관 인 생 략

출 원 번 호 통 지 서

출 원 일 자	2023.07.27
특 기 사 항	심사청구(무) 공개신청(무)
출 원 번 호	10-2023-0098340 (접수번호 1-1-2023-0831478-55) (DAS접근코드97B3)
출원인 명칭	건국대학교 산학협력단(2-2004-015764-8)
대리인 성명	위병갑(9-2004-000155-3)
발명자 성명	문두경 전성재 양남규
발명의 명칭	근적외선 영역의 광 흡수가 가능한 저비용 디하이드로피라진 화합물 기반 에너지변환 유기 반도체 설계 및 합성

특 허 청 장

<< 안내 >>

1. 귀하의 출원은 위와 같이 정상적으로 접수되었으며, 이후의 심사 진행상황은 출원번호를 이용하여 특허로 홈페이지(www.patent.go.kr)에서 확인하실 수 있습니다.
2. 출원에 따른 수수료는 접수일로부터 다음날까지 동봉된 납입영수증에 성명, 납부자번호 등을 기재하여 가까운 은행 또는 우체국에 납부하여야 합니다.
※ 납부자번호 : 0131(기관코드) + 접수번호
3. 귀하의 주소, 연락처 등의 변경사항이 있을 경우, 즉시 [특허고객번호 정보변경(경정), 정정신고서]를 제출하여야 출원 이후의 각종 통지서를 정상적으로 받을 수 있습니다.
4. 기타 심사 절차(제도)에 관한 사항은 특허청 홈페이지를 참고하시거나 특허고객상담센터(☎ 1544-8080)에 문의하여 주시기 바랍니다.
※ 심사제도 안내 : https://www.kipo.go.kr-지식재산제도

9200400015531011101000002300000000

특허출원서

【출원구분】 특허출원

【출원인】

【명칭】 건국대학교 산학협력단

【특허고객번호】 2-2004-015764-8

【대리인】

【성명】 위병갑

【대리인번호】 9-2004-000155-3

【포괄위임등록번호】 2015-111674-9

【발명의 국문명칭】 근적외선 영역의 광 흡수가 가능한 저비용 디하이드로피라진 화합물 기반 에너지변환 유기반도체 설계 및 합성

【발명의 영문명칭】 DESIGN AND SYNTHESIS OF ENERGY CONVERSION ORGANIC SEMICONDUCTORS BASED ON LOW-COST DIHYDROPYRAZINE COMPOUNDS ENABLING LIGHT ABSORPTION IN NEAR-INFRARED REGION

【발명자】

【성명의 국문표기】 문두경

【성명의 영문표기】 Moon, Doo Kyung

【주민등록번호】 600528-1[redacted]

【우편번호】 06670

【주소】 서울특별시 서초구 효령로49길 57, 203동 802호

【발명자】

【성명의 국문표기】 전성재

【성명의 영문표기】 Sung Jae Jeon

【주민등록번호】 880529-1[redacted]

【우편번호】 05029

【주소】 서울특별시 광진구 능동로 120 건국대학교 신공학관 902호

나노 및 정보소재 연구실

【발명자】

【성명의 국문표기】 양남규

【성명의 영문표기】 Yang Nam Gyu

【주민등록번호】 910515-1[redacted]

【우편번호】 05010

【주소】 서울특별시 광진구 능동로15길 11, 202호

【출원언어】 국어

위와 같이 특허청장에게 제출합니다.

대리인 위병갑 (서명 또는 인)

【수수료】

【기본출원료】 0 면 46,000 원

【가산출원료】 92 면 0 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 0 항 0 원

【합계】 46,000원

【감면사유】 전담조직(50%감면)[1]

【감면후 수수료】 23,000 원

【발명의 설명】

【발명의 명칭】

근적외선 영역의 광 흡수가 가능한 저비용 디하이드로피라진 화합물 기반 에너지변환 유기반도체 설계 및 합성 {DESIGN AND SYNTHESIS OF ENERGY CONVERSION ORGANIC SEMICONDUCTORS BASED ON LOW-COST DIHYDROPYRAZINE COMPOUNDS ENABLING LIGHT ABSORPTION IN NEAR-INFRARED REGION}

【기술분야】

<0001> 본 발명은 효율적인 에너지변환 원천 소재 개발을 위해 낮은 합성 복잡성(SC, Synthetic complexity)을 기반으로 다양한 밴드갭(Band gap)을 갖는 전자받개(Electron acceptor)용 소재에 관한 것으로, 자세하게는 디하이드로피라진(DHP, Dihydropyrazine) 코어를 포함하는 신규 단분자 및 고분자의 설계, 합성 및 이의 유기전자 분야 응용에 관한 것이다.

<0002>

【발명의 배경이 되는 기술】

<0003> 전 세계적으로 고유가 및 화석연료 사용에 따른 환경오염 문제가 대두되면서 지속 가능한 친환경 에너지원에 대한 요구가 급격히 증대되고 있다. 친환경 에너지원으로는 태양광, 풍력, 수력, 파력, 지열 등이 대표적인데, 이중 태양광을 이용하여 전력을 생산할 수 있는 태양전지가 장소 구애가 가장 적고 무한한 전기 에너지원으로서 주목받고 있다. 지구 표면에 도달하는 태양에너지 1.7×10^{5}TW로부터 실질적으로 발굴 가능한 태양에너지 양은 600TW인 것으로 추정된다. 이때 10% 효율을

갖는 태양광 발전소를 이용할 수 있다면 약 60TW의 전력을 공급할 수 있다. 이는 지구의 에너지 예상 요구량 2050년 28TW인 것과 비교하면 지속 가능한 에너지원에 대한 미래의 요구를 만족시키고도 남을 막대한 양이다.

<0004> 현재 태양전지는 무기물을 이용한 1세대 결정형 실리콘 태양전지가 태양광 발전 시장의 90%를 차지하고 있다. 그러나 이는 화석연료에 비해 발전 단가가 5~20 배 이상 높아 장기간의 중·대단위 발전용으로 주로 사용되며, 소재의 유한성이라는 문제점으로 인해 그 용용 가치가 제한되어 있다. 이로 인해 실리콘을 대체하는 2세대 박막형 태양전지 기술(CdTe, CIGS 등)이 급부상하였으며 나머지 10% 중 절반 이상의 시장을 점유하고 있다. 그러나 2세대 태양전지 기술 또한 일부 소재가 귀금속으로 분류되고 소자의 제작 시 진공 및 고온 공정을 통해서 반도체 박막을 형성하기 때문에 고가의 장비가 필요하다. 이러한 문제점들을 해결할 태양전지 기술로는 유기태양전지(OSCs/OPVs, Organic solar cells/Organic photovoltaics)가 있다. 이는 상대적으로 소량의 유기물을 사용하기 때문에 R2R(Roll-to-Roll) 용액 공정에 적용한 양산이 가능하여 태양전지의 단가를 낮출 수 있으며 높은 경량성, 기계적 유연성, 다양한 색상 및 디자인의 용이성으로 의류, 휴대용 전기·전자 제품 등 응용 가능성이 무궁무진하여 차세대 태양전지로 주목받고 있다.

<0005> 유기태양전지 실용화를 위해서는 태양전지의 고효율, 고안정성, 대면적화 및 모듈화 등을 구현할 수 있는 인쇄 가능한 광활성층 소재 개발이 매우 중요한 선결과제이다. 이 중에서도 단연, 유기태양전지의 고효율이 반드시 이루어져야 한다. 저온 용액 공정이 가능한 고용해성 고성능(고효율 및 고안정성) 소재 개발만으로도

생산 단가를 획기적으로 낮출 수 있으며 관련 기술적인 문제들을 연쇄적으로 해결할 수 있다. 최근 유기태양전지는 광활성층 전자 받개(Electron acceptor) 물질의 종류에 따라서 풀러렌계와 비풀러렌계 유기태양전지로 나뉜다. 현재까지 유기태양전지 효율은 풀러렌계의 경우 NREL(National Renewable Energy Laboratory) 인증 기준으로 HKUST(Hong Kong University of Science and Technology)에서 11.5%가 세계 최고이며, 비풀러렌계의 경우 SJTU(Shanghai Jiao Tong University)에서 풀러렌계보다 훨씬 높은 19.2%를 기록하고 있다. 지금의 수준까지 발전하는데 풀러렌계 유기태양전지가 약 15년 이상 걸린데 반해 비풀러렌계 유기태양전지는 불과 10년 채 걸리지 않았다. 또한, 유기태양전지의 안정성 측면에서도 비풀러렌계가 풀러렌계보다 우수한 것으로 보고되고 있어 고성능 비풀러렌 유기태양전지 개발이 급속도로 이루어지고 있다.(Nature Communication, 2016, 7, 11585, Nature Materials, 2017, 16, 363-369). 대표적으로 풀러렌계 유기태양전지에서 세계 최고 효율을 나타내고 있는, PCE11의 경우 대기중에서 5일의 노화를 거칠 시 번-인(Burn-in) 현상이 나타나 급속도로 효율이 약 39% 감소하는 것을 볼 수 있다(Nature Communications, 2017, 8, 14541). 반면 비풀러렌계의 경우 5일 노화 후에도 효율이 15% 채 감소 되지 않았다.

<0006> 이처럼 유기태양전지의 효율 및 안정성 측면에서 급진적인 발전을 이뤄낼 수 있었던 이유는 전자 받개 유도체의 분자 구조 변화 및 개발 때문으로 설명할 수 있다. 비정질 특성을 갖는 축구공 모양의 풀러렌 유도체들은 3차원 방향으로 전자를 이동시킬 수 있는 장점이 있지만, 분자 구조적으로 에너지 레벨 및 밴드갭 조절이

어렵고 무엇보다도 결정성이 매우 낮아 긴 시간 동안 많은 연구에도 불구하고 12%를 초과하는 고성능에 도달할 수 없었다. 반면 비풀러렌 유도체들은 A(억셉터)-D(도너)-A(억셉터) 또는 A(억셉터)-DAD(연결된 도너억셉터도너)-A(억셉터) 형태를 주쇄로 조합하는 도너와 억셉터의 단위들의 종류에 따라 에너지 레벨 및 밴드갭 조절이 쉬워 보다 넓은 광 흡수를 가능하게 하였고 판형을 갖는 기본적으로 우수한 결정질 특성 때문에 상대적으로 우수한 결정성을 바탕으로 유기태양전지의 괄목할 만한 발전을 주도할 수 있었다. 그러나 전자 받개 소재 개발 경향이 합성 복잡성(SC, Synthetic complexity) 측면에서 보면 구조적으로 복잡해졌기 때문에 결과적으로 비용이 증가하여 유기태양전지의 본질적인 장점인 저비용의 철학이 흔들리고 있다. 2015년 Po 교수진이 제시한 합성 복잡성(SC = 35N_NSS + 25N_RY + 15N_NUO + 15N_NCC + 10N_NHC; N_NSS: Normalized value of number of synthetic steps; N_RY: Normalized value of reciprocal yield; N_NUO: Normalized value of number of operation units for the isolation/purification; N_NCC: Normalized value of number of column chromatographies; N_NHC: Normalized value of number of hazardous chemicals) 공식에 의하면 풀러렌 유도체들은 30% 미만의 합성 복잡성을 갖지만, A-D-A 형태의 ITIC 유도체들의 경우 60% 이상, A-DAD-A 형태의 Y6 유도체들의 경우 80% 이상으로 각각 계산 및 보고되고 있다. (SC 식: Macromolecules, 2015, 48, 453-461; PCBM 유도체 SC: Energy Environ. Sci., 2018, 11, 1355-1361; ITIC 유도체 SC: Joule, 2019, 3, 215-216; Y6 유도체 SC: 직접 계산)

<0007> 따라서 본 발명자들은 유기태양전지를 포함한 다양한 에너지변환 응용 분야에서 상대적으로 고성능·저비용에 도달할 수 있도록 다양한 밴드갭을 갖는, 특히, 근적외선(NIR, Near-infrared) 영역의 광 흡수가 가능한 전자 받개용 단분자 및 고분자 개발을 주요 목표로 하였다. 이에, 저비용의 원가와 높은 가공성을 기반으로 상대적으로 낮은 30~40%의 합성 복잡성을 갖는 새로운 분자 구조들을 설계 및 합성하여 상대 전자 주개(Electron donor)용 소재들과 최적의 오프셋(Offset) 에너지 레벨들을 가지도록 하였다. 또한, 합성된 단분자 및 고분자들의 구조적, 광학적, 전기화학적 특성들을 체계적으로 분석하였다. 특히, 입체규칙성(Regioregularity) 및 평면성(Planarity)이 우수하고 강한 퀴노이드 구조(Quinoidal structure)를 갖고 있어 밴드갭 조절이 용이한 디하이드로피라진(DHP, Dihydropyrazine) 코어를 토대로 다양한 물성들을 갖는 신규 소재들을 성공적으로 개발하였다. 개발된 소재 중 일부는 유기태양전지 소자에 적용하여 성능을 평가하였다. 결과적으로, 개발된 소재들은 유기태양전지의 대량 생산 시 생산성 측면에서 커다란 장점으로 작용하여 유기태양전지 상업화에 초석이 될 수 있는 장점이 있다(Nature Communications, 2018, 9, 743). 요약하면, 신규 개발된 DHP 기반 소재들은 산업적인 규모로 구할 수 있는 원료를 기반으로 4-7번의 총 합성 단계와 단계별 80-90%의 높은 수율을 기록하여 기존 상용 소재들보다 비용 효율성이 높은 동시에 광학적 밴드갭이 1.23-1.43 eV로 NIR 영역의 광 흡수(최대 1100 nm까지 광 흡수)가 가능했다. 이러한 소재들을 유기태양전지에 적용 시 이성분 전자 받개 물질로서 최대 11.7%, 삼성분 전자 받개 물질로서 최대 15.5%, 그리고 하부 전자 받개 층으로서 최대 14.6%의 높은

효율을 각각 달성했다. 비록 유기태양전지에 도입되었을 때 모폴로지(Morphology) 및 배향(Orientation) 측면에서 발생한 여러 이유로 인해서 보다 높은 성능에 달성할 수 없었지만, UV(Ultraviolet) 및 가시(Vis, Visible) 영역의 광을 투과하고 NIR 영역에서 높은 광 흡수가 가능하여 반투명 유기태양전지 또는 다른 차세대 태양전지들의 전자/정공수송층, 유기광검출기(OPDs, Organic photodectors), 유기박막트랜지스터(OTFTs, Organic thin film transistors) 및 유기 센서(Organic sensors) 등에 다양한 유기전자 분야에 적용 가능성이 매우 높다. 이뿐만 아니라 제안한 본 기술의 노하우를 통해 개선된 구조들을 손쉽게 개발 및 재생산할 수 있다는 점에서 본 발명의 우수성과 효과를 증명하기에 매우 이상적이다.

<0008>

【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

<0009> 본 발명은 효율적인 유기태양전지를 위한 전자 받개 물질로서 디하이드로피라진(DHP, Dihydropyrazine) 기본 주쇄로 하는 저비용 철학을 가진 단분자를 낮은 합성 복잡성(SC, Synthetic complexity)으로 설계 및 합성 방법 제공을 목적으로 한다.

<0010> 또한 본 발명은 구조를 확장하여 다양한 전자 특성을 가진 도너(D) 또는 억셉터(A) 분자들을 도입한 고분자 설계 및 합성 방법 제공을 목적으로 한다.

<0011> 또한 본 발명은 상기 신규 구조의 단분자 및 고분자들의 물리적, 광학적 및 전기화학적 특성을 조사 및 분석하여 제공하는 것을 목적으로 한다. 그 중

NFA(YC8)-T-4F, NFA(YC8)-T-4F, 그리고 NFA(YC8)-BiT-2m의 경우 유기태양전지 소자 제작 및 분석을 통해 저비용 및 고성능이 가능한 유기태양전지 제작 방법 제공을 목적으로 한다.

<0012>

【과제의 해결 수단】

<0013> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 디하이드로피라진(DHP, Dihydropyrazine) 코어를 기본 주쇄로 다양한 전자 특성을 갖는 A와 전자 끌개 특성의 B, 그리고 높은 용해도를 위해 R을 도입하여 구조식 1로 표시되는 화합물들을 포함하는 단분자 설계 및 합성 방법을 제공한다.

<0014> [구조식 1]

Scheme 1

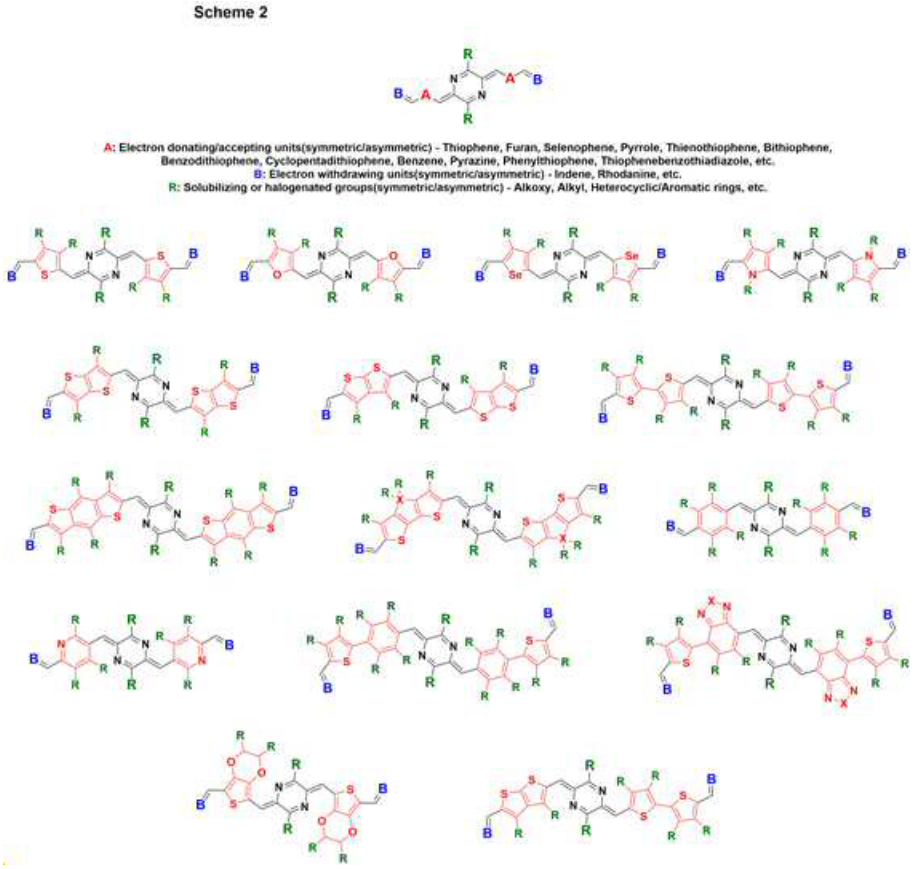
A: Electron donating/accepting units(symmetric/asymmetric) - Thiophene, Furan, Selenophene, Pyrrole, Thienothiophene, Bithiophene, Benzodithiophene, Cyclopentadithiophene, Benzene, Pyrazine, Phenylthiophene, Thiophenebenzothiadiazole, etc.
B: Electron withdrawing units(symmetric/asymmetric) - Indene, Rhodanine, etc.
R: Solubilizing groups(symmetric/asymmetric) - Alkoxy, Alkyl, Heterocyclic/Aromatic rings, etc.

<0015>

<0016> 구조식 1에 있어서, A는 전자 주개 혹은 받개 특성 및 대칭 혹은 비대칭 구조를 갖는 사이오펜(Thiophene), 퓨란(Furan), 셀레노펜(Selenophene), 피롤(Pyrrole), 시에노사이오펜(Thienothiophene), 바이사이오펜(Bithiophene), 사이클로펜타디사이오펜(Cyclopentadithiophene), 벤젠(Benezene), 피리딘(Pyridine), 페닐사이오펜(Phenylthiophene), 사이오펜벤조사이아디아졸(Thiophene-benzothiadiazole), 수평(Horizontal)/수직(Vertical) 구조의 벤조디사이오펜(BDT,

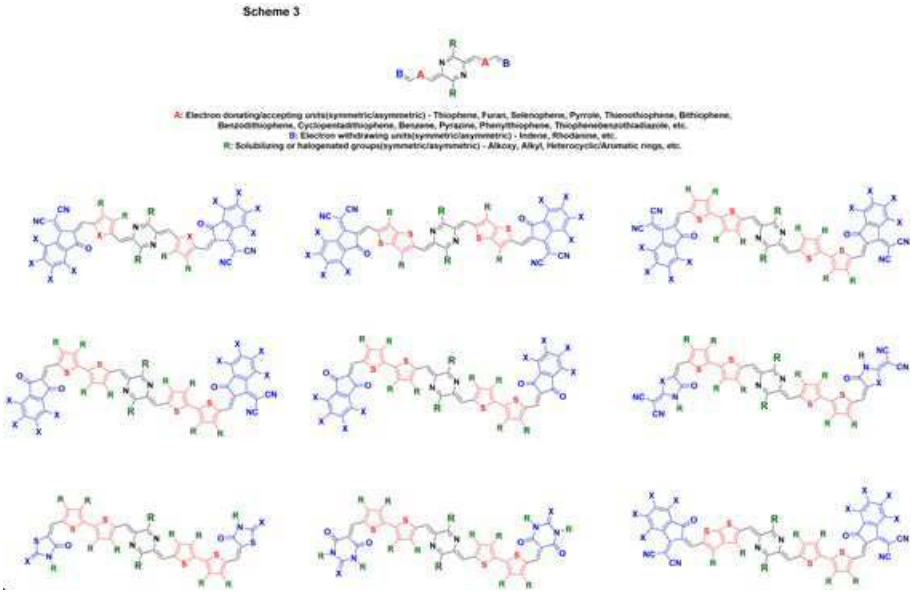
Benzodithiophene), 벤조디티에노사이오펜(BDTT, Benzodithienothiophene), 나프토디사이오펜(NDT, Naphthodithiophene), 등 유도체이다. B는 전자 끌개 특성 및 대칭/비대칭 구조를 갖는 인덴(Indene), 로다닌(Rhodanine), 바르비투르산(Barbituric acid), 등 유도체이다. R은 표적 물질의 용해도 향상을 위해 대칭/비대칭 구조로 도입되어 서로 동일하거나 상이하고, 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폭시기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 카바졸기; 치환 또는 비치환된 싸이오닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 에스터기; 및 N, O, S, Se, Te 원자 중 1개 이상을 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로/방향족 고리기로 이루어진 군에서 선택되거나 인접한 2개의 치환기는 축합고리를 형성할 수 있다. 상기 구조식 1에서 제시하는 구조들은 구조식 2 내지 4로 확장될 수 있다.

<0017> [구조식 2]



<0018>

<0019> [구조식 3]



<0020>

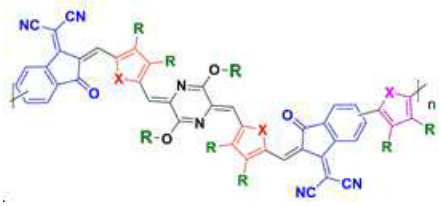
<0021> 구조식 2와 구조식 3에 있어서 기본 주쇄는 앞의 내용과 동일하고, 대칭 혹은 비대칭 구조를 갖는 입체규칙적(Regioregular) 혹은 입체비규칙적(Regiorandom) 유도체이다. R은 표적 물질의 용해도 향상뿐만 아니라 물리적, 광전기화학적, 결정 및 배향 특성 등을 증가시키기 위해 대칭/비대칭 구조로 도입되어 서로 동일하거나 상이하고, 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 F, Cl, Br, I 원자 중 1개 이상을 포함하는 할로겐기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폭시기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 카바졸기; 치환 또는 비치환된 싸이오닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 에스터기; 및 N, O, S, Se, Te 원자 중 1개 이상을 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로/방향족 고리기로 이루어진 군에서 선택되거나 인접한 2개의 치환기는 축합고리를 형성할 수 있다. X는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 H, N-R, O, S, Se, Te; 씨아노기; F, Cl, Br, CF_3, 등과 같은 할로겐기 등이다. 상기 구조식 2와 구조식 3에서 제시하는 구조들은 구조식 4로 확장될 수 있다.

<0022> 더욱 자세하게는 상기 구조식 1 내지 3에서 전자 받개 또는 주개 특성을 갖는 C 혹 D를 도입하여, 하기 구조식 4로 표시되는 화합물들을 포함하는 고분자 설계 및 합성 방법을 제공한다.

<0023> [구조식 4]

Scheme 4

A: Electron donating/accepting units(symmetric/asymmetric) - Thiophene, Furan, Selenophene, Pyrrole, Thienothiophene, Bithiophene, Benzodithiophene, Cyclopentadithiophene, Benzene, Pyrazine, Phenylthiophene, Thiophenebenzothiadiazole, etc.
B: Electron withdrawing units(symmetric/asymmetric) - Indene, Rhodanine, etc.
C: Electron donating units(symmetric/asymmetric) - Thiophene, Furan, Selenophene, Pyr, etcrole, Thienothiophene, Bithiophene, Benzodithiophene, benzene, pyridine, pyrazine, phenylthiophene, vinylene, acetylene, etc.
D: Electron accepting units(symmetric/asymmetric) - benzothiadiazole, benzodithiophenedione, thienopyrroledione, diketopyrrolopyrrole, indigo, etc.
R: Solubilizing or halogenated groups(symmetric/asymmetric) - Alkoxy, Alkyl, Heterocyclic/Aromatic rings, etc.



<0024>

<0025> 구조식 4에 있어서, n은 1 내지 10,000의 정수이다. 기본 주쇄는 앞의 내용과 동일하고, C는 전자 주개 특성 및 대칭/비대칭 구조를 갖는 사이오펜(Thiophene), 퓨란(Furan), 셀레노펜(Selenophene), 피롤(Pyrrole), 시에노사이오펜(Thienothiophene), 바이사이오펜(Bithiophene), 사이클로펜타디사이오펜(Cyclopentadithiophene), 벤젠(Benezene), 피리딘(Pyridine), 페닐사이오펜(Phenylthiophene), 수평(Horizontal)/수직(Vertical) 구조의 벤조디사이오펜(BDT, Benzodithiophene), 벤조디티에노사이오펜(BDTT, Benzodithienothiophene), 나프토디사이오펜(NDT, Naphthodithiophene), 비닐렌(Vinylene), 아세틸렌(Acetylene) 등 유도체이다. D는 전자 받개 특성 및 대칭/비대칭 구조를 갖는 벤조사이아디아졸(BT, Benzothiadiazole), 벤조디사이오펜디온(BDD, Benzodithiophene-dione), 티에노피롤디온(TPD, Thienopyrroledione), 디

케토피롤로피롤(DPP, Diketopyrrolopyrrole), 인디고(ID, Indigo), 프탈리이미드(PT, Phthalimide), 나프토사이오펜디이미드(NDI, Naphthothiophene dimide), 페릴렌디이미드(PDI, Perylene dimide), 벤조트리아졸(BTz, Benzotriazole), 퀴녹살린(Qu, Quinoxaline), 페나진(Pz, Phenazine), 벤조사이아디아졸디온(BTI, Benzothiadiazole-dicarboxylic imide), 벤조비스트리아졸(BBTz, Benzobistriazole), 나프토벤조트리아졸(NBTz, Naphthobenzobistriazole) 등 유도체이다.

