



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년02월24일  
(11) 등록번호 10-1597373  
(24) 등록일자 2016년02월18일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
CO1B 31/02 (2006.01) H01L 31/04 (2014.01)
- (21) 출원번호 10-2010-7013642
- (22) 출원일자(국제) 2008년12월19일  
심사청구일자 2013년12월19일
- (85) 번역문제출일자 2010년06월21일
- (65) 공개번호 10-2010-0100894
- (43) 공개일자 2010년09월15일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2008/087850
- (87) 국제공개번호 WO 2009/086210  
국제공개일자 2009년07월09일
- (30) 우선권주장  
61/016,420 2007년12월21일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌  
A. Puplovskis et al. Tetrahron Letters. 1997, Vol. 38, pp. 285-288 (1997.01.)\*  
Y. Murata et al. J. Org. Chem. 1999, Vol. 64, pp. 3483-3488 (1999.04.29.)\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
솔베이 유에스에이 인크.  
미국 뉴저지 (우편번호 08512) 크랜베리 시더 브룩 드라이브 8  
나노-씨, 인크.  
미국 02090 메사추세츠주 웨스트우드 사우쓰웨스트 파크 33
- (72) 발명자  
레어드, 다린, 더블유.  
미국 15238 펜실베이니아주 피즈버그 오차드 힐 드라이브 726  
리히터, 헤닝  
미국 02460 메사추세츠주 뉴튼 로웰 애비뉴 유닛 1 500  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
양영준, 양영환

전체 청구항 수 : 총 10 항

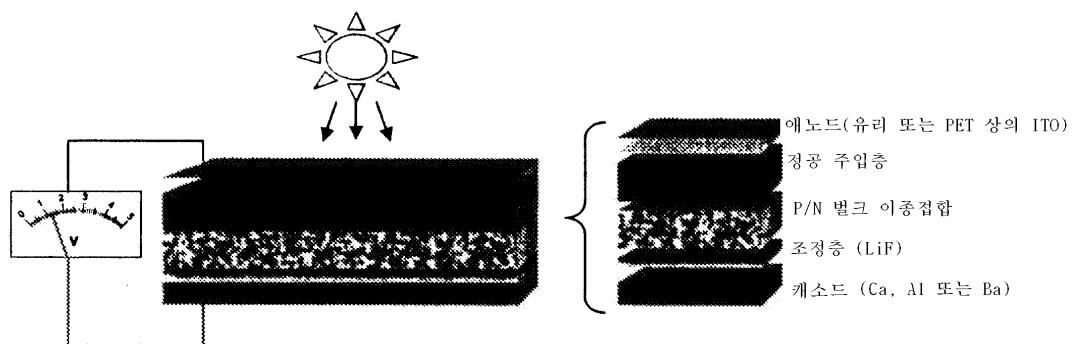
심사관 : 최문정

(54) 발명의 명칭 **플러렌 및 그의 유도체를 포함하는 유기 광기전력 소자 및 플러렌 유도체의 개선된 제조 방법**

(57) 요약

용매를 거의 사용하지 않거나 용매를 제거하고, 또한 보다 짧은 반응 시간 및 보다 높은 반응 온도를 사용하는 것을 포함하는, 플러렌 유도체의 개선된 제조 방법을 개시한다. 비스-, 트리스-, 테트라-, 펜타- 및 헥사-플러렌 유도체의 제조에 유용한 방법이다. 인텐이 바람직한 유도체이다. 상기 유도체는 태양 전지 용도를 위해 활성층에 사용된다.

대표도 - 도1



전형적인 전도성 중합체 광기전력(태양) 전지

(72) 발명자

**베진스, 빅터**

미국 01742 메사추세츠주 콩코드 홀든 우드 로드  
143

**스코트, 로렌스, 디.**

미국 02458 메사추세츠주 뉴턴 랭던 스트리트 134

**라다, 토마스, 에이.**

미국 02135 메사추세츠주 브라이튼 체스트넛 플레  
이스 6

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

하나 이상의 풀러렌과 인텐, 하나 이상의 치환된 인텐 또는 이들의 배합물을 반응시키는 것을 포함하는 방법이며,

인텐 또는 치환된 인텐 이외의 추가의 용매의 부피 양이 인텐, 치환된 인텐 또는 이들의 배합물의 양에 대해 20 부피% 미만이고,

반응의 시작시에 풀러렌의 몰 양에 대한 인텐, 치환된 인텐 또는 이들의 배합물의 몰 양이 100 이상이고,

반응에 의해 인텐-풀러렌 반응 생성물의 혼합물이 제공되며,

반응 생성물은 이중-, 삼중-, 사중-, 오중- 및 육중-치환된 인텐-풀러렌 유도체로 이루어지는 군 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 하나 이상의 풀러렌과 인텐을 반응시키는 것을 포함하는 방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 반응이 인텐 또는 치환된 인텐 이외의 추가의 용매가 전혀 없이 수행되는 방법.

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

제1항에 있어서, 풀러렌이 적어도 C60 풀러렌을 포함하는 방법.

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

제1항에 있어서, 반응 생성물은 이중-, 삼중- 및 사중-치환된 인텐-풀러렌 유도체로 이루어지는 군 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인 방법.

**청구항 11**

제1항에 있어서, 반응 생성물은 오중- 및 육중-치환된 인텐-풀러렌 유도체로 이루어지는 군 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인 방법.

**청구항 12**

제1항에 있어서, 반응 생성물은 이중 치환된 인텐-폴러렌 유도체인 방법.

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

삭제

**청구항 16**

제1항에 있어서, 인텐, 치환된 인텐 또는 이들의 배합물에 대한 추가의 용매의 양이 5 부피% 미만인 방법.

**청구항 17**

삭제

**청구항 18**

삭제

**청구항 19**

제1항에 있어서, 반응의 시작시에 폴러렌의 몰 양에 대한 인텐, 치환된 인텐 또는 이들의 배합물의 몰 양이 300 이상인 방법.

**청구항 20**

삭제

**청구항 21**

제1항에 있어서, 반응의 시작시에 폴러렌의 몰 양에 대한 인텐, 치환된 인텐 또는 이들의 배합물의 몰 양이 600 이상인 방법.

**청구항 22**

삭제

**청구항 23**

삭제

**청구항 24**

삭제

**청구항 25**

삭제

**청구항 26**

삭제

**청구항 27**

삭제

**청구항 28**

삭제

**청구항 29**

삭제

**청구항 30**

삭제

**청구항 31**

삭제

**청구항 32**

삭제

**청구항 33**

삭제

**청구항 34**

삭제

**청구항 35**

삭제

**청구항 36**

삭제

**청구항 37**

삭제

**청구항 38**

삭제

**청구항 39**

삭제

**청구항 40**

삭제

**청구항 41**

삭제

**청구항 42**

삭제

**청구항 43**

삭제

**청구항 44**

삭제

**청구항 45**

삭제

**청구항 46**

삭제

**청구항 47**

삭제

**청구항 48**

삭제

**청구항 49**

삭제

**청구항 50**

삭제

**청구항 51**

삭제

**청구항 52**

삭제

**청구항 53**

삭제

**청구항 54**

삭제

**청구항 55**

삭제

**청구항 56**

삭제

**청구항 57**

삭제

**청구항 58**

삭제

**청구항 59**

삭제

**청구항 60**

삭제

**청구항 61**

삭제

**청구항 62**

삭제

**청구항 63**

삭제

**청구항 64**

삭제

**청구항 65**

삭제

**청구항 66**

삭제

**청구항 67**

삭제

**청구항 68**

삭제

**청구항 69**

삭제

**청구항 70**

삭제

**청구항 71**

삭제

**청구항 72**

삭제

**청구항 73**

삭제

**청구항 74**

삭제

**청구항 75**

삭제

**청구항 76**

삭제

**청구항 77**

삭제

**청구항 78**

삭제

**청구항 79**

삭제

**청구항 80**

삭제

**청구항 81**

삭제

**청구항 82**

삭제

**청구항 83**

삭제

**청구항 84**

삭제

**청구항 85**

삭제

**청구항 86**

삭제

**청구항 87**

삭제

**청구항 88**

삭제

**청구항 89**

삭제

**청구항 90**

삭제

**청구항 91**



삭제

**청구항 92**

삭제

**청구항 93**

삭제

**청구항 94**

삭제

**청구항 95**

삭제

**청구항 96**

삭제

**청구항 97**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] <관련 출원의 상호 참조>

[0002] 본원은 2007년 12월 21일자로 출원된 레어드(Laird) 등의 미국 가출원 61/016,420을 우선권 주장하며, 상기 미국 가출원은 전체를 본원에 참고로 인용한다.

**배경 기술**

[0003] 유기 광기전력(OPV) 소자를 위한 더 나은 물질 및 방법을 제공해야 하는 필요성이 존재한다. 이것은 부분적으로는 진행중인 높은 연료 가격 및 불안정한 연료 공급으로 인해 촉구된다. OPV 소자는 오래된 실리콘 소자에 대한 개선점을 제공할 수 있다. 예를 들어, 문헌[Perlin, John "The Silicon Solar Cell Turns 50" NREL 2004] 및 또한 문헌[Dennler 등, "Flexible Conjugated Polymer-Based Plastic Solar Cells: From Basics to Applications", Proceedings of the IEEE, vol. 93, no. 8, 2005년 8월, 1429-1439]을 참조하기 바란다. 지구 기후 변화도 동기를 부여하는 한 요인이다. 예를 들어 폴리티오펜을 비롯한 전도성 중합체 또는 공액 중합체 C60 풀러렌과 배합되어서 OPV 소자에 유용한 활성 물질을 제공할 수 있다는 것이 알려져 있지만, 소자 효율 및 다른 중요한 PV 매개변수를 개선해야 하는 필요성이 아직 남아 있다. 특히, 위치규칙적 폴리티오펜은 태양 전지 응용을 위한 신규 모르폴로지에 적용될 수 있는 그의 나노크기 모르폴로지 때문에 특히 중요하다.

**발명의 내용**

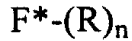
[0004] 본원에서는 그 중에서도 특히 조성물, 혼합물, 소자, 제조 방법 및 사용 방법을 제공한다.

[0005] 예를 들어, 한 실시태양은 실질적으로 인텐 또는 치환된 인텐 이외의 임의의 용매 없이 하나 이상의 풀러렌과 인텐, 하나 이상의 치환된 인텐 또는 이들의 배합물을 반응시키는 것을 포함하는 방법을 제공한다.

[0006] 다른 한 실시태양은 대부분의 풍부한 반응 생성물이 비스-유도체, 트리스-유도체, 테트라-유도체, 펜타-유도체 또는 헥사-유도체인 반응 조건 하에서 하나 이상의 풀러렌과 인텐, 치환된 인텐 또는 이들의 배합물을 반응시키는 것을 포함하는 방법을 제공한다.

[0007] 다른 한 실시태양은 실질적으로 인텐 이외의 임의의 용매 없이 하나 이상의 C60 풀러렌과 인텐을 반응시키는 것을 포함하는 방법을 제공한다.

[0008] 다른 한 실시태양은 하기 화학식으로 나타내어지는 하나 이상의 풀러렌 유도체, 및 그의 용매화물, 염 및 혼합물을 포함하는 조성물을 제공한다.



[0009]

[0010] 상기 식 중, n은 1 이상이고, F\*는 6원 및 5원 고리를 포함하는 표면을 갖는 풀러렌을 포함하고, R은 하나 이상의 임의 치환된, 불포화 또는 포화된, 카르보시클릭 또는 헤테로시클릭 제1 고리를 포함하고, 상기 제1 고리는 풀러렌에 직접 결합된다.

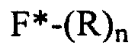
[0011] 다른 한 실시태양은 하나 이상의 추가의 용매의 존재 하에 하나 이상의 풀러렌과 인텐, 하나 이상의 치환된 인텐 또는 이들의 배합물을 반응시키는 것을 포함하며, 상기 인텐, 치환된 인텐 또는 이들의 배합물의 부피 양은 추가의 용매의 부피 양보다 큰 방법을 제공한다.

[0012] 다른 한 예에서, 본원에서는

[0013] (i) 하나 이상의 p형 물질, 및

[0014] (ii) 하기 화학식으로 나타내어지는 풀러렌 유도체, 및 그의 용매화물, 염 및 혼합물을 포함하는 하나 이상의 n형 물질

[0015] 을 포함하는 혼합물을 포함하는 조성물을 제공한다.



[0016]

[0017] 상기 식 중, n은 1 이상이고, F\*는 6원 및 5원 고리를 포함하는 표면을 갖는 풀러렌을 포함하고, R은 하나 이상의 임의 치환된, 불포화 또는 포화된, 카르보시클릭 또는 헤테로시클릭 제1 고리를 포함하고, 상기 제1 고리는 풀러렌에 직접 결합된다.

[0018] 다른 한 실시태양은

[0019] (i) 하나 이상의 p형 물질, 및

[0020] (ii) [6,6] 풀러렌 결합 부위의 두 탄소 원자가 R기에 공유 결합되는 하나 이상의 [6,6] 풀러렌 결합 부위를 포함하는 하나 이상의 풀러렌 유도체를 포함하는 하나 이상의 n형 물질

[0021] 을 포함하는 혼합물을 포함하는 조성물을 제공한다.

[0022] 다른 한 실시태양은

[0023] (i) 하나 이상의 p형 물질, 및

[0024] (ii) 하나 이상의 유도체 모이어티에 [4+2] 고리화 첨가에 의해 공유 결합된 하나 이상의 풀러렌을 포함하는 풀러렌 유도체를 포함하는 하나 이상의 n형 물질

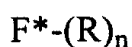
[0025] 을 포함하는 혼합물을 포함하는 조성물을 제공한다.

[0026] 다른 한 실시태양은 하나 이상의 애노드, 하나 이상의 캐소드, 및 하나 이상의 활성층을 포함하고, 상기 활성층이

[0027] (i) 하나 이상의 p형 물질, 및

[0028] (ii) 하기 화학식으로 나타내어지는 풀러렌 유도체 및 그의 용매화물, 염 및 혼합물을 포함하는 하나 이상의 n형 물질

[0029] 을 포함하는 혼합물을 포함하는 조성물을 포함하는 것인 광기전력 소자를 제공한다:

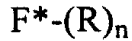


[0030]

[0031] 상기 식 중, n은 1 이상이고, F\*는 6원 및 5원 고리를 포함하는 표면을 갖는 풀러렌을 포함하고, R은 하나 이상의 임의 치환된, 불포화 또는 포화된, 카르보시클릭 또는 헤테로시클릭 제1 고리를 포함하고, 상기 제1 고리는

폴리렌에 직접 결합된다.

