H), 6.99 (d, 24H, Ar-H), 6.89 (d, 24H, Ar-H), 6.67 (d, 6H, Ar-H), 6.65 (d, 6H, Ar-H), 3.73 (s, 36H, Ar-OCH<sub>3</sub>).

[0087]

**실시예 2 : SGT-410(3,6)의 합성**

[0088] **2-1 : 4-(hexyloxy)-N-(4-methoxyphenyl)aniline의 합성**



[0089]

[0090]

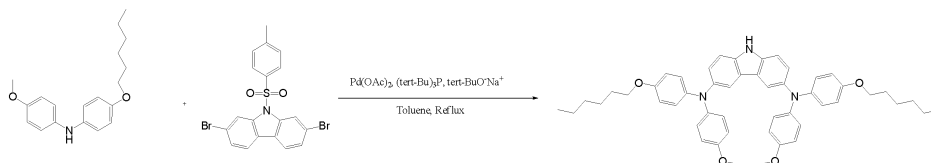
250 ml 플라스크에 1-bromo-4-(hexyloxy)benzene(4.8g, 19.4mmol), 파라-아니시딘(1.59g, 12.93mmol), 팔라듐 아세테이트(0.22g, 0.39mmol), 1,1'-비스-디페닐포스포노-페로센(0.23g, 0.39mmol), 소듐-터트부톡사이드(3.73g, 38.80mmol), 톨루엔(25 mL)을 넣고 48시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종결되면 증류수를 첨가하고 에틸 아세테이트로 추출하여 증류수로 수 회 세척하였다. 유기층을 MgSO<sub>4</sub>로 건조한 후 여과하였다. 얻어진 여액을 감압 하에서 농축시키고, 관 크로마토그래피로 분리하여 생성물을 얻었다. 수득률은 70%이었다.

[0091]

<sup>1</sup>H NMR ((CD<sub>3</sub>)CO-d<sup>6</sup>, ppm): δ 6.96 (m, 4H, Ar-H), 6.81 (m, 4H, Ar-H), 3.73 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 3.83 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>-), 1.26 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-), 0.88 (m, 3H, -CH<sub>3</sub>).

[0093]

**2-2 : N3,N6-bis(4-(hexyloxy)phenyl)-N3,N6-bis(4-methoxyphenyl)-9H-carbazole-3,6-diamine의 합성**



[0094]

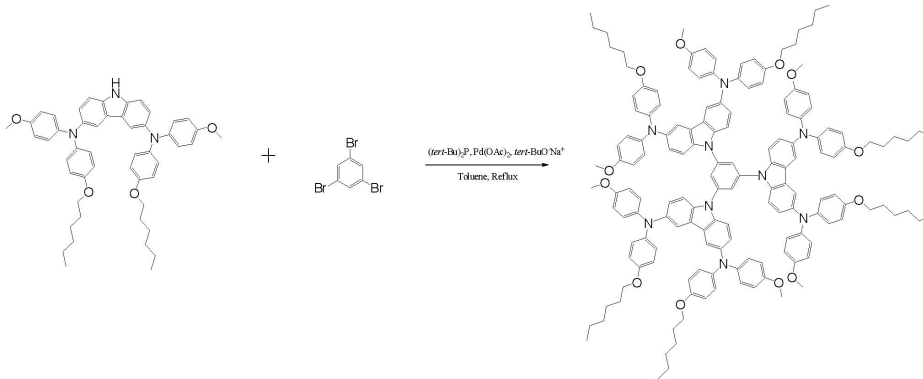
[0095]

250 ml 플라스크에 3,6-dibromo-9-tosyl-9H-carbazole(5.12g, 10.6mmol), 4-(hexyloxy)-N-(4-methoxyphenyl)aniline(7.0g, 23.3 mmol), 팔라듐 아세테이트(0.48g, 2.14mmol), 트리-터트부틸-포스핀(0.86g, 4.27mmol), 소듐-터트부톡사이드(12.32g, 128.22mmol) 및 톨루엔(25mL)을 넣고 12시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종결되면 증류수를 첨가하고 에틸 아세테이트로 추출하여 증류수로 수 회 세척하였다. 유기층을 MgSO<sub>4</sub>로 건조한 후 여과하였다. 얻어진 여액을 감압 하에서 농축시키고, 관 크로마토그래피로 분리하여 생성물을 얻었다. 수득률은 80%이었다.