<0026> 디하이드로피라진(DHP, Dihydropyrazine)를 포함하는 신규 구조들의 단분자 및 고분자의 제조방법은 1) 상기 구조식 1 내지 4로 표시되는 각각의 화합물들을 용매에 용해시켜 혼합용액을 제조하는 단계; 2) 상기 혼합용액에 착화합물 촉매 및 조촉매를 첨가하여 혼합물을 제조하는 단계; 3) 상기 혼합물을 가열하여 C-C 커플링 및 중합시키는 단계; 4) 실리카겔 담지된 컬럼크로마토그래피를 통해 부산물 및 불순물을 정제하는 단계; 5) 메탄올 및 에탄올에 침전시켜 필터 및 수거하는 단계; 6) 엔드-캡핑제(End-capping agent)를 사용하여 상기 중합반응을 종결시키는 단계; 7) 속슬렛(Soxhlet) 추출기를 통해 형성된 물질의 불순물 및 올리고머를 정제하는 단계; 8) SPE(Solid phase extraction)를 통해 물질의 촉매를 제거 및 정제하는 단계; 등을 포함할 수 있다.

<0027> 상기 단계 1)의 용매는 톨루엔, 벤젠, 에틸벤젠, 톨루엔과 디메틸포름아마이드(1:10 vol%), 클로로벤젠, 디클로로벤젠 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

<0028> 상기 단계 2)의 착화합물 촉매는 $Pd(PPh_3)_4$, $Pd(dba)_2$ 및 $Pd_2(dba)_3$ 중에서 선

택된 1종 이상일 수 있다. 조촉매는 P(o-tolyl)$_3$, pph$_3$, 및 Pcy$_3$HBF$_4$ 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 산 및 염기성 촉매의 경우 피리딘(Pyridine), 피퍼리딘(Pieperidine), 아세트산(Acetic acid), 등 1종 이상일 수 있다.

<0029> 상기 단계 3)의 가열 온도는 50 내지 200 ℃의 온도에서 수행될 수 있다.

<0030> 상기 단계 4)의 컬럼 정제는 전개액으로 헥산, 에틸아세테이트, 디클로로메탄, 디클로로프로판, 클로로포름 등을 단일 또는 혼합하여 수행될 수 있다. 고분자의 경우 용해도에 따라서 생략할 수 있다.

<0031> 상기 단계 5)의 과정은 침전 없이 수행하거나 생략할 수 있다.

<0032> 상기 단계 6)의 앤드캡핑제는 2-브로모사이오펜 및 2-(트리뷰틸스탠닐)사이오펜 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 이는 단분자의 경우 생략할 수 있다.

<0033> 상기 단계 5)의 속슬렛 추출은 메탄올, 아세톤, 헥산, 에틸아세테이트, 디클로로메탄, 디클로로프로판, 클로로포름 및 클로로벤젠 순서로 수행될 수 있다. 이는 단분자의 경우 생략할 수 있다.

<0034> 상기 단계 6)의 SPE 정제는 물질의 용해도에 따라서 생략할 수 있다.

<0035> 본 발명의 구조식 1 내지 4를 통해 개발된 단분자 및 고분자 소재들은 전자받개로서, 이를 포함하는 유기태양전지를 제공한다. 또한, 이들은 유기태양전지 뿐만 아니라 다른 태양전지(더욱 자세하게는, 페로브스카이트 태양전지(PSCs, Perovskite solar cells)의 전자수송층(ETL, Electron transport layer)), 유기광검출기(Organic photodectors), 유기박막트랜지스터(OTFTs, Organic thin film transistors), 유기발광소자(OLED, Organic light emitting diodes), 및 유기 센

서(organic sensors), 정전기 방지막, 인쇄 회로 및 커패시터 등에 사용될 수 있으며, 이에 한정되지 않는다.

<0036> 본 발명의 유기태양전지 제조 방법은 1) 제1전극을 준비하는 단계; 2) 상용 또는 문헌에 보고된 광활성층 물질과 개발된 물질을 이성분으로, 상용 또는 문헌에 보고된 광활성층 물질들과 개발된 물질을 삼성분으로, 개발된 물질을 단일로 하부 전자 받개 층으로 각각 활용하기 위해 유기용매에 녹여 혼합용액을 제조하는 단계; 3) 제1전극 위에 상기 혼합용액을 코팅하고 건조하여 광활성층을 형성하는 단계; 4) 광활성층 위에 제2전극을 형성하는 단계; 를 포함할 수 있다. 1)과 2) 그리고 3)과 4), 각 단계 사이에는 정공수송층 및 전자수송층을 제조 및 코팅하고 건조하여 층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 유기태양전지 소자 구조는 전형적인 구조(Conventional structure) 혹은 역 구조(Inverted structure) 모두 가능하다.

<0037> 더욱 자세하게는, 상기 유기태양전지 제조 방법 단계 2)의 상용 또는 문헌에 보고된 광활성층 물질들은 PTB7-Th (CAS NO: 1469791-66-9), PBDB-T (CAS NO: 145929-80-4), PM6 혹은 PBDB-T-2F (CAS NO: 1802013-83-7), PM7 혹은 PBDB-T-2Cl (CAS NO: 2239295-71-5), D18 (CAS NO: 2433725-54-1), D18-Cl (CAS NO: 2433725-53-0), PTQ10 (CAS NO: 2270233-86-6), 등 다양한 전자 주개 고분자와 ITIC (CAS NO: 1664293-06-4), IDIC (CAS NO: 1883441-92-6), ITIC-4F (CAS NO: 2097998-59-7), Y6 (CAS NO: 2304444-49-1), BTP-BO-4Cl (CAS NO: 2447642-41-1), BTP-eC9 (CAS NO: 2598965-39-8), eC9-2Cl (CAS NO: N/A), L8-BO-F (CAS NO: N/A), L8-BO-2F 혹은 L8-BO (CAS NO: 2668341-40-8), 등 다양한 전자 받개 풀러렌/비풀러렌 유

도체와 이들 중 1개 이상을 기반으로 한 단일 혹은 이성분, 삼성분, 사성분으로 혼합되어 벌크헤테로정션(Bulkheterojunction) 형성을 특징으로 하며, 이에 한정되지 않는다.

<0038>

【발명의 효과】

<0039> 본 발명의 단분자 혹은 고분자는 원재료부터 최종 생산물까지 상용화된 광활성층용 전자 받개 소재들에 비해 합성 단계가 적어 단순하고 정제가 쉬워 결과적으로 가격 경쟁력이 우수하여 대량 생산이 가능하다. 이는 R2R(Roll-to-Roll) 공정에 적합한 소재로서 차세대 유기태양전지 및 다양한 유기전자분야의 실용화에 유용하게 이용될 수 있는 장점이 있다.

<0040> 본 발명에 따르면 저비용의 원가와 높은 가공성을 기반으로 상대적으로 낮은 30~40%의 합성 복잡성을 갖는 전자 받개용 물질들로 설계 및 합성하여 상대 전자 주개용 물질들과 최적의 오프셋 에너지 레벨을 가지도록 하였다. 본 발명에서 제안하는 디하이드로피라진(DHP, Dihydropyrazine) 기반 소재들은 1) DHP-코어 합성(말단기 제외) 시 합성 복잡성 (SC, Synthetic complexity) 최소 24.65%; 2) 분자 내외 N-S 수소결합에 따른 높은 평면성; 3) 최소 2개 이상의 side chains 도입에 따른 고용해도; 4) DHP 코어의 강한 퀴노이드 구조 증가로 NIR 광 특성 증대; 5) 대부분의 분자 구조들이 분자량, MW ≥ 1500으로 필름 형성 시 높은 uniformity 효과 등의 장점이 있다.

<0041> 개발된 소재 중 일부는 유기태양전지 소자에 적용하여 성능을 평가하였다.

이러한 소재들을 유기태양전지에 적용 시 이성분 전자 받개 물질로서 최대 11.7%, 삼성분 전자 받개 물질로서 최대 15.5%, 그리고 하부 전자 받개 층으로서 최대 14.6%의 높은 효율을 각각 달성했다. 비록 유기태양전지에 도입되었을 때 모폴로지(Morphology) 및 배향(Orientation) 측면에서 발생한 여러 이유로 인해서 보다 높은 성능에 달성할 수 없었지만, UV 및 Vis 영역의 광을 투과하고 NIR 영역에서 높은 광 흡수가 가능하여 반투명 유기태양전지 또는 다른 차세대 태양전지들의 전자/정공수송층, 유기광검출기(OPDs, Organic photodectors), 유기박막트랜지스터(OTFTs, Organic thin film transistors) 및 유기 센서(Organic sensors) 등에 다양한 유기전자 분야에 적용 가능성이 매우 높다. 이뿐만 아니라 제안한 본 기술의 노하우를 통해 개선된 구조들을 손쉽게 개발 및 재생산할 수 있다는 점에서 본 발명의 우수성과 효과를 증명하기에 매우 이상적이다.

<0042>

【도면의 간단한 설명】

<0043> 도 1은 본 발명의 일 실시예 1, 2, 3, 4, 5로서 구조식 1 내지 3과 관련된 DHP 코어 기반 신규 단분자 전자 받개 소재들(1-6, 1-7, 1-8, 및 1-9)의 합성 과정(1-1, 1-2, 1-3, 1-4, 및 1-5)에 대한 그림이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예 6로서 구조식 1 내지 3과 관련된 NFA(BO)-T(C12)-4F의 합성 과정(1-6)에 대한 그림이다.

도 3는 본 발명의 일 실시예 7로서 구조식 1 내지 3과 관련된 NFA(BO)-T(C12)-4Cl의 합성 과정(1-7)에 대한 그림이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예 8로서 구조식 1 내지 3과 관련된 NFA(BO)-T(C12)-4Cl(No CN)의 합성 과정(1-8)에 대한 그림이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예 9로서 구조식 1 내지 3과 관련된 NFA(BO)-T(C12)-BA의 합성 과정(1-9)에 대한 그림이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예 10, 11, 12, 13로서 구조식 1 내지 3과 관련된 DHP 코어 기반 신규 단분자 전자 받개 소재들(2-5 및 2-6)의 합성 과정(2-1, 2-2, 2-3, 및 2-4)에 대한 그림이다.

도 7는 본 발명의 일 실시예 14로서 구조식 1 내지 3과 관련된 NFA(OD)-TT(C11)-4Cl의 합성 과정(2-5)에 대한 그림이다.

도 8는 본 발명의 일 실시예 15로서 구조식 1 내지 3과 관련된 NFA(OD)-TT(C11)-BA의 합성 과정(2-6)에 대한 그림이다.

도 9은 본 발명의 일 실시예 16, 17, 18, 19로서 구조식 1 내지 3과 관련된 DHP 코어 기반 신규 단분자 전자 받개 소재들(3-5, 3-6, 3-7, 및 3-8)의 합성 과정(3-1, 3-2, 3-3, 및 3-4)에 대한 그림이다.

도 10는 본 발명의 일 실시예 20로서 구조식 1 내지 3과 관련된 NFA(YC8)-T-2m의 합성 과정(3-5)에 대한 그림이다.

도 11는 본 발명의 일 실시예 21로서 구조식 1 내지 3과 관련된 NFA(YC8)-T-2Br의 합성 과정(3-6)에 대한 그림이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예 22로서 구조식 1 내지 3과 관련된 NFA(YC8)-T-4Cl의 합성 과정(3-7)에 대한 그림이다.

도 13는 본 발명의 일 실시예 23로서 구조식 1 내지 4과 관련된 P{[NFA(YC8)-T-IC]-T}의 합성 과정(3-8)에 대한 그림이다.

도 14은 본 발명의 일 실시예 24, 25, 26, 27로서 구조식 1 내지 3과 관련된 DHP 코어 기반 신규 단분자 전자 받개 소재들(4-5, 4-6, 및 4-7)의 합성 과정(4-1, 4-2, 4-3, 및 4-4)에 대한 그림이다.

도 15는 본 발명의 일 실시예 28로서 구조식 1 내지 3과 관련된 NFA(YC8)-BiT-2m의 합성 과정(4-5)에 대한 그림이다.

도 16는 본 발명의 일 실시예 29로서 구조식 1 내지 3과 관련된 NFA(YC8)-BiT-4F의 합성 과정(4-6)에 대한 그림이다.

도 17는 본 발명의 일 실시예 30로서 구조식 1 내지 3과 관련된 NFA(YC8)-BiT-4Cl의 합성 과정(4-7)에 대한 그림이다.

도 18은 본 발명의 일 실시예 1로서 1-1의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 19은 본 발명의 일 실시예 2로서 1-2의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 20은 본 발명의 일 실시예 4로서 1-4의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 21은 본 발명의 일 실시예 5로서 1-5의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 22은 본 발명의 일 실시예 6로서 NFA(BO)-T(C12)-4F (1-6)의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 23은 본 발명의 일 실시예 7로서 NFA(BO)-T(C12)-4Cl (1-7)의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 24은 본 발명의 일 실시예 8로서 NFA(BO)-T(C12)-4Cl(No CN) (1-8)의 ^{1}H

NMR에 대한 그림이다.

도 25은 본 발명의 일 실시예 9로서 NFA(BO)-T(C12)-BA (1-8)의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 26은 본 발명의 일 실시예 10로서 2-1의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 27은 본 발명의 일 실시예 12로서 2-3의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 28은 본 발명의 일 실시예 13로서 2-4의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 29은 본 발명의 일 실시예 14로서 NFA(OD)-TT(C11)-4Cl (2-5)의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 30은 본 발명의 일 실시예 15로서 NFA(OD)-TT(C11)-BA (2-6)의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 31은 본 발명의 일 실시예 16로서 3-1의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 32은 본 발명의 일 실시예 18로서 3-3의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 33은 본 발명의 일 실시예 19로서 3-4의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 34은 본 발명의 일 실시예 20로서 NFA(YC8)-T-2m (3-5)의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 35은 본 발명의 일 실시예 21로서 NFA(YC8)-T-2Br (3-6)의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 36은 본 발명의 일 실시예 22로서 NFA(YC8)-T-4Cl (3-7)의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 37은 본 발명의 일 실시예 23로서 P((NFA(YC8)-T-IC)-T) (3-8)의 ^{1}H NMR

에 대한 그림이다.

도 38은 본 발명의 일 실시예 24로서 4-1의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 39은 본 발명의 일 실시예 25로서 4-3의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 40은 본 발명의 일 실시예 26로서 4-4의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 41은 본 발명의 일 실시예 27로서 NFA(YC8)-BiT-2m (4-5)의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 42은 본 발명의 일 실시예 28로서 NFA(YC8)-BiT-4F (4-6)의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 43은 본 발명의 일 실시예 29로서 NFA(YC8)-BiT-4Cl (4-7)의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 44은 본 발명의 NFA(BO)-T(C12)-4F (1-6)에 대한 모델 화합물(SMA-T1-4F)의 Gaussian 09를 통한 컴퓨팅 시뮬레이션 및 density functional theory (DFT) 계산 결과로 대표적인 비풀러렌 상용 전자 받개 소재들인 IT-4F 및 Y6와 비교 분석에 대한 그림이다.

도 45은 본 발명의 전자 받개용 단분자 소재들에 대한 모델 화합물들(SMA-T1 series: SMA-T1(1O4F)-in/out, SMA-T1(1O4Cl)-out, SMA-T1(4F), SMA-T1(4Cl), SMA-T1(2O4F), 및 SMA-T1(2O4Cl); SMA-T2 series: SMA-T2(4F) 및 SMA-T2(4Cl); SMA-T3(Si4Cl))의 Gaussian 09를 통한 컴퓨팅 시뮬레이션 및 time-dependent DFT (TD-DFT) 계산 결과로 DHP 코어에 연결된 다양한 전자 특성을 갖는 A에 따른 광학 특성 변화에 대한 그림이다.

도 46은 본 발명의 전자 받개용 단분자 소재들(NFA(BO)-T(C12)-4F 혹은 SMA-T1(4F), NFA(BO)-T(C12)-4Cl 혹은 SMA-T1(4Cl), 및 NFA(OD)-TT(C11)-4Cl 혹은 SMA-T2(4Cl))과 대표적인 비풀러렌 상용 전자 받개 소재인 Y6의 동일한 두께의 박막에서 정규화된 UV-Vis 흡광 곡선 및 투과도 곡선에 대한 그림이다.

도 47은 대표적인 상용 광활성층 소재들(a: PCBM60, PCBM70, ICBA60, ITIC, ITIC-4F, Y6, 및 Y6-BO-4Cl)과 본 발명의 전자 받개용 단분자 소재들(b: NFA(BO)-T(C12)-4F, NFA(BO)-T(C12)-4Cl, NFA(YC8)-T-IC, NFA(YC8)-T-2Br, NFA(YC8)-T-4F, NFA(YC8)-T-4Cl, NFA(OD)-TT(C11)-4F, 및 NFA(OD)-TT(C11)-4Cl; c: NFA(YC8)-T-2m, NFA(YC8)-BiT-2m, NFA(YC8)-BiT-4F, NFA(YC8)-BiT-4Cl, NFA(YC9)-BiT-4F, 및 Asy-NFA(YC9)-BiTisoTT-4F; d: NFA(YC8)-T-IC 및 P((NFA(YC8)-T-IC)-T))의 박막에서 정규화된 UV-Vis 흡광 곡선에 대한 그림이다.

도 48은 낮은 밴드갭 전자 주개용 고분자로 잘 알려진 PTB7-Th와 본 발명의 전자 받개용 단분자들(NFA(BO)-T(C12)-4Cl(No CN) (1-8), NFA(BO)-T(C12)-BA (1-9), NFA(OD)-TT(C11)-4Cl (2-5), 및 NFA(OD)-TT(C11)-BA (2-6))의 박막에서 정규화된 UV-Vis 흡광 곡선에 대한 그림이다.

도 49은 본 발명의 전자 받개용 단분자 소재(NFA(YC8)-BiT-4Cl)의 박막(약 50 nm의 두께) 사진을 나타낸 것이다.

도 50은 본 발명의 전자 받개용 단분자 소재(NFA(BO)-T(C12)-4Cl)의 two-dimensional grazing-incidence wide-angle X-ray scattering (2D-GIWAXS) 박막 결과를 사진으로 나타낸 것이다.

도 51은 본 발명의 전자 받개용 단분자 소재(NFA(YC8)-T-4Cl)의 two-dimensional grazing-incidence wide-angle X-ray scattering (2D-GIWAXS) 박막 결과를 사진으로 나타낸 것이다.

도 52은 본 발명의 전자 받개용 단분자 소재(NFA(YC8)-BiT-4Cl)의 two-dimensional grazing-incidence wide-angle X-ray scattering (2D-GIWAXS) 박막 결과를 사진으로 나타낸 것이다.

도 53는 본 발명의 유기태양전지 소자의 전형적인 구조와 역 구조의 모식도를 나타낸 것이다.

도 54은 연구실에서 기 개발한 광활성층 조합(SMD6-Cl:BTP-eC9=1:1 @ 100 nm)과 본 발명의 전자 받개용 단분자 소재들(NFA(YC8)-T-2m 또는 SMA(YC8)-T-2m @ <10 nm, NFA(YC8)-BiT-2m 또는 SMA(YC8)-BiT-2m @ <10 nm, NFA(YC8)-BiT-4F 또는 SMA(YC8)-BiT-4F @ <10 nm 및 NFA(YC8)-BiT-4Cl 또는 SMA(YC8)-BiT-4Cl @ <10 nm)의 서로 다른 두께의 박막에서 UV-Vis 흡광 곡선을 나타낸 것이다.

도 55은 연구실에서 기 개발한 광활성층 조합(SMD6-Cl:BTP-eC9=1:1 @ 100 nm)에 본 발명의 전자 받개용 단분자 소재들(NFA(YC8)-T-2m 또는 SMA(YC8)-T-2m @ <10 nm, NFA(YC8)-BiT-2m 또는 SMA(YC8)-BiT-2m @ <10 nm, NFA(YC8)-BiT-4F 또는 SMA(YC8)-BiT-4F @ <10 nm 및 NFA(YC8)-BiT-4Cl 또는 SMA(YC8)-BiT-4Cl @ <10 nm)을 하부 전자 받개 층으로서 도입한 역 구조 유기태양전지 소자 평가 결과를 나타낸 것이다: (좌) 전류밀도-전압(*J-V*) 곡선과 (우) EQE(External quantum efficiency) 곡선.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

<0044> [구조식 1]

Scheme 1

A: Electron donating/accepting units(symmetric/asymmetric) - Thiophene, Furan, Selenophene, Pyrrole, Thienothiophene, Bithiophene, Benzodithiophene, Cyclopentadithiophene, Benzene, Pyrazine, Phenylthiophene, Thiophenebenzothiadiazole, etc.
B: Electron withdrawing units(symmetric/asymmetric) - Indene, Rhodanine, etc.
R: Solubilizing groups(symmetric/asymmetric) - Alkoxy, Alkyl, Heterocyclic/Aromatic rings, etc.

<0045>

<0046> 구조식 1에 있어서, A는 전자 주개 혹은 받개 특성 및 대칭 혹은 비대칭 구조를 갖는 사이오펜(Thiophene), 퓨란(Furan), 셀레노펜(Selenophene), 피롤(Pyrrole), 시에노사이오펜(Thienothiophene), 바이사이오펜(Bithiophene), 사이클로펜타디사이오펜(Cyclopentadithiophene), 벤젠(Benezene), 피리딘(Pyridine), 페닐사이오펜(Phenylthiophene), 사이오펜벤조사이아디아졸(Thiophene-benzothiadiazole), 수평(Horizontal)/수직(Vertical) 구조의 벤조디사이오펜(BDT, Benzodithiophene), 벤조디티에노사이오펜(BDTT, Benzodithienothiophene), 나프토디사이오펜(NDT, Naphthodithiophene), 등 유도체이다. B는 전자 끌개 특성 및 대칭/비대칭 구조를 갖는 인덴(Indene), 로다닌(Rhodanine), 바르비투르산(Barbituric acid), 등 유도체이다. R은 표적 물질의 용해도 향상을 위해 대칭/비대칭 구조로 도입되어 서로 동일하거나 상이하고, 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폭시기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비

치환된 아랄아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 카바졸기; 치환 또는 비치환된 싸이오닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 에스터기; 및 N, O, S, Se, Te 원자 중 1개 이상을 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로/방향족 고리기로 이루어진 군에서 선택되거나 인접한 2개의 치환기는 축합고리를 형성할 수 있다. 상기 구조식 1에서 제시하는 구조들은 구조식 2 내지 4로 확장될 수 있다.

<0047>

<0048> 본 발명은 구조식 1 내지 4에서 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함하는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

<0049> 더욱 자세하게는 본 발명에서 효율적인 유기태양전지 및 다양한 유기전자분야 적용을 위해 근적외선(NIR, Near-infrared) 영역의 광 흡수가 용이한 전자 받개 물질로서 디하이드로피라진(DHP, Dihydropyrazine) 기본 주쇄로 하는 저비용 철학을 가진 단분자 및 고분자를 낮은 합성 복잡성(SC, Synthetic complexity)으로 설계 및 합성하여 총 13종을 합성하였다. 모든 반응은 질소 분위기 하에서 수행되었

다. 광활성층용 전자 주개 및 받개로서 PM6 혹은 PBDB-T-2F (CAS NO: 1802013-83-7)와 BTP-eC9 (CAS NO: 2598965-39-8)가 중국의 Derthon Inc.로부터 구매되어 정제 없이 사용되었다. 이외의 달리 언급되지 않는 한, 모든 화학물질들은 Aldrich로부터 구매되어 정제 없이 사용되었다.

<0050>

<0051> **<실시예 1> 모노머 1-1의 합성**

<0052> **모노머 1-1**: 4-도데실티오펜-2-카브알데하이드의 제조 [도 1 참고]

<0053> 진공 건조된 250 mL 플라스크에 질소 분위기에서 3-도데실티오펜 (4.65 g, 5.16 mL, 42.83 mmol) 및 건조 테트라하이드로퓨란 (43.0 mL)를 채웠다. 용액을 -78 ℃로 냉각시키고 n-BuLi (헥산 중 2.5M 용액; 8.11 mL, 20.27 mmol, 1.1 eq)을 플라스크에 천천히 첨가하였다. 반응 혼합물을 -78 ℃에서 30분 동안 교반한 후, 1-포르밀피페리딘 (2.30 g, 2.26 mL, 47.11 mmol, 1.1 eq)을 한 번에 첨가하였다. 용액을 실온으로 식히고 2시간 동안 교반했다. 이어서, 혼합물을 물 (200 mL)에 붓고 유기층을 에틸아세테이트로 3회 추출하였다. 합한 유기층을 염수로 세척하였다. 무수 $MgSO_4$로 건조시킨 후 회전식 증발기로 용매를 증발시키고 잔류물을 에틸아세테이트와 헥산의 혼합용매(1:6)를 전개액으로 하여 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하여 노란색 오일 (**1-1**; 4.24 g, 82.0%)을 얻었다. ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): [도 18 참고].

<0054>

<0055> **<실시예 2> 모노머 1-2의 합성**

<0056> **모노머 1-2**: 2-부틸옥틸 4-메틸벤젠설포네이트의 제조 [도 1 참고]

<0057> 500 mL 3구 플라스크에 2-부틸옥탄-1-올 (15.0 g, 80.46 mmol), 트리메틸아민 하이드로클로라이드 (7.69 g, 80.46 mmol, 1.0 eq), 트리에틸아민 (20.34 g, 201.25 mmol, 2.5 eq), 디클로로메탄 (80.0 mL)를 넣고 0 ℃로 냉각한 혼합물을 만든다. 다른 250 mL 플라스크에 디클로로메탄 (80.0 mL)와 파라-톨루엔설포닐 클로라이드 (19.18 g, 100.6 mmol, 1.25 eq)를 녹인 용액을 위에서 만든 혼합물에 dropping funnel로 첨가한 뒤, 혼합물을 90분간 교반한다. (중간에 석출로 인해 적하가 멈추면 약간 가열했다.) 물을 넣은 후, 1시간 후에 혼합물을 디클로로메탄으로 추출한다. 유기층을 물과 염수로 세척하고, Na_2SO_4로 건조한 후, 용매를 제거한다. 생성물을 헥산:에틸아세테이트(9:1)의 전개액으로 사용하여 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하여 무색 불투명 고체 (**1-2**; 23.0 g, 84.0%)를 얻었다. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): [도 19 참고].