- [0032] 다른 한 실시태양은
- [0033] (i) 하나 이상의 p형 물질을 제공하고,
- [0034] (ii) 하기 화학식으로 나타내어지는 폴리렌 유도체 및 그의 용매화물, 염 및 혼합물을 포함하는 하나 이상의 n형 물질을 제공하고,
- [0035] (iii) p형 물질 및 n형 물질을 배합하여, 하나 이상의 용매를 더 포함하는 혼합물을 형성하는 것을 포함하는, 상기 혼합물을 포함하는 조성물의 제조 방법을 포함한다:



- [0036]
- [0037] 상기 식 중, n은 1 이상이고, F\*는 6원 및 5원 고리를 포함하는 표면을 갖는 폴리렌을 포함하고, R은 하나 이상의 임의 치환된, 불포화 또는 포화된, 카르보시클릭 또는 헤테로시클릭 제1 고리를 포함하고, 상기 제1 고리는 폴리렌에 직접 결합된다.
- [0038] 하나 이상의 실시태양에서, 이점은, 예를 들어 실질적으로 보다 양호한 광기전력 효율, 특정 용도로 조율될 수 있는 다양한 활성층 시스템과의 용통성, 개선된 소자 수명, 및 개선된 물질 및 소자 가공성을 포함한다. 폴리렌 유도체의 보다 양호하고 보다 상업적으로 매력적인 제조 방법을 기재한다.

**도면의 간단한 설명**

- [0039] 도 1은 전형적인 전도성 중합체 광기전력(태양) 전지를 나타낸다.
- 도 2는 C60PCBM에 대비해 C70PCBM의 개선된 성능을 나타낸다.
- 도 3은 디클로로벤젠 중에서 제조된 C60PCBM:P3HT 및 C70PCBM:P3HT의 AFM 이미지를 나타낸다. 원은 C60PCBM 시스템에서의 상분리를 나타내며, 이러한 도메인은 C70PCBM 활성층에는 존재하지 않는다.
- 도 4는 인텐 유도체를 포함하는 소자의 광기전력 데이터를 대조군과 비교해서 나타낸다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0040] <도입 및 정의>
- [0041] 2006년 6월 13일자로 출원된 미국 가출원 60/812,961, 2007년 12월 21일자로 출원된 미국 가출원 61/016,420 및 미국 정규 출원 11/743,587 전체를 본원에 참고로 인용된다.
- [0042] "임의 치환된" 기는 추가의 관능기에 의해 치환될 수 있거나 또는 치환되지 않을 수 있는 관능기를 의미한다. 하나의 기가 추가의 기에 의해 치환되지 않을 때, 그것은 기 명칭으로 부를 수 있고, 예를 들어 알킬 또는 아릴이라고 부를 수 있다. 하나의 기가 추가의 관능기로 치환될 때, 그것은 치환된 알킬 또는 치환된 아릴이라고 더 총칭적으로 부를 수 있다.
- [0043] "카르보시클릭"은 예를 들어 벤젠 또는 시클로hex산을 포함하는 고리를 형성하는 탄소 원자의 환식 배열을 의미한다. 카르보시클릭은 시클로알킬 및 아릴기를 포함한다. "시클로알킬"이라는 용어는 단일 또는 다수의 축합된 시클릭 고리를 갖는 탄소 원자 수 3 내지 20의 시클릭 알킬기를 의미하고, 상기 축합된 고리는 방향족일 수 있거나 또는 방향족이 아닐 수 있되, 단, 부착 지점은 방향족 탄소 원자에 있지 않다. "아릴"은 단일 고리(예: 페닐) 또는 다수의 축합된 고리(예: 나프틸 또는 안트릴)를 갖는 탄소 원자 수 6 내지 20의 방향족 카르보시클릭기를 의미하고, 축합된 고리는 방향족일 수 있거나 또는 방향족이 아닐 수 있되, 단, 상기 부착 지점은 방향족 탄소 원자에 있지 않다. 바람직한 아릴은 페닐, 나프틸 및 기타 등등을 포함한다.
- [0044] "헤테로시클릭"은 고리 내에 1 내지 20 개의 탄소 원자, 및 질소, 산소, 황, -S(O)- 및 -S(O)<sub>2</sub>-로부터 선택되는 1 내지 4 개의 헤테로원자를 가지는 단일 고리 또는 다수의 축합된 고리를 갖는 포화, 불포화 또는 헤테로방향족 기를 의미한다. 이러한 헤테로시클릭기는 단일 고리(예: 피리딘 또는 푸릴) 또는 다수의 축합된 고리(예: 인돌리지닐 또는 벤조티에닐)를 가질 수 있고, 여기서 축합된 고리는 방향족일 수 있거나 또는 방향족이 아닐 수 있고/있거나 헤테로원자를 함유하되, 단, 부착 지점은 방향족 헤테로아릴기의 한 원자를 이용한다. 헤테로시클릭기는 예를 들어 피리딘 또는 티오펜 또는 푸란 또는 테트라히드로푸란, 피롤, 테트라히드로피롤, 피란 및

기타 등등일 수 있다. 헤테로시클릭이라는 용어는 헤테로아릴기를 포함하고, 여기서 "헤테로아릴"은 고리 내에 1 내지 20 개의 탄소 원자, 및 산소, 질소, 황,  $-S(O)-$  및  $-S(O)_2-$ 로부터 선택되는 1 내지 4 개의 헤테로원자를 가지는 방향족기를 의미한다. 헤테로아릴은 피리딜, 피롤릴, 인돌릴, 티오펜 및 푸릴을 포함한다.

[0045] "알킬"은 1 내지 20 개의 탄소 원자, 또는 1 내지 15 개의 탄소 원자, 또는 1 내지 10 개의 탄소 원자, 또는 1 내지 5 개의 탄소 원자, 또는 1 내지 3 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 및 분지쇄 알킬기를 의미한다. 이 용어는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, t-부틸, n-펜틸, 에틸헥실, 도데실, 이소펜틸 및 기타 등등 같은 기로 예시된다.

[0046] "치환된 알킬"은 알콕시, 치환된 알콕시, 아실, 아실아미노, 아실옥시, 아미노, 치환 아미노, 아미노아실, 아릴, 치환된 아릴, 아릴옥시, 치환된 아릴옥시, 시아노, 할로겐, 히드록실, 니트로, 카르복실, 카르복실 에스테르, 시클로알킬, 치환된 시클로알킬, 헤테로아릴, 치환된 헤테로아릴, 헤테로시클릭 및 치환된 헤테로시클릭으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 내지 3 개, 바람직하게는 1 내지 2 개의 치환체를 갖는 알킬기를 의미한다.

[0047] "치환된 카르보시클릭", "치환된 아릴", "치환된 시클로알킬", "치환된 헤테로시클릭" 및 "치환된 헤테로아릴"이라는 용어는 알콕시, 치환된 알콕시, 아실, 아실아미노, 아실옥시, 아미노, 치환된 아미노, 아미노아실, 아릴, 치환된 아릴, 아릴옥시, 치환된 아릴옥시, 시아노, 할로겐, 히드록실, 니트로, 카르복실, 카르복실 에스테르, 시클로알킬, 치환된 시클로알킬, 헤테로아릴, 치환된 헤테로아릴, 헤테로시클릭 및 치환된 헤테로시클릭으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 내지 5 개의 치환체, 또는 임의로 1 내지 3 개의 치환체, 또는 임의로 1 내지 2 개의 치환체를 갖는 카르보시클릭, 아릴, 시클로알킬, 헤테로시클릭, 또는 헤테로아릴기를 의미한다.

[0048] "알콕시"는 "알킬-O-"기를 의미하고, 예를 들어 메톡시, 에톡시, n-프로필옥시, 이소프로필옥시, n-부틸옥시, t-부틸옥시, n-펜틸옥시, 1-에틸헥스-1-일옥시, 도데실옥시, 이소펜틸옥시 및 기타 등등을 포함한다.

[0049] "치환된 알콕시"는 "치환된 알킬-O-"기를 의미한다.

[0050] "알케닐"은 바람직하게는 2 내지 6 개의 탄소 원자, 더 바람직하게는 2 내지 4 개의 탄소 원자를 가지고, 1 개 이상, 바람직하게는 1 내지 2 개의 알케닐 불포화 부위를 갖는 알케닐기를 의미한다. 이러한 기의 예로는 비닐, 알릴, 부트-3-엔-1-일 및 기타 등등이 있다.

[0051] "치환된 알케닐"은, 어떠한 히드록실 치환체도 비닐(불포화) 탄소 원자에 부착되지 않는다는 전제 하에서, 알콕시, 치환된 알콕시, 아실, 아실아미노, 아실옥시, 아미노, 치환된 아미노, 아미노아실, 아릴, 치환된 아릴, 아릴옥시, 치환된 아릴옥시, 시아노, 할로겐, 히드록실, 니트로, 카르복실, 카르복실 에스테르, 시클로알킬, 치환된 시클로알킬, 헤테로아릴, 치환된 헤테로아릴, 헤테로시클릭, 및 치환된 헤테로시클릭으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 내지 3 개의 치환체, 바람직하게는 1 내지 2 개의 치환체를 갖는 알케닐기를 의미한다.

[0052] "아릴옥시"는 아릴-O-기를 의미하고, 예를 들어 페녹시, 나프톡시 및 기타 등등을 포함한다.

[0053] "알콕시"는 "알킬-O-기를 의미하고, 예를 들어 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, t-부톡시, sec-부톡시, n-펜톡시 및 기타 등등을 포함한다.

[0054] "치환된 알콕시"는 "치환된 알킬-O-"기를 의미한다.

[0055] "아실"은  $H-C(O)-$ , 알킬- $C(O)-$ , 치환된 알킬- $C(O)-$ , 알케닐- $C(O)-$ , 치환된 알케닐- $C(O)-$ , 알키닐- $C(O)-$ , 치환된 알키닐- $C(O)-$ , 시클로알킬- $C(O)-$ , 치환된 시클로알킬- $C(O)-$ , 아릴- $C(O)-$ , 치환된 아릴- $C(O)-$ , 헤테로아릴- $C(O)-$ , 치환된 헤테로아릴- $C(O)-$ , 헤테로시클릭- $C(O)-$ , 및 치환된 헤테로시클릭- $C(O)-$ 기를 의미하고, 여기서 알킬, 치환된 알킬, 알케닐, 치환된 알케닐, 알키닐, 치환된 알키닐, 시클로알킬, 치환된 시클로알킬, 아릴, 치환된 아릴, 헤테로아릴, 치환된 헤테로아릴, 헤테로시클릭 및 치환된 헤테로시클릭은 본원에 정의된 바와 같다.

[0056] "아실아미노"는  $-C(O)NRR$ 이고, 여기서 각 R은 수소, 알킬, 치환된 알킬, 알케닐, 치환된 알케닐, 알키닐, 치환된 알키닐, 아릴, 치환된 아릴, 시클로알킬, 치환된 시클로알킬, 헤테로아릴, 치환된 헤테로아릴, 헤테로시클릭, 치환된 헤테로시클릭으로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되고, 각 R은 질소 원자와 함께 헤테로시클릭 또는 치환된 헤테로시클릭 고리를 형성하고, 여기서 알킬, 치환된 알킬, 알케닐, 치환된 알케닐, 알키닐, 치환된 알키닐, 시클로알킬, 치환된 시클로알킬, 아릴, 치환된 아릴, 헤테로아릴, 치환된 헤테로아릴, 헤테로시클릭 및 치환된 헤테로시클릭은 본원에서 정의된 바와 같다.

- [0057] "아실옥시"는 알킬-C(O)O-, 치환된 알킬-C(O)O-, 알케닐-C(O)O-, 치환된 알케닐-C(O)O-, 알키닐-C(O)O-, 치환된 알키닐-C(O)O-, 아릴-C(O)O-, 치환된 아릴-C(O)O-, 시클로알킬-C(O)O-, 치환된 시클로알킬-C(O)O-, 헤테로아릴-C(O)O-, 치환된 헤테로아릴-C(O)O-, 헤테로시클릭-C(O)O-, 및 치환된 헤테로시클릭-C(O)O-기를 의미하고, 여기서 알킬, 치환된 알킬, 알케닐, 치환된 알케닐, 알키닐, 치환된 알키닐, 시클로알킬, 치환된 시클로알킬, 아릴, 치환된 아릴, 헤테로아릴, 치환된 헤테로아릴, 헤테로시클릭 및 치환된 헤테로시클릭은 본원에서 정의된 바와 같다.
- [0058] "알키닐"은 바람직하게는 2 내지 6 개의 탄소 원자, 더 바람직하게는 2 내지 3 개의 탄소 원자를 가지고, 1 개 이상, 바람직하게는 1 내지 2 개의 알키닐 불포화 부위를 갖는 알키닐기를 의미한다.
- [0059] "치환된 알키닐"은 알콕시, 치환된 알콕시, 아실, 아실아미노, 아실옥시, 아미노, 치환된 아미노, 아미노아실, 아릴, 치환된 아릴, 아릴옥시, 치환된 아릴옥시, 시아노, 할로겐, 히드록실, 니트로, 카르복실, 카르복실 에스테르, 시클로알킬, 치환된 시클로알킬, 헤테로아릴, 치환된 헤테로아릴, 헤테로시클릭 및 치환된 헤테로시클릭으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 내지 3 개의 치환체, 바람직하게는 1 내지 2 개의 치환체를 갖는 알키닐을 의미한다.
- [0060] "아미노"는 -NH<sub>2</sub> 기를 의미한다.
- [0061] "치환된 아미노"는 -NR'R"기를 의미하고, 여기서 R' 및 R"은 수소, 알킬, 치환된 알킬, 알케닐, 치환된 알케닐, 알키닐, 치환된 알키닐, 아릴, 치환된 아릴, 시클로알킬, 치환된 시클로알킬, 헤테로아릴, 치환된 헤테로아릴, 헤테로시클릭, 치환된 헤테로시클릭으로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되고, R' 및 R"은 R' 및 R"이 둘 모두 수소는 아니라는 전제 하에서, 거기에 결합된 질소와 함께 헤테로시클릭 또는 치환된 헤테로시클릭기를 형성한다. R'이 수소이고 R"이 알킬일 때는, 치환된 아미노기가 본원에서는 때로는 알킬아미노라고 불린다. R' 및 R"이 알킬일 때는, 치환된 아미노기가 본원에서는 때로는 디알킬아미노라고 불린다.
- [0062] "아미노아실"은 -NRC(O)알킬, -NRC(O)치환된 알킬, -NRC(O)시클로알킬, -NRC(O)치환된 시클로알킬, -NRC(O)알케닐, -NRC(O)치환된 알케닐, -NRC(O)알키닐, -NRC(O)치환된 알키닐, -NRC(O)아릴, -NRC(O)치환된 아릴, -NRC(O)헤테로아릴, -NRC(O)치환된 헤테로아릴, -NRC(O)헤테로시클릭, 및 -NRC(O)치환된 헤테로시클릭기를 의미하고, 여기서 R은 수소 또는 알킬이고, 여기서 알킬, 치환된 알킬, 알케닐, 치환된 알케닐, 알키닐, 치환된 알키닐, 시클로알킬, 치환된 시클로알킬, 아릴, 치환된 아릴, 헤테로아릴, 치환된 헤테로아릴, 헤테로시클릭 및 치환된 헤테로시클릭은 본원에 정의된 바와 같다.
- [0063] "카르복실"은 -COOH 또는 그의 염을 의미한다.
- [0064] "카르복실 에스테르"는 -C(O)O-알킬, -C(O)O-치환된 알킬, -C(O)O-아릴 및 -C(O)O-치환된 아릴기를 의미하고, 여기서 알킬, 치환된 알킬, 아릴 및 치환된 아릴은 본원에 정의된 바와 같다.
- [0065] "시클로알콕시"는 -O-시클로알킬기를 의미한다.
- [0066] "치환된 시클로알콕시"는 -O-치환된 시클로알킬기를 의미한다.
- [0067] "할로" 또는 "할로겐"은 플루오로, 클로로, 브로모 및 요오드를 의미한다.
- [0068] "헤테로아릴옥시"는 O-헤테로아릴기를 의미하고, "치환된 헤테로아릴옥시"는 O-치환된 헤테로아릴기를 의미한다.
- [0069] "헤테로시클릭옥시"는 O-헤테로시클릭기를 의미하고, "치환된 헤테로시클릭옥시"는 O-치환된 헤테로시클릭기를 의미한다.
- [0070] "티올"은 -SH기를 의미한다.
- [0071] "티오알킬" 또는 "알킬티오에테르" 또는 "티오알콕시"는 -S-알킬기를 의미한다.
- [0072] "치환된 티오알킬" 또는 "치환된 알킬티오에테르" 또는 "치환된 티오알콕시"는 -S-치환된 알킬기를 의미한다.
- [0073] "티오시클로알킬"은 -S-시클로알킬기를 의미하고, "치환된 티오시클로알킬"은 -S-치환된 시클로알킬기를 의미한다.
- [0074] "티오아릴"은 -S-아릴기를 의미하고, "치환된 티오아릴"은 -S-치환된 아릴기를 의미한다.
- [0075] "티오헤테로아릴"은 -S-헤테로아릴기를 의미하고, "치환된 티오헤테로아릴"은 -S-치환된 헤테로아릴기를 의미한다.