[0096]

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sup>6</sup>, ppm): δ 10.6 (s, 1H, Ar-NH), 8.27(d, 2H, Ar-H), 6.99 (d, 8H, Ar-H), 6.89 (d, 8H, Ar-H), 6.67 (s, 2H, Ar-H), 6.65 (d, 2H, Ar-H), 3.73 (s, 6H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 6.96 (m, 8H, Ar-H), 6.81 (m, 8H, Ar-H), 3.83 (m, 4H, -OCH<sub>2</sub>-), 1.26 (m, 16H, -CH<sub>2</sub>-), 0.88 (m, 6H, -CH<sub>3</sub>). FT-IR (KBr pellet, cm<sup>-1</sup>): 3400 (Ar-NH).

[0098] **2-3 : SGT-410(3,6)의 합성**

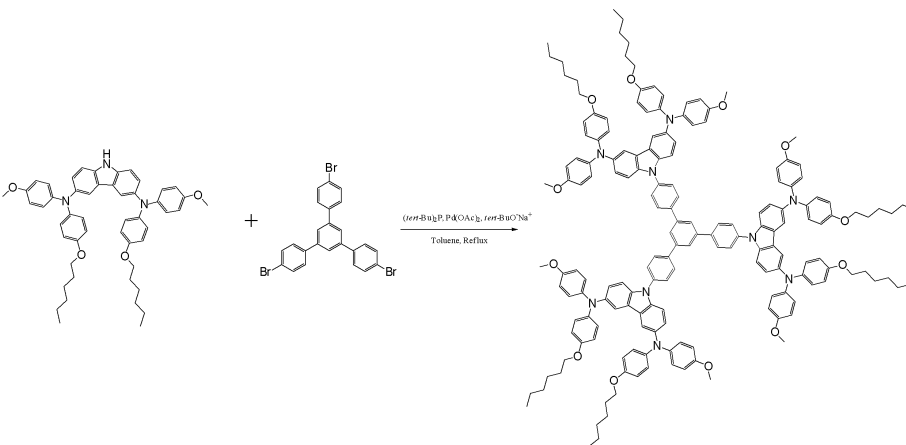


[0099]

[0100] 250 ml 플라스크에 N3,N6-bis(4-(hexyloxy)phenyl)-N3,N6-bis(4-methoxyphenyl)-9H-carbazole-3,6-diamine(1.08g, 1.3mmol), 1,3,5-tribromobenzene(0.15g, 0.47mmol), 팔라듐 아세테이트(Pd(OAc)<sub>2</sub>, 0.04g, 0.17mmol), 트리-tert부틸-포스핀((tert-Bu)<sub>3</sub>P, 0.07g, 0.08mmol), 소듐-tert부톡사이드(tert-BuO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>, 0.49g, 5.09mmol) 및 톨루엔(25mL)을 넣고 48시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종결되면 증류수를 첨가하고 에틸 아세테이트로 추출하여 증류수로 수 회 세척하였다. 유기층을 MgSO<sub>4</sub>로 건조한 후 여과하였다. 얻어진 여액을 감압 하에서 농축시키고, 관 크로마토그래피로 분리하여 생성물 SGT-401을 얻었다. 수득률은 80%이었다.