<0058>

<0059> **<실시예 3> 모노머 1-3의 합성**

<0060> **모노머 1-3**: 2(3Z,6Z)-3,6-비스((4-도데실티오펜-2-일)메틸렌)피페라진-2,5-디온의 제조 [도 1 참고]

<0061> 100 mL 2구 플라스크에 1,4-디아세틸피페라진-2,5-디온 (1.42 g, 7.15 mmol), **1-1** (4.81 g, 17.15 mmol, 2.4 eq), 무수 디메틸포름아마이드 (32.0 mL) 순으로 넣고 진공 및 질소 치환하고 120 ℃로 가열한다. 120 ℃에서 트리에틸아민 (2.89 g, 28.6 mmol, 4.0 eq) 를 한 번에 넣는다. 넣자마자 무색 액체가 붉은색으

로 즉시 바뀐다. 곧이어 노란색 침전물이 생기고 overnight 반응을 한다. 침전물을 여과하고 아세톤으로 여러 번 씻겨준다. 노란색 고체 (**1-3**; 4.60 g, >100%)를 수득했다. (정제 없이 다음 반응을 보낸다.)

<0062>

<0063> **<실시예 4> 모노머 1-4의 합성**

<0064> **모노머 1-4**: (2Z,5Z)-3,6-비스((2-부틸옥틸)옥시)-2,5-비스((4-도데실티오펜-2-일)메틸렌)-2,5-디히드로피라진의 제조 [도 1 참고]

<0065> 10-20 mL Microwave-assisted vial에 **1-3** (1.0 g, 1.565 mmol), **1-2** (2.13 g, 6.26 mmol, 4.0 eq), 무수 K_2CO_3 (1.08 g, 7.825 mmol 5.0 eq), 무수 디메틸포름아마이드 (17.0 mL) 순으로 넣고 진공 및 질소 치환한다. Microwave에서 100 ℃로 2시간 가열한다. 반응 후 규조토를 깔고 필터 후 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제한다. (헥산:클로로포름, 전개액을 9:1 에서 4:1로 서서히 바꿨다.) 그 결과, 주황색 고체 (**1-4**; 1.31 g, 85.8%)를 얻었다. ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): [도 20 참고].

<0066>

<0067> **<실시예 5> 모노머 1-5의 합성**

<0068> **모노머 1-5**: 5,5'-((1Z,1'Z)-(3,6-비스((2-부틸옥틸)옥시)피라진-2,5-디일리덴)비스(메타닐릴리덴))비스(3-도데실티오펜-2-카브알데하이드)의 제조 [도 1 참고]

<0069> 250 mL 2구 플라스크에 **1-4** (1.28 g, 1.312 mmol), $POCl_3$ (1.0 mL), 무수

1,2-디클로로에탄 (131.0 mL), 무수 디메틸포름아마이드 (1.03 mL) 순으로 넣고 진공 및 질소 치환한다. 80 ℃에서 4시간 반응 후, $NaHCO_3$ 포화 수용액으로 반응을 종결하고 overnight 교반한다. 클로로포름으로 추출한 후, 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제한다. 붉은색 고체 (**1-5**; 1.15 g, 80.3%)를 얻었다. ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): [도 21 참고].

<0070>

<0071> **<실시예 6> 단분자 NFA(BO)-T(C12)-4F (1-6)의 합성**

<0072> **단분자 NFA(BO)-T(C12)-4F (1-6)**: 2,2'-((2Z,2'Z)-((((1Z,1'Z)-(3,6-비스((2-부틸옥틸)옥시)피라진-2,5-디일리덴)비스(메타닐릴리덴))비스(3-도데실티오펜-5,2-디일))비스(메타닐릴리덴))비스(5,6-디플루오로-3-옥소-2,3-디히드로-1H-인덴-2,1-디일리덴))디말로니트릴)의 제조 [도 2 참고]

<0073> 10-20 mL Microwave-assisted vial에 **1-5** (206.3 mg, 0.20 mmol), 2-(5,6-디플루오로-3-옥소-2,3-디하이드로-1H-인덴-1-일리덴)말로노니트릴 (368.3 mg, 1.60 mmol, 8.0 eq), 무수 에탄올 (4.0 mL), 무수 클로로포름 (13.3 mL) 순으로 넣고 진공 및 질소 치환한다. 65 ℃에서 10시간 반응한다. 클로로포름으로 추출한 후, 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제한다. 푸르스름한 녹색 고체 (**NFA(BO)-T(C12)-4F (1-6)**; 235.9 mg, 81.0%)를 얻었다. ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): [도 22 참고].

<0074>

<0075> **<실시예 7> 단분자 NFA(BO)-T(C12)-4Cl (1-7)의 합성**

<0076> **단분자 NFA(BO)-T(C12)-4Cl (1-7)**: 2,2'-((2Z,2'Z)-((((1Z,1'Z)-(3,6-비

스((2-부틸옥틸)옥시)피라진-2,5-디일리덴)비스(메타닐릴리덴))비스(3-도데실티오펜-5,2-디일))비스(메타닐릴리덴))비스(5,6-디클로로-3-옥소-2,3-디하이드로-1H-인덴-2,1-디일리덴))디말로니트릴의 제조 [도 3 참고]

<0077> 10-20 mL Microwave-assisted vial에 **1-5** (172.0 mg, 0.167 mmol), 2-(5,6-디클로로-3-옥소-2,3-디하이드로-1H-인덴-1-일리덴)말로노니트릴 (350.9 mg, 1.33 mmol, 8.0 eq), 무수 에탄올 (3.3 mL), 무수 클로로포름 (11.1 mL) 순으로 넣고 진공 및 질소 치환한다. 65 ℃에서 10시간 반응한다. 클로로포름으로 추출한 후, 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제한다. 진한 녹색 고체 (**NFA(BO)-T(C12)-4Cl (1-7)**; 202.6 mg, 79.7%)를 얻었다. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): [도 23 참고].

<0078>

<0079> **<실시예 8> 단분자 NFA(BO)-T(C12)-4Cl(No CN) (1-8)의 합성**

<0080> **단분자 NFA(BO)-T(C12)-4Cl(No CN) (1-8)**: 2,2'-((((1Z,1'Z)-(3,6-비스((2-부틸옥틸)옥시)피라진-2,5-디일리덴)비스(메타닐릴리덴))비스(3-도데실티오펜-5,2-디일))비스(메틸릴리덴))비스(5,6-디클로로-1H-인덴-1,3(2H)-디온)의 제조 [도 4 참고]

<0081> 10-20 mL Microwave-assisted vial에 **1-5** (80.0 mg, 0.0775 mmol), 5,6-디클로로-1H-인덴-1,3(2H)-디온 (100.0 mg, 0.465 mmol, 6.0 eq), 아세틱엑시드 (0.6 mL), 무수 클로로포름 (6.0 mL) 순으로 넣고 진공 및 질소 치환한다. 65 ℃에서 10시간 반응한다. 클로로포름으로 추출한 후, 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제한다. 파란색 고체 (**NFA(BO)-T(C12)-4Cl(No CN) (1-8)**; 93.9 mg, 85.0%)를 얻었다. ^{1}H

NMR (400 MHz, $CDCl_3$): [도 24 참고].

<0082>

<0083> **<실시예 9> 단분자 NFA(BO)-T(C12)-BA (1-9)의 합성**

<0084> **단분자 NFA(BO)-T(C12)-BA (1-9)**: 5,5'-((((1Z,1'Z)-(3,6-비스((2-부틸옥틸)옥시)피라진-2,5-디일리덴)비스(메타닐릴리덴))비스(3-도데실티오펜-5,2-디일))비스(메틸릴리덴))비스(1,3-디에틸-2-티옥소디히드로피리미딘-4,6(1H,5H)-디온)의 제조 [도 5 참고]

<0085> 10-20 mL Microwave-assisted vial에 **1-5** (80.0 mg, 0.0775 mmol), 1,3-디에틸-2-티옥소디히드로피리미딘-4,6(1H,5H)-디온 (93.1 mg, 0.465 mmol, 6.0 eq), 무수 에탄올 (1.0 mL), 무수 클로로포름 (6.0 mL) 순으로 넣고 진공 및 질소 치환한다. 65 ℃에서 10시간 반응한다. 클로로포름으로 추출한 후, 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제한다. 진한 파란색 고체 (**NFA(BO)-T(C12)-BA (1-9)**; 97.4 mg, 90.0%)를 얻었다. ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): [도 25 참고].

<0086>

<0087> **<실시예 10> 모노머 2-1의 합성**

<0088> **모노머 2-1**: 6-운데실티에노[3,2-b]티오펜-2-카브알데하이드의 제조 [도 6 참고]

<0089> 진공 건조된 250 mL 플라스크에 질소 분위기에서 3-운데실티에노[3,2-b]티오펜 (4.50 g, 15.28 mmol) 및 건조 테트라하이드로퓨란 (100.0 mL)를 채웠다. 용액을 -78 ℃로 냉각시키고 n-BuLi (헥산 중 2.5M 용액; 6.73mL, 16.81 mmol, 1.1 eq)

을 플라스크에 천천히 첨가하였다. 반응 혼합물을 -78 ℃에서 30분 동안 교반한 후, 1-포르밀피페리딘 (2.08 g, 2.04 mL, 47.11 mmol, 1.1 eq)을 한 번에 첨가하였다. 용액을 실온으로 식히고 2시간 동안 교반했다. 이어서, 혼합물을 물 (200 mL)에 붓고 유기층을 에틸아세테이트로 3회 추출하였다. 합한 유기층을 염수로 세척하였다. 무수 $MgSO_4$로 건조시킨 후 회전식 증발기로 용매를 증발시키고 잔류물을 디클로로메탄과 헥산의 혼합용매(1:2)를 전개액으로 하여 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하여 노란색 오일 (**2-1**; 3.98 g, 80.8%)을 얻었다. ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): [도 26 참고].

<0090>

<0091> **<실시예 11> 모노머 2-2의 합성**

<0092> **모노머 2-2**: (3Z,6Z)-3,6-비스((6-운데실티에노[3,2-b]티오펜-2-일)메틸렌)피페라진-2,5-디온의 제조 [도 6 참고]

<0093> 100 mL 2구 플라스크에 1,4-디아세틸피페라진-2,5-디온 (1.18 g, 5.93 mmol), **2-1** (4.59 g, 14.23 mmol, 2.4 eq), 무수 디메틸포름아마이드 (27.8 mL) 순으로 넣고 진공 및 질소 치환하고 120 ℃로 가열한다. 120 ℃에서 트리에틸아민 (2.40 g, 23.72 mmol, 4.0 eq) 를 한 번에 넣는다. 넣자마자 무색 액체가 붉은색으로 즉시 바뀐다. 곧이어 노란색 침전물이 생기고 overnight 반응을 한다. 침전물을 여과하고 아세톤으로 여러 번 씻겨준다. 진한 노란색 고체 (**2-2**; 4.31 g, >100%)를 수득 했다. (정제 없이 다음 반응을 보낸다.)

<0094>

<0095> **<실시예 12> 모노머 2-3의 합성**

<0096> **모노머 2-3**: (2Z,5Z)-3,6-비스((2-옥틸도데실)옥시)-2,5-비스((6-운데실티에노[3,2-b]티오펜-2-일)메틸렌)-2,5-디히드로피라진의 제조 [도 6 참고]

<0097> 100 mL 1구 플라스크에 **2-2** (2.54 g, 1.565 mmol), 2-옥틸도데실 브로마이드 (5.08 g, 14.05 mmol, 4.0 eq), 무수 K_2CO_3 (2.43 g, 17.57 mmol 5.0 eq), 무수 디메틸포름아마이드 (48.0 mL) 순으로 넣고 진공 및 질소 치환한다. Microwave에서 100 ℃로 2시간 가열한다. 반응 후 규조토를 깔고 필터 후 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제한다. (헥산:클로로포름, 전개액을 9:1 에서 4:1로 서서히 바꿨다.) 그 결과, 붉은색 고체 (**2-3**; 1.62 g, 80.4%)를 얻었다. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): [도 27 참고].

<0098>

<0099> **<실시예 13> 모노머 2-4의 합성**

<0100> **모노머 2-4**: 5,5'-((1Z,1'Z)-(3,6-비스((2-옥틸도데실)옥시)피라진-2,5-디일리덴)비스(메타닐릴리덴))비스(3-운데실티에노[3,2-b]티오펜-2-카브알데하이드)의 제조 [도 6 참고]

<0101> 500 mL 2구 플라스크에 **2-3** (3.95 g, 3.08 mmol), $POCl_3$ (2.4 mL), 무수 1,2-디클로로에탄 (308.0 mL), 무수 디메틸포름아마이드 (2.03 mL) 순으로 넣고 진공 및 질소 치환한다. 80 ℃에서 4시간 반응 후, $NaHCO_3$ 포화 수용액으로 반응을 종결하고 overnight 교반한다. 클로로포름으로 추출한 후, 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제한다. 보라색 고체 (**2-4**; 3.38 g, 81.9%)를 얻었다. ^{1}H NMR (400 MHz,

$CDCl_3$): [도 28 참고].

<0102>

<0103> **<실시예 14> 단분자 NFA(OD)-TT(C11)-4Cl (2-5)의 합성**

<0104> **단분자 NFA(OD)-TT(C11)-4Cl (2-5)**: 2,2'-((2Z,2'Z)-((((1Z,1'Z)-(3,6-비스((2-옥틸도데실)옥시)피라진-2,5-디일리덴)비스(메타닐릴리덴))비스(3-운데실티에노[3,2-b]티오펜-5,2-디일))비스(메타닐릴리덴))비스(5,6-디클로로-3-옥소-2,3-디히드로-1H-인덴-2,1-디일리덴))디말로노니트릴의 제조 [도 7 참고]

<0105> 10-20 mL Microwave-assisted vial에 **2-4** (134.0 mg, 0.10 mmol), 2-(5,6-디클로로-3-옥소-2,3-디하이드로-1H-인덴-1-일리덴)말로노니트릴 (158.0 mg, 0.6 mmol, 6.0 eq), 무수 에탄올 (2.0 mL), 무수 클로로포름 (10.0 mL) 순으로 넣고 진공 및 질소 치환한다. 65 ℃에서 10시간 반응한다. 클로로포름으로 추출한 후, 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제한다. 진한 녹색 고체 (**NFA(OD)-TT(C11)-4Cl (2-5)**; 150.5 mg, 82.2%)를 얻었다. ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): [도 29 참고].

<0106>

<0107> **<실시예 15> 단분자 NFA(OD)-TT(C11)-BA (2-6)의 합성**

<0108> **NFA(OD)-TT(C11)-BA (2-6)**: 5,5'-((((1Z,1'Z)-(3,6-비스((2-옥틸도데실)옥시)피라진-2,5-디일리덴)비스(메타닐릴리덴))비스(3-운데실티에노[3,2-b]티오펜-5,2-디일)비스(메타닐릴리덴))비스(1,3-디에틸-2-티옥소디히드로피리미딘-4,6(1H,5H)-디온)의 제조 [도 8 참고]

<0109> 10-20 mL Microwave-assisted vial에 **2-4** (134.0 mg, 0.10 mmol), 1,3-디에

틸-2-티옥소디히드로피리미딘-4,6(1H,5H)-디온 (120.1 mg, 0.6 mmol, 6.0 eq), 무수 에탄올 (2.0 mL), 무수 클로로포름 (10.0 mL) 순으로 넣고 진공 및 질소 치환한다. 65 ℃에서 10시간 반응한다. 클로로포름으로 추출한 후, 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제한다. 진한 파란색 고체 (**NFA(OD)-TT(C11)-BA (2-6)**; 143.7 mg, 84.3%)를 얻었다. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): [도 30 참고].

<0110>

<0111> **<실시예 16> 모노머 3-1의 합성**

<0112> **모노머 3-1**: 헵타데칸-9-일 4-메틸벤젠설포네이트의 제조 [도 9 참고]

<0113> 500 mL 3구 플라스크에 헵타데칸-9-올 (20.0 g, 77.98 mmol), 트리메틸아민 하이드로클로라이드 (7.45 g, 77.98 mmol, 1.0 eq), 트리에틸아민 (19.71 g, 194.95 mmol, 2.5 eq), 디클로로메탄 (78.0 mL)를 넣고 0 ℃로 냉각한 혼합물을 만든다. 다른 250 mL 플라스크에 디클로로메탄 (78.0 mL)와 파라-톨루엔설포닐 클로라이드 (18.6 g, 97.5 mmol, 1.25 eq)를 녹인 용액을 위에서 만든 혼합물에 dropping funnel로 첨가한 뒤, 혼합물을 90분간 교반한다. (중간에 석출로 인해 적하가 멈추면 약간 가열했다.) 물을 넣은 후, 1시간 후에 혼합물을 디클로로메탄으로 추출한다. 유기층을 물과 염수로 세척하고, Na_2SO_4로 건조한 후, 용매를 제거한다. 생성물을 헥산:에틸아세테이트(9:1)의 전개액으로 사용하여 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하여 무색 불투명 고체 (**3-1**; 26.3 g, 82.0%)를 얻었다. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): [도 31 참고].

<0114>

<0115> **<실시예 17> 모노머 3-2의 합성**

<0116> **모노머 3-2**: (3Z,6Z)-3,6-비스(티오펜-2-일메틸렌)피페라진-2,5-디온의 제조 [도 9 참고]

<0117> 500 mL 2구 플라스크에 1,4-디아세틸피페라진-2,5-디온 (16.06 g, 81.04 mmol), 티오펜-2-카르브알데히드 (22.72 g, 202.59 mmol, 2.5 eq), 무수 디메틸포름아마이드 (200.0 mL) 순으로 넣고 진공 및 질소 치환하고 120 ℃로 가열한다. 120 ℃에서 트리에틸아민 (33.0 mL, 324.15 mmol, 4.0 eq) 를 한 번에 넣는다. 넣자마자 무색 액체가 붉은색으로 즉시 바뀐다. 곧이어 노란색 침전물이 생기고 overnight 반응을 한다. 침전물을 여과하고 아세톤으로 여러 번 씻겨준다. 연한 노란색 고체 (**3-2**; 24.52 g, >100%)를 수득 했다. (정제 없이 다음 반응을 보낸다.)

<0118>

<0119> **<실시예 18> 모노머 3-3의 합성**

<0120> **모노머 3-3**: (2Z,5Z)-3,6-비스(헵타데칸-9-일옥시)-2,5-비스(티오펜-2-일메틸렌)-2,5-디히드로피라진의 제조 [도 9 참고]

<0121> 100 mL 2구 플라스크에 **3-2** (1.15 g, 3.80 mmol), **3-1** (5.45 g, 13.27 mmol, 3.5 eq), 무수 K_2CO_3 (2.52 g, 18.23 mmol 5.0 eq), 무수 디메틸포름아마이드 (35.0 mL) 순으로 넣고 진공 및 질소 치환한다. Microwave에서 100 ℃로 3시간 가열한다. 반응 후 규조토를 깔고 필터 후 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제한다. (헥산: 클로로포름, 전개액을 9:1 에서 1:1로 서서히 바꿨다.) 그 결과, 주황색 고체 (**3-3**; 2.52 g, 85.0%)를 얻었다. ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): [도 32 참고].

<0122>

<0123> **<실시예 19> 모노머 3-4의 합성**

<0124> **모노머 3-4**: 5,5'-((1Z,1'Z)-(3,6-비스(헵타데칸-9-일옥시)피라진-2,5-디일리덴)비스(메타닐릴리덴))비스(티오펜-2-카브알데하이드)의 제조 [도 9 참고]

<0125> 250 mL 2구 플라스크에 **3-3** (1.13 g, 1.45 mmol), $POCl_3$ (1.11 mL), 무수 1,2-디클로로에탄 (113.0 mL), 무수 디메틸포름아마이드 (1.14 mL) 순으로 넣고 진공 및 질소 치환한다. 80 ℃에서 4시간 반응 후, $NaHCO_3$ 포화 수용액으로 반응을 종결하고 overnight 교반한다. 클로로포름으로 추출한 후, 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제한다. 붉은색 고체 (**3-4**; 0.97 g, 80.1%)를 얻었다. ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): [도 33 참고].

<0126>

<0127> **<실시예 20> 단분자 NFA(YC8)-T-2m (3-5)의 합성**

<0128> **단분자 NFA(YC8)-T-2m (3-5)**: 2,2'-((2Z,2'Z)-((((1Z,1'Z)-(3,6-비스(헵타데칸-9-일옥시)피라진-2,5-디일리덴)비스(메타닐릴리덴))비스(티오펜-5,2-디일))비스(메타닐릴리덴))비스(5-메틸-3-옥소-2,3-디히드로-1H-인덴-2,1-디일리덴))디말로노니트릴의 제조 [도 10 참고]

<0129> 10-20 mL Microwave-assisted vial에 **3-4** (64.7 mg, 0.0775 mmol), 2-(5-메틸-3-옥소-2,3-디하이드로-1H-인덴-1-일리덴)말로노니트릴 (96.8 mg, 0.465 mmol, 6.0 eq), 무수 에탄올 (1.0 mL), 무수 클로로포름 (6.0 mL) 순으로 넣고 진공 및 질소 치환한다. 65 ℃에서 10시간 반응한다. 클로로포름으로 추출한 후, 실리카겔

컬럼크로마토그래피로 정제한다. 푸른 녹색 고체 (**NFA(YC8)-T-2m (3-5)**; 82.9 mg, 88.0%)를 얻었다. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): [도 34 참고].

<0130>

<0131> **<실시예 21> 단분자 NFA(YC8)-T-2Br (3-6)의 합성**

<0132> **단분자 NFA(YC8)-T-2Br (3-6)**: 2,2'-((2Z,2'Z)-((((1Z,1'Z)-(3,6-비스(헵타데칸-9-일옥시)피라진-2,5-디일리덴)비스(메타닐릴리덴))비스(티오펜-5,2-디일))비스(메틸리덴))비스(6-브로모-3-옥소-2,3-디히드로-1H-인덴-2,1-디일리덴))디말로니트릴의 제조 [도 11 참고]

<0133> 10-20 mL Microwave-assisted vial에 **3-4** (125.3 mg, 0.15 mmol), 2-(5-브로모-3-옥소-2,3-디하이드로-1H-인덴-1-일리덴)말로노니트릴 (245.8 mg, 0.90 mmol, 6.0 eq), 무수 에탄올 (2.0 mL), 무수 클로로포름 (12.0 mL) 순으로 넣고 진공 및 질소 치환한다. 65 ℃에서 10시간 반응한다. 클로로포름으로 추출한 후, 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제한다. 녹색 고체 (**NFA(YC8)-T-2Br (3-6)**; 205.6 mg, 84.7%)를 얻었다. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): [도 35 참고].

<0134>

<0135> **<실시예 22> 단분자 NFA(YC8)-T-4Cl (3-7)의 합성**

<0136> **단분자 NFA(YC8)-T-4Cl (3-7)**: 2,2'-((2Z,2'Z)-((((1Z,1'Z)-(3,6-비스(최타데칸-9-일찍)피라진-2,5-디일리덴)비스(메타닐릴리덴))비스(티오펜-5,2-디일))비스(리튬리덴))비스(5,6-디건지-3-옥소-2,3-디페스로-1H-인덴-2,1-디일리덴))디말로니트릴의 제조 [도 12 참고]

<0137> 10-20 mL Microwave-assisted vial에 **3-4** (125.3 mg, 0.15 mmol), 2-(5,6-디클로로-3-옥소-2,3-디하이드로-1H-인덴-1-일리덴)말로노니트릴 (236.8 mg, 0.90 mmol, 6.0 eq), 무수 에탄올 (2.0 mL), 무수 클로로포름 (12.0 mL) 순으로 넣고 진공 및 질소 치환한다. 65 ℃에서 10시간 반응한다. 클로로포름으로 추출한 후, 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제한다. 진한 녹색 고체 (**NFA(YC8)-T-4Cl (3-7)**; 163.4 mg, 82.2%)를 얻었다. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): [도 36 참고].

<0138>

<0139> **<실시예 23> 고분자 P((NFA(YC8)-T-IC)-T) (3-8)의 합성**

<0140> **고분자 P((NFA(YC8)-T-IC)-T) (3-8)**: P(2,2'-((2Z,2'Z)-((((1Z,1'Z)-(3,6-비스(헵타데칸-9-일옥시)피라진-2,5-디일리덴)비스(메타닐릴리덴))비스(티오펜-5,2-디일))비스(메타닐릴리덴))비스(3-옥소-2,3-디하이드로-1H-인덴-2,1-디일리덴))디말로노니트릴-*alt*-티오펜)의 제조 [도 13 참고]

<0141> 10-20 mL Microwave-assisted vial에 **NFA(YC8)-T-2Br (3-6)** (125.3 mg, 0.15 mmol), 2,5-비스(트리메틸스타닐)티오펜 (61.5 mg, 0.15 mmol, 1.0 eq), $Pd(PPh_3)_4$ (8.0 mg, 0.006925 mmol, 6.925 몰%)를 순서대로 넣고 진공상태에서 1시간 교반한다. 질소 치환 후에 무수 톨루엔 (3.0 mL)를 넣고 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 10분 동안 진공을 잡는다. 질소 치환 후 110 ° C에서 3시간 반응한다. 반응 도중 색변화 그리고 점도가 높아지는 과정을 감시한다. 흔들어보았을 때 버블링이 발견되면, 즉시 2-브로모티오펜 (0.1 mL)을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑한다. 이어서 2-(트리뷰틸스탠닐)티오펜 (0.2 mL)을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑

한다. 상온으로 식히고 메탄올에 침전시킨다. 골무(Thimble)에 고분자를 넣고 메탄올, 아세톤, 헥산, 에틸 아세테이트, 디클로로메탄, 디클로로프로펜 그리고 클로로포름 순으로 속슬렛 추출을 통해서 정제한다. 각각의 분획에서의 여과액은 감압 하에서 농축되고, 특히 클로로포름에 용해된 물질은 SPE 정제하여 차가운 메탄올로 재침전한다. 필터 후, 진공오븐에서 50 ° C로 24시간 동안 건조한다. 녹색 고체 (**고분자 P((NFA(YC8)-T-IC)-T) (3-8)**; 109.1 mg, 85.8%)를 얻었다. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): [도 37 참고].