다.

- [0076] "티오헤테로시클릭"은 -S-헤테로시클릭기를 의미하고, "치환된 티오헤테로시클릭"은 -S-치환된 헤테로시클릭기를 의미한다.
- [0077] "염"은 당업계에서 잘 알려진 다양한 유기 및 무기 반대 이온으로부터 유래되고, 오직 예시의 목적으로, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 마그네슘, 암모늄, 테트라알킬암모늄 및 기타 등등; 및 분자가 염기성 관능기를 함유할 때, 유기산 또는 무기산의 염, 예를 들어 염산염, 브롬화수소산염, 타르타르산염, 메실산염, 아세트산염, 말레산염, 옥살산염 및 기타 등등을 포함한다.
- [0078] "용매화물"은 고체 또는 액체 상태에서, 용매 분자에 배워진 착물을 형성하는 화합물의 형태를 의미한다. 수화물은 물에 배워진 용매화물의 특이한 형태이다.
- [0079] "공액 중합체"는 골격에 적어도 일부의 공액 불포화 부분을 포함하는 중합체를 의미한다.
- [0080] "폴리티오펜" 또는 "폴리티오펜들"은 폴리티오펜, 그의 유도체, 그의 공중합체 및 삼원공중합체를 포함하는, 골격에 티오펜을 포함하는 중합체를 의미한다.
- [0081] "위치규칙적 폴리티오펜"은 예를 들어 80% 이상, 또는 90% 이상, 또는 95% 이상, 또는 98% 이상, 또는 99% 이상을 포함하는 높은 수준의 위치 규칙성을 갖는 폴리티오펜을 의미한다.
- [0082] 위에서 정의된 모든 치환된 기에서, 그 자신에 추가의 치환체를 갖는 치환체(예를 들어, 그 자신이 치환된 아릴기로 치환된, 치환체로서 치환된 아릴기를 갖는 치환된 아릴 등)를 정의함으로써 도달되는 중합체는 본원에 포함되는 것으로 의도하지 않음을 물론이다. 이러한 경우, 이러한 치환체의 최대 수는 3이다. 다시 말해서, 상기 각 정의는 예를 들어 치환된 아릴기가 -치환된 아릴-(치환된 아릴)-치환된 아릴로 제한된다는 제한에 의해 구속된다.
- [0083] 마찬가지로, 상기 정의는 허용되지 않는 치환 패턴(예를 들어, 5 개의 플루오로기를 갖는 메틸, 또는 에테닐 또는 아세틸렌 불포화 부분에 대해 알파 위치에 있는 히드록실기)를 포함하는 것을 의도하지 않음을 물론이다. 이러한 허용되지 않는 치환 패턴은 당업계 숙련자에게 잘 알려져 있다.
- [0084] 본원에서 사용되는 다른 용어는 문맥에 명확하게 다르게 명시되지 않는다면 다음과 같이 정의된다.
- [0085] 본원에 인용된 모든 참고문헌은 전체를 본원에 참고로 인용한다.
- [0086] 태양 전지는 예를 들어 문헌[Hoppe 및 Sariciftci, J. Mater. Res., Vol. 19, No. 7, 2004년 7월, 1924-1945]에 기술되어 있고, 이 문헌은 도면을 포함해서 참고로 본원에 인용된다.
- [0087] 도 1은 통상의 태양 전지의 일부 성분을 도시한다. 또한, 예를 들어, 덴러(Dennler) 등의 문헌["Flexible Conjugated Polymer-Based Plastic Solar Cells: From Basics to Applications", Proceedings of the IEEE, vol. 93, no. 8, 2005년 8월, 1429 - 1439, 도 4 및 5를 포함함]을 참조하기 바란다. 역(inverted) 태양전지를 포함해서 다양한 구조의 태양 전지가 이용될 수 있다. 중요한 요소는 활성층, 애노드, 캐소드, 및 더 큰 구조를 지지하기 위한 기판을 포함한다. 게다가, 정공 주입층이 이용될 수 있고, 하나 이상의 조정층이 이용될 수 있다. 활성층은 P/N 벌크 이종접합을 포함하는 P/N 복합체를 포함할 수 있다.
- [0088] 다음 참고문헌은 광기전력 물질 및 소자를 기술한다:
- [0089] 윌리엄스(Williams) 등의 미국 특허 공개 2006/0076050 (발명의 명칭: "Heteroatomic Regioregular Poly(3-Substituted thiophenes) for Photovoltaic Cells")(플렉스트로닉스(Plextronics)), 이 문헌은 실시예 및 도면을 포함해서 본원에 참고로 인용함.
- [0090] 미국 특허 공개 2006/0237695(플렉스트로닉스)(발명의 명칭: "Copolymers of Soluble Poly(thiophenes) with Improved Electronic Performance"), 이 문헌은 실시예 및 도면을 포함해서 본원에 참고로 인용함.
- [0091] 미국 특허 7,147,936(로우웨트(Louwet) 등).
- [0092] 게다가, 미국 특허 공개 2006/0175582(발명의 명칭: "Hole Injection /Transport Layer Compositions and Devices")(플렉스트로닉스)는 정공 주입층 기술을 설명하고, 이 문헌은 실시예 및 도면을 포함해서 본원에 참고로 인용한다.
- [0093] <활성층 이외의 소자 요소>

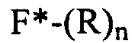


- [0094] 광기전력 소자를 위한 애노드 및 캐소드를 포함하는 전극은 당업계에 잘 알려져 있다. 예를 들어, 위에서 인용한 호페(Hoppe) 등의 문헌을 참조하기 바란다. 공지된 전극 물질이 이용될 수 있다. 투명 전도성 산화물이 이용될 수 있다. 투명도는 특정 응용에 맞게 적합화될 수 있다. 예를 들어, 애노드는 기관 상에 지지된 ITO를 포함하는 인듐 주석 산화물일 수 있다. 기관은 강직성 또는 유연성일 수 있다.
- [0095] 요망된다면, 정공 주입층 및 정공 수송층이 이용될 수 있다. HIL 층은 예를 들어 당업계에 알려진 PEDOT:PSS일 수 있다. 예를 들어, 위에서 인용한 호페(Hoppe) 등의 문헌을 참조하기 바란다.
- [0096] <활성층 P형 물질>
- [0097] 활성층은 하나 이상의 P형 물질을 포함할 수 있고, 풀러렌 유도체 n형 물질이 다양한 p형 물질과 함께 이용될 수 있다. 본 발명의 일부 실시태양의 이점은 풀러렌을 유도체화하는 데 이용되는 치환체가 계산된 LUMO 수준 또는 계산된 전자 친화도를 기초로 하여 선택될 수 있다는 점이다. 이들 실시태양의 목표는 활성층 내의 광 운반체 생성을 여전히 유지하면서 n형의 LUMO 수준과 p형의 HOMO 수준의 차를 최대화하는 것일 수 있다.
- [0098] p형 물질은 중합체 물질을 포함하는 유기 물질일 수 있지만, 다른 종류의 p형 물질도 당업계에 알려져 있다. 예를 들어, p형 물질은 일련의 공액 이중 결합을 갖는 중합체 골격을 포함하는 공액 중합체 또는 전도성 중합체를 포함할 수 있다. 그것은 단일중합체, 또는 블록 공중합체 또는 랜덤 공중합체를 포함하는 공중합체, 또는 삼원공중합체일 수 있다. 예로는 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리플루오렌, 폴리페닐렌, 폴리페닐렌 비닐렌 및 이들의 유도체, 공중합체 및 혼합물을 포함한다. p형 물질은 유기 용매 또는 물에 용해될 수 있거나 또는 분산될 수 있는 공액 중합체를 포함할 수 있다. 공액 중합체는 예를 들어 문헌[T.A. Skotheim, Handbook of Conducting Polymers, 3rd Ed.(two vol), 2007; Meijer 등, Materials Science and Engineering, 32(2001), 1-40; 및 Kim, Pure Appl. Chem., 74, 11, 2031-2044, 2002]에 기술되어 있다. p형 활성 물질은 공통 중합체 골격을 갖지만 중합체의 성질을 맞추기 위해 유도체화된 측쇄기가 상이한 유사한 중합체 군의 한 구성원을 포함할 수 있다. 예를 들어, 폴리티오펜은 메틸, 에틸, 헥실, 도데실 및 기타 등등을 포함하는 알킬 측쇄기로 유도체화될 수 있다.
- [0099] 한 실시태양은 예를 들어 공액 및 비공액 중합체 세그먼트의 조합, 또는 제1 유형의 공액 세그먼트 및 제2 유형의 공액 세그먼트의 조합을 포함하는 공중합체 및 블록 공중합체를 포함한다. 예를 들어, 이들은 AB 또는 ABA 또는 BAB계로 나타낼 수 있고, 여기서 예를 들어 A 같은 한 블록은 공액 블록이고, B 같은 다른 한 블록은 비공액 블록 또는 절연 블록이다. 또, 별법으로, 각 블록 A 및 B가 공액일 수 있다. 비공액 또는 절연 블록은 예를 들어 열가소성 유형의 중합체, 폴리올레핀, 폴리실란, 폴리에스테르, PET 및 기타 등등을 포함하는 예를 들어 부가 중합체 블록 또는 축합 중합체 블록을 포함하는 예를 들어 유기 중합체 블록, 무기 중합체 블록, 또는 혼성 유기-무기 중합체 블록일 수 있다. 블록 공중합체는 예를 들어 맥컬러프(McCullough) 등의 미국 특허 6,602,974 및 2006년 12월 14일자로 공개된 맥컬러프 등의 미국 특허 공개 2006/0278867에 기술되어 있고, 이들 각 문헌은 전체를 본원에 참고로 인용한다.
- [0100] 특히, 폴리티오펜 및 그의 유도체는 당업계에 알려져 있다. 이들은 단일중합체, 또는 블록 공중합체를 포함하는 공중합체일 수 있다. 이들은 용해될 수 있거나 또는 분산될 수 있다. 이들은 위치규칙적일 수 있다. 특히, 임의로 치환된 알콕시- 및 임의로 치환된 알킬-치환된 폴리티오펜이 이용될 수 있다. 특히, 단일 중합체 및 블록 공중합체를 포함해서 예를 들어 맥컬러프 등의 미국 특허 6,602,974 및 6,166,172 뿐만 아니라, 문헌 [McCullough R.D., Tristram-Nagle, S., Williams, S.P., Lowe, R.D., Jayaraman, M., J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 4910]에 기술된 바와 같은 위치규칙적 폴리티오펜이 이용될 수 있다. 또, 플렉스트로닉스(미국 펜실바니아주 피츠버그)의 상업적 제품들을 참조하기 바란다. 폴리(3-헥실티오펜)을 포함해서 용해될 수 있는 알킬- 및 알콕시-치환 중합체 및 공중합체가 이용될 수 있다. 코켄(Kochem) 등의 미국 특허 5,294,372 및 5,401,537에서 다른 예들을 찾을 수 있다. 미국 특허 6,454,880 및 5,331,183이 활성층을 추가로 기술한다.
- [0101] 가공을 촉진하기 위해 용해될 수 있는 물질 또는 잘 분산되는 물질이 스택에 이용될 수 있다.
- [0102] p형 물질 및 폴리티오펜의 추가의 예는 WO 2007/011739(가우디아나(Gaudiana) 등)에서 찾을 수 있고, 이 문헌은 예를 들어 치환된 시클로펜타디티오펜 모이어티인 단량체를 갖는 중합체를 기술하고, 이 문헌은 화학식을 포함해서 전체를 본원에 참고로 인용한다.
- [0103] <활성층 n형 물질>
- [0104] 활성층은 하나 이상의 풀러렌 구조를 포함하는 n형 물질을 포함할 수 있다. 풀러렌은 당업계에 알려져 있다.

풀러렌은 구상 탄소 화합물이라고 기술할 수 있다. 예를 들어, 풀러렌 표면은 당업계에 알려진 바와 같이 [6,6] 결합 및 [6,5] 결합을 제공할 수 있다. 풀러렌은 6원 및 5원 고리를 포함하는 표면을 가질 수 있다. 풀러렌은 예를 들어 C60, C70 또는 C84일 수 있고, 추가의 탄소 원자가 유도체기를 통해 첨가될 수 있다. 예를 들어 문헌[Hirsch, A., Brettreich, M., Fullerenes: Chemistry and Reactions, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2005]을 참조하기 바람, 이 문헌을 풀러렌 명명법 및 합성, 유도체화, 환원 반응(제2 장), 친핵 첨가(제3 장), 고리화 첨가(제4 장), 수소화(제5 장), 라디칼 첨가(제6 장), 전이금속 착물 형성(제7 장), 산화 및 친전 자체와의 반응(제8 장), 할로겐화(제9 장), 위치화학(제10 장), 클러스터 변형(제11 장), 헤테로풀러렌(제12 장), 및 고급 풀러렌 (제13 장)에 관한 교시를 포함해서 본원에 참고로 인용한다. 여기에 기술된 방법들을 이용하여 풀러렌 유도체 및 부가물을 합성할 수 있다.