[0101] <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): δ 8.31(s, 3H, Ar-H), 8.13(s, 6H, Ar-H), 6.99 (d, 24H, Ar-H), 6.89 (d, 24H, Ar-H), 6.67 (d, 6H, Ar-H), 6.65 (d, 6H, Ar-H), 3.73 (s, 36H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 3.83 (m, 12H, -OCH<sub>2</sub>-), 1.26 (m, 48H, -CH<sub>2</sub>-), 0.88 (m, 18H, -CH<sub>3</sub>).

[0103] **실시예 3 : SGT-411(3,6)의 합성**



[0104]

[0105] 1,3,5-트리브로모벤젠 대신에 1,3,5-트리(4-브로모페닐)벤젠을 사용한 것 이외에는 실시예 2-3의 방법과 동일한 방법으로 SGT-406를 제조하였다. 수득률은 60%이었다.

[0106] <sup>1</sup>H NMR (THF-d<sub>5</sub>, ppm): δ 8.13(s, 6H, Ar-H), δ 7.87 (d, 6H, Ar-H), 7.30 (d, 6H, Ar-H), 6.99 (d, 24H, Ar-H), 6.89 (d, 24H, Ar-H), 6.67 (d, 6H, Ar-H), 6.65 (d, 6H, Ar-H), 3.73 (s, 36H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 3.83 (m, 12H, -OCH<sub>2</sub>-), 1.26 (m, 48H, -CH<sub>2</sub>-), 0.88 (m, 18H, -CH<sub>3</sub>).

[0108] **실시예 4 내지 실시예 6 및 비교예 1 : p-형 유기반도체 화합물을 함유하는 스핀코팅 용액의 제조**

[0109] 하기 [표 1]의 p-형 유기 반도체 화합물 및 기타 첨가제를 1 mL의 클로로벤젠에 용해시켜 스핀코팅 용액을 제조하였다.



표 1

[0110]

		실시예 4	실시예 5	실시예 6	비교예 1
p-형 유기 반도체 화합물	SGT-405(3,6)	112 mg	-	-	-
	SGT-410(3,6)	-	114 mg	-	-
	SGT-411(3,6)	-	-	124 mg	-
	Spiro-OMeTAD	-	-	-	72 mg
기타 첨가제	트리스(2-(1H-피라졸-1-yl)-4-tert-부틸 피리딘)코발트(III) 비스(트리플루오로메 틸설포닐)이미드(FK209) 용액 <sup>1)</sup>	21.9 μL	21.9 μL	21.9 μL	21.9 μL
	Lithium Bis(Trifluoromethanesulfonyl)Imide (LiTFSi) 용액 <sup>2)</sup>	17.5 μL	17.5 μL	17.5 μL	17.5 μL
	4-tert-butylpyridine	28.8 μL	28.8 μL	28.8 μL	28.8 μL
<sup>1)</sup> 400 mg의 FK209를 1 mL Acetonitrile에 용해시킨 용액					
<sup>2)</sup> 520 mg의 LiTFSi를 1 mL Acetonitrile에 용해시킨 용액					

[0112]

**실시예 7 내지 실시예 9 및 비교예 2 : 유/무기 혼성태양전지(페로브스카이트 감응 태양전지)의 제조**

[0113]

다음의 공정에 따라 유/무기 혼성 태양전지를 제조하였다.

[0114]

1. FTO 유리기판을 수산화나트륨 세정용액에 넣고 1시간 동안 초음파 세척한 후, 증류수와 에탄올을 이용하여 세척하고, 질소가스를 이용해 건조시켰다.

[0115]

2. 세척된 FTO 유리기판에 3M 테이프 마스크를 한 후 4M 농도의 HCl 수용액으로 상대전극 부분을 에칭하였다.

[0116]

3. 0.15 M 농도의 티타늄다이이소프로폭사이드 비스(아세틸아세토네이트) 1-부탄올 용액을 사용하여 TiO<sub>2</sub> 미세 박막을 제조하였다.