<0142>

<0143> **<실시예 24> 모노머 4-1의 합성**

<0144> **모노머 4-1**: [2,2'-비티오펜]-5-카브알데하이드의 제조 [도 14 참고]

<0145> 500 mL 2구 플라스크에 2,2'-비티오펜 (9.4 g, 56.54 mmol), 무수 테트라하이드로퓨란 (200.0 mL)을 넣는다. 질소 분위기 하에서 용액을 -78 ° C로 냉각한 후 n-BuLi (헥산 중 2.5M 용액; 27.0 mL, 67.85 mmol, 1.2 eq)을 플라스크에 천천히 첨가하였다. 1시간 유지 후, 무수 디메틸포름아미드 (11.4 mL, 147.0 mmol, 2.6 eq)를 한 번에 넣었다. 온도를 실온으로 상승시키고 안정화시킨 후, 용액에 물 (40.0 mL)을 첨가하여 반응을 종결시키고 overnight 교반했다. 다음 HCl 수용액(1M)을 사용하여 산성화하고 에틸아세테이트로 추출하였다. 유기층을 $MgSO_4$ 상에서 건조시키고, 용매를 증발시키고 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 아이보리색 분말 (**4-1**; 9.75 g, 88.8%)을 얻었다. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): [도 38 참고].

<0146>

<0147> **<실시예 25> 모노머 4-2의 합성**

<0148> **모노머 4-2**: (3Z,6Z)-3,6-비스([2,2'-비티오펜]-5-일메틸렌)피페라진-2,5-디온의 제조 [도 14 참고]

<0149> 500 mL 2구 플라스크에 1,4-디아세틸피페라진-2,5-디온 (3.98 g, 20.08 mmol), **4-1** (9.75 g, 50.21 mmol, 2.5 eq), 무수 디메틸포름아마이드 (50.0 mL) 순으로 넣고 진공 및 질소 치환하고 120 ℃로 가열한다. 120 ℃에서 트리에틸아민 (8.3 mL, 81.45 mmol, 4.0 eq) 를 한 번에 넣는다. 넣자마자 무색 액체가 붉은색으로 즉시 바뀐다. 곧이어 노란색 침전물이 생기고 overnight 반응을 한다. 침전물을 여과하고 아세톤으로 여러 번 씻겨준다. 주황색 고체 (**4-2**; 9.8 g, >100%)를 수득했다. (정제 없이 다음 반응을 보낸다.)

<0150>

<0151> **<실시예 26> 모노머 4-3의 합성**

<0152> **모노머 4-3**: (2Z,5Z)-2,5-비스([2,2'-비티오펜]-5-일메틸렌)-3,6-비스(헵타데칸-9-일옥시)-2,5-디히드로피라진의 제조 [도 14 참고]

<0153> 100 mL 2구 플라스크에 **4-2** (2.33 g, 4.98 mmol), **3-1** (7.16 g, 17.44 mmol, 3.5 eq), 무수 K_2CO_3 (3.44 g, 24.91 mmol 5.0 eq), 무수 디메틸포름아마이드 (46.0 mL) 순으로 넣고 진공 및 질소 치환한다. Microwave에서 100 ℃로 3시간 가열한다. 반응 후 규조토를 깔고 필터 후 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제한다. (헥산: 클로로포름, 전개액을 9:1 에서 1:1로 서서히 바꿨다.) 그 결과, 진한 붉은색 고체

(**4-3**; 4.37 g, 87.8%)를 얻었다. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): [도 39 참고].

<0154>

<0155> **<실시예 27> 모노머 4-4의 합성**

<0156> **모노머 4-4**: 5',5''-((1Z,1'Z)-(3,6-비스(헵타데칸-9-일옥시)피라진-2,5-디일리덴)비스(메틸릴리덴))비스(([2,2'-비티오펜]-5-카브알데하이드))의 제조 [도 14 참고]

<0157> 250 mL 2구 플라스크에 **4-3** (0.67 g, 1.45 mmol), $POCl_3$ (0.53 mL), 무수 1,2-디클로로에탄 (55.0 mL), 무수 디메틸포름아마이드 (0.55 mL) 순으로 넣고 진공 및 질소 치환한다. 80 ℃에서 4시간 반응 후, $NaHCO_3$ 포화 수용액으로 반응을 종결하고 overnight 교반한다. 클로로포름으로 추출한 후, 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제한다. 보라색 고체 (**4-4**; 1.17 g, 81.0%)를 얻었다. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): [도 40 참고].

<0158>

<0159> **<실시예 28> 단분자 NFA(YC8)-BiT-2m(4-5)의 합성**

<0160> **단분자 NFA(YC8)-BiT-2m(4-5)**: 2,2'-((2Z,2'Z)-((((1Z,1'Z)-(3,6-비스(헵타데칸-9-일옥시)피라진-2,5-디일리덴)비스(메타닐릴리덴))비스([2'',2''-비티오펜]-5',5''-디일))비스(메타닐릴리덴))비스(6-메틸-3-옥소-2,3-디하이드로-1H-인덴-2,1-디일리덴))디말로노니트릴의 제조 [도 15 참고]

<0161> 10-20 mL Microwave-assisted vial에 **4-4** (167.0 mg, 0.167 mmol), 2-(5-메틸-3-옥소-2,3-디하이드로-1H-인덴-1-일리덴)말로노니트릴 (243.0 mg, 1.169 mmol,

7.0 eq), 무수 에탄올 (2.0 mL), 무수 클로로포름 (10.0 mL) 순으로 넣고 진공 및 질소 치환한다. 65 ℃에서 10시간 반응한다. 클로로포름으로 추출한 후, 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제한다. 파란 녹색 고체 (**NFA(YC8)-BiT-2m(4-5)**; 193.5 mg, 85.0%)를 얻었다. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): [도 41 참고].

<0162>

<0163> **<실시예 29> 단분자 NFA(YC8)-BiT-4F(4-6)의 합성**

<0164> **단분자 NFA(YC8)-BiT-4F(4-6)**: 2,2'-((2Z,2'Z)-((((1Z,1'Z)-(3,6-비스(헵타데칸-9-일옥시)피라진-2,5-디일리덴)비스(메타닐릴리덴))비스([2'',2''-비티오펜]-5',5''-디일))비스(메타닐릴리덴))비스(5,6-디플루오로-3-옥소-2,3-디하이드로-1H-인덴-2,1-디일리덴))디말로노니트릴의 제조 [도 16 참고]

<0165> 10-20 mL Microwave-assisted vial에 **4-4** (167.0 mg, 0.167 mmol), 2-(5,6-디플루오로-3-옥소-2,3-디하이드로-1H-인덴-1-일리덴)말로노니트릴 (269.0 mg, 1.169 mmol, 7.0 eq), 무수 에탄올 (2.0 mL), 무수 클로로포름 (10.0 mL) 순으로 넣고 진공 및 질소 치환한다. 65 ℃에서 10시간 반응한다. 클로로포름으로 추출한 후, 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제한다. 푸르스름한 녹색 고체 (**NFA(YC8)-BiT-4F(4-6)**; 192.8 mg, 81.1%)를 얻었다. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): [도 42 참고].

<0166>

<0167> **<실시예 30> 단분자 NFA(YC8)-BiT-4Cl(4-7)의 합성**

<0168> **단분자 NFA(YC8)-BiT-4Cl(4-7)**: 2,2'-((2Z,2'Z)-((((1Z,1'Z)-(3,6-비스(헵타데칸-9-일옥시)피라진-2,5-디일리덴)비스(메타닐릴리덴))비스([2'',2''-비티오펜]-

5',5''-디일))비스(메타닐릴리덴))비스(5,6-디클로로-3-옥소-2,3-디하이드로-1H-인덴-2,1-디일리덴))디말로노니트릴의 제조 [도 17 참고]

<0169> 10-20 mL Microwave-assisted vial에 **4-4** (125.0 mg, 0.125 mmol), 2-(5,6-디클로로-3-옥소-2,3-디하이드로-1H-인덴-1-일리덴)말로노니트릴 (230.0 mg, 0.875 mmol, 7.0 eq), 무수 에탄올 (2.0 mL), 아세틱엑시드 0.5 mL, 무수 클로로포름 (10.0 mL) 순으로 넣고 진공 및 질소 치환한다. 65 ℃에서 10시간 반응한다. 클로로포름으로 추출한 후, 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제한다. 진한 녹색 고체 (**NFA(YC8)-BiT-4Cl(4-7)**; 147.1 mg, 79.0%)를 얻었다. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): [도 43 참고].

<0170>

<0171> **DHP-기반 단분자의 구조, 광학 및 전기화학적 특성 예측: 컴퓨팅 시뮬레이션 계산 결과**

<0172> 전자 받개용 DHP-기반 단분자(예: NFA(BO)-T(C12)-4F(1-6))에 대한 모델 화합물(SMA-T1-4F)의 density functional theory (DFT) 계산 및 대표적인 상용 비풀러렌 물질들(IT-4F 및 Y6)과 비교 [도 44 및 도 45 참고]

<0173> 전자 받개 물질로서 DHP-기반 단분자의 잠재력을 평가하기 위해 Gaussian 09 패키지의 B3LYP/6-31G(d,p) level로 density functional theory (DFT) 계산이 수행됐다. [도 44 참고] 특히, 대표적인 상용 비풀러렌 물질들(IT-4F 및 Y6)과 최적화된 기하학 구조(Θ_n: Dihedral angles (n = 1, 2, 3); L: Length of the backbone; Shape) 및 광전기화학적 특성(E_{HOMO}^{cal}: Energy level of the highest occupied

molecular orbital; E_{LUMO}^{cal}: Energy level of the lowest unoccupied molecular orbital; E_g^{cal}: Energy level of the calculated band gap)을 비교 분석했다. 먼저, 최적화된 기하학 구조들을 비교할 때 IT-4F와 SMA-T1-4F는 모든 인접한 단위체 간 dihedral angles이 0 ° 로 side view에서 볼 수 있듯이 높은 평면성을 나타냈다. 반면, Y6는 Θ_2(side view에서 볼 때 tilting angle 정도)가 17.5 ° 로 다소 뒤틀린 구조를 나타냈다. 공액 평면성의 길이를 대변하는 L의 경우 IT-4F, Y6, SMA-T1-4F 순으로 낮아져 상대 전자 주개 물질들과 π-π stacking effects 측면에서 DHP-기반 단분자가 상대적으로 손해를 볼 것으로 예상됐다. 그러나 이 문제는 DHP의 코어를 형성할 때 공액 평면성이 확장된 구조를 도입하면 쉽게 해결될 수 있다. 다음으로, HOMO 에너지 레벨 측면에서 세 구조 모두 -5.6 eV 부근으로 유사한 값을 나타냈다. 이는, 상용 물질 전자 받개 물질인 IT-4F 및 Y6가 다양한 전자 주개 물질들과의 조합에서 이미 고성능이 검증됐기에 고무적이다. 그러나 SMA-T1-4F는 LUMO 에너지 레벨 측면에서 세 구조 중 가장 깊은 -3.853 eV를 나타냈는데, 이는 전자 주개 물질과 조합 시 에너지 오프셋을 최소화하는 것이 개방전압 측면에서 매우 중요하게 작용할 것임을 시사한다. 이로 인해 세 구조 중 SMA-T1-4F가 가장 낮은 1.76 eV의 밴드갭을 나타내 NIR 광 흡수가 우수한 Y6보다 장파장 영역에서 광 흡수가 가능할 것임을 알 수 있다. 또한, IT-4F, SMA-T1-4F, Y6는 Linear, Pseudo-straight, curved 형태의 각기 다른 모양의 평면 구조를 갖는다. 대게, 비풀러렌 전자 받개 물질들은 linear 혹은 curved 구조로 레퍼런스가 풍부하지만 DHP-기반 단분자 물질들의 경우 상대적으로 레퍼런스가 부족하여 배향성을 조절하는 데 다소 시행착오가

있을 것으로 예상된다. DFT 계산 매개변수 결과는 다음의 [표 1]에 요약하여 나타냈다.

<0174> 이어서, DHP 코어에 도입한 flanked thiophene의 수를 thiophene (T1), thienothiophene (T2), si-substituted cyclopentadithiophene (T3)으로 늘려 공액 평면성 확장 및 치환체 도입에 따른 DHP 단분자 기반 모델 화합물들(SMA-T1 series: SMA-T1(1O4F)-in/out, SMA-T1(1O4Cl)-out, SMA-T1(4F), SMA-T1(4Cl), SMA-T1(2O4F), 및 SMA-T1(2O4Cl); SMA-T2 series: SMA-T2(4F) 및 SMA-T2(4Cl); SMA-T3(Si4Cl))의 광학적 특성을 time-dependent DFT (TD-DFT) 계산을 통해 조사했다. [도 45 참고] 그 결과, T1에서 T2, T3으로 변경되거나 말단기의 F대신 Cl을 도입함에 따라 공액 길이와 평면성이 증가하여 밴드갭이 낮아지는 것으로 나타났다. 이는 나아가 π-π stacking effects와 장파장 영역에서 광 수확 능력이 향상될 것으로 예상했다. 흡광 계수 측면에서 T1, T3로 갈수록 대폭 향상되는 것을 발견했는데(특히, T1에서 T2로 변경됨에 따라 약 1.6배 이상 흡광계수가 증가함), 이러한 경향성이 T3에서 소폭 줄어들었다. 이는 T3의 경우 3-membered rings으로서 전자 구조가 주쇄 백본의 push-pull 흐름과 반대로 되는 방향성을 가져 일부 상쇄되기 때문으로 사료 된다. 따라서 dithenothiophene이 도입될 경우 더욱 향상된 흡광계수를 얻을 수 있을 것으로 예상된다. 그뿐만 아니라 본 구조들의 DFT 계산 결과에 따르면, 너무 깊었던 SMA-T1-4F의 LUMO 에너지 레벨의 경우 thiophene 대신 thienothiophene이나 bithiophene을 도입하거나 alkyl side chain의 위치 혹은 개수 그리고 alkoxy side chain으로 변경시킴으로써 상향 조절이 가능했다. 결과적으로, DHP-기반 단분

자들은 손쉬운 구조적인 변형에 따라 다양한 조합을 통해 NIR 영역의 광 흡수가 용이한 밴드갭을 가질 수 있으며 frontier energy levels을 자유자재로 조절이 가능하다. [표 2 참고] 종합적으로, 본 발명에서 제안하는 DHP-기반 신규 전자 받개 소재들은 상용 비풀러렌 소재들과 유사하거나 높은 구조 및 전기화학적 특성을 갖기 때문에 최적의 전자 주개 소재와 조합 시 우수한 유기태양전지 개발 및 다양한 유기전자 분야(특히, 유기광검출기)에 적용할 수 있다는 장점이 있다.

<0175> 【표 1】

IT-4F, SMA-T1-4F 및 Y6에 대한 DFT 계산 결과

	Θ_1 [°]	Θ_2 [°]	Θ_3 [°]	L [Å]	E_{HOMO}^{cal} [eV]	E_{LUMO}^{cal} [eV]	E_g^{cal} [eV]	Shape
IT-4F	0	0	0	31.20	-5.625	-3.528	2.10	Linear
SMA-T1-4F	0	0	0	24.43	-5.613	-3.853	1.76	Pseudo-straight
Y6	0	17.5	0	29.85	-5.600	-3.550	2.05	Curved

<0176> 【표 2】

DHP 기반 단분자의 모델 화합물들의 TD-DFT 계산 결과

	Absorption coefficient (Epsilon)	E_g^{cal} [eV]
SMA-T1(1O4F)-out (R_1: OCH_3(in), X: F)	86150	1.18
SMA-T1(1O4F)-in (R_1: OCH_3(in), X: F)	87708	1.01
SMA-T1(1O4Cl)-out (R_1: OCH_3(in), X: Cl)	87951	1.16
SMA-T1(4F) (R_2: CH_3(out), X: F)	89977	1.18
SMA-T1(4Cl) (R_2: CH_3(out), X: Cl)	91871	1.16
SMA-T1(2O4F) (R_1, R_2: OCH_3(both), X: F)	87962	1.16
SMA-T1(2O4Cl) (R_1, R_2: OCH_3(both), X: Cl)	89841	1.14
SMA-T2(4F) (R_1: OCH_3(out), X: F)	144533	1.15
SMA-T2(4Cl) (R_1: OCH_3(out), X: Cl)	150313	1.13
SMA-T3(Si4Cl) (X: Cl)	119809	0.97

<0177>

<0178> **개발된 DHP-기반 단분자들 및 고분자의 광학 및 전기화학적 특성: UV-Vis 및 CV 분석 결과**

<0179> DHP기반 단분자들 및 고분자의 광학적 및 전기화학적 특성 [도 46, 도 47, 도 48, 도 49 참고]

<0180> 상기 합성된 DHP-기반 단분자들 및 고분자의 구조적 변화에 따른 광학적 및 전기화학적 특성을 UV-Vis 및 CV 측정을 통해 분석했다. E_{HOMO}(Energy level of the HOMO) E_{LUMO}(Energy level of the LUMO) 및 광학적 밴드갭(E_g^{opt}: Energy level of the optical band gap)에 대한 분석들은 HP Agilent 8453 UV-Vis spectrophotometer와 Znahner IM6eX electrochemical workstation로 수행되었다. 상기 합성된 물질들의 밴드갭은 $1240/\lambda_{onset}$을 통해 계산하였고, 측정 시의 페로센 반파 준위($E_{1/2,\ ferrocene}$)는 0.48 eV으로 측정되었다. 이를 다음의 전기화학식[$E_{HOMO} = -4.8 - (E_{ox}^{onset} - E_{1/2,\ ferrocene})$]에 상기 합성된 물질들의 ($E_{ox}^{onset}$: Energy level of the onset for the oxidation)값과 함께 도입하여 HOMO 에너지 레벨을 결정했다. LUMO 에너지 레벨의 경우 광학적 밴드갭과 전기화학적 HOMO 에너지 레벨의 차($E_{LUMO} = E_{HOMO} - E_g^{opt}$)를 통해 구하였다. [표 3 참고]

<0181> 요약하면, DHP-기반 단분자들 및 고분자의 구조적 변화에 따른 광학적 및 전기화학적 특성 중들은 DFT 시뮬레이션 결과와 상당히 일치했다. [도 46, 도 47, 도 48 참고] 가장 먼저, 고성능 상용 비풀러렌 전자 받개 물질로서 잘 알려진 Y6와 DHP-기반 단분자들(SMA-T1(4F), SMA-T1(4Cl), 및 SMA-T2(4Cl)을 비교했을 때, 가시광 영역의 투과도 및 NIR 영역의 흡광도 모두에서 DHP-기반 단분자들이 우세하였다. 이는 DHP-기반 단분자들이 유기태양전지에 적용될 때 고성능 태양전지뿐만 아니라 반투명 태양전지 그리고 NIR 광 반응이 높은 유기광검출기에 큰 장점이 있음

을 시사한다. 실시예로 보고한 DHP-기반 단분자들 및 고분자뿐만 아니라 실시예로 보고하지 않은 NFA(OD)-TT(C11)-4F, NFA(YC8)-T-IC, NFA(YC8)-T-4F, NFA(OD)-TT(C11)-4Cl, NFA(YC9)-BiT-4F, 및 Asy-NFA(YC9)-BiTisoTT-4F의 특성 평가 결과를 함께 주목할 필요가 있다. (용해도 문제 또는 물질 양의 부족 문제로 인해 보고하지 않음.) 결과적으로, DHP-기반 단분자들은 DHP 코어의 flanked thiophene의 수 및 치환체의 유무 그리고 말단기의 종류에 따라 frontier energy levels을 효과적으로 조절할 수 있으며 밴드갭의 경우 F보다 Cl을 도입하였을 때 그리고 전자 끌개 특성이 가장 강한 halogenated dicyano indene group이 말단기로 도입되었을 때 NIR 영역에서 높은 흡광 특성을 가질 수 있었다. 특히, bithiophene이 연결된 DHP 코어 기반의 NFA(YC8)-BiT-4Cl (4-7)에서 1.23 eV로 가장 낮은 밴드갭이 달성됐는데, 이는 약 50 nm의 두께의 박막에서도 가시광 영역의 광을 흡수하지 않고 선택적으로 NIR 영역의 광 흡수를 많이 하여 상당히 투명하다. [도 49 참고] 또한, DHP-기반 고분자는 기존 보다 좁은 밴드갭을 달성할 수 있으며 추후 유기태양전지 제작 시 중요한 필름의 uniformity, 상대 전자 주개 또는 받개 물질과 miscibility 등 측면에서 이점을 가질 수 있는 전략으로 여겨진다.

<0182> 【표 3】

개발된 DHP-기반 단분자들 및 고분자의 광학적 및 전기화학적 특성 결과

	E_g^{opt} (eV)	E_{ox}^{onset} (eV)	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]
NFA(BO)-T(C12)-4F (1-6) (=SMA-T1(4F))	1.35	1.39	-5.71	-4.36
NFA(BO)-T(C12)-4Cl (1-7) (=SMA-T1(4Cl))	1.28	1.41	-5.73	-4.45
NFA(BO)-T(C12)-4Cl(No CN) (1-8)	1.52	1.32	-5.64	-4.12
NFA(BO)-T(C12)-BA (1-9)	1.52	1.29	-5.61	-4.09
NFA(OD)-TT(C11)-4F	1.32	1.25	-5.57	-4.25

NFA(OD)-TT(C11)-4Cl (2-5)	1.26	1.28	-5.60	-4.34
NFA(OD)-TT(C11)-BA (2-6)	1.52	1.18	-5.50	-3.98
NFA(YC8)-T-IC	1.40	1.00	-5.32	-3.92
NFA(YC8)-T-2m (3-5) (=NFA(Y)-T-IC(m))	1.41	0.96	-5.28	-3.87
NFA(YC8)-T-2Br (3-6)	1.38	1.09	-5.41	-4.03
NFA(YC8)-T-4F	1.36	1.12	-5.44	-4.08
NFA(YC8)-T-4Cl (3-7)	1.30	1.14	-5.46	-4.16
P((NFA(YC8)-T-IC)-T) (3-8)	1.35	0.97	-5.29	-3.94
NFA(OD)-TT(C11)-4Cl (=SMA-T2(4Cl))	1.26	1.28	-5.60	-4.32
NFA(YC8)-BiT-2m (4-5) (=NFA(Y)-BiT-IC(m))	1.37	0.82	-5.14	-3.77
NFA(YC8)-BiT-4F (4-6)	1.27	1.00	-5.32	-4.05
NFA(YC8)-BiT-4Cl (4-7)	1.23	1.04	-5.36	-4.13
NFA(YC9)-BiT-4F	1.35	1.09	-5.41	-4.06
Asy-NFA(YC9)-BiTisoTT-4F	1.43	1.02	-5.34	-3.91

<0183>

<0184> **DHP-기반 단분자들의 결정 및 배향 특성: 2D-GIWAXS 측정 결과**

<0185> NFA(BO)-T(C12)-4Cl, NFA(YC8)-T-4Cl 및 NFA(YC8)-BiT-4Cl의 결정 및 배향 특성 [도 50, 도 51, 도 52]

<0186> 상기 합성된 DHP-기반 단분자 중 일부를 핵심 구조적 변화에 따른 결정 및 배향 특성을 two-dimensional grazing-incidence wide-angle X-ray scattering (2D-GIWAXS)를 사용하여 분석하였다. 앞서 살펴본 바와 같이 DHP-기반 단분자들의 광학 및 전기화학적 특성들은 DHP 코어의 flanked thiophene의 종류에 크게 영향을 받는 것으로 나타났다. 이에, flanked thiophene의 종류와 여기에 side chain이 미치는 영향을 추가로 파악하기 위해 물질 3종을 선별했다. 결과적으로, 선별된 DHP-기반 단분자들은 서로 다른 결정 및 배향 특성을 나타냈는데, 먼저 NFA(BO)-T(C12)-4Cl의 경우 DHP 중심 코어와 연결된 thiophene 모두에 side chains이 도입되어 (100)과 (200) 배향을 동시에 갖는 edge-on 지배적인 결정 특성을 나타냈다. [도 50 참고] 반면, thiophene의 side chains을 제거한 NFA(YC8)-T-4Cl의 경우

(010) 및 (100) 배향이 나타나 edge-on과 face-on 구조가 동시에 있는 bimodal 결정 특성을 나타냈다. [도 51 참고] 마지막으로, thiophene 대신 bithiophene을 DHP 코어에 연결한 NFA(YC8)-BiT-4Cl는 (100), (200), (300), (400)의 장거리 규칙적인 배열을 갖는 edge-on 지배적인 결정 특성을 나타냈다. [도 52 참고] 상대적으로 감소하였고, Edge-on 구조가 증가하는 배향을 전체적으로 나타냈다 [도 30 참고]. 비록 유기태양전지의 효율적인 전하 이동을 가능하게 하는 face-on 지배적인 구조를 갖는 단분자를 찾지 못했지만, 기개발된 DHP-기반 단분자들 및 고분자들의 특성 분석과 더불어 추가적인 다양한 구조적인 변형을 통해 우수한 구조를 찾을 수 있을 것이다.