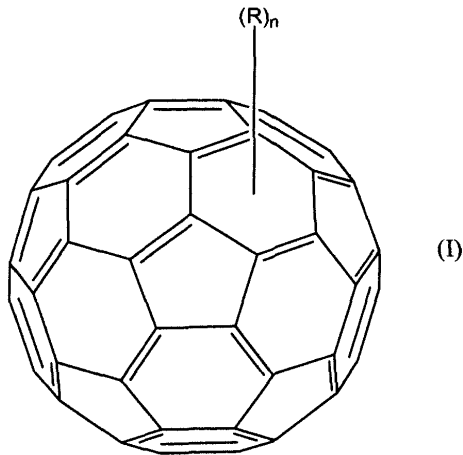
[0105] 특히, 활성층은 하나 이상의 n형 물질을 포함할 수 있고, 여기서 n형 물질은 하나 이상의 유도체화된 풀러렌 또는 풀러렌 유도체를 포함한다. 유도체 화합물은 예를 들어 부가물일 수 있다. 본원에서 사용되는 "유도체화된 풀러렌", "풀러렌 유도체"라는 용어는 호환적으로 사용될 수 있고, 예를 들어 구상 탄소 화합물의 1 개 또는 2 개의 탄소에 각각 공유 결합되는 1 내지 84 개, 또는 1 내지 70 개, 또는 1 내지 60 개, 또는 1 내지 20 개, 또는 1 내지 18 개, 또는 1 내지 10 개, 또는 1 내지 6 개, 또는 1 내지 5 개, 또는 1 내지 3 개의 치환체를 포함하는 풀러렌일 수 있다. 유도체화된 풀러렌은 하나 이상의 유도체 모이어티 R에 [4+2] 고리화 첨가에 의해 공유 결합된 풀러렌을 포함할 수 있다.

[0106] n형 물질의 구조는 다음 화학식 및 그의 용매화물, 염 및 혼합물로 나타낼 수 있다:



[0107] 상기 식 중, n은 1 이상이고, F는 6원 및 5원 고리를 포함하는 표면을 갖는 구상 풀러렌이고, R은 하나 이상의 임의 치환된, 불포화 또는 포화된, 카르보시클릭 또는 헤테로시클릭 제1 고리를 포함하고, 상기 제1 고리는 풀러렌에 직접 결합된다.

[0109] 화학식 (I)은 C60이 n 개의 R기에 결합된 실시태양을 나타내고, 그 결합은 총칭적으로 나타낸다.



[0110] 제1 고리는 치환될 수 있다. 제1 고리는 치환되지 않을 수 있다. 제1 고리는 불포화 고리일 수 있다. 제1 고리는 포화 고리일 수 있다. 제1 고리는 카르보시클릭 고리일 수 있다. 제1 고리는 헤테로시클릭 고리일 수 있다.

[0112] 제1 고리는 임의 치환된 4원, 5원, 또는 6원 고리일 수 있다. 그것은 특히 임의 치환된 5원 고리일 수 있다.

[0113] R기는 제1 고리에 결합되거나 또는 융합되는 제2 고리를 더 포함할 수 있다. 제2 고리는 임의로 치환될 수 있다. 제2 고리는 예를 들어 제1 고리에 융합되는 아릴기일 수 있다.

[0114] 제1 고리는 풀러렌에 직접 결합된다. 예를 들어, R기는 [4+2] 고리화 첨가에 의해 풀러렌에 공유 결합될 수 있다. R기는 2 개의 탄소-탄소 결합을 포함하는 2 개의 공유 결합을 포함하는 1 개 또는 2 개의 공유 결합에 의해 풀러렌에 공유 결합될 수 있다. R기는 R기의 1 개의 원자와의 공유 결합에 의해 풀러렌 표면에 결합될 수 있다. 별법으로, R기는 R기의 2 개의 원자와의 공유 결합에 의해 풀러렌 표면에 결합될 수 있다. 풀러렌에 결



합된 R기의 2 개의 원자는 서로 인접될 수 있거나, 또는 R기의 1 내지 3 개의 다른 원자에 의해 서로 분리될 수 있다. R기는 풀러렌 [6,6] 위치에서 2 개의 탄소-탄소 결합에 의해 풀러렌에 공유 결합될 수 있다.

[0115] 풀러렌은 탄소만을 포함할 수 있다. 풀러렌은 풀러렌에 결합된, R 이외의 하나 이상의 유도체기를 포함할 수 있다.

[0116] 예를 들어, 풀러렌은 전자 끄는 기 또는 전자 내놓는 기로 유도체화될 수 있다. 전자 끄는 기 및 전자 내놓는 기는 당업계에게 알려져 있고, 문헌[Advanced Organic Chemistry, 5th Ed., by Smith, 2001년 3월]에서 찾을 수 있다.

[0117] 전자 끄는 기는 풀러렌 케이지(cage)에 직접 또는 PCBM 구조와 유사한 메타노-다리를 통해 부착될 수 있다.

[0118] 전자 주는 기는 풀러렌 케이지에 직접 또는 PCBM 구조와 유사한 메타노-다리를 통해 부착될 수 있다.

[0119] 풀러렌은 C60-PCBM에 비해 가시 범위에서 그의 흡수를 개선하기 위해 유도체화될 수 있다. 가시 범위에서 개선된 흡수는 유도체화된 풀러렌을 포함하는 광기전력 소자의 광전류를 증가 또는 개선할 수 있다.

[0120] 한 실시태양에서, F\*는 C60, C70 및 C84 및 이들의 조합으로부터 선택된다.

[0121] 한 실시태양에서, R은 임의 치환된 아릴 및 임의 치환된 헤테로아릴로부터 선택된다.

[0122] 한 실시태양에서, R은 임의 치환된 인덴, 임의 치환된 나프틸, 임의 치환된 페닐, 임의 치환된 피리디닐, 임의 치환된 퀴놀리닐, 임의 치환된 시클로헥실, 및 임의 치환된 시클로펜틸로부터 선택된다.

[0123] 한 실시태양에서, R은 인덴, 나프틸, 페닐, 피리디닐, 퀴놀리닐, 시클로헥실 및 시클로펜틸로부터 선택된다.

[0124] n 값은 정수일 수 있다. 한 실시태양에서, n은 1 내지 84, 또는 1 내지 70, 또는 1 내지 60, 또는 1 내지 30, 또는 1 내지 10일 수 있다. 한 실시태양에서, n은 1 내지 6이다. 한 실시태양에서, n은 1 내지 3이다.

[0125] 한 실시태양에서, n은 1이다. 한 실시태양에서, n은 2이다. 한 실시태양에서, n은 3이다.

[0126] 한 실시태양에서, 제1 고리는 히드록실, 아실, 아실아미노, 아실옥시, 알킬, 치환된 알킬, 알콕시, 치환된 알콕시, 알케닐, 치환된 알케닐, 알키닐, 치환된 알키닐, 아미노, 치환된 아미노, 아미노아실, 아릴, 치환된 아릴, 아릴옥시, 치환된 아릴옥시, 시클로알콕시, 치환된 시클로알콕시, 카르복실, 카르복실 에스테르, 시아노, 티올, 티오알킬, 치환된 티오알킬, 티오아릴, 치환된 티오아릴, 티오헤테로아릴, 치환된 티오헤테로아릴, 티오시클로알킬, 치환된 티오시클로알킬, 티오헤테로시클릭, 치환된 티오헤테로시클릭, 시클로알킬, 치환된 시클로알킬, 할로, 니트로, 헤테로아릴, 치환된 헤테로아릴, 헤테로시클릭, 치환된 헤테로시클릭, 헤테로아릴옥시, 치환된 헤테로아릴옥시, 헤테로시클릴옥시 또는 치환된 헤테로시클릴옥시, 또는 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환체로 임의로 치환된다.

[0127] 한 실시태양에서, n은 1이고, R은 인덴이다. 한 실시태양에서, n은 2이고, R은 인덴이다. 한 실시태양에서, n은 3이고, R은 인덴이다. 한 실시태양에서, n은 4이고, R은 인덴이다. 한 실시태양에서, n은 5이고, R은 인덴이다. 한 실시태양에서, n은 6이고, R은 인덴이다.

[0128] 한 실시태양에서, R은 다르게는 [4+2] 고리 부가 반응이라고도 불리는 [4+2] 고리화 첨가에 의해 풀러렌에 공유 결합될 수 있다. [4+2] 고리화 첨가 반응 및 디엘-알더 반응을 포함하는 반응은 일반적으로 당업계에게 알려져 있다. 친디엔체 이중 결합이 디엔과 반응해서 6원 고리를 생성할 수 있다. 예를 들어, 문헌[Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms, and Structure, 2nd Ed., J. March, 1977]을 탄소-탄소 다중 결합에의 첨가에 관한 장(예: 제15 장)을 포함해서 참조하기 바란다. 또, 문헌[Belik 등, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1993, 32, 1, 78-80](C60과 C8 o-퀴노디메탄 화합물이 반응해서 풀러렌 및 유도체 모이어티를 포함하는 C68 화합물을 형성하는 것을 보여줌) 및 문헌[Puplovskis 등, Tetrahedron Letters, 38, 2, 285-288, 1997, 285-288](C60과 C9 인덴이 반응해서 풀러렌 및 유도체 모이어티를 포함하는 C69 화합물을 형성하는 것을 보여줌)을 참조하기 바란다. 고리화 첨가 반응으로 인해 [6,5] 이중 결합에서보다는 오히려 [6,6] 풀러렌 이중 결합에서 반응이 일어날 수 있다. 고리화 첨가 반응은 문헌[Hirsch, Brettreich text, Fullerenes, Chemistry and Reactions, 2005]의 제4 장(페이지 101-183)에 상세히 기술되어 있다.

[0129] 풀러렌 유도체의 한 예는 인덴 유도체이다. 게다가, 인덴 자체가 유도체화될 수 있다. 풀러렌은 예를 들어 문헌[Belik 등, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1993, 32, No. 1, pages 78-80]에 기술된 방법에 의해 유도체화될 수 있고, 이 문헌은 본원에 참고로 인용한다. 이 논문은 전자 빈약 수퍼알켄 C60에 첨가하는 것을 기술하고,

이것은  $\alpha$ -퀴노디메탄 같은 라디칼을 첨가할 수 있다. 그것은 상이한 관능기를 함유하는 동일계에서 제조될 수 있고, 가장 적은 반응성을 갖는 친디엔체의 경우에도 [4+2] 고리화 부가물을 형성할 수 있다. 이 방법은 양호한 선택성 및 안정성을 제공한다.

[0130] 폴러렌은 2 개 이상의 유도체 모이어티 R을 포함해서 비스-부가물을 형성할 수 있거나, 또는 3 개 이상의 유도체 모이어티 R을 포함해서 트리스-부가물을 형성할 수 있다. 이들 치환체는 [4+2] 고리화 첨가에 의해 폴러렌에 첨가될 수 있다. 예를 들어, 벨릭(Belik) 등의 문헌은 반응식 1, 화학식 3에서 2 개의 유도체 모이어티를 포함하는 폴러렌 화합물을 나타낸다. 게다가, 2 개의 폴러렌은 벨릭 등의 문헌에서 반응식 2에 나타난 바와 같이 1 개의 유도체 모이어티에 의해 공유 결합될 수 있다.

[0131] 다양한 실시태양이 이론에 의해 제한되지 않지만, 유도체화는 폴러렌 케이지의 공액을 붕괴할 수 있는 것으로 믿어진다. 공액 붕괴는 유도체화된 폴러렌의 이온화 퍼텐셜 및 전자 친화도에 영향을 준다.

[0132] 한 실시태양에서, 활성층은 하나 이상의 폴리티오펜, 및 전자 끄는 기를 포함하는 하나 이상의 폴러렌 유도체를 포함할 수 있다.

[0133] <반응 생성물의 단리>

[0134] 폴러렌이 반응하여 폴러렌 유도체를 형성하는 조건 하에서, 많은 반응 생성물이 제조될 수 있다. 이러한 반응 생성물 중 단지 일부를 하류 가공 단계에서 사용하는 것이 바람직한 경우, 이들은 하나 이상의 분리 방법을 사용하여 단리될 수 있다. 적합한 분리 방법의 일 예는 크로마토그래피이다.

[0135] 액체-고체 크로마토그래피에서, 예를 들어 반응 생성물을 포함하는 액체 이동 상은 컬럼 내의 고체 정지 상과 접촉된다. 정지 상은 일반적으로 액체 이동 상이 흐르는 경로에 접근가능한 큰 표면을 갖는다. 이동 상은 일반적으로 하나 이상의 입구에서 하나 이상의 출구로 흘러서, 정지 상의 접근가능한 표면과 접촉한다. 컬럼 출구 또는 그 근처에 하나 이상의 검출기가 위치하여, 소정의 시간에서의 이동 상의 조성을 특성화할 수 있다. 검출기 결과가 경시적으로 도시되는 경우 그려질 패턴으로 인해, 농축된 물질의 밴드는 피크라 칭해진다.

[0136] 이동 상이 정지 상의 표면을 지나 흐름에 따라, 일부 화합물은 표면에 쉽게 흡착되고, 다른 화합물은 쉽게 흡착되지 않고, 또다른 화합물은 전혀 흡착되지 않는다. 또한, 표면에 대한 이러한 화합물의 친화도가 과도하지 않은 경우, 이러한 화합물은 추후 표면으로부터 탈착될 수 있다. 다양한 이동 상 화합물은 정지 상에 대해 다양한 친화도를 갖기 때문에, 이들 각각은 컬럼 내에서 체류 시간이 보다 길거나 보다 짧을 수 있다. 정지 상으로 사용되는 물질, 이동 상으로 사용되는 용매, 정지 상의 접근가능한 표면적, 컬럼 치수, 및 컬럼의 온도 및 압력과 같은 매개변수의 적합한 선택을 통해, 목적하는 반응 생성물이 이동 상에 존재할 수 있는 다른 화합물로부터 단리될 수 있다.

[0137] 특히 유용한 한 액체-고체 크로마토그래피 방법은 고압 액체 크로마토그래피 (HPLC)이다. HPLC에서는 상승된 작업 압력 (전형적으로 수백 atm) 및 정지 상으로서의 작은 입자가 사용된다. 컬럼 내의 작은 입자의 사용에 의해 초래되는 증가된 압력 강하를 극복하는데 요구되는 상승된 압력을 발생시키기 위해, 하나 이상의 펌프가 사용된다. 이러한 변화로 인해 체류 시간이 짧아져서, 분리된 화합물이 컬럼에서 나오기 전에 확산 과정에 의해 재혼합될 가능성이 감소된다.

[0138] 또다른 유용한 액체-고체 크로마토그래피 방법은 플래시 크로마토그래피이다. 플래시 크로마토그래피는 중압 크로마토그래피로도 공지되어 있다. 여기에서는 전형적으로 HPLC와 전통적인 증력 공급식 대기압 액체-고체 크로마토그래피 사이의 중간 압력 및 입자 크기가 사용된다. 이러한 방법에 사용되는 중간 압력을 발생시키기 위해, 전형적으로 가압 기체가 사용된다.

[0139] 또다른 유용한 액체-고체 크로마토그래피 방법은 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)로도 공지되어 있는 크기 배제 크로마토그래피이다. GPC는 유체역학적 부피 또는 분자 크기를 기준으로 화합물을 분리한다. 이러한 방법에서, 분자가 클수록 컬럼 내 체류 시간이 짧다. 이러한 체류 시간은 표준물을 사용한 분자량과 상호 연관되어 있을 수 있다. 일반적으로, 일정 분자량 분포를 갖는 샘플에 대해 일정 범위의 체류 시간이 관찰될 것이다. 측정되는 분자량 분포의 폭은 중량 평균 분자량 대 수 평균 분자량의 비율인 다분산도 지수 (PDI)로 나타내어질 수 있다.