[0117]

4. 이어서, 20 nm 입자 크기의 TiO<sub>2</sub> 페이스트 (18-NRT, Dyesol)를 에탄올 용매에 1:3 무게비로 희석하여 5000 rpm으로 스핀코팅 방법으로 코팅하고 상온(25℃)에서 두 시간 동안 건조하였다.

[0118]

5. TiO<sub>2</sub>가 코팅된 FTO 유리기판을 80℃ 오븐에서 2시간 동안 건조시켰다.

[0119]

6. 이어서, TiO<sub>2</sub>가 코팅된 FTO 유리기판을 가열로를 이용하여 서서히 온도를 올리면서 최대 500 ℃에서 30분간 소성시켰다.

[0120]

7. 이어서, 상기 소성된 FTO 유리기판을 20mM TiCl<sub>4</sub> 수용액에 15분 동안 담근 후, 증류수와 에탄올을 이용하여 세척하고 질소가스를 이용하여 건조시키고, 80℃ 오븐에서 10분 동안 건조시켰다.

[0121]

8. 이어서, 상기 건조된 FTO 유리기판을 히팅건(heating gun)을 이용하여 30분 동안 소결한 후에 PbI<sub>2</sub> DMF 용액 (420 mg/mL)으로 6500 rpm에서 30초 동안 스핀코팅 한 후 100 ℃에서 30분 동안 건조한 후 상온으로 식혔다.

[0122]

9. 이어서 PbI<sub>2</sub>가 코팅된 FTO 유리기판을 메틸 암모늄 아이오다이드(methyl ammonium iodide, MAI) 2-프로판올 용액 (10 mg/ml)에 20초 동안 담근 후 2-프로판올로 세척하였다.

[0123]

10. 상기와 같이 페로브스카이트 결정을 형성시킨 후 그 위에 실시예 4 내지 6 및 비교예 1의 p-형 유기반도체 용액 각각을 5000 rpm에서 스핀코팅 하여 p-형 유기반도체 전해질 층을 제조하였다.

[0124]

11. 이어서, 진공챔버를 사용하여 80 nm 두께의 Au 층을 열증착하여 SGT-404을 함유하는 유/무기 혼성 태양전지 (실시예 7), SGT-405(3,6)를 함유하는 유/무기 혼성 태양전지(실시예 8), SGT-410(3,6)를 함유하는 유/무기 혼성 태양전지(실시예 9), SGT-411(3,6) 및 스피로-OMeTAD를 함유하는 유/무기 혼성 태양전지(비교예 2)를 각각 제조하였다.

[0126]

**시험예 1 : 염료감응 태양전지의 성능 평가**

[0127] 실시예 7, 실시예 8, 실시예 9 및 비교예 2에서 제조된 유/무기 혼성 태양전지를 사용하여 1 sun ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ) 일루미네이션(illumination) 조건에서 광전류-전압을 측정하고, 그 결과를 하기 [표 2]에 나타내었다.

표 2

[0128]

태양전지	p-형 유기반도체 물질	$J_{sc}$ ( $\text{mA/cm}^2$ )	$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
실시예 7	SGT-405(3.6)	22.49	0.97	0.68	14.95
실시예 8	SGT-410(3.6)	22.35	0.98	0.66	14.55
실시예 9	SGT-411(3.6)	21.95	0.98	0.67	14.48
비교예 2	Spiro-OMeTAD	22.74	0.98	0.69	15.64

[0129] Merck사에서 제조 판매하는 Spiro-OMeTAD (비교예 2) 의 경우 합성 루트가 길기 때문에 가격이 매우 고가이나, 본 발명의 신규 P-형 유기반도체 물질들은 합성 루트가 짧기 때문에 대량생산에 용이하고 이 경우 가격을 저렴하게 책정할 수 있는 장점이 있다. 또한 저렴한 가격에도 불구하고 Spiro-OMeTAD와 견줄 만한 에너지 변환 효율을 보이는 장점이 있다.

도면

도면1