<0187>

<0188> **DHP-기반 단분자들의 유기태양전지 제조**

<0189> NFA(BO)-T(C12)-4Cl, NFA(YC8)-T-4Cl 및 NFA(YC8)-BiT-4Cl의 결정 및 배향 특성 [도 53, 도 54, 도 55]

<0190> 상기 합성된 DHP-기반 단분자 중 일부는 다음과 같이 전형적인 구조와 역 구조의 유기태양전지 소자들을 제작하여 성능을 평가하였다. 1) 전형적인 구조와 2) 역 구조의 유기태양전지들은 ITO/poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)/광활성층/2,9-bis[3-[[3-(dimethylamino)propyl]amino]propyl]-anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinoline-1,3,8,10(2H,9H)-tetrone (PDINN)/Ag와 ITO/ZnO/광활성층/MoO_3/Ag 와 같이 각각 제작되었다 [도 53 참고]. 먼저, 1, 2) 패턴화된 ITO 유리

기판을 세척제(Alconox), 아세톤, 아이소프로판올(Isopropanol, IPA), 초순수 순서로 세척했다. 건조 후, UV-오존 처리로 표면을 하이드로필릭(Hydrophilic) 특성으로 개질했다. 다음으로, 1) PEDOT:PSS 용액을 D.I water로 1:3으로 희석시킨 용액을 제조하여 약 15-20 nm의 두께를 갖는 박막을 형성했다. 상기 박막은 대기 중에서 120 ° C로 10분 동안 가열했다. 2) 역 구조의 경우 졸-겔 법으로 ZnO 전구체 용액을 제조하여 약 30-40 nm의 두께를 갖는 ZnO 박막을 형성했다. 상기 박막은 대기 중에서 200 ° C로 1시간 동안 가열했다. 1, 2) 이 후, 전 과정들은 글러브박스 내 질소 분위기 하에서 수행했다. 광활성층은 90-100 nm 두께로 스핀 코팅 후 100 ° C로 10분간 열처리했다. (PM6:Y6=1.2 용액은 클로로포름(CF, chloroforom)과 0.75 vol%의 1-클로로나프탈렌(CN, 1-chloronapthalene)으로, PM6:BTP-eC9=1:1.2 용액은 클로로벤젠(CB, chlorobenzene)과 0.5 vol% 1,8-디아이오도옥탄(DIO, 1,8-diiodooctane)으로, 연구실에서 기 개발한 SMD6-Cl:/BTP-eC9=1:1 용액은 CB과 0.5 vol% DIO으로 각각 제조됐다.) 최종적으로, 1) PDINN 메탄올 용액으로 10 nm 두께를 갖는 박막을 형성했다. 이 후, 고 진공(10^{-6} Torr 미만) 하에서 100 nm의 두께로 Ag 전극을 열 증착했다. 2) 이 후, 고 진공(10^{-6} Torr 미만) 하에서 MoO_3 (5 nm)/Ag (100 nm)으로 상부 전극을 열 증착하였다. 1, 2) 제조된 소자의 광활성 면적은 0.04 cm^2 이다. 솔라 시뮬레이터(Newport Oriel, 1000 W)는 대기 질량(Air mass: AM) 1.5G 필터로 특성화되었다. 솔라 시뮬레이터의 세기는 AIST-인증된 실리콘 기준 소자를 이용하여 100 mW cm^{-2}으로 맞추었다. 전류-전압 (*J-V*) 거동은 Keithley 2400 SMU를 이용하여 측정되었다. EQE(External quantum efficiency) 거동은

Polaronix K3100 IPCE 측정 시스템 (McScience Inc.)을 이용하여 측정되었다. 결과적으로, 전형적인 구조의 유기태양전지의 광활성층용 이성분 전자 받개 물질로 NFA(OD)-TT(C11)-BA를 사용하여 최대 11.7%, 삼성분 전자 받개 물질로서 NFA(YC8)-BiT-4F 및 NFA(YC8)-BiT-4Cl를 사용하여 최대 15.5%, 그리고 역 구조의 유기태양전지의 하부 전자 받개 층으로서 SMA(YC8)-T-2m, NFA(YC8)-BiT-2m 또는 SMA(YC8)-BiT-2m, NFA(YC8)-BiT-4F 또는 SMA(YC8)-BiT-4F, 및 NFA(YC8)-BiT-4Cl 또는 SMA(YC8)-BiT-4Cl를 사용하여 최대 14.6%의 높은 효율을 각각 달성했다. [표 4 참고] 이 중 하부 전자 받개층으로 도입한 이유에 대해 추가적인 설명을 덧붙이면, 역 구조의 유기태양전지 제작 시 ZnO 층 위에 LUMO 레벨이 낮고 NIR 영역의 광 흡수가 가능한 DHP-기반 단분자들을 선별하여 매우 얇은 층(<10 nm)을 도입함으로써 전자의 수송 능력을 증가시키고 추가적인 광 흡수를 도모한 전략이다. 이해를 돕기 위해 자세한 UV-Vis, *J-V* 및 EQE 곡선들을 나타냈다. [도 54 및 도 55 참고]

<0191> 【표 4】

DHP-기반 단분자들을 도입한 유기태양전지 소자 제작 결과

	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA cm^{-2}]	FF [%]	PCE [%]
PM6:Y6=1:1.2 CB(0.75% CN)	0.838	24.4	72.1	14.7
PM6:**NFA(OD)-TT(C11)-BA**=1:1.2 CB(0.75% CN)	0.879	20.7	64.1	11.7
PM6:BTP-eC9=1:1.2 CB(0.5% DIO)	0.838	24.3	73.9	15.0
PM6:**NFA(YC8)-BiT-4F**:BTP-eC9=1:0.1:1.1 CB(0.5% DIO)	0.858	24.7	72.7	15.4
PM6:**NFA(YC8)-BiT-4Cl**:BTP-eC9=1:0.1:1.1 CB(0.5% DIO)	0.851	25.2	72.3	15.5
SMD6-C1:BTP-eC9=1:1 CB(0.5% DIO)	0.823	24.4	69.2	13.9
SMA(YC8)-T-2m/SMD6-C1:BTP-eC9=1:1 CB(0.5% DIO)	0.815	24.8	72.2	14.6
SMA(YC8)-BiT-2m/SMD6-C1:BTP-eC9=1:1 CB(0.5% DIO)	0.819	25.1	70.1	14.4
SMA(YC8)-BiT-4F/SMD6-C1:BTP-eC9=1:1 CB(0.5% DIO)	0.823	24.2	67.9	13.6
SMA(YC8)-BiT-4Cl/SMD6-C1:BTP-eC9=1:1 CB(0.5% DIO)	0.825	23.9	60.0	11.8

<0192>

<0193> 본 발명에서는 상술한 바와 같이 상기 실시예들을 통하여 NIR 영역의 광 흡수가 용이한 저비용 및 고성능 단부자들 및 고분자의 설계, 합성 및 유기태양전지의 제작하는 방법들을 설명하였으나, 이를 특별히 한정시킬 필요는 없으며 상기 반응식 들을 만족하는 어떠한 제조 방법도 무방하다.

<0194> 또한, 본 발명의 유기태양전지 소자는 상술한 바와 같이 애노드/정공수송층/광전변환층/전자수송층/캐소드의 순으로 제조될 수도 있고, 그 반대의 순서, 즉 캐소드/전자수송층/광전변환층/정공수송층/애노드의 순으로 제조하여도 무방하다.

<0195> 이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다.

<0196>

【부호의 설명】

<0197> 101: 캐소드/애노드; ITO(Indium Tin Oxide) 유리 기판

102: 캐소드/애노드 버퍼층; PDINN (10 nm) 혹은 ZnO (40 nm)

103: 광활성층 (90-100 nm)

104: 애노드/캐소드 버퍼층; PEDOT:PSS (20 nm) 혹은 MoO_3 (5 nm)

105: 애노드/캐소드; Ag (100 nm)

【요약서】

【요약】

본 발명은 효율적인 유기태양전지를 및 다양한 유기전자분야 적용을 위한 광전변환물질 원천 소재 개발에 관한 것으로, NIR 광 흡수가 용이하고 저비용의 디하이드로피라진(DHP, Dihydropyrazine)-기반 전자 받개(Electron acceptor) 단분자들 및 고분자 설계, 합성 및 이의 유기태양전지(OSCs/OPVs, Organic solar cells/Organic photovoltaics) 제작하는 방법들을 설명한다.

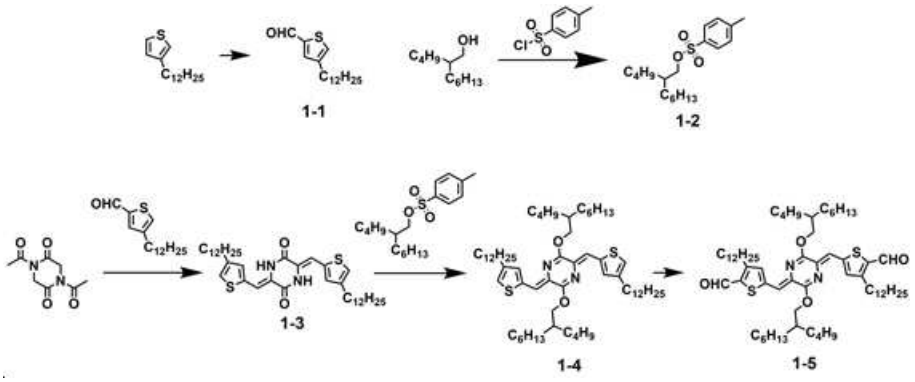
구체적으로 신규 개발된 총 13종의 DHP-기반 소재들은 산업적인 규모로 구할 수 있는 원료를 기반으로 4-7번의 총 합성 단계와 단계별 80-90%의 높은 수율을 기록하여 기존 상용 소재들보다 비용 효율성이 높은 동시에 광학적 밴드갭이 1.23-1.43 eV로 NIR 영역의 광 흡수(최대 1100 nm까지 광 흡수)가 가능했다. 이러한 소재들을 유기태양전지에 적용 시 이성분 전자 받개 물질로서 최대 11.7%, 삼성분 전자 받개 물질로서 최대 15.5%, 그리고 하부 전자 받개 층으로서 최대 14.6%의 높은 효율을 각각 달성했다. 비록 유기태양전지에 도입되었을 때 모폴로지(Morphology) 및 배향(Orientation) 측면에서 발생한 여러 이유로 인해서 보다 높은 성능에 달성할 수 없었지만, UV(Ultraviolet) 및 가시(Vis, Visible) 영역의 광을 투과하고 NIR 영역에서 높은 광 흡수가 가능하여 반투명 유기태양전지 또는 다른 차세대 태양전지들의 전자/정공수송층, 유기광검출기(OPDs, Organic photodectors)에 유용하게 쓰일 수 있는 효과가 있다.

【대표도】

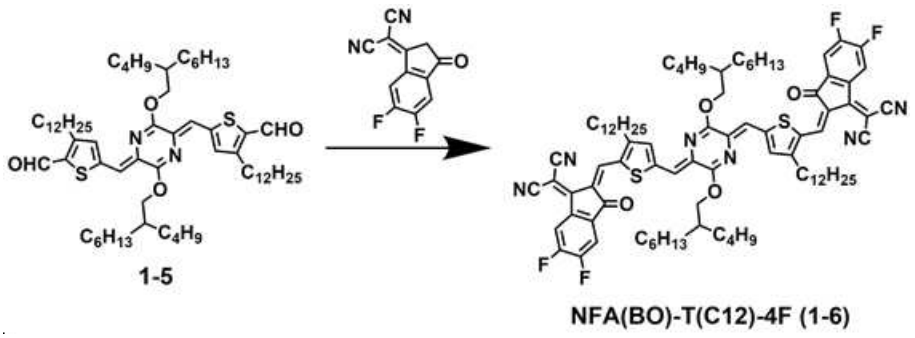
도 45

【도면】

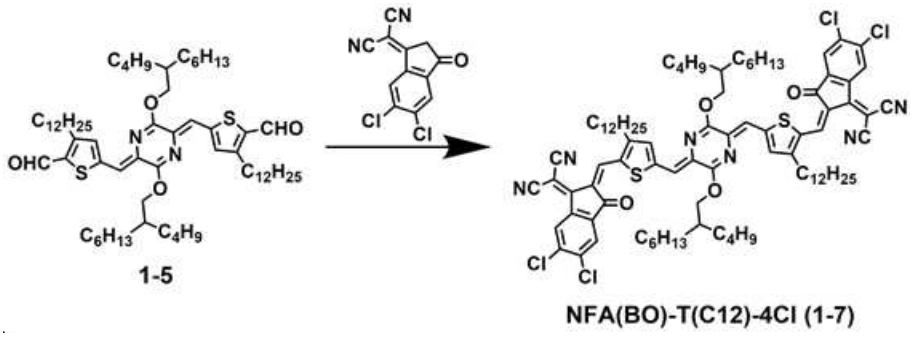
【도 1】



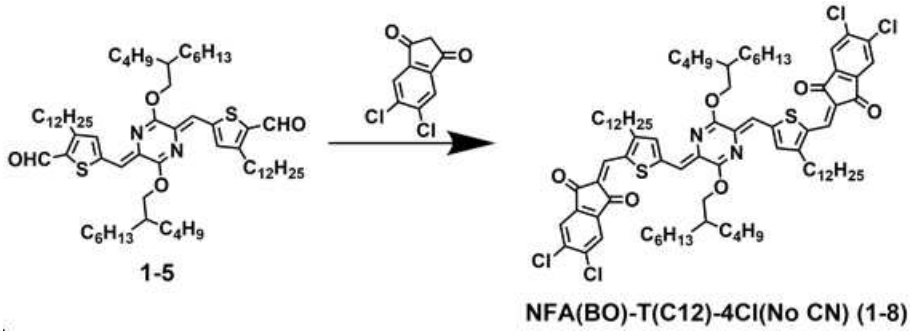
【도 2】



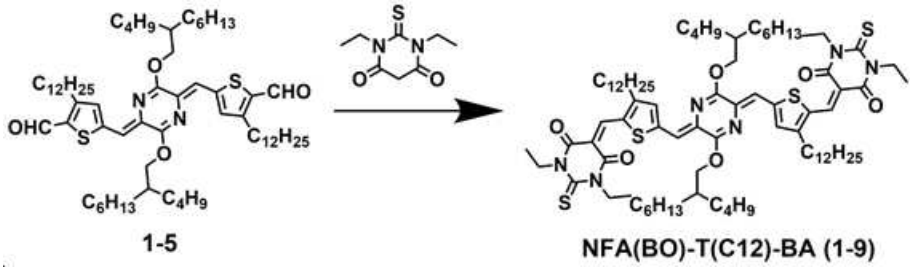
【도 3】



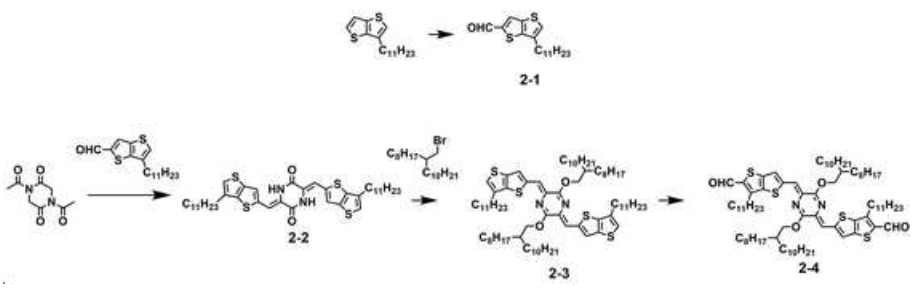
【도 4】


1-5
NFA(BO)-T(C12)-4Cl(No CN) (1-8)

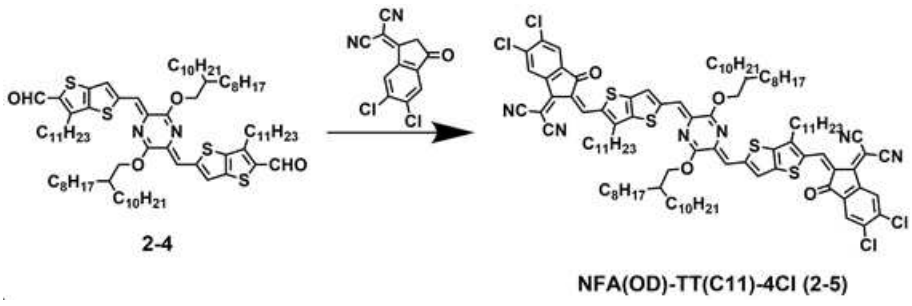
【도 5】


1-5
NFA(BO)-T(C12)-BA (1-9)

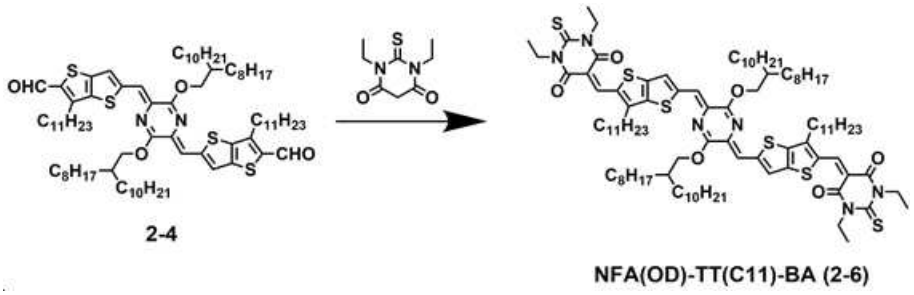
【도 6】


2-1
2-2
2-3
2-4

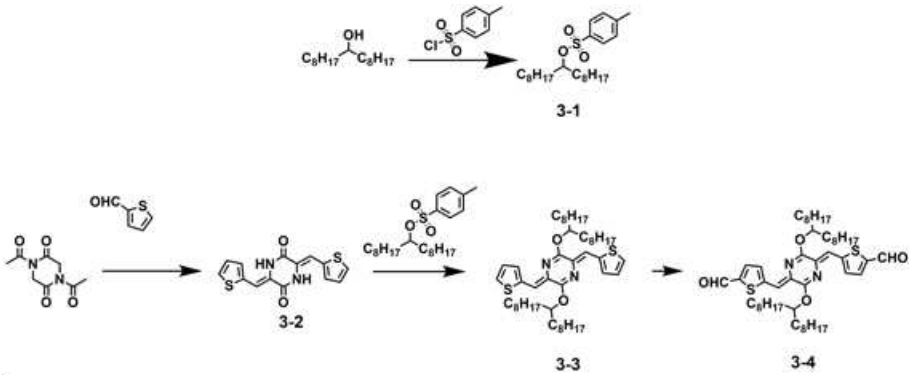
【도 7】


2-4
NFA(OD)-TT(C11)-4Cl (2-5)