[0140] 적합한 크로마토그래피 분리 방법은 액체-고체 크로마토그래피로 한정되지는 않는다. 보다 일반적으로, 이동 상은 기체 또는 액체일 수 있으며, 정지 상은 고체 또는 액체일 수 있다. 이동 상 및 정지 상이 둘 다 액체인 경우, 이들 두 상의 용매는 실질적으로 비혼화성이어야 한다. 이러한 경우, 두 액체는 컬럼에서 동일한 방향으

로 (병류로) 흐르거나, 반대 방향으로 (역류로) 흐를 수 있다.

- [0141] 매우 유사한 반응 생성물들의 분리에서는 목적하는 반응 생성물을 분리하기 위해 하나를 초과하는 분리 유형의 사용이 요구될 수 있다. 방법 및 물질의 선택은 당업자에게 일반적으로 공지되어 있는 기술이다.
- [0142] <소자 제조>
- [0143] 본원의 발명을 이용한 소자는 기판 상의 애노드 물질로서 예를 들어 ITO를 이용하여 제조할 수 있다. 다른 애노드 물질은 예를 들어 금속, 예를 들어 Au, 단일벽 또는 다중벽 탄소 나노튜브, 및 다른 투명 전도성 산화물을 포함할 수 있다. 애노드의 비저항은 예를 들어 15  $\Omega/\text{sq}$  이하, 25  $\Omega/\text{sq}$  이하, 또는 50  $\Omega/\text{sq}$  이하, 또는 100  $\Omega/\text{sq}$  이하, 또는 200  $\Omega/\text{sq}$  이하, 또는 250  $\Omega/\text{sq}$  이하로 유지될 수 있다. 기판은 예를 들어 유리, 플라스틱 (PTFE, 폴리실록산, 열가소성 물질, PET, PEN 및 기타 등등), 금속(Al, Au, Ag), 금속 호일, 금속 산화물( $\text{TiO}_x$ ,  $\text{ZnO}_x$ ) 및 반도체, 예를 들어 Si일 수 있다. 기판 상의 ITO는 소자층 침착 전에 당업계에 알려진 기술을 이용해서 세정할 수 있다. 임의적인 정공 주입층(HIL)이 예를 들어 스핀 캐스팅, 잉크 젯팅, 닥터 블레이딩, 스프레이 캐스팅, 침지 코팅, 증착, 또는 다른 공지 침착 방법을 이용해서 첨가될 수 있다. HIL은 예를 들어 PEDOT, PEDOT/PSS 또는 TBD, 또는 NPB, 또는 플렉스코어(Plexcore) HIL(플렉스트로닉스, 미국 펜실바니아주 피츠버그) 일 수 있다.
- [0144] HIL층의 두께는 예를 들어 약 10 nm 내지 약 300 nm, 또는 30 nm 내지 60 nm, 또는 60 nm 내지 100 nm, 또는 100 nm 내지 200 nm일 수 있다. 이어서, 필름은 임의로 110 내지 200  $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 분 내지 1 시간 동안, 임의로는 불활성 분위기 하에서, 건조/어닐링될 수 있다.
- [0145] 활성층은 n형 물질 및 p형 물질의 혼합물로부터 제제화될 수 있다. n형 물질 및 p형 물질은 예를 들어 중량 기준으로 약 0.1 내지 4.0 : 약 1 (p형 : n형), 또는 약 1.1 내지 약 3.0 : 약 1 (p형 : n형), 또는 약 1.1 내지 약 1.5 : 약 1 (p형 : n형)의 비로 혼합될 수 있다. n형 및 p형 물질 각각의 양 또는 n형 및 p형 두 성분들 사이의 비는 특정 응용을 위해 변화시킬 수 있다.
- [0146] n형 물질 및 p형 물질은 용매 중에 또는 용매 블렌드 중에 예를 들어 약 0.01 내지 약 0.1 부피% 고형물로 혼합될 수 있다. 본 발명에 유용한 용매는 예를 들어 할로겐화된 벤젠, 알킬 벤젠, 할로겐화된 메탄, 및 티오펜 유도체, 및 기타 등등을 포함할 수 있다. 더 구체적으로 말하면, 용매는 예를 들어 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 크실렌, 톨루엔, 클로로포름, 3-메틸티오펜, 3-프로필티펜, 3-헥실티펜, 및 이들의 혼합물일 수 있다. 둘 이상의 용매가 이용될 수 있다.
- [0147] 2007년 5월 2일자로 출원된 공동 계류 중인 셰이너(Sheina) 등의 미국 특허 출원 60/915,632(발명의 명칭: "Solvent System for Conjugated Polymers")에 기술된 특히 유용한 용매계가 이용될 수 있고, 이 출원은 전체를 본원에 참고로 인용한다.
- [0148] 이어서, 활성층은 HIL 필름 위에 스핀 코팅, 잉크 젯팅, 닥터 블레이딩, 스프레이 캐스팅, 침지 코팅, 증착, 또는 다른 공지 침착 방법에 의해 침착될 수 있다. 이어서, 필름은 임의로 예를 들어 약 40 내지 약 250  $^{\circ}\text{C}$ , 또는 약 150 내지 180  $^{\circ}\text{C}$ 에서 약 10분 내지 1 시간 동안 불활성 분위기에서 어닐링된다.
- [0149] 이어서, 캐소드층이 일반적으로 예를 들어 하나 이상의 금속의 열 증발을 이용해서 소자에 첨가될 수 있다. 예를 들어, 1 내지 15 nm의 Ca 층을 새도우 마스크를 통해 활성층 상에 열 증발시킨 후, 10 내지 300 nm의 Al 층을 침착시킨다.
- [0150] 일부 실시태양에서는, 활성층과 캐소드 사이에, 및/또는 HIL과 활성층 사이에 임의적인 중간층이 포함될 수 있다. 이 중간층의 두께는 예를 들어 0.5 nm 내지 약 100 nm, 또는 약 1 내지 3 nm일 수 있다. 중간층은 전자 조정, 정공 차폐, 또는 적출 물질, 예를 들어 LiF, BCP, 배토쿠프린, 풀러렌 또는 풀러렌 유도체, 예를 들어 C60 및 본원에서 논의된 다른 풀러렌 및 풀러렌 유도체를 포함할 수 있다.
- [0151] 이어서, 소자는 경화성 접착제로 밀봉된 유리 커버 슬립을 이용해서, 또는 다른 에폭시 또는 플라스틱 코팅에 캡슐화될 수 있다. 게터/흡습제가 있는 캐비티(cavity) 유리도 또한 이용될 수 있다.
- [0152] 게다가, 활성층은 예를 들어 계면활성제, 분산제 및 산소 및 물 포집제를 포함하는 추가 요소를 포함할 수 있다.
- [0153] 활성층은 다수의 층을 포함할 수 있거나 또는 다중층일 수 있다.

- [0154] 활성층 조성물은 혼합물을 필름 형태로 포함할 수 있다.
- [0155] <활성층 모르폴로지>
- [0156] 활성층은 p-n 복합체일 수 있고, 예를 들어 벌크 이종접합을 포함하는 이종접합을 형성할 수 있다. 예를 들어, 문헌[Dennler 등, "Flexible Conjugated Polymer-Based Plastic Solar Cells: From Basics to Applications", Proceedings of the IEEE, vol. 93, no. 8, 2005년 8월, 1429 - 1439]에서 벌크 이종접합에서의 나노크기 상 분리에 관한 논의를 참조하기 바란다. 양호한 필름 형성, 낮은 조도(예: 1 nm RMS) 및 불연속의 관찰가능한 상 분리 특성들을 제공하도록 하는 조건 및 물질을 선택할 수 있다. 본 발명은 AFM에 의해 측정되는 약 5 내지 50 nm 크기의 상 분리된 도메인을 가질 수 있다. AFM 분석이 표면 조도 및 상 거동을 측정하는 데 이용될 수 있다. 일반적으로, 공여체 및 수용체 둘 모두가 활성층에 균일하고 연속적으로 분포되도록 하기 위해서는 상 분리된 도메인은 바람직하지 않다.
- [0157] <소자 성능>
- [0158] 예를 들어  $J_{sc}(mA/cm^2)$  및  $V_{oc}(V)$  및 곡선 인자(FF) 및 동력 전환 효율(% , PCE)을 포함하는 공지의 태양 전지 매개변수를 당업계에 공지된 방법에 의해 측정할 수 있다. 예를 들어, 위에서 인용한 호페(Hoppe) 논문 및 거기에 인용된 참고문헌을 참조하기 바란다.
- [0159] 예를 들어, 효율은 1 sun(AM1.5G, 100  $mW/cm^2$ )에서 약 2% 이상, 또는 약 3% 이상, 또는 약 3.5% 이상, 또는 약 4% 이상, 또는 약 4.5% 이상, 또는 약 5.0% 이상, 또는 약 5.5% 이상, 또는 약 6.0% 이상, 또는 약 7.0% 이상, 또는 약 8.0% 이상, 또는 약 9.0% 이상, 또는 약 10.0% 이상일 수 있다. 효율 범위는 예를 들어 약 2% 내지 약 15%, 또는 약 2% 내지 약 10%, 또는 약 2% 내지 약 7%일 수 있다. 이들 효율은 NREL에 의해 확인될 수 있다.
- [0160] 곡선 인자는 예를 들어 약 0.60 이상, 또는 약 0.63 이상, 또는 약 0.67 이상, 또는 약 0.7 이상, 또는 약 0.75 이상, 또는 약 0.8 이상, 또는 약 0.85 이상일 수 있다.
- [0161]  $V_{oc}(V)$ 는 예를 들어 약 0.56 이상, 또는 약 0.63 이상, 또는 약 0.82 이상, 또는 약 0.9 이상, 또는 약 1.0 이상, 또는 약 1.2 이상, 또는 약 1.4 이상, 또는 약 1.5 이상일 수 있다.
- [0162]  $J_{sc}(mA/cm^2)$ 는 예를 들어 약 8.92 이상, 또는 약 9.20 이상, 또는 약 9.48 이상, 또는 약 10 이상, 또는 약 11 이상, 또는 약 12 이상, 또는 약 13 이상, 또는 약 14 이상, 또는 약 15 이상일 수 있다.
- [0163] 소자는 P3HT-PCBM 활성층을 포함하는 실질적으로 유사한 소자에 비해 5% 이상, 또는 15% 이상의 효율 증가를 나타낼 수 있다.
- [0164] 도 2는 효율이 대조 소자의 경우인 2%라기보다는 오히려 3%로 증가한 개선된 성능(20% 이상 개선됨)을 도시한다. 효율 개선은 C60PCBM 기반 필름과 비교해서 C70PCBM 및 생성된 p형 물질과의 블렌드의 경우에 흡수 스펙트럼의 더 높은 파장으로까지 상당히 확장된다는 것과 일치한다. 추가의 비교 데이터가 도 3에 제공되고, 이것은 더 나은 필름 모르폴로지를 보여준다.
- [0165] 오리엘 태양광 시뮬레이터(Oriel Solar Simulator)를 이용해서 예를 들어 FF,  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$  및 효율을 포함하는 PV 성질을 결정할 수 있다. 시뮬레이터는 예를 들어 KG5-Si 기준 전지를 이용한 검정을 포함해서 당업계의 공지 방법에 의해 검정될 수 있다.
- [0166] <문헌>
- [0167] 본원에 기술된 다양한 실시태양을 실시하기 위해 필요에 따라 다음 참고문헌이 또한 이용될 수 있고, 이 참고문헌들을 본원에 참고로 인용한다.

[0168]

## 인용된 참고 문헌

Anvar, *et al.*, High Efficiency P3HT/PCBM Solar Cell *Mater. Res. Symp. Proc.*, **2005**, 836, 69-80

Birkett, P. R.; Avent, A. G.; Darwish, A. D.; Kroto, H. W.; Taylor, R.; Walton, D. R. M. Preparation and  $^{13}\text{C}$  NMR Spectroscopic Characterization of  $\text{C}_{60}\text{Cl}_6$ . *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1230-1232.  
Carroll, *et al.*, *App. Phys. Lett.*, **2005**, 87, 083506; *Organic Letters*, **2005**, 7, 574

Cioslowski, J.; Rao, N.; Moncrieff, D. Standard Enthalpies of Formation of Fullerenes and Their Dependence on Structural Motifs. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8265-8270.

Diener, M. D., Nichelson, N. and Alford, J. M. Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes in Flames. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 9615-9620.

Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G. and Eklund, P. C., Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. Academic Press, 1996, pp. 870-917.

Height, M. J.; Howard, J. B.; Vander Sande, J. B. Method and Apparatus for Synthesizing Filamentary Structures. Patent Application 10/389,002 (U.S. Serial No.), 2003.

[0169]

Height, M. J., Howard, J. B., Tester, J. W., and Vander Sande, J. B. Flame Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Carbon* **42** (2004) 2295-2307.

Height, M. J., Howard, J. B., and Tester, J. W., Flame Synthesis of Single-walled Carbon Nanotubes. *Proc. Combust. Inst.* **2005**, 30, 2537-2543.

Hirsch, A.; Brettreich, M. Fullerenes: Chemistry and Reactions. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2005.

Howard, J. B.; McKinnon, J. T.; Makarovskiy, Y.; Lafleur, A. L.; Johnson, M. E. Fullerenes  $\text{C}_{60}$  and  $\text{C}_{70}$  in Flames. *Nature* **1991**, 352, 139-141.

Howard, J. B.; McKinnon, J. T.; Johnson, M. E.; Makarovskiy, Y.; Lafleur, A. L. Production of  $\text{C}_{60}$  and  $\text{C}_{70}$  fullerenes in benzene-oxygen flames. *J. Phys. Chem.* **1992a**, 96, 6657-6662.

Howard, J. B.; Lafleur, A. L.; Makarovskiy, Y.; Mitra, S.; Pope, C. J.; Yadav, T. K. Fullerenes Synthesis in Combustion. *Carbon* **1992b**, 30, 1183-1201.

Howard, J. B. Fullerenes Formation in Flames. *Proc. Combust. Inst.* **1992**, 24, 933-946.

Howard, J. B.; McKinnon, J. T. Combustion method for producing fullerenes. US Patent, 5,273,729 (1993).

Howard, J. B., Chowdhury, K. D. and Vander Sande, J. B., Carbon Shells in Flames. *Nature* **1994**, 370, 603.

Howard, J. B.; Vander Sande, J. B.; Chowdhury, K. Das Production of fullerene nanostructures in flames. US Patent 5,985,232 (1999).

Howard, J. B.; Vander Sande, J. B.; Chowdhury, K. Das Production of fullerene soot in flames. US Patent 6,162,411 (2000).

[0170]

Howard, J. B.; Kronholm, D. F.; Modestino, A. J.; Richter, H. Method for Combustion Synthesis of Fullerenes. Patent Application PCT/US02/27838, submitted on August 31<sup>st</sup> 2002.

Hummelen, J. C.; Knight, B. W.; LePeq, F.; Wudl, F. Preparation and Characterization of Fulleroid and Methanofullerene Derivatives. *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 532-538.