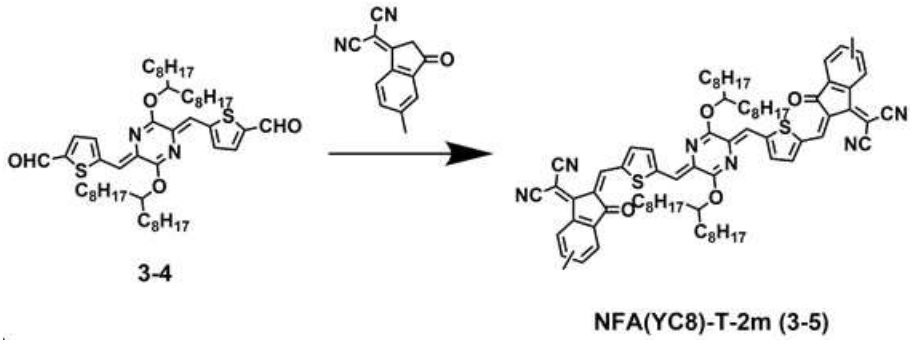
【도 8】



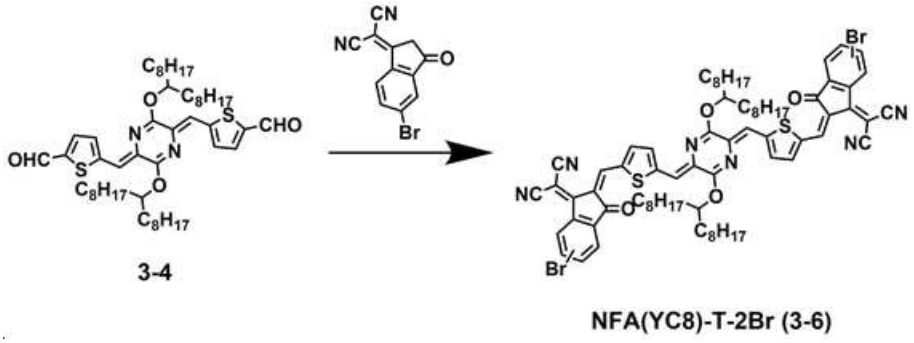
【도 9】



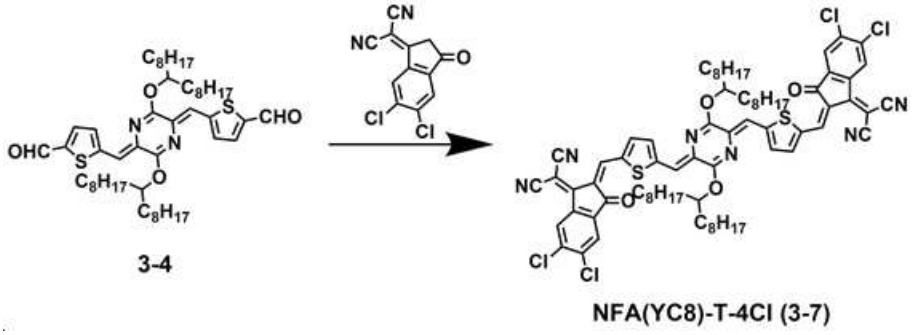
【도 10】



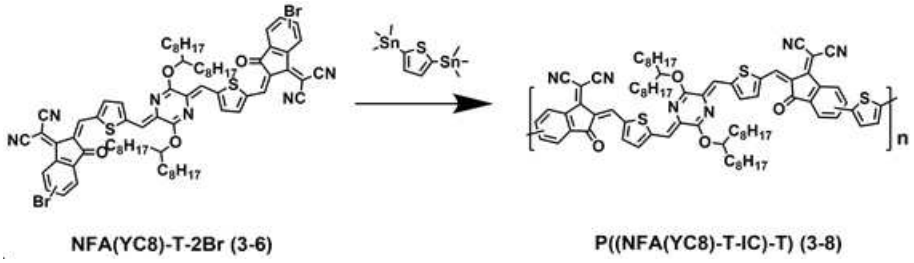
【도 11】



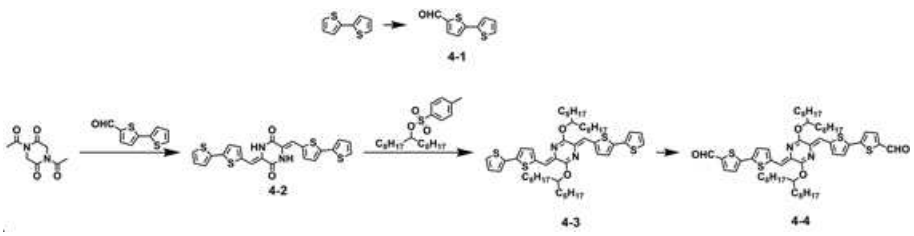
【도 12】



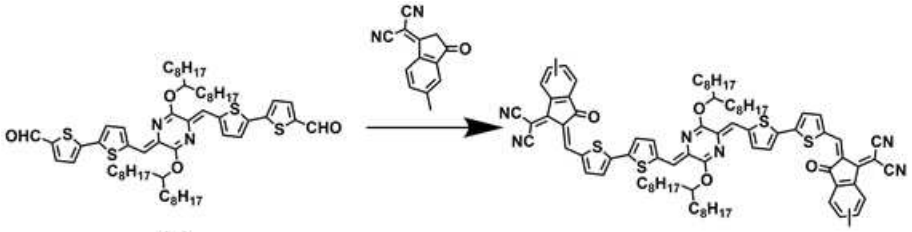
【도 13】



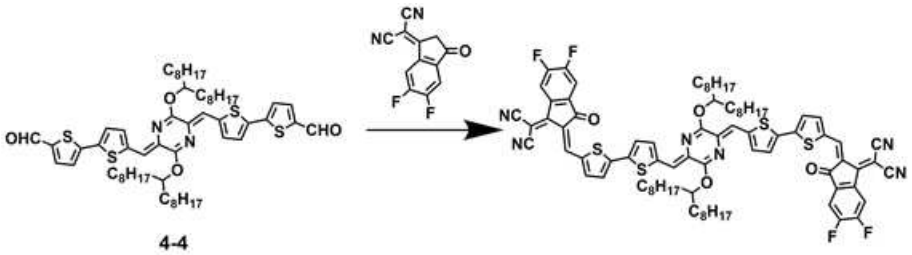
【도 14】



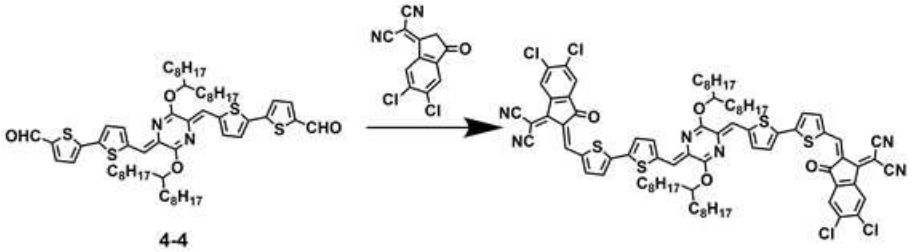
【도 15】



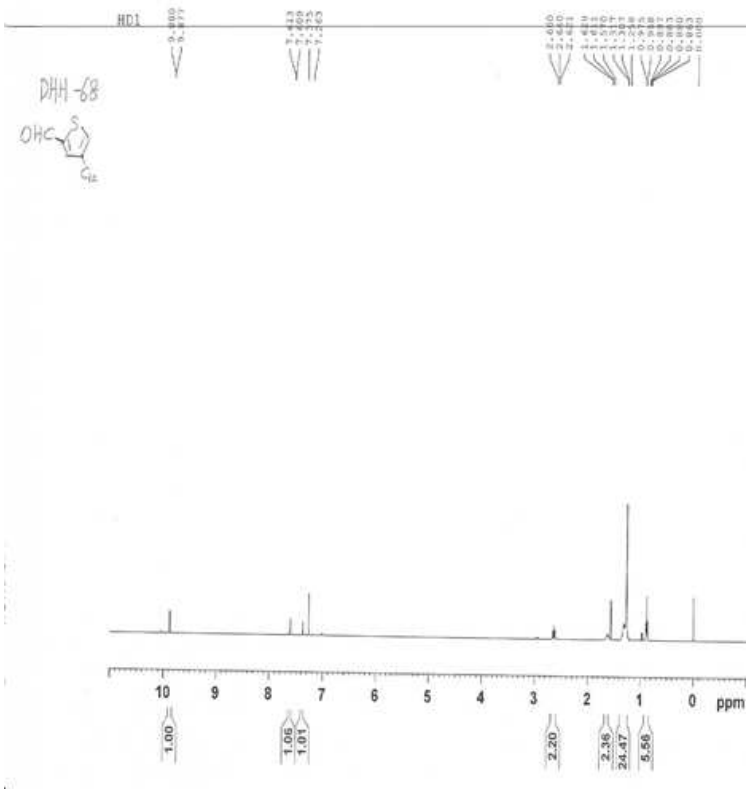
【도 16】



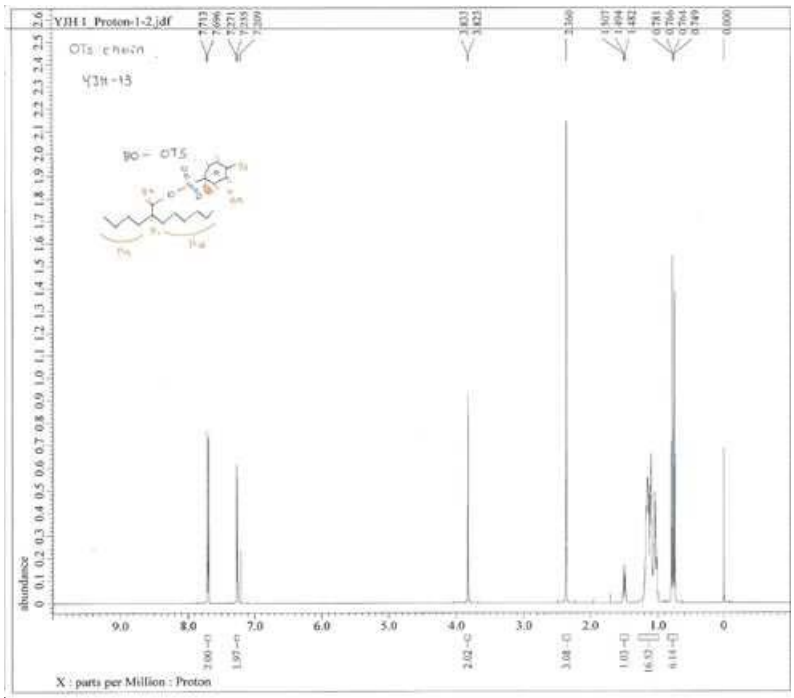
【도 17】



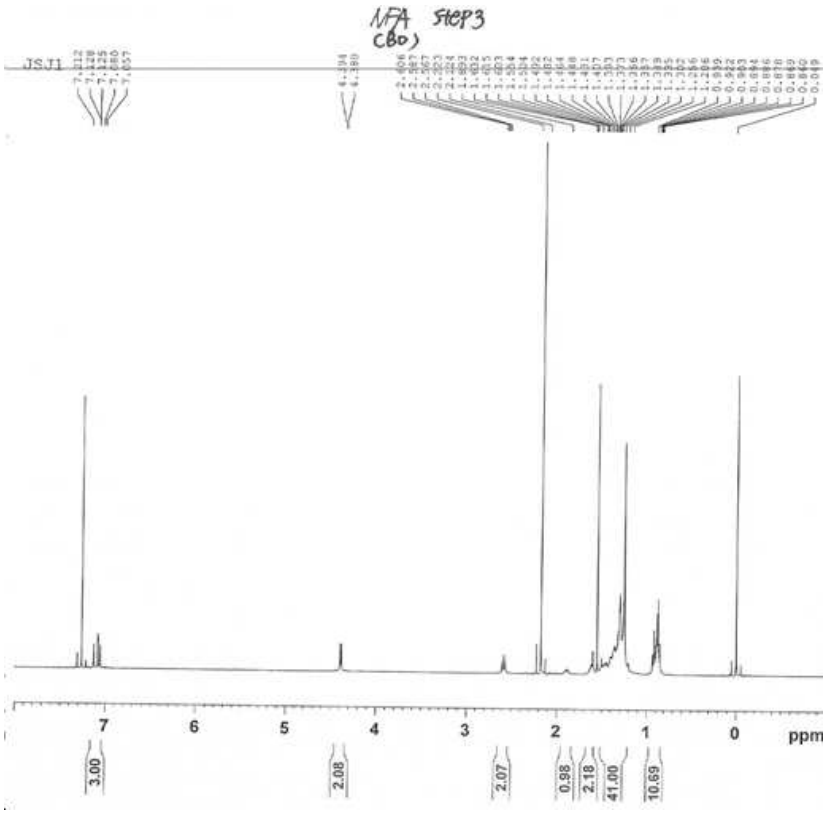
【도 18】


HD1
DHH-68
OHC
S
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
ppm
1.00
1.06
1.01
2.20
2.36
24.47
5.56

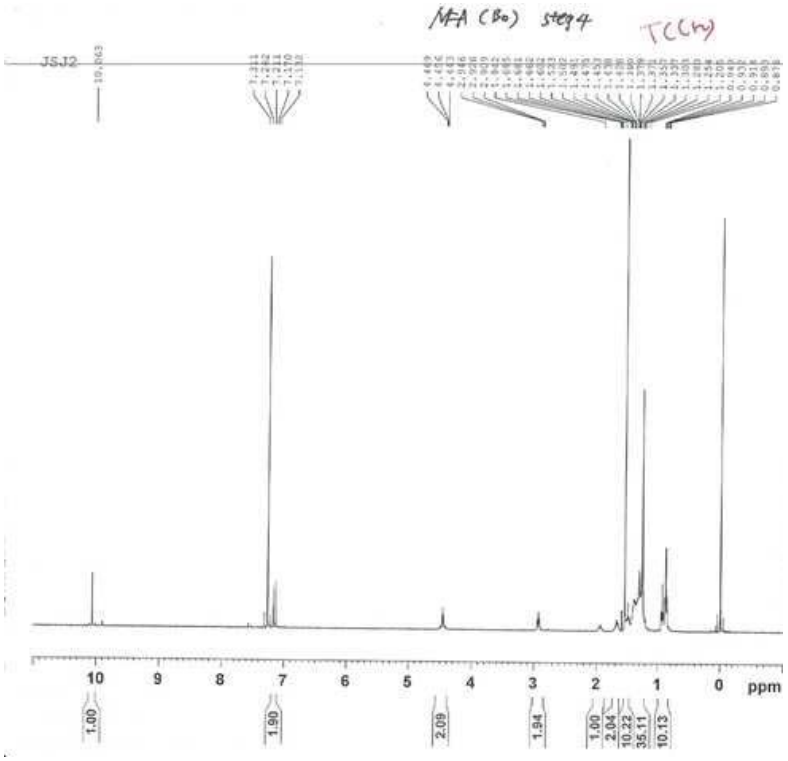
【도 19】


YJH 1 Proton-1-2.jdf
YJH-13
abundance
9.0
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0
X : parts per Million : Proton

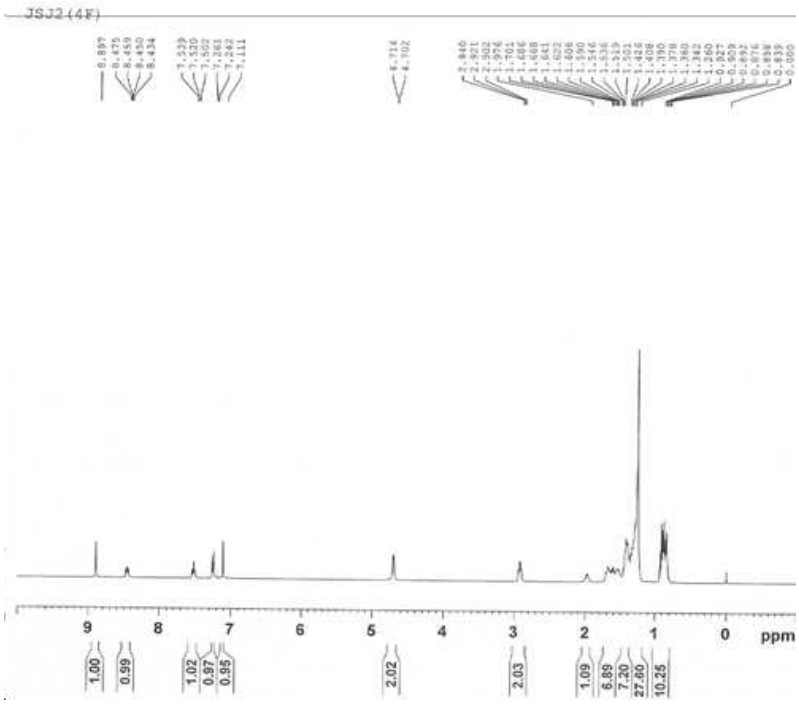
【도 20】



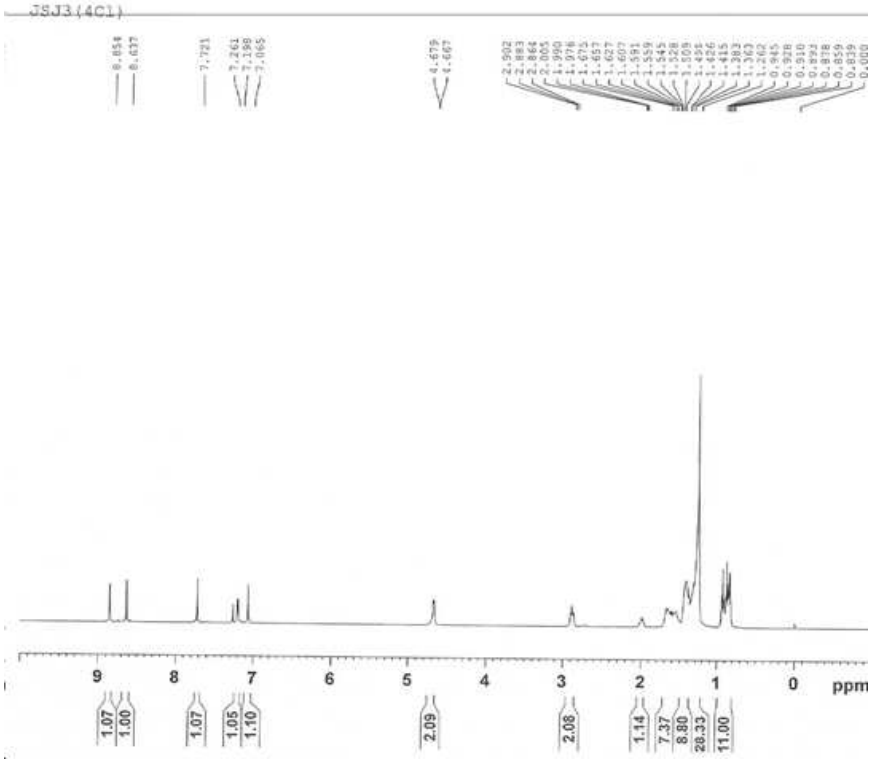
【도 21】


MEA (Bo) step4
TCCM
JSJ2
10.063
7.311
7.284
7.214
7.170
7.132
6.469
6.454
6.443
6.426
3.946
3.926
3.909
3.842
3.825
3.808
3.792
3.775
3.758
3.742
3.725
3.708
3.691
3.674
3.658
3.641
3.624
3.607
3.590
3.573
3.557
3.540
3.523
3.506
3.489
3.472
3.456
3.439
3.422
3.405
3.388
3.372
3.355
3.338
3.321
3.304
3.288
3.271
3.254
3.237
3.220
3.204
3.187
3.170
3.153
3.136
3.119
3.103
3.086
3.069
3.052
3.035
3.019
3.002
2.985
2.968
2.951
2.935
2.918
2.901
2.884
2.867
2.851
2.834
2.817
2.800
2.783
2.767
2.750
2.733
2.716
2.699
2.683
2.666
2.649
2.632
2.615
2.599
2.582
2.565
2.548
2.531
2.515
2.498
2.481
2.464
2.447
2.431
2.414
2.397
2.380
2.363
2.347
2.330
2.313
2.296
2.279
2.263
2.246
2.229
2.212
2.195
2.179
2.162
2.145
2.128
2.111
2.095
2.078
2.061
2.044
2.027
2.011
1.994
1.977
1.960
1.943
1.927
1.910
1.893
1.876
1.860
1.843
1.826
1.809
1.793
1.776
1.759
1.742
1.725
1.709
1.692
1.675
1.658
1.642
1.625
1.608
1.591
1.574
1.558
1.541
1.524
1.507
1.491
1.474
1.457
1.440
1.423
1.407
1.390
1.373
1.357
1.340
1.323
1.306
1.289
1.273
1.256
1.239
1.222
1.206
1.189
1.172
1.155
1.139
1.122
1.105
1.088
1.072
1.055
1.038
1.021
1.005
0.988
0.971
0.954
0.938
0.921
0.904
0.887
0.871
0.854
0.837
0.821
0.804
0.787
0.770
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 ppm
1.00
1.90
2.09
1.94
1.00
2.04
10.22
35.11
10.13

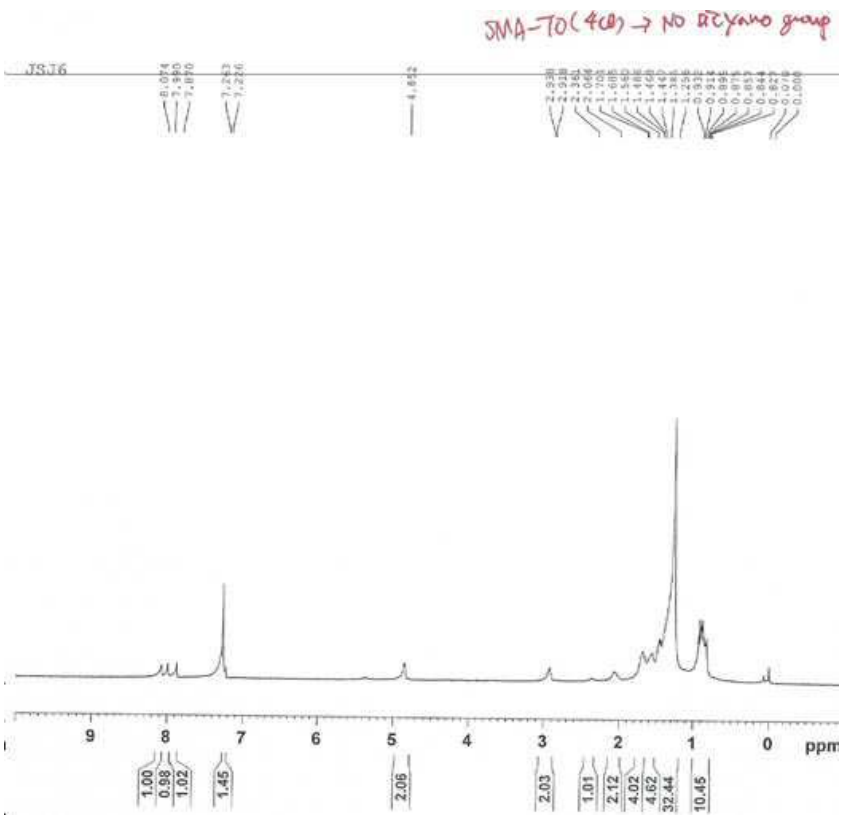
【도 22】


JSJ2(4F)
8.497
8.475
8.453
8.450
8.434
7.539
7.520
7.502
7.261
7.242
7.111
6.714
6.702
3.940
3.921
3.902
3.884
3.701
3.686
3.668
3.650
3.632
3.614
3.596
3.578
3.560
3.543
3.525
3.507
3.489
3.471
3.453
3.435
3.417
3.399
3.381
3.363
3.345
3.327
3.309
3.291
3.273
3.255
3.237
3.219
3.201
3.183
3.165
3.147
3.129
3.111
3.093
3.075
3.057
3.039
3.021
3.003
2.985
2.967
2.949
2.931
2.913
2.895
2.877
2.859
2.841
2.823
2.805
2.787
2.769
2.751
2.733
2.715
2.697
2.679
2.661
2.643
2.625
2.607
2.589
2.571
2.553
2.535
2.517
2.499
2.481
2.463
2.445
2.427
2.409
2.391
2.373
2.355
2.337
2.319
2.301
2.283
2.265
2.247
2.229
2.211
2.193
2.175
2.157
2.139
2.121
2.103
2.085
2.067
2.049
2.031
2.013
1.995
1.977
1.959
1.941
1.923
1.905
1.887
1.869
1.851
1.833
1.815
1.797
1.779
1.761
1.743
1.725
1.707
1.689
1.671
1.653
1.635
1.617
1.599
1.581
1.563
1.545
1.527
1.509
1.491
1.473
1.455
1.437
1.419
1.401
1.383
1.365
1.347
1.329
1.311
1.293
1.275
1.257
1.239
1.221
1.203
1.185
1.167
1.149
1.131
1.113
1.095
1.077
1.059
1.041
1.023
1.005
0.987
0.969
0.951
0.933
0.915
0.897
0.879
0.861
0.843
0.825
0.807
0.789
0.771
0.753
0.735
0.717
0.699
0.681
0.663
0.645
0.627
0.609
0.591
0.573
0.555
0.537
0.519
0.501
0.483
0.465
0.447
0.429
0.411
0.393
0.375
0.357
0.339
0.321
0.303
0.285
0.267
0.249
0.231
0.213
0.195
0.177
0.159
0.141
0.123
0.105
0.087
0.069
0.051
0.033
0.015
9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 ppm
1.00
0.99
1.02
0.97
0.95
2.02
2.03
1.09
6.89
7.20
27.60
10.25

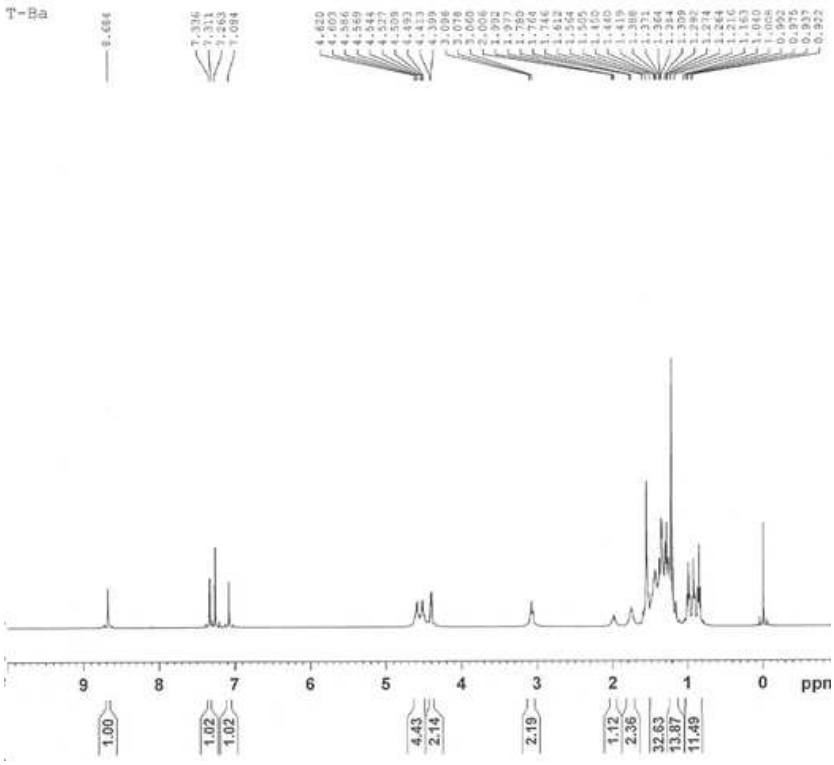
【도 23】


JSJ3(4C1)
8.654
8.637
7.721
7.261
7.198
7.065
4.679
4.667
2.902
2.883
2.864
2.005
1.990
1.976
1.675
1.657
1.627
1.607
1.591
1.559
1.545
1.528
1.508
1.498
1.426
1.415
1.383
1.363
1.262
0.945
0.928
0.910
0.893
0.878
0.859
0.839
0.000
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
ppm
1.07
1.00
1.07
1.05
1.10
2.09
2.08
1.14
7.37
8.80
20.33
11.00

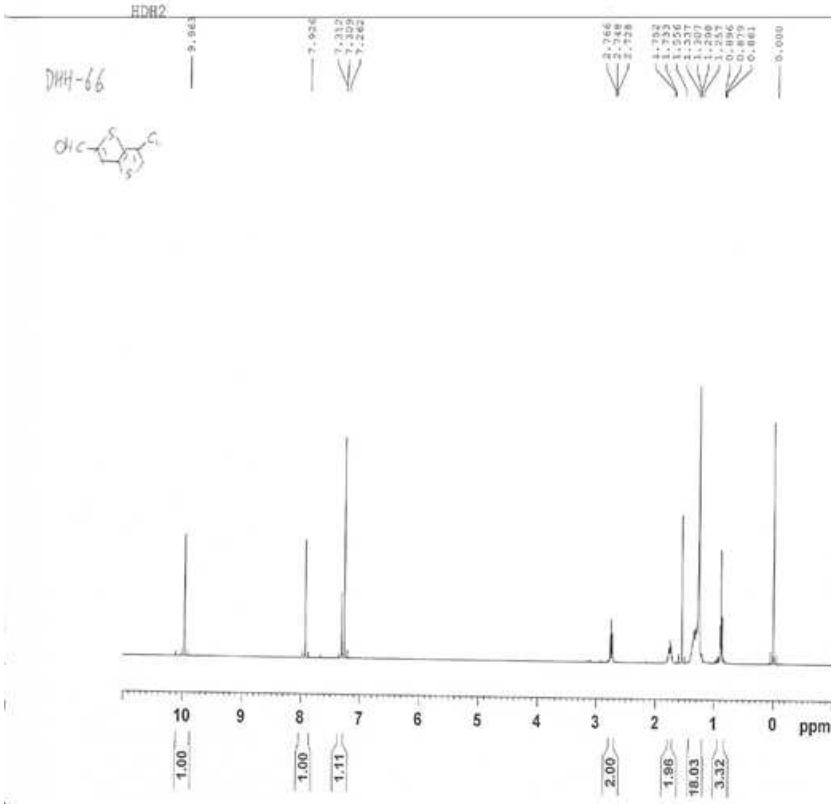
【도 24】


SMA-TO(4CB) → NO nitrile group
JSJ6
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
ppm
1.00
0.98
1.02
1.45
2.06
2.03
1.01
2.12
4.02
4.62
32.44
10.45

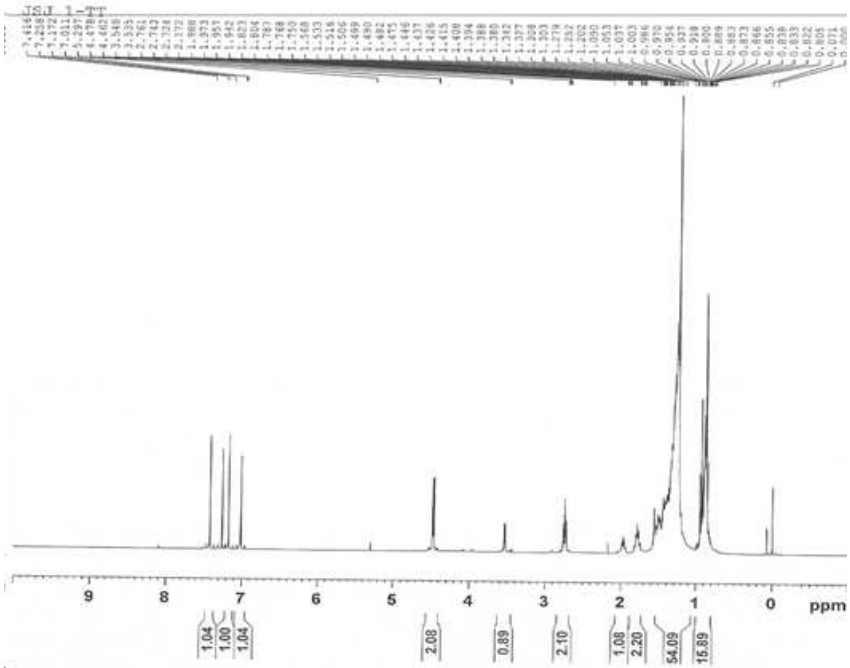
【도 25】


T-Ba
8.684
7.336
7.311
7.263
7.094
4.620
4.603
4.586
4.569
4.544
4.527
4.509
4.493
4.473
4.399
3.096
3.078
3.060
2.006
1.992
1.977
1.760
1.744
1.612
1.564
1.505
1.460
1.419
1.398
1.381
1.364
1.339
1.292
1.274
1.264
1.216
1.163
1.058
0.992
0.975
0.937
0.892
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
ppm
1.00
1.02
1.02
4.43
2.14
2.19
1.12
2.36
32.63
13.87
11.49