Kadish, K. M.; Ruoff, R. S. (ed.) Fullerenes: Chemistry, Physics and Technology. Wiley-Interscience, New York, 2000

Kitagawa, T.; Sakamoto, H.; Takeuchi, K. Electrophilic Addition of Polychloroalkanes to  $\text{C}_{60}$ : Direct Observation of Alkylfullerenyl Cation Intermediates. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4298-4299.

Koster, L. J. A.; Mihailetchi, V. D.; Blom, P. W. M. Ultimate Efficiency of Polymer/Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 093511

Krätschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; and Huffman, D. R. Solid  $\text{C}_{60}$ : A New Form of Carbon. *Nature* **1990**, 347, 354-358.

Lamparth, I.; Hirsch, A. Water-soluble Malonic Acid Derivatives of  $\text{C}_{60}$  with a Defined Three-dimensional Structure. has been demonstrated successfully. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1727-1728.

[0171]



McCullough, R. D.; Tristram-Nagle, S.; Williams, S. P.; Lowe, R. D.; Jayaraman, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4910

Perlin, John "The Silicon Solar Cell Turns 50" *NREL* **2004**

Puplovskis, A.; Kacens, J.; Neilands, O. New Route for [60]Fullerene Functionalization in [4+2] Cycloaddition Reaction Using Indene. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 285-288.

Richter, H.; Fonseca, A.; Emberson, S. C.; Gilles, J.-M.; B.Nagy, J.; Thiry, P. A.; Caudano, R.; Lucas, A. A. Fabrication of Fullerenes in Benzene/Oxygen/Argon- and Benzene/Acetylene/ Oxygen/Argon Flames. *J. Chim. Phys.* **1995a**, *92*, 1272-1285.

Richter, H.; Fonseca, A.; Thiry, P. A.; Gilles, J.-M.; B.Nagy, J.; Lucas, A. A. Combustion Synthesis of Fullerenes. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1995b**, *359*, 17-22.

Richter, H.; Hernadi, K.; Caudano, R.; Fonseca, A.; Migeon, H.-N.; B.Nagy, J.; Schneider, S.; Vandooren, J.; Van Tiggelen, P. J. Formation of Nanotubes in Low-pressure Hydrocarbon Flames. *Carbon* **1996a**, *34*, 427-429.

Richter, H.; Fonseca, A.; Gilles, J.-M.; B.Nagy, J.; Thiry, P. A.; Lucas, A. A.; de Hoffmann, E. Addition of HCl, Cl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub> and KI to Fullerene forming Benzene/oxygen/argon Flames. *Synthetic Metals* **1996b**, *77*, 217 - 221.

Richter, H.; Labrocca, A. J.; Grieco, W. J.; Taghizadeh, K.; Lafleur, A. L.; Howard, J. B. Generation of Higher Fullerenes in Flames. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 1556-1560.

Richter, H.; Grieco, W. J.; Howard, J. B. Formation Mechanism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Fullerenes in Premixed Benzene Flames. *Combust. Flame* **1999**, *119*, 1-22.

Richter, H.; Benish, T. G.; Mazyar, O. A.; Green, W. H.; Howard, J. B. Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their Radicals in a Nearly Sooting Premixed Benzene Flame. *Proc. Combust. Inst.* **2000**, *28*, 2609-2618.

Richter, H.; Howard, J. B. Formation and Consumption of Single-Ring Aromatic Hydrocarbons and their Precursors in Premixed Acetylene, Ethylene and Benzene Flames. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 2038-2055.

Richter, H.; Granata, S.; Green, W. H.; Howard, J. B. Detailed Modeling of PAH and Soot Formation in a Laminar Premixed Benzene/Oxygen/Argon Low-Pressure Flame. *Proc. Combust. Inst.* **2005b**, *30*, 1397-1405.

Richter, H.; Howard, J. B.; Vander Sande, J. B. From Academic Soot Research to Commercial Synthesis of Single-walled Carbon Nanotubes. AICHE Fall Meeting, Cincinnati, November 2005a.

Richter, H.; Howard, J. B.; Vander Sande, J. B., Industrial Production of Fullerene Materials. *Prepr. Pap. - Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* **2006**, *51(1)*, 92.

Ruoff, R. S.; Tse, D. S.; Malhotra, R.; Lorents, D. C. Solubility of C<sub>60</sub> in a Variety of Solvents. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 3379-3383.

Tebbe, F. N.; Harlow, R. L.; Chase, D. B.; Thorn, D. L.; Campbell, Jr., G. C.; Calabrese, J. C.; Herron, N.; Young, Jr., R. J.; Wasserman, E. Synthesis and Single-Crystal X-ray Structure of a Highly Symmetrical C<sub>60</sub> Derivative, C<sub>60</sub>Br<sub>24</sub>. *Science* **1992**, *256*, 822-825.

Wienk, M. M.; Kroon, J. M.; Verhees, W. J. H.; Knol, J.; Hummelen, J. C.; van Hal, P. A.; Janssen, R. A. J.; Efficient Methano[70]fullerene/MDMO-PPV Bulk Heterojunction Photovoltaic Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3371-3375.

Yang, et al., *Nature of Materials*, **2005**, *4*, 864-868

Yu, J.; Sumathi, R.; Green, W. H. Accurate and Efficient Method for Predicting Thermochemistry of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons -Bond Centered Group Additivity. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12685-12700.

<제1 가출원으로부터의 16 개의 실시태양>

2006년 6월 13일자로 출원된 레어드 등의 미국 가출원 60/812,961에 기술된 16 개의 추가 실시태양을 제공하고, 상기 미국 가출원은 전체를 본원에 참고로 인용한다.

제1 실시태양은 제1 전극, 제2 전극, 및 제1 전극과 제2 전극 사이에 배치된 하나 이상의 활성층을 포함하고, 상기 활성층이 하나 이상의 폴리티오펜, 및 전자 끄는 기를 포함하는 하나 이상의 풀러렌 유도체를 포함하는 광기전력 소자를 포함한다.

제2 실시태양은 풀러렌 유도체가 C60 풀러렌인 제1 실시태양에 따른 소자를 포함한다.

제3 실시태양은 풀러렌 유도체가 C70 풀러렌인 제1 실시태양에 따른 소자를 포함한다.

제4 실시태양은 풀러렌 유도체가 C84 풀러렌인 제1 실시태양에 따른 소자를 포함한다.

제5 실시태양은 풀러렌 유도체가 C60C16, C60(C9H8), C60Br24, C60C1(CH2C1CHC12)인 제1 실시태양에 따른 소자

를 포함한다.

- [0182] 제6 실시태양은 폴리티오펜이 위치규칙적 폴리티오펜인 제1 실시태양에 따른 소자를 포함한다.
- [0183] 제7 실시태양은 폴리티오펜이 공중합체인 제1 실시태양에 따른 소자를 포함한다.
- [0184] 제8 실시태양은 HIL 또는 HTL층을 더 포함하는 제1 실시태양에 따른 소자를 포함한다.
- [0185] 제9 실시태양은 폴리티오펜이 용해될 수 있는 위치규칙적 폴리티오펜인 제1 실시태양에 따른 소자를 포함한다.
- [0186] 제10 실시태양은 전자 끄는 기가 또한 가시 스펙트럼에서 흡수를 일으키는 제1 실시태양에 따른 소자를 포함한다.
- [0187] 제11 실시태양은 제1 전극, 제2 전극, 및 제1 전극과 제2 전극 사이에 배치된 하나 이상의 활성층을 포함하고, 상기 활성층이 하나 이상의 폴리티오펜 및 하나 이상의 풀러렌 유도체를 포함하고, 상기 풀러렌 유도체가 C70 또는 C84 풀러렌인 광기전력 소자를 포함한다.
- [0188] 제12 실시태양은 제1 전극, 제2 전극, 및 제1 전극과 제2 전극 사이에 배치된 하나 이상의 활성층을 포함하고, 상기 활성층이 하나 이상의 폴리티오펜 및 하나 이상의 풀러렌 유도체를 포함하고, 상기 풀러렌 유도체가 C70 풀러렌인 광기전력 소자를 포함한다.
- [0189] 제13 실시태양은 제1 전극, 제2 전극, 및 제1 전극과 제2 전극 사이에 배치된 하나 이상의 활성층을 포함하고, 상기 활성층이 하나 이상의 폴리티오펜 및 하나 이상의 풀러렌 유도체를 포함하고, 상기 풀러렌 유도체가 C84 풀러렌인 광기전력 소자를 포함한다.
- [0190] 제14 실시태양은 제1 전극, 제2 전극, 및 제1 전극과 제2 전극 사이에 배치된 하나 이상의 활성층을 포함하고, 상기 활성층이 하나 이상의 폴리티오펜 및 유도체화되지 않은 C70 풀러렌을 포함하는 광기전력 소자를 포함한다.
- [0191] 제15 실시태양은 제1 전극, 제2 전극, 및 제1 전극과 제2 전극 사이에 배치된 하나 이상의 활성층을 포함하고, 상기 활성층이 하나 이상의 폴리티오펜 및 유도체화되지 않은 C84 풀러렌을 포함하는 광기전력 소자를 포함한다.
- [0192] 제16 실시태양은 제1 전극, 제2 전극, 및 제1 전극과 제2 전극 사이에 배치된 하나 이상의 활성층을 포함하고, 상기 활성층이 하나 이상의 폴리티오펜, 및 o-퀴노디메탄 유도체를 포함하는 하나 이상의 풀러렌 유도체를 포함하는 광기전력 소자를 포함한다.
- [0193] <제2 가출원으로부터의 76 개의 실시태양>
- [0194] 2007년 12월 21일자로 출원된 레어드 등의 미국 가출원 61/016,420에 기술된 76 개의 추가 실시태양을 제공하고, 상기 미국 가출원은 전체를 본원에 참고로 인용한다.
- [0195] 제1 실시태양은 (i) 하나 이상의 p형 물질, 및 (ii) 하기 화학식으로 나타내어지는 풀러렌 유도체, 및 그의 용매화물, 염 및 혼합물을 포함하는 하나 이상의 n형 물질을 포함하는 혼합물을 포함하는 조성물을 포함한다.

**F\*-(R)<sub>n</sub>**

- [0196]
- [0197] 상기 식 중, n은 1 이상이고, F\*는 6원 및 5원 고리를 포함하는 표면을 갖는 풀러렌을 포함하고, R은 하나 이상의 임의 치환된, 불포화 또는 포화된, 카르보시클릭 또는 헤테로시클릭 제1 고리를 포함하고, 상기 제1 고리는 풀러렌에 직접 결합된다.
- [0198] 제2 실시태양은 제1 고리가 치환된 제1 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0199] 제3 실시태양은 제1 고리가 치환되지 않은 제1 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0200] 제4 실시태양은 제1 고리가 불포화된 고리인 제1 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0201] 제5 실시태양은 제1 고리가 포화된 고리인 제1 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0202] 제6 실시태양은 제1 고리가 카르보시클릭 고리인 제1 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0203] 제7 실시태양은 제1 고리가 헤테로시클릭 고리인 제1 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.

- [0204] 제8 실시태양은 제1 고리가 임의 치환된 4원, 5원 또는 6원 고리인 제1 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0205] 제9 실시태양은 고리가 임의 치환된 5원 고리인 제1 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0206] 제10 실시태양은 R이 제1 고리에 결합되거나 융합된 제2 고리를 더 포함하는 제1 실시태양에 따른 조성물을 포함한다
- [0207] 제11 실시태양은 R이 제1 고리에 융합된, 임의 치환된 제2 고리를 더 포함하는 제1 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0208] 제12 실시태양은 R이, 아릴기이며 제1 고리에 융합된, 임의 치환된 제2 고리를 더 포함하는 제1 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0209] 제13 실시태양은 R이 임의 치환된 인덴, 임의 치환된 나프틸, 임의 치환된 페닐, 임의 치환된 피리디닐, 임의 치환된 퀴놀리닐, 임의 치환된 시클로헥실 또는 임의 치환된 시클로펜틸인 제1 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0210] 제14 실시태양은 R이 인덴, 나프틸, 페닐, 피리디닐, 퀴놀리닐, 시클로헥실 또는 시클로펜틸인 제1 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0211] 제15 실시태양은 R이 임의 치환된 인덴인 제1 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0212] 제16 실시태양은 R이 인덴인 제1 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0213] 제17 실시태양은 n이 1 내지 6인 제1 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0214] 제18 실시태양은 n이 1 내지 3인 제1 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0215] 제19 실시태양은 R이 인덴이고 n이 1인 제1 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0216] 제20 실시태양은 R이 인덴이고 n이 2인 제1 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0217] 제21 실시태양은 R이 인덴이고 n이 3인 제1 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0218] 제22 실시태양은 R이 인덴이고 n이 1 내지 20인 제1 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0219] 제23 실시태양은 R이 인덴이고 n이 1 내지 10인 제1 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0220] 제24 실시태양은 제1 고리가 히드록실, 아실, 아실아미노, 아실옥시, 알킬, 치환된 알킬, 알콕시, 치환된 알콕시, 알케닐, 치환된 알케닐, 알키닐, 치환된 알키닐, 아미노, 치환된 아미노, 아미노아실, 아릴, 치환된 아릴, 아릴옥시, 치환된 아릴옥시, 시클로알콕시, 치환된 시클로알콕시, 카르복실, 카르복실 에스테르, 시아노, 티올, 티오알킬, 치환된 티오알킬, 티오아릴, 치환된 티오아릴, 티오헤테로아릴, 치환된 티오헤테로아릴, 티오시클로알킬, 치환된 티오시클로알킬, 티오헤테로시클릭, 치환된 티오헤테로시클릭, 시클로알킬, 치환된 시클로알킬, 할로, 니트로, 헤테로아릴, 치환된 헤테로아릴, 헤테로시클릭, 치환된 헤테로시클릭, 헤테로아릴옥시, 치환된 헤테로아릴옥시, 헤테로시클릴옥시, 치환된 헤테로시클릴옥시 및 이들의 배합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환체로 임의 치환된 제1 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0221] 제25 실시태양은 R이 [4+2] 고리화 첨가에 의해 풀러렌에 공유 결합된 제1 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0222] 제26 실시태양은 R이 하나 또는 2 개의 공유 결합에 의해 풀러렌에 공유 결합된 제1 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0223] 제27 실시태양은 R이 2 개의 결합에 의해 풀러렌에 공유 결합된 제1 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0224] 제28 실시태양은 R이 2 개의 탄소-탄소 결합에 의해 풀러렌에 공유 결합된 제1 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0225] 제29 실시태양은 R이 풀러렌 [6,6] 위치에서 2 개의 탄소-탄소 결합에 의해 풀러렌에 공유 결합된 제1 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0226] 제30 실시태양은 풀러렌이 C60 풀러렌, C70 풀러렌, C84 풀러렌 또는 이들의 배합물을 포함하는 제1 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0227] 제31 실시태양은 풀러렌이 탄소 만을 포함하는 제1 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.



- [0228] 제32 실시태양은 폴러렌이 폴러렌에 결합된, R 이외의 하나 이상의 유도체기를 포함하는 제1 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0229] 제33 실시태양은 p형 물질이 공액 중합체를 포함하는 제1 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0230] 제34 실시태양은 p형 물질이 유기 용매 또는 물에 용해될 수 있거나 분산될 수 있는 공액 중합체를 포함하는 제1 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0231] 제35 실시태양은 p형 물질이 폴리티오펜을 포함하는 제1 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0232] 제36 실시태양은 p형 물질이 위치규칙적 폴리티오펜을 포함하는 제1 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0233] 제37 실시태양은 n형 물질 및 p형 물질이 중량 기준으로 약 0.1 내지 4.0 : 약 1 (p형 : n형)의 비로 존재하는 제1 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0234] 제38 실시태양은 p형 물질이 폴리티오펜을 포함하고, R기가 임의 치환된 인덴이며, 필름 두께 약 10 nm 내지 약 300 nm의 필름 형태인 제1 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0235] 제39 실시태양은 p형 물질이 위치규칙적 폴리티오펜을 포함하고, R기가 인덴인 제1 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0236] 제40 실시태양은 p형 물질이 위치규칙적 폴리티오펜을 포함하고, R기가 인덴이며, 2 종 이상의 용매를 더 포함하는 제1 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0237] 제41 실시태양은 (i) 하나 이상의 p형 물질, 및 (ii) [6,6] 폴러렌 결합 부위의 두 탄소 원자가 R기에 공유 결합되는 하나 이상의 [6,6] 폴러렌 결합 부위를 포함하는 하나 이상의 폴러렌 유도체를 포함하는 하나 이상의 n형 물질을 포함하는 혼합물을 포함하는 조성물을 포함한다.
- [0238] 제42 실시태양은 R기가 [6,6] 폴러렌 결합 부위에 직접 결합된 제1 고리를 포함하는 제41 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0239] 제43 실시태양은 R기가 [6,6] 폴러렌 결합 부위에 직접 결합된 제1 고리 및 제1 고리에 융합된 제2 고리를 포함하는 제41 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0240] 제44 실시태양은 R기가 [6,6] 폴러렌 결합 부위에 직접 결합된 5원 카르보시클릭 제1 고리 및 제1 고리에 융합된 6원 카르보시클릭 제2 고리를 포함하는 제41 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0241] 제45 실시태양은 R기가 임의 치환된 인덴을 포함하는 제41 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0242] 제46 실시태양은 R기가 인덴을 포함하는 제41 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0243] 제47 실시태양은 p형 물질이 공액 중합체를 포함하는 제41 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0244] 제48 실시태양은 p형 물질이 폴리티오펜을 포함하는 제41 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0245] 제49 실시태양은 p형 물질이 위치규칙적 폴리티오펜을 포함하는 제41 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0246] 제50 실시태양은 p형 물질이 위치규칙적 폴리티오펜을 포함하고, R기가 임의 치환된 인덴인 제41 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0247] 제51 실시태양은 (i) 하나 이상의 p형 물질, 및 (ii) 하나 이상의 유도체 모이어티에 [4+2] 고리화 첨가에 의해 공유 결합된 하나 이상의 폴러렌을 포함하는 폴러렌 유도체를 포함하는 하나 이상의 n형 물질을 포함하는 혼합물을 포함하는 조성물을 포함한다.
- [0248] 제52 실시태양은 유도체 모이어티가 폴러렌에 직접 결합된 제1 고리를 포함하는 제51 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0249] 제53 실시태양은 유도체 모이어티가 폴러렌에 직접 결합된 제1 고리 및 제1 고리에 융합된 제2 고리를 포함하는 제51 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0250] 제54 실시태양은 유도체 모이어티가 폴러렌 결합 부위에 직접 결합된 5원 카르보시클릭 제1 고리 및 제1 고리에 융합된 6원 카르보시클릭 제2 고리를 포함하는 제51 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0251] 제55 실시태양은 유도체 모이어티가 임의 치환된 인덴을 포함하는 제51 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.

- [0252] 제56 실시태양은 유도체 모이어티가 인텐을 포함하는 제51 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0253] 제57 실시태양은 p형 물질이 공액 중합체를 포함하는 제51 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0254] 제58 실시태양은 p형 물질이 폴리티오펜을 포함하는 제51 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0255] 제59 실시태양은 p형 물질이 위치규칙적 폴리티오펜을 포함하는 제51 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0256] 제60 실시태양은 p형 물질이 위치규칙적 폴리티오펜을 포함하고, 유도체 모이어티가 임의 치환된 인텐인 제51 실시태양에 따른 조성물을 포함한다.
- [0257] 제61 실시태양은
- [0258] 하나 이상의 애노드,
- [0259] 하나 이상의 캐소드, 및
- [0260] (i) 하나 이상의 p형 물질, 및 (ii) 하기 화학식으로 나타내어지는 풀러렌 유도체, 및 그의 용매화물, 염 및 혼합물을 포함하는 하나 이상의 n형 물질을 포함하는 혼합물을 포함하는 조성물을 포함하는 하나 이상의 활성층
- [0261] 을 포함하는 광기전력 소자를 포함한다.

**F\*-(R)<sub>n</sub>**

- [0262] 상기 식 중, n은 1 이상이고, F\*는 6원 및 5원 고리를 포함하는 표면을 갖는 풀러렌을 포함하고, R은 하나 이상의 임의 치환된, 불포화 또는 포화된, 카르보시클릭 또는 헤테로시클릭 제1 고리를 포함하고, 제1 고리는 풀러렌에 직접 결합된다.
- [0263] 제62 실시태양은 P3HT-PCBM 활성층을 포함하는 실질적으로 유사한 소자에 비해 5% 이상의 효율 증가를 나타내는 제61 실시태양에 따른 소자를 포함한다.
- [0264] 제63 실시태양은 P3HT-PCBM 활성층을 포함하는 실질적으로 유사한 소자에 비해 15% 이상의 효율 증가를 나타내는 제61 실시태양에 따른 소자를 포함한다.
- [0265] 제64 실시태양은 하나 이상의 정공 주입층을 더 포함하는 제61 실시태양에 따른 소자를 포함한다.
- [0266] 제65 실시태양은 폴리티오펜을 포함하는 하나 이상의 정공 주입층을 더 포함하는 제61 실시태양에 따른 소자를 포함한다.
- [0267] 제66 실시태양은 위치규칙적 폴리티오펜을 포함하는 하나 이상의 정공 주입층을 더 포함하는 제61 실시태양에 따른 소자를 포함한다.
- [0268] 제67 실시태양은 R기가 임의 치환된 인텐기를 포함하는 제61 실시태양에 따른 소자를 포함한다.
- [0269] 제68 실시태양은 R기가 인텐기를 포함하는 제61 실시태양에 따른 소자를 포함한다.
- [0270] 제69 실시태양은 R기가 임의 치환된 인텐기를 포함하고, p형 물질이 하나 이상의 위치규칙적 폴리티오펜을 포함하는 제61 실시태양에 따른 소자를 포함한다.
- [0271] 제70 실시태양은 R기가 임의 치환된 인텐기를 포함하고, p형 물질이 하나 이상의 위치규칙적 폴리티오펜을 포함하는 것이며, 위치규칙적 폴리티오펜을 포함하는 정공 주입층을 더 포함하는 제61 실시태양에 따른 소자를 포함한다.
- [0272] 제71 실시태양은 (i) 하나 이상의 p형 물질을 제공하는 단계, (ii) 하기 화학식으로 나타내어지는 풀러렌 유도체, 및 그의 용매화물, 염 및 혼합물을 포함하는 정공 주입층을 포함하는 하나 이상의 n형 물질을 제공하는 단계, 및 (iii) p형 물질 및 n형 물질을 배합하여, 하나 이상의 용매를 더 포함하는 혼합물을 형성하는 것을 포함하는, 상기 혼합물을 포함하는 조성물의 제조 방법을 포함한다.

**F\*-(R)<sub>n</sub>**

- [0273] 상기 식 중, n은 1 이상이고, F\*는 6원 및 5원 고리를 포함하는 표면을 갖는 풀러렌을 포함하고, R은 하나 이상의 임의 치환된, 불포화 또는 포화된, 카르보시클릭 또는 헤테로시클릭 제1 고리를 포함하고, 상기 제1 고리는

폴리렌에 직접 결합된다.

- [0276] 제72 실시태양은 혼합물이 둘 이상의 용매를 포함하는 제71 실시태양에 따른 방법을 포함한다.
- [0277] 제73 실시태양은 용매를 제거하고 혼합물을 필름으로 형성하는 단계를 더 포함하는 제71 실시태양에 따른 방법을 포함한다.
- [0278] 제74 실시태양은 R이 임의 치환된 인텐을 포함하는 제71 실시태양에 따른 혼합물을 포함한다.
- [0279] 제75 실시태양은 R이 인텐을 포함하는 제71 실시태양에 따른 혼합물을 포함한다.
- [0280] 제76 실시태양은 p형 물질로서 폴리티오펜 및 위치규칙적 폴리티오펜과 같은 공액 중합체 및 n형 물질로서 C60, C70 또는 C84일 수 있는 하나 이상의 폴러렌 유도체를 포함하는 활성층을 포함하며, 상기 폴러렌이 또한 인텐기로 관능화될 수 있으며, 이로 인해 개선된 효율이 달성될 수 있는 광기전력 전지를 포함한다.
- [0281] <개선된 방법>
- [0282] 상기 실시태양은 폴러렌 유도체의 제조 방법을 더 개선시킬 수 있다.
- [0283] 한 실시태양은 실질적으로 인텐 또는 치환된 인텐 이외의 임의의 용매 없이 하나 이상의 폴러렌과 인텐, 하나 이상의 치환된 인텐 또는 이들의 배합물을 반응시키는 것을 포함하는 방법을 제공한다.
- [0284] 방법은 화학 반응을 수행하는 단계, 반응을 후처리하는 단계, 및 예를 들어 크로마토그래피에 의해 상이한 반응 생성물들을 서로에 대해 정제하는 단계를 포함한다. 예를 들어, 모노-부가물이 형성될 수 있고, 비스-부가물이 형성될 수 있고, 트리스-부가물이 형성될 수 있고, 테트라-부가물이 형성될 수 있고, 펜타-부가물이 형성될 수 있고, 헥사-부가물 및 보다 고급의 부가물 등등이 형성될 수 있다. 이들 부가물의 혼합물이 형성될 수 있다. 많은 경우, 부가물들 중 하나는 가장 큰 반응 수율을 기준으로 주요 반응 생성물로서 표시될 수 있다. 혼합물은, 예를 들어 크로마토그래피에 의해 분리될 수 있다. 제1 분리 단계에서, 분리는 폴러렌 분자당 유도체기의 개수를 기준으로 할 수 있다. 추가의 분리 단계에서, 목적하는 경우, 동일한 유도체 (예를 들어, 삼중 치환된 유도체)의 상이한 이성질체들이 분리될 수 있다.
- [0285] 상기에 기재된 바와 같이, 다양한 폴러렌이 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기에 기재된 바와 같이, 폴러렌은, 예를 들어 C60 또는 C70 폴러렌일 수 있다. 특히 인텐 및 치환된 인텐 유도체를 포함하는 상기에 기재된 유도체가 사용될 수 있다.
- [0286] 반응 조건은, 단지 모노 또는 비스가 아니라 트리스, 테트라, 펜타 및 헥사와 같이 보다 높은 차수의 유도체화로 반응이 진행되도록 조절될 수 있다.
- [0287] 예를 들어, 상기에 기재된 바와 같이, 반응은 인텐-폴러렌 유도체와 같은 유도체화된 폴러렌의 혼합물을 포함하는 반응 생성물 또는 반응 생성물들을 생성할 수 있으며, 여기서 주요 반응 생성물은, 예를 들어 삼중 또는 사중 치환된 인텐-폴러렌 반응물일 수 있다. 각각의 이들 유도체는 당업계에 공지된 복수의 이성질체를 포함할 수 있다.
- [0288] 예를 들어 인텐 또는 치환된 인텐과 같은 유도체 화합물은 적어도 일정 정도 용매로서 기능할 수 있다. 일부 실시태양에서, 단지 용매가 실질적으로 예를 들어 인텐 또는 치환된 인텐과 같은 유도체 화합물이라도 추가의 용매가 실질적으로 사용되지 않을 수 있다. 추가의 용매의 양은, 예를 들어 인텐 또는 치환된 인텐과 같은 유도체 화합물의 양에 대해 약 20 중량% 미만, 또는 약 5 중량% 미만일 수 있다.
- [0289] 반응 시간은, 예를 들어 약 48 시간 이하, 또는 약 24 시간 이하이다. 이는, 예를 들어 약 6 시간 내지 약 48 시간, 또는 약 12 시간 내지 약 24 시간일 수 있다.
- [0290] 인텐 또는 치환된 인텐과 같은 몰 과잉의 유도체 화합물이 폴러렌과의 반응에 사용될 수 있다. 과잉은 폴러렌의 몰 양에 대한 유도체 화합물의 몰 양으로서 비율 단위로 측정될 수 있다. 예를 들어, 과잉의 인텐 또는 치환된 인텐이 사용될 수 있다. 예를 들어, 과잉은 약 100 이상, 약 300 이상, 약 500 이상, 또는 약 600 이상일 수 있다. 폴러렌이 완전히 용해될 수 있도록 인텐 또는 치환된 인텐과 같은 유도체 화합물이 충분히 사용될 수 있다. 인텐 또는 치환된 인텐과 같은 유도체 화합물 mL에 대한 폴러렌 mg으로, 양은, 예를 들어 약 10 mg/mL 이상일 수 있다.
- [0291] 반응 온도는, 예를 들어 약 150 °C 이상, 또는 약 180 °C 이상일 수 있다.