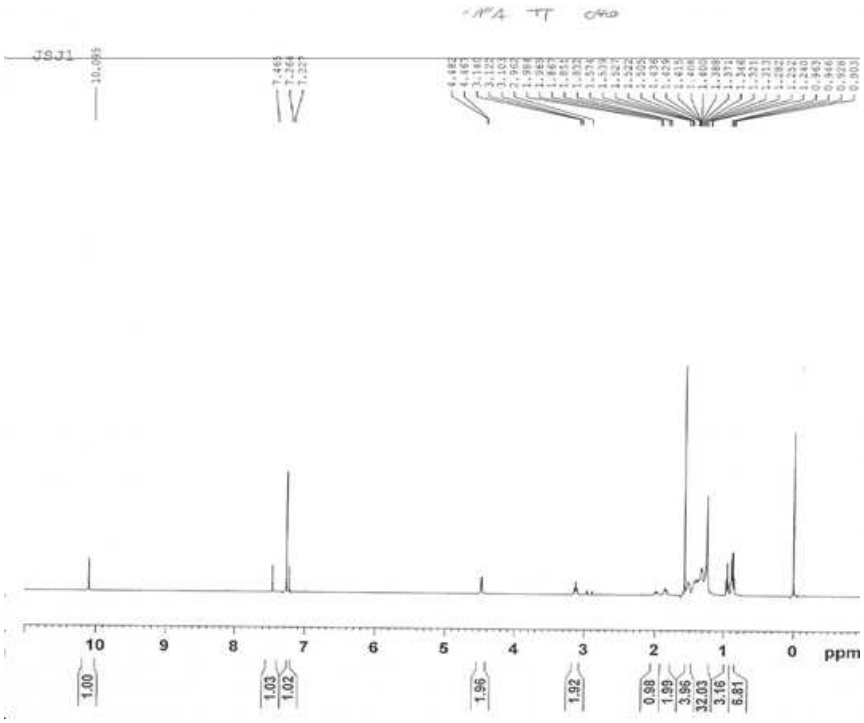
【도 26】


HDB2
DHH-66
ppm
1.00
1.00
1.11
2.00
1.96
18.03
3.32

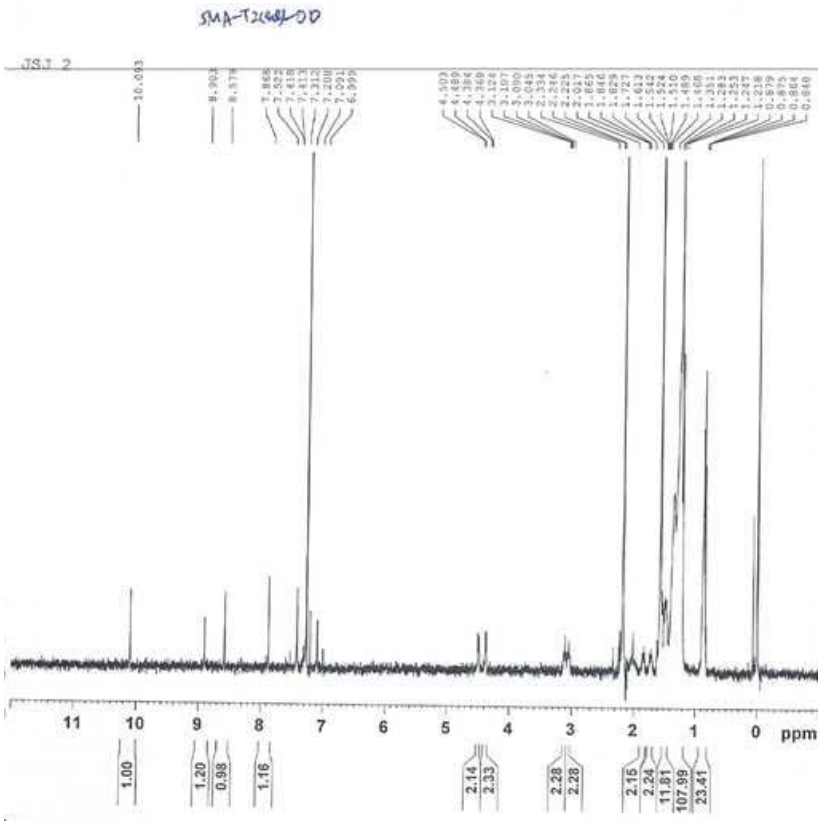
【도 27】


ppm
1.04
1.00
1.04
2.08
0.89
2.10
1.08
2.20
54.09
15.89

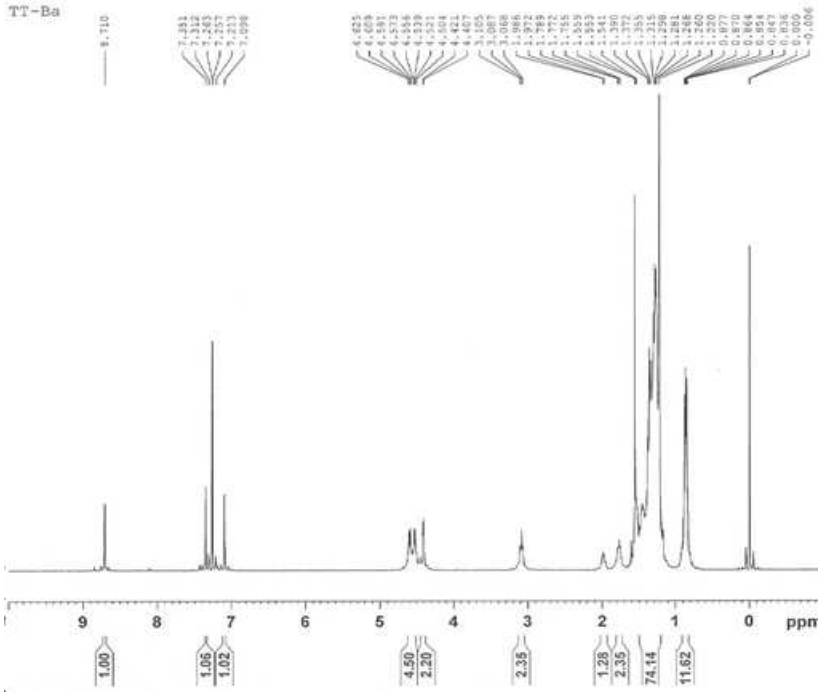
【도 28】


JSJ1
10.095
7.465
7.264
7.227
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
ppm
1.00
1.03
1.02
1.96
1.92
0.98
1.99
3.96
32.03
3.16
6.81

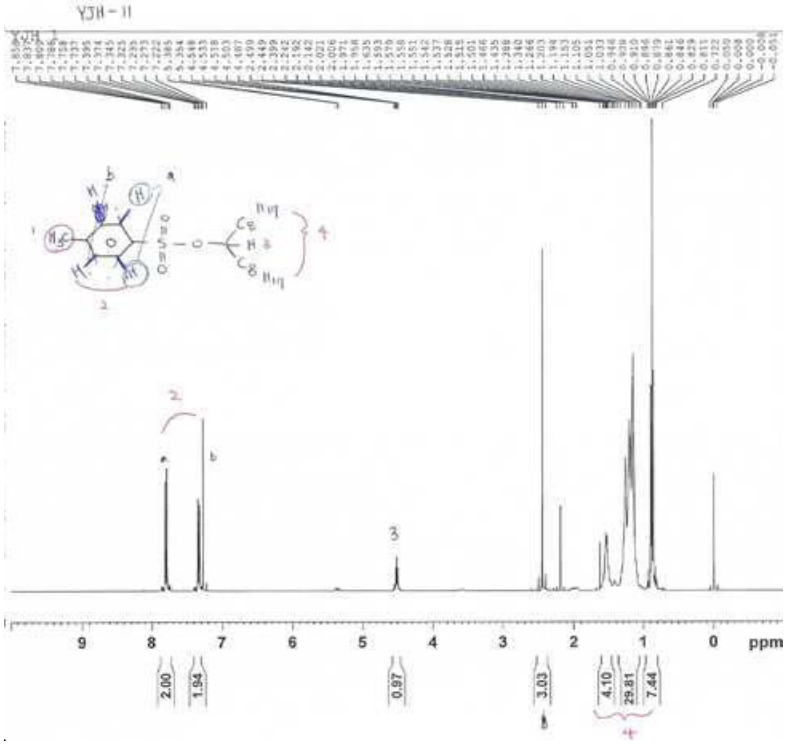
【도 29】


JSJ 2
10.033
8.903
8.578
7.868
7.552
7.418
7.413
7.312
7.209
7.091
6.999
4.503
4.489
4.384
4.369
3.107
3.090
3.045
2.334
2.246
2.225
2.027
1.865
1.846
1.829
1.727
1.613
1.542
1.524
1.510
1.489
1.468
1.351
1.283
1.253
1.247
1.238
0.879
0.875
0.864
0.840
11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 ppm
1.00
1.20
0.98
1.16
2.14
2.33
2.28
2.28
2.15
2.24
11.81
107.99
23.41

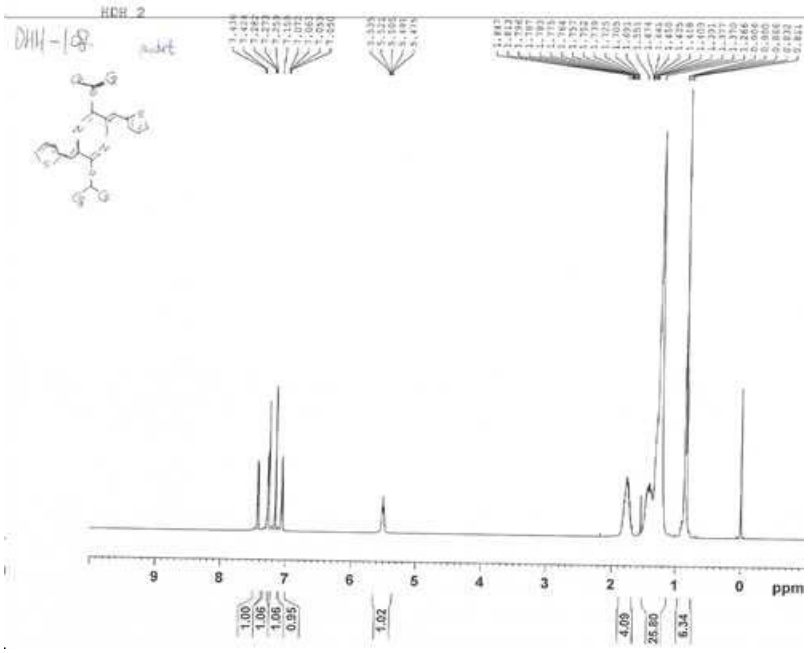
【도 30】


TT-Ba
9.710
7.331
7.312
7.249
7.257
7.253
7.098
4.625
4.609
4.591
4.573
4.556
4.539
4.521
4.504
4.421
4.407
3.085
3.068
1.986
1.972
1.789
1.772
1.756
1.739
1.723
1.541
1.390
1.372
1.355
1.315
1.298
1.281
1.264
1.240
1.230
0.977
0.870
0.854
0.837
0.036
0.000
-0.006
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
ppm
1.00
1.06
1.02
4.50
2.20
2.35
1.28
2.35
74.14
11.62

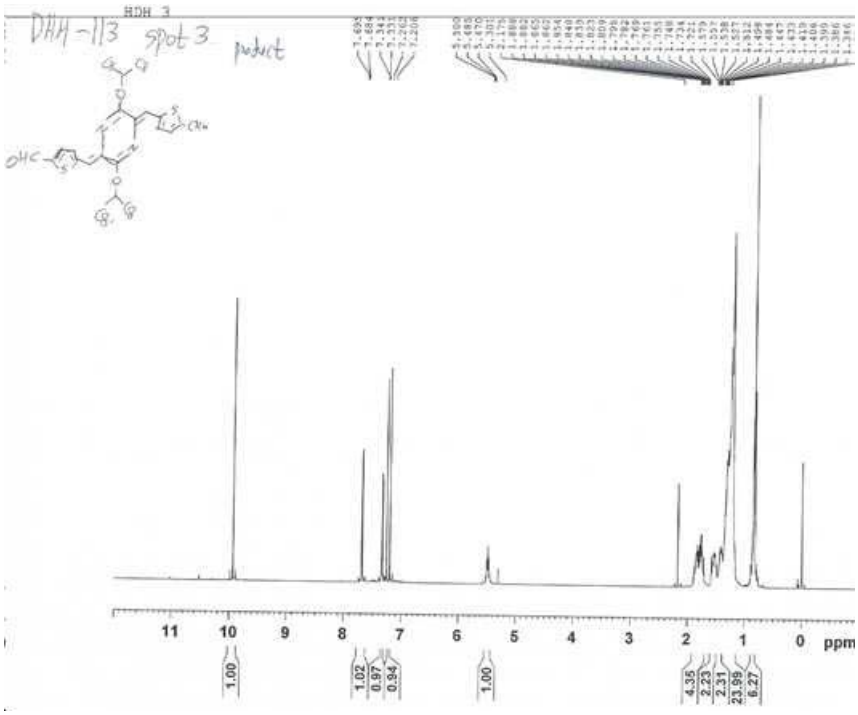
【도 31】


YJH-11
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
ppm
2.00
1.94
0.97
3.03
4.10
29.81
7.44

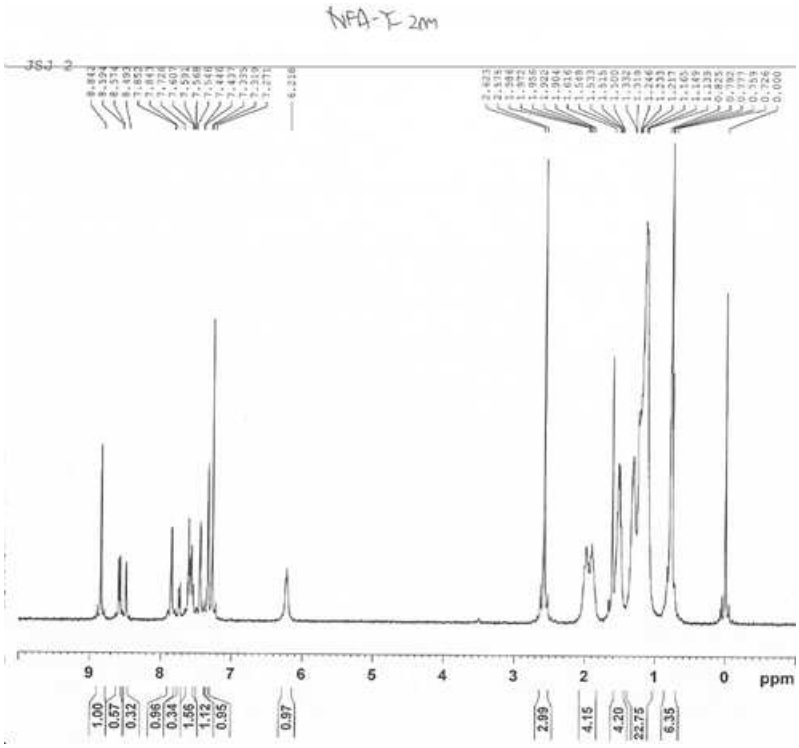
【도 32】


HDH 2
DHH-108
product
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
ppm
1.00
1.06
1.06
0.95
1.02
4.09
25.80
6.34

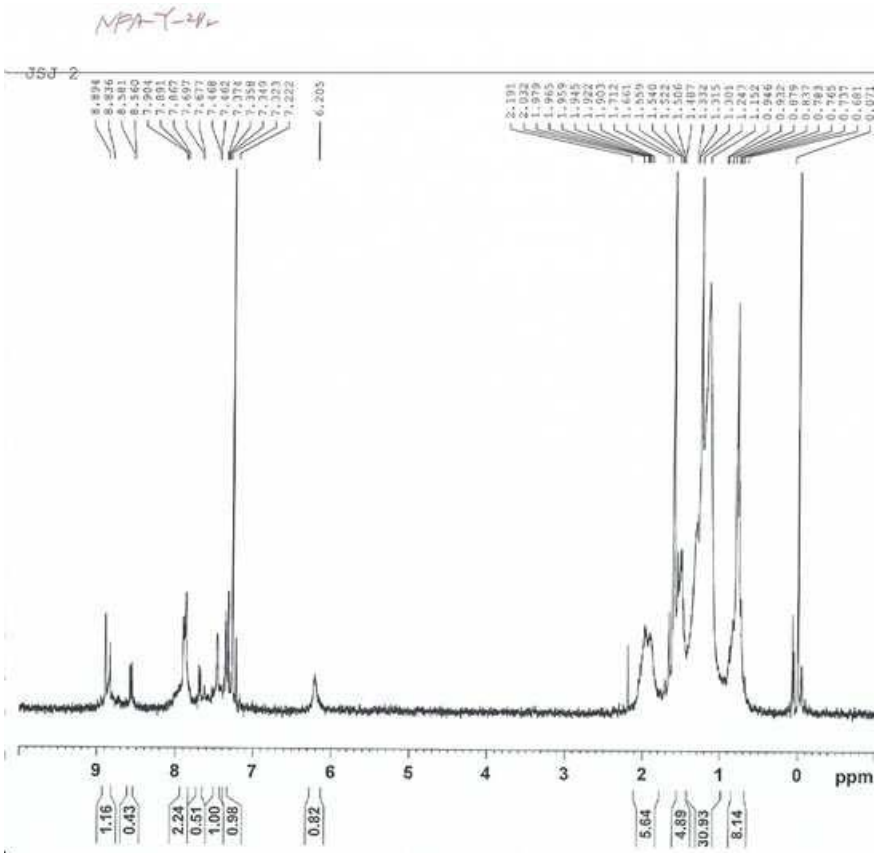
【도 33】


HDH 3
DHH-113 spot 3
product
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
ppm
1.00
1.02
0.97
0.94
1.00
4.35
2.23
2.31
23.99
6.27

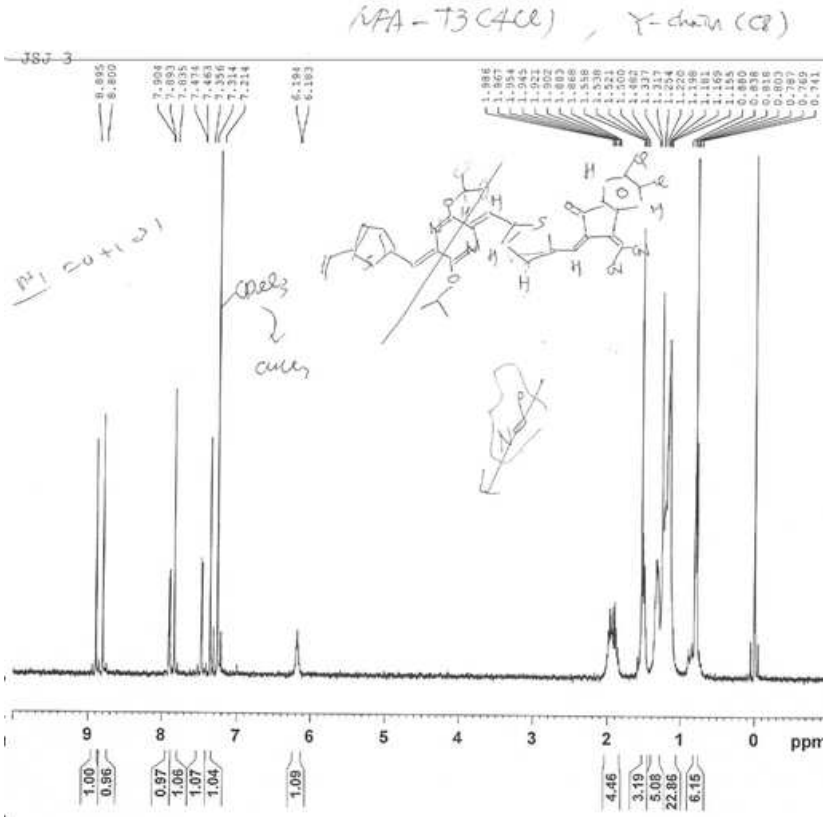
【도 34】


NFA-1 20m
JSJ-2
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
ppm
1.00
0.57
0.32
0.96
0.34
1.56
1.12
0.95
0.97
2.99
4.15
4.20
22.75
6.35

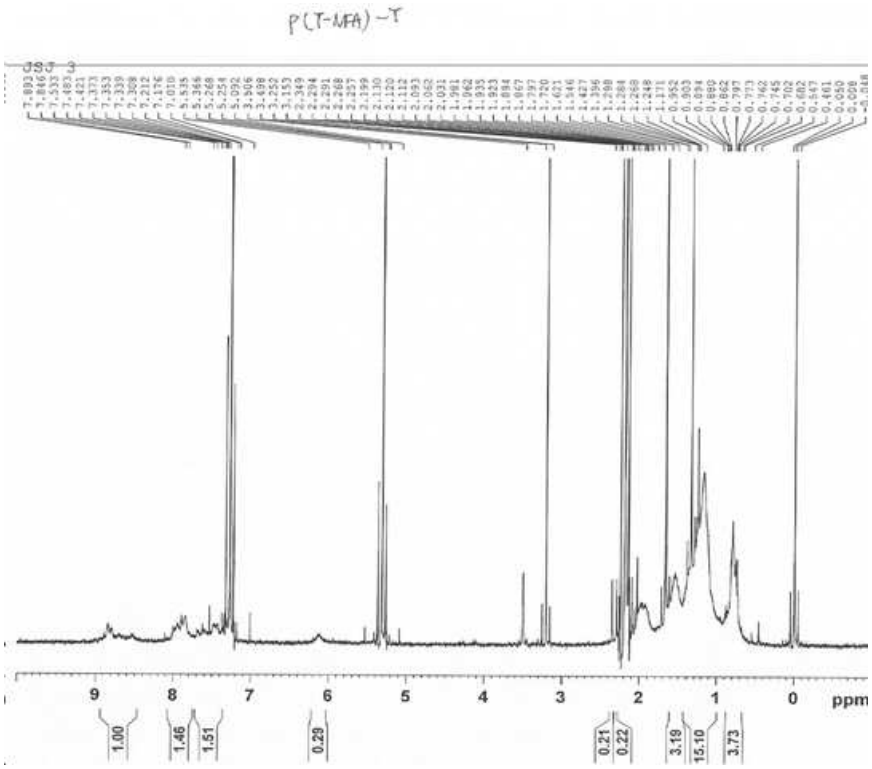
【도 35】


NPA-T-2R
JSJ-2
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
ppm
1.16
0.43
2.24
0.51
1.00
0.98
0.82
5.64
4.89
30.93
8.14

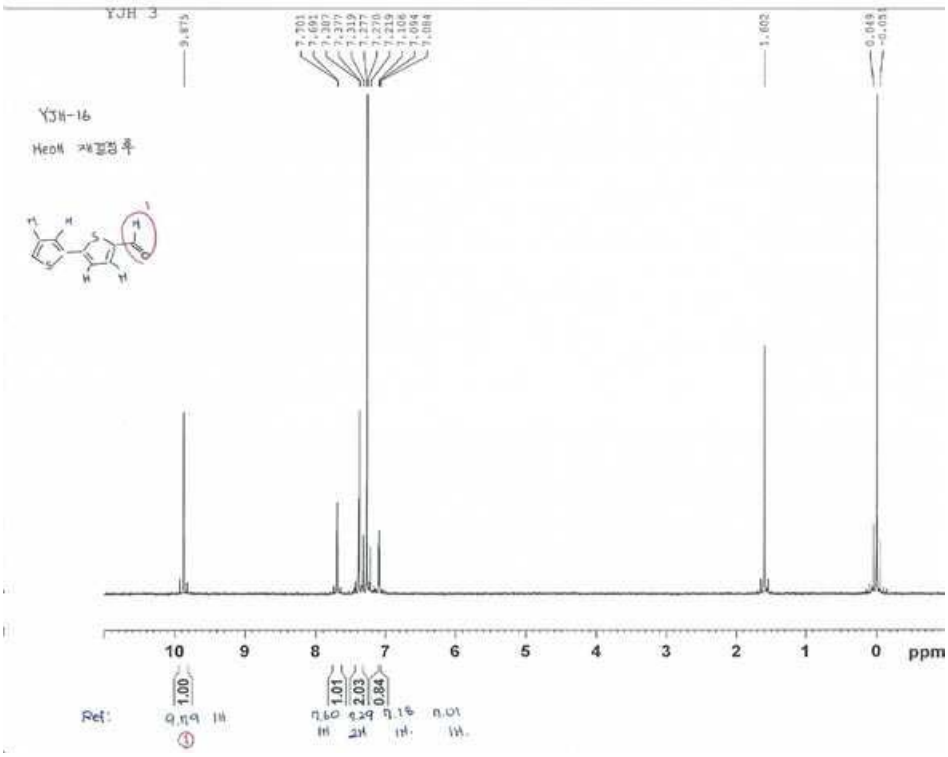
【도 36】



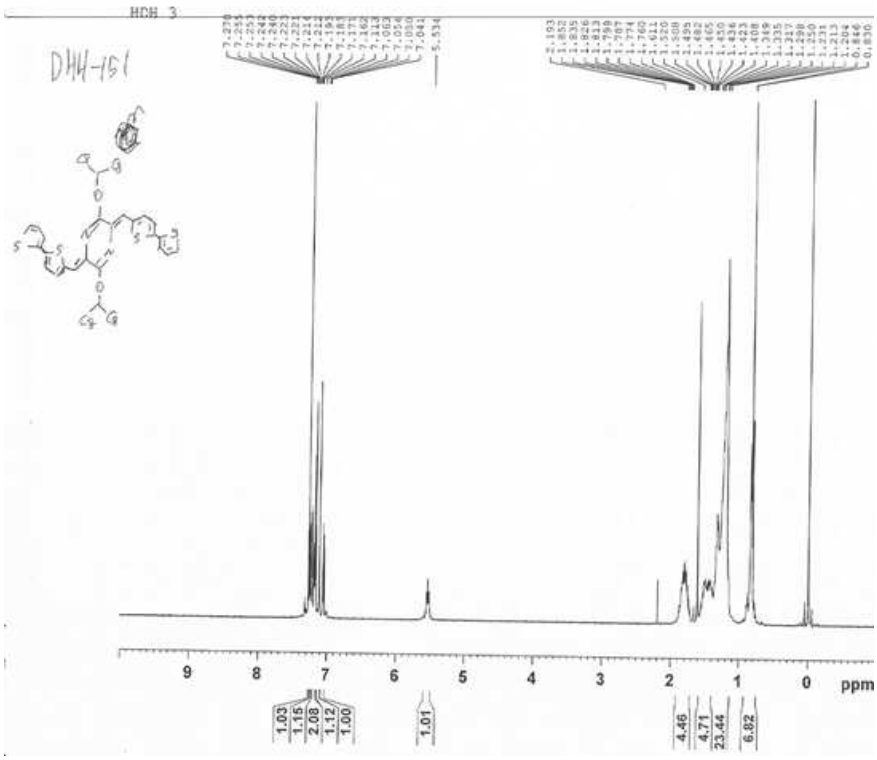
【도 37】



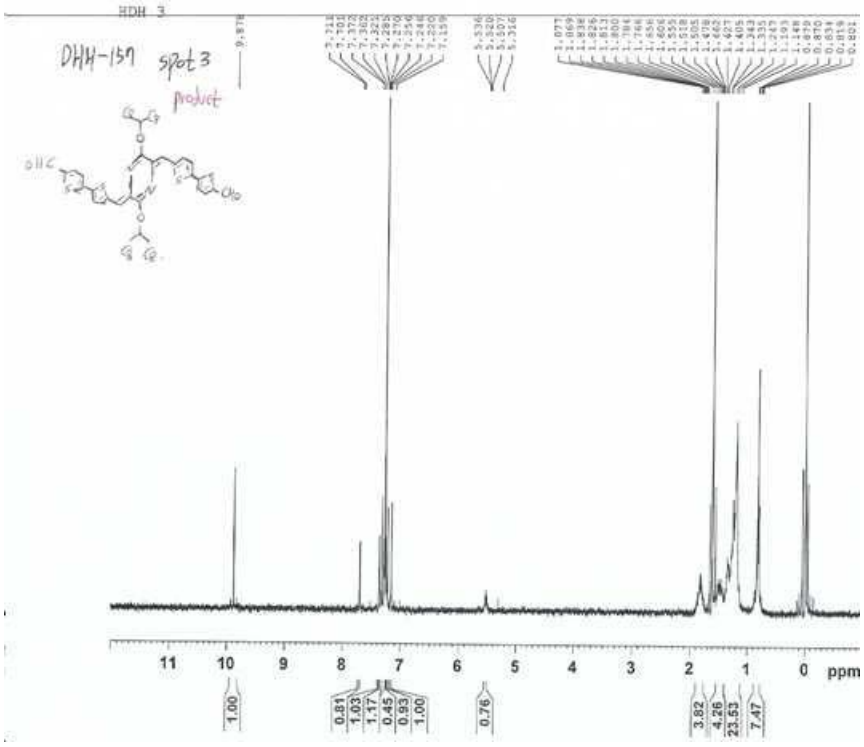
【도 38】



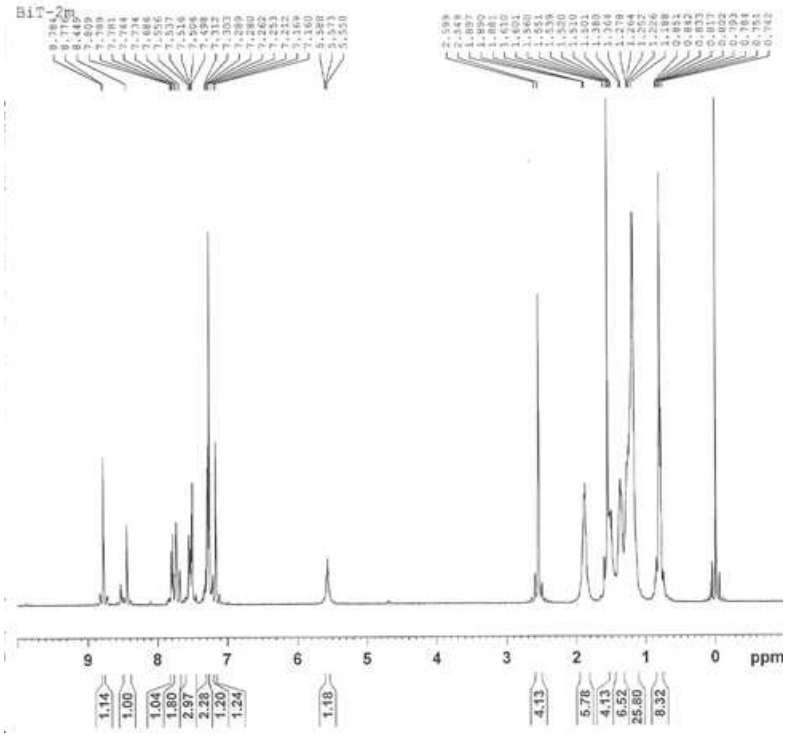
【도 39】



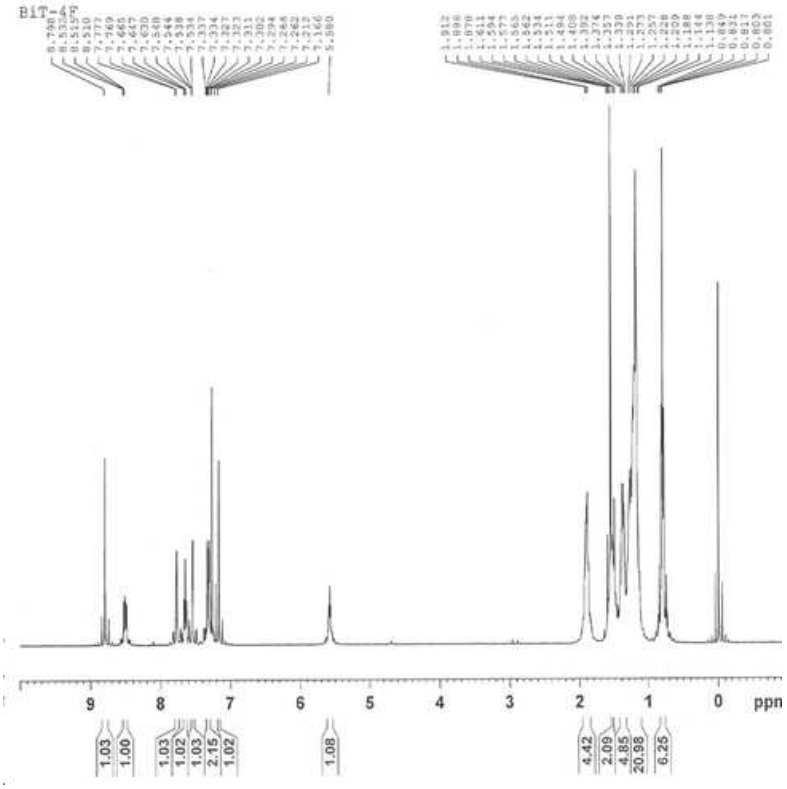
【도 40】



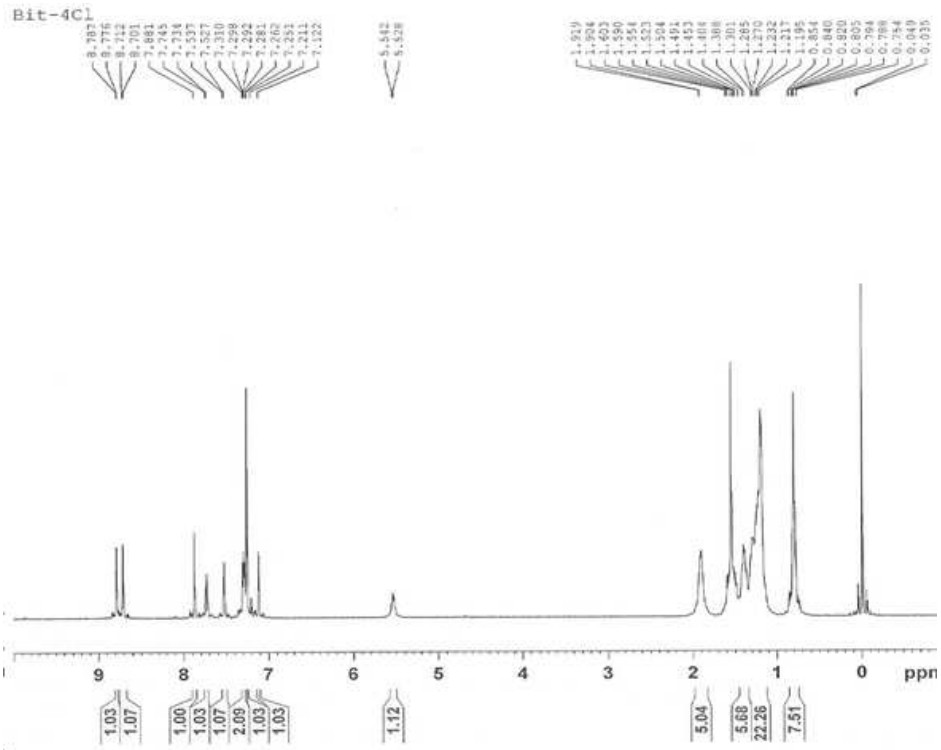
【도 41】


BiT-2m
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
ppm
1.14
1.00
1.04
1.80
2.97
2.28
1.20
1.24
1.18
4.13
5.78
4.13
6.52
25.80
8.32

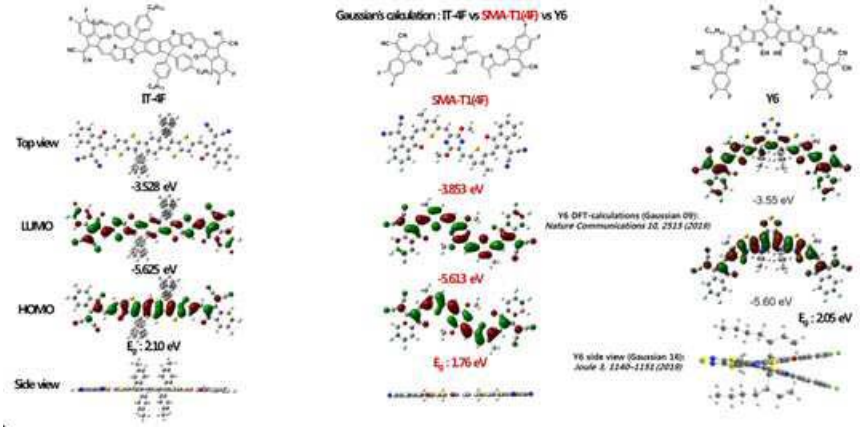
【도 42】


BiT-45
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
ppn
1.03
1.00
1.03
1.02
1.03
2.15
1.02
1.08
4.42
2.09
4.85
20.98
6.25

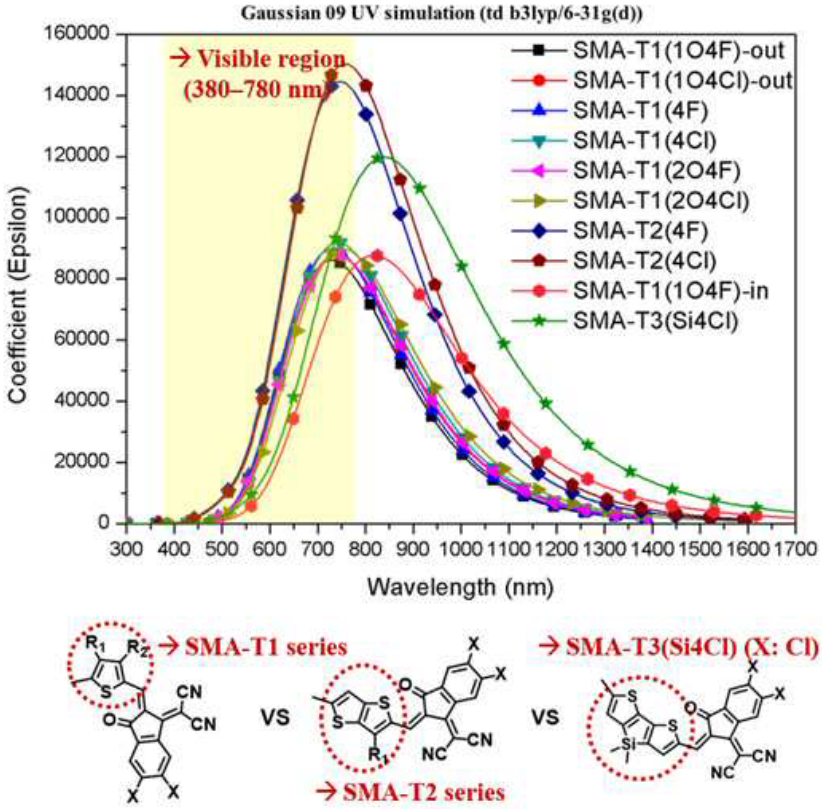
【도 43】


Bit-4Cl
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
ppm
1.03
1.07
1.00
1.03
1.07
2.09
1.03
1.03
1.12
5.04
5.68
22.26
7.51

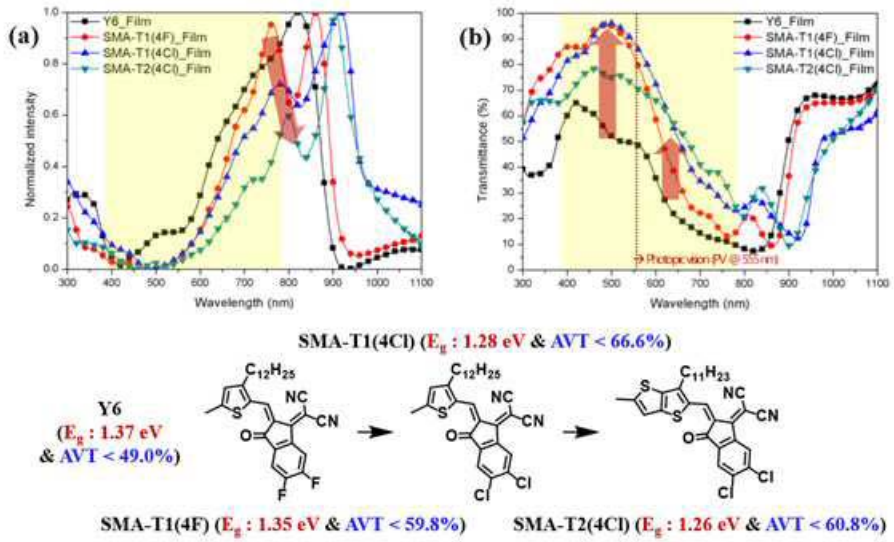
【도 44】


Gaussian's calculation : IT-4F vs SMA-T1(4F) vs Y6
IT-4F
SMA-T1(4F)
Y6
Top view
-3.528 eV
-3.853 eV
-3.55 eV
LUMO
-5.625 eV
-5.613 eV
-5.60 eV
HOMO
E$_g$: 2.10 eV
E$_g$: 1.76 eV
E$_g$: 2.05 eV
Side view
Y6 DFT-calculations (Gaussian 09):
Nature Communications 10, 2515 (2019)
Y6 side view (Gaussian 16):
Joule 3, 1140-1151 (2019)

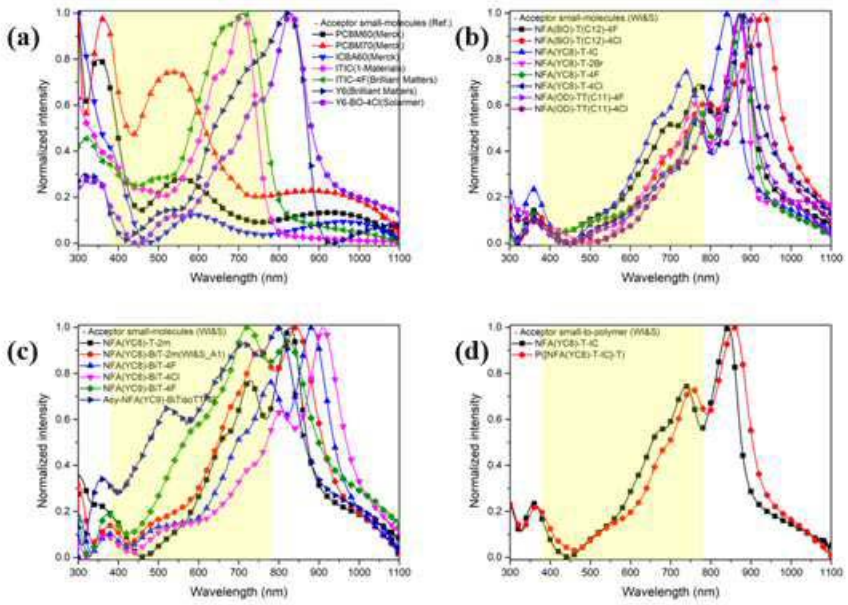
【도 45】


Gaussian 09 UV simulation (td b3lyp/6-31g(d))
→ Visible region (380–780 nm)
SMA-T1(1O4F)-out
SMA-T1(1O4Cl)-out
SMA-T1(4F)
SMA-T1(4Cl)
SMA-T1(2O4F)
SMA-T1(2O4Cl)
SMA-T2(4F)
SMA-T2(4Cl)
SMA-T1(1O4F)-in
SMA-T3(Si4Cl)
Coefficient (Epsilon)
Wavelength (nm)
→ SMA-T1 series
VS
→ SMA-T2 series
VS
→ SMA-T3(Si4Cl) (X: Cl)

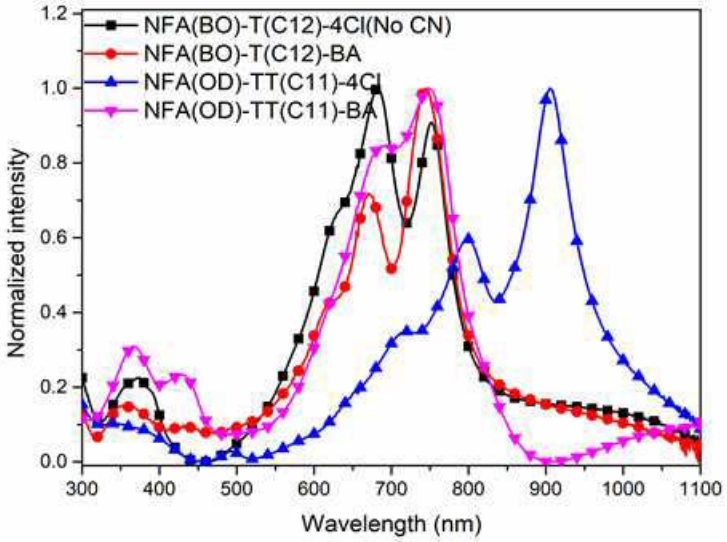
【도 46】


(a)
Y6_Film
SMA-T1(4F)_Film
SMA-T1(4Cl)_Film
SMA-T2(4Cl)_Film
Normalized intensity
Wavelength (nm)
(b)
Transmittance (%)
SMA-T1(4Cl) (Eg : 1.28 eV & AVT < 66.6%)
Y6
(Eg : 1.37 eV
& AVT < 49.0%)
SMA-T1(4F) (Eg : 1.35 eV & AVT < 59.8%)
SMA-T2(4Cl) (Eg : 1.26 eV & AVT < 60.8%)

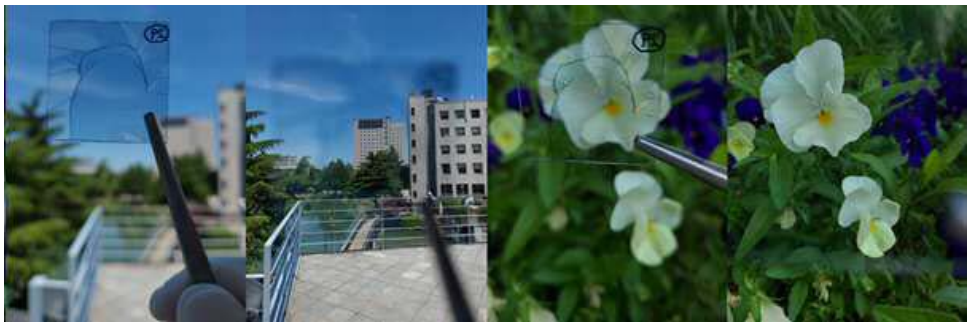
【도 47】


(a)
(b)
(c)
(d)
Normalized intensity
Wavelength (nm)

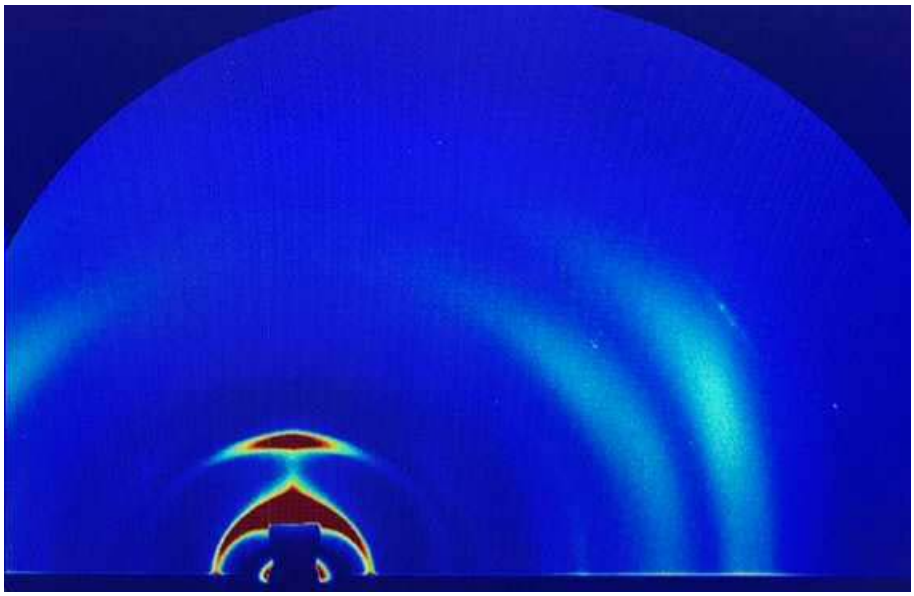
【도 48】


NFA(BO)-T(C12)-4Cl(No CN)
NFA(BO)-T(C12)-BA
NFA(OD)-TT(C11)-4Cl
NFA(OD)-TT(C11)-BA
Normalized intensity
Wavelength (nm)

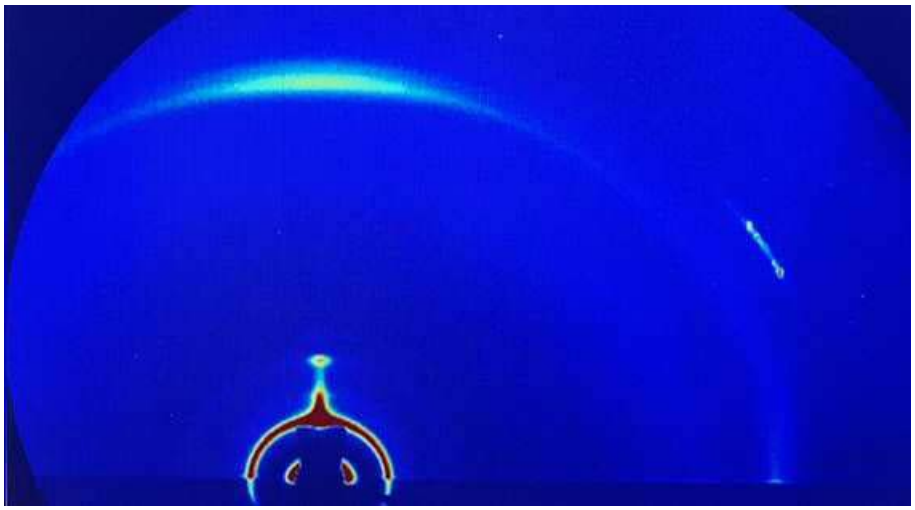
【도 49】



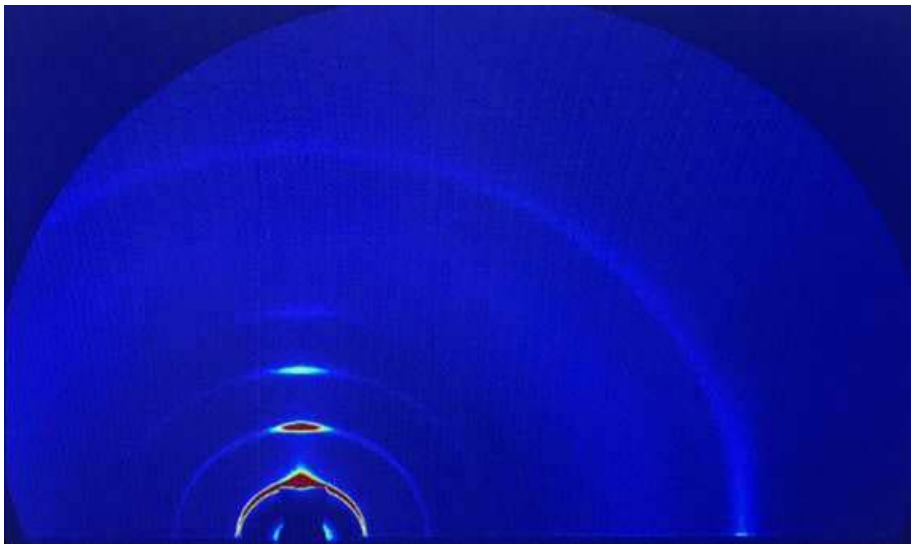
【도 50】



【도 51】



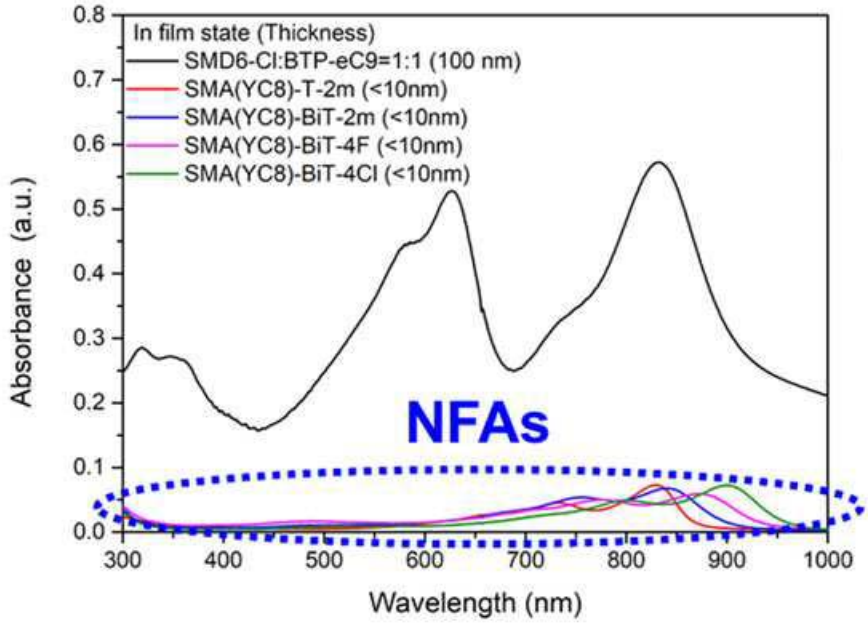
【도 52】



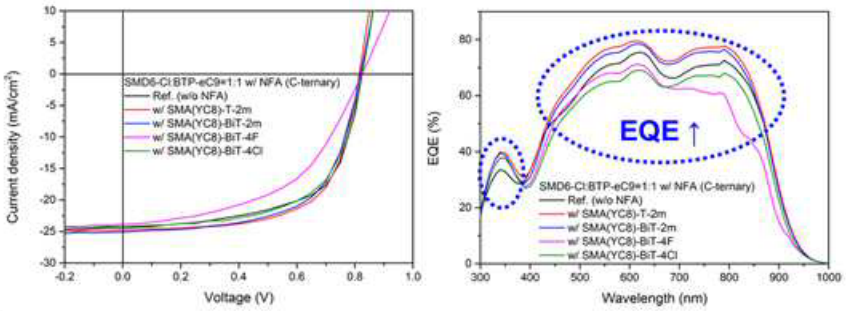
【도 53】

105
104
103
102
101

【도 54】


In film state (Thickness)
SMD6-Cl:BTP-eC9=1:1 (100 nm)
SMA(YC8)-T-2m (<10nm)
SMA(YC8)-BiT-2m (<10nm)
SMA(YC8)-BiT-4F (<10nm)
SMA(YC8)-BiT-4Cl (<10nm)
NFAs
Absorbance (a.u.)
Wavelength (nm)
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
300
400
500
600
700
800
900
1000

【도 55】


Current density (mA/cm²)
Voltage (V)
SMD6-Cl:BTP-eC9=1:1 w/ NFA (C-ternary)
Ref. (w/o NFA)
w/ SMA(YC8)-T-2m
w/ SMA(YC8)-BiT-2m
w/ SMA(YC8)-BiT-4F
w/ SMA(YC8)-BiT-4Cl
EQE (%)
Wavelength (nm)
EQE ↑