- [0292] 반응 압력은, 예를 들어 약 1 atm 이상, 약 1.2 atm 이상, 약 2 atm 이상, 또는 약 5 atm 이상일 수 있다.
- [0293] 대부분의 풍부한 반응 생성물은 반응하지 않은 풀러렌 및 풀러렌 반응 생성물의 전체 양에 대해 약 40 중량% 이상, 약 50 중량% 이상, 또는 약 60 중량% 이상으로 존재할 수 있다. 이러한 상대적인 양을 측정하기 위해, 크로마토그래피와 같은 공지된 분리 측정 방법, 및 관련 소프트웨어가 사용될 수 있다.
- [0294] 반응 후처리시에, 풀러렌 단리를 위해 당업계에 공지된 방법이 사용될 수 있다. 예를 들어, 반응 혼합물은 실온과 같은 제어된 온도로 조정될 수 있고, 반응 온도로부터 냉각될 수 있다. 풀러렌 유도체를 침전시키기 위해, 알코올 (예를 들어, 메탄올 또는 에탄올)과 같은 용매가 첨가될 수 있다. 고체는, 예를 들어 여과에 의해 액체로부터 분리될 수 있다. 고체는 세정되고 건조될 수 있다. 고체는 추가로 분석 (예를 들어, 크로마토그래피)될 수 있으며, 개별 성분은 당업계에 공지된 방법으로 분리될 수 있다.
- [0295] 또한, 방법은 대부분의 풍부한 반응 생성물이 트리스-유도체 또는 테트라-유도체인 반응 조건 하에서 인덴, 치환된 인덴 또는 이들의 배합물과 같은 유도체 화합물과 풀러렌을 반응시키는 방법을 제공한다. 예를 들어, 조절될 수 있는 반응 조건은, 예를 들어 온도, 압력, 인덴 또는 치환된 인덴과 같은 유도체 화합물의 양, 및 반응 시간일 수 있다. 용매는 실질적으로 제거될 수 있다.
- [0296] 한 실시태양에서, 풀러렌은 제1 단계에서 유도체화될 수 있다. 이어서, 예를 들어 모노-부가물, 비스-부가물 또는 트리스-부가물과 같은 생성물이 단리될 수 있다. 이어서, 반응 혼합물은 새로이 반응될 수 있고, 계속 새로이 반응될 수 있다. 예를 들어, 또다른 풀러렌 유도체화 반응이 수행될 수 있다.
- [0297] 풀러렌들의 혼합물은 유도체화 반응될 수 있다. 예를 들어, C60 및 C70의 혼합물이 사용될 수 있다. 또는, 풀러렌 반응기로부터 제조된 그대로의 생성물의 추출물이 수득될 수 있고, 사용될 수 있다.
- [0298] 유도체화 반응되는 풀러렌은, 예를 들어 하나, 2 개, 3 개, 4 개 또는 그 초과 유도체기, 예를 들어 PCBM이 있는 풀러렌 화합물과 같은 유도체화된 풀러렌 그 자체일 수 있다.
- [0299] 풀러렌의 유도체화 반응에서, 반응을 개선하기 위해, 하나 이상의 첨가제가 포함될 수 있다. 예를 들어, 산 또는 염기가 첨가될 수 있다. 하나 이상의 금속이 첨가될 수 있다. 첨가제는, 예를 들어 인덴 또는 치환된 인덴의 중합 방식을 보조할 수 있다.
- [0300] 유도(derivation) 반응을 통해, 2 개 이상의 풀러렌이 분자간 연결될 수 있다. 예를 들어, 풀러렌이 먼저 인덴과의 반응에 의해 유도체화될 수 있고, 그 후 이의 반응 생성물이 추가의 풀러렌과 반응하여 분자간 연결된 생성물이 제조될 수 있다. 또다른 예에서, 풀러렌이 먼저 인덴이 아닌 일부 화합물과의 반응에 의해 유도체화될 수 있고, 이의 반응 생성물이 인덴, 및 임의로는 다른 풀러렌 또는 풀러렌 유도체와 반응하여 분자간 연결된 생성물이 제조될 수 있다. 이들 두 경우 모두에서, 분자간 연결된 생성물은 임의로는 또다른 화합물과의 반응에 의해 추후 유도체화될 수 있다.
- [0301] 별법으로, 유도 반응을 통해 분자내 연결이 일어날 수 있다. 예를 들어, 풀러렌이 먼저 인덴으로 유도체화될 수 있고, 그 후 동일한 풀러렌 상의 반응성 기들이 서로 반응하여 하나 이상의 분자내 연결부가 형성될 수 있다. 또다른 예에서, 풀러렌이 먼저 인덴이 아닌 일부 화합물과의 반응에 의해 유도체화될 수 있고, 이의 반응 생성물이 인덴과 반응하여 하나 이상의 분자내 연결부가 형성될 수 있다. 이들 두 경우 모두에서, 분자내 연결된 생성물은 임의로는 또다른 화합물과의 반응에 의해 추후 유도체화될 수 있다.
- [0302] <실시예>
- [0303] 다양한 청구된 실시태양들을 비제한적 실시예를 이용해서 더 기술한다.
- [0304] 실시예 1 : C<sub>60</sub>-인덴 부가물 합성
- [0305] 출발점으로서 참고 문헌[Puplovskis 등, "New Route for [60]Fullerene Functionalization in [4+2] Cycloaddition Reaction Using Indene", Tetrahedron Lett. 1997, 38, 285-288]의 설명을 이용해서 C<sub>60</sub> 인덴 부가물을 합성하였다. C<sub>60</sub>을 *o*-디클로로벤젠에 약 6 mg mL<sup>-1</sup>의 농도로 용해하였다. 인덴을 C<sub>60</sub>을 기준으로 12 배의 몰 과량으로 첨가하고, 생성된 혼합물을 밤새 환류시켰다. 감압 하에서 대부분의 용매를 증발시켰고, 에탄올 첨가 후 침전이 일어났다. 생성된 고체를 건조시키고, 톨루엔에 재용해시킨 후, 330 nm에서 작동되는 가변 파장 검출기가 구비된 애질런트(Agilent) 1100 시리즈 기기 상에 탑재된 코스모실 버키프레프(Cosmosil Buckyprep) 분석 칼럼(250 x 4.6 mm, Nacalai Tesque, Inc.)을 이용해서 고압 액체 크로마토그래피로 분석하였

다. 용출에는 1 ml/분의 유속으로 톨루엔을 이용하였다. 약 5.4 분의 용출 시점에서의 피크들 및 약 4 분에서의 한 무리의 피크는 각각 C<sub>60</sub>-인텐 모노-부가물 및 비스-부가물 때문이었다. 약 4 분에 매우 가까운 용출 시점들에서 수 개의 피크가 존재한다는 것은 수 개의 이성질체가 존재한다는 것과 일치한다. C<sub>60</sub>PCBM과 같은 다른 풀러렌 유도체의 경우에는 관능화되지 않은 C<sub>60</sub>의 용출 시점(약 8.1 분)보다 더 짧은 용출 시점들이 이전에 관찰되었다. 다회의 첨가가 용출 시점을 추가 감소시키는 결과를 가져온다는 것을 발견하였다. 플래시 크로마토그래피에 의한 정제에는 펜타브로모벤질로 관능화된 실리카상을 이용하였다. 순수한 톨루엔 및 톨루엔/시클로헥산 혼합물을 정제에 이용하였다. 수집된 분획들의 HPLC 분석은 C<sub>60</sub>-인텐 모노-부가물의 경우 98.5%의 순도 및 상이한 비스-부가물들의 혼합물의 경우 약 95%의 순도를 알려주었다.

[0306] 실시예 2 : C<sub>70</sub>-인텐 모노-부가물 합성

[0307] C<sub>70</sub>-인텐 모노-부가물은 C<sub>60</sub>-인텐 부가물에 대해 전개한 절차를 따라서 합성하였다. C<sub>70</sub>을 o-디클로로벤젠에 용해하였다. 인텐을 12 배 물 과량으로 첨가한 후, 8 시간 동안 환류를 유지시켰다. 감압 하에서의 부피 감소 및 에탄올 첨가 후, 고체를 회수하고, 건조시키고, 톨루엔에 재용해시켰다. 위에서 기술한 것과 동일한 절차를 이용한 HPLC 분석은 아마도 반응 시간 때문에 C<sub>60</sub>-부가물 합성과 비교해서 주로 모노-부가물의 존재가 감소했다는 것을 알려주었다. 플래시 크로마토그래피를 이용해서 정제한 결과, 순도 98.6%의 C<sub>70</sub>-모노부가물이 단리되었다. 상응하는 HPLC 크로마토그램을 아래에 제공하였다. C<sub>70</sub> 케이지 상에 상이한 첨가 부위를 나타내는 두 가지 주요 이성질체를 확인하였다.

[0308] 실시예 3 : C<sub>60</sub>(C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>)<sub>3</sub>의 합성

[0309] 절차 A:

[0310] 바닥이 편평한 1 L 3구 플라스크를 사용하여, C<sub>60</sub> 5 g을 o-디클로로벤젠 500 mL에 용해하였다. 26 배 과잉의 인텐을 첨가하고, 혼합물을 불활성 기체 (아르곤) 분위기 하에서 65 시간 동안 환류시켰다. 냉각시킨 후, 5 배 과잉의 메탄올을 첨가하여, 생성물 혼합물을 침전시키고, 공극 크기가 1 μm인 여과지를 사용하여 여과로 회수하였다. 메탄올로 세정하고, 핫 플레이트 상에서 건조시킨 후, 생성된 고체를 시클로헥산-톨루엔 혼합물 (7:1 (부피 기준))에 용해하였다. 용출을 위해 톨루엔과 함께 코스모실 빅키프랩 분석 칼럼 (4.6 x 250 mm)을 사용하고 330 nm에서 UV-Vis 검출하면서 고압 액체 크로마토그래피 (HPLC)에 의해 분석한 결과 다음 조성이 나타났다.

[0311] C<sub>60</sub>: < 1%, C<sub>60</sub>(C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>): 3%, C<sub>60</sub>(C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>: 43%, C<sub>60</sub>(C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>)<sub>3</sub>: 49% 및 C<sub>60</sub>(C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>)<sub>4</sub>: 4%.

[0312] 실리카 겔 60 (230 메시 내지 400 메시, 알파 아에사르(Alfa Aesar) 제조) 및 용출을 위한 시클로헥산-톨루엔 혼합물 (7:1 (부피 기준))을 사용한 중압 (10 psig) 하의 플래시 크로마토그래피 분리 후, C<sub>60</sub>(C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>)<sub>3</sub> 1.5 g을 회수하였다. 6종의 C<sub>60</sub>(C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>)<sub>3</sub> 이성질체의 분리는 입자 크기가 보다 작은 실리카 겔 (400 메시 내지 600 메시) 및 용출을 위한 시클로헥산-톨루엔 혼합물 (9:1 (부피 기준))을 사용함으로써 달성될 수 있었다.

[0313] 절차 B:

[0314] C<sub>60</sub> 5 g을 인텐 500 mL (대략 600 배 과잉의 인텐에 상응함)에 용해하였다. 혼합물을 불활성 기체 (아르곤) 하에서 150 °C에서 18 시간 동안 교반하였다. 완료 후, 생성된 용액의 부피를 진공 하에서 대략 200 mL로 감소시키고, 톨루엔 800 mL를 첨가하였다. 메탄올 5 L를 서서히 첨가하면서 상기 혼합물을 교반하여, 점차 침전이 일어났다. 생성된 침전물을 1 μm 여과지를 사용하여 여과하고, 메탄올로 세정하고, 핫 플레이트 상에서 건조시켰다. 생성된 고체를 시클로헥산-톨루엔 혼합물 (3:1 (부피 기준))에 용해하였다. 용출을 위해 톨루엔과 함께 코스모실 빅키프랩 분석 칼럼 (4.6 x 250 mm)을 사용하고 330 nm에서 UV-Vis 검출하면서 고압 액체 크로마토그래피 (HPLC)에 의해 분석한 결과 다음 조성이 나타났다.

[0315] C<sub>60</sub>/C<sub>60</sub>(C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>): 1%, C<sub>60</sub>(C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>: 5%, C<sub>60</sub>(C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>)<sub>3</sub>: 48%, C<sub>60</sub>(C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>)<sub>4</sub>: 38% 및 C<sub>60</sub>(C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>)<sub>5</sub>/C<sub>60</sub>(C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>)<sub>6</sub>: 7%.

[0316] 실리카 겔 60 (230 메시 내지 400 메시, 알파 아에사르 제조) 및 용출을 위한 시클로헥산-톨루엔 혼합물 (3:1 (부피 기준))을 사용한 중압 (10 psig) 하의 플래시 크로마토그래피 분리 후, 대부분의 C<sub>60</sub>(C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>)<sub>3</sub>을 회수하였다.



관찰된 6중  $C_{60}(C_9H_8)_3$  이성질체의 분리는 입자 크기가 보다 작은 실리카 겔 (400 메시 내지 600 메시) 및 용출을 위한 시클로헥산-톨루엔 혼합물 (9:1 (부피 기준))을 사용함으로써 달성될 수 있었다.

[0317]

실시예 4 :  $C_{60}(C_9H_8)_4$ 의 합성

[0318]

바닥이 평평한 1 L 3구 플라스크를 사용하여,  $C_{60}$  5 g을 인텐 500 mL (대략 600 배 과잉의 인텐에 상응함)에 용해하였다. 혼합물을 불활성 기체 (아르곤) 하에서 18 시간 동안 환류시켰다 (181 °C). 완료 후, 생성된 용액의 부피를 진공 하에서 대략 200 mL로 감소시키고, 톨루엔 800 mL를 첨가하였다. 메탄올 5 L를 서서히 첨가하면서 상기 혼합물을 교반하여, 점차 침전이 일어났다. 생성된 침전물을 1  $\mu$ m 여과지를 사용하여 여과하고, 메탄올로 세정하고, 핫 플레이트 상에서 건조시켰다. 생성된 고체를 시클로헥산-톨루엔 혼합물 (3:1 (부피 기준))에 용해하였다. 용출을 위해 톨루엔과 함께 코스모실 벅키프랩 분석 칼럼 (4.6 x 250 mm)을 사용하고 330 nm에서 UV-Vis 검출하면서 고압 액체 크로마토그래피 (HPLC)에 의해 분석한 결과 다음 조성이 나타났다.

$C_{60}/C_{60}(C_9H_8)$ : <1%,  $C_{60}(C_9H_8)_2$ : 3%,  $C_{60}(C_9H_8)_3$ : 27%,

$C_{60}(C_9H_8)_4$ : 50% 및  $C_{60}(C_9H_8)_5/C_{60}(C_9H_8)_6$ : 19%.

[0319]

[0320]

실리카 겔 60 (230 메시 내지 400 메시, 알파 아에사르 제조) 및 용출을 위한 시클로헥산-톨루엔 혼합물 (3:1 (부피 기준))을 사용한 증압 (3 atm 내지 5 atm) 하의 플래시 크로마토그래피 분리 후,  $C_{60}(C_9H_8)_4$  900 mg을 회수하였다.  $C_{60}(C_9H_8)_4$  이성질체들 간의 분리는 입자 크기가 보다 작은 실리카 겔 (400 메시 내지 600 메시) 및 용출을 위한 시클로헥산-톨루엔 혼합물 (9:1 (부피 기준))을 사용한 플래시 크로마토그래피에 의해 달성될 수 있었다.

[0321]

실시예 5 :  $C_{60}(C_9H_8)_5$  및  $C_{60}(C_9H_8)_6$ 의 합성

[0322]

바닥이 평평한 1 L 3구 플라스크를 사용하여,  $C_{60}$  5 g을 인텐 500 mL (대략 600 배 과잉의 인텐에 상응함)에 용해하였다. 혼합물을 불활성 기체 (아르곤) 하에서 18 시간 동안 환류시켰다 (181 °C). 완료 후, 생성된 용액의 부피를 진공 하에서 대략 200 mL로 감소시키고, 톨루엔 800 mL를 첨가하였다. 메탄올 5 L를 서서히 첨가하면서 상기 혼합물을 교반하여, 점차 침전이 일어났다. 생성된 침전물을 1  $\mu$ m 여과지를 사용하여 여과하고, 메탄올로 세정하고, 핫 플레이트 상에서 건조시켰다. 생성된 고체를 시클로헥산-톨루엔 혼합물 (3:1 (부피 기준))에 용해하였다. 용출을 위해 톨루엔과 함께 코스모실 벅키프랩 분석 칼럼 (4.6 x 250 mm)을 사용하고 330 nm에서 UV-Vis 검출하면서 고압 액체 크로마토그래피 (HPLC)에 의해 분석한 결과 다음 조성이 나타났다.

$C_{60}/C_{60}(C_9H_8)$ : <1%,  $C_{60}(C_9H_8)_2$ : 3%,  $C_{60}(C_9H_8)_3$ : 27%,

$C_{60}(C_9H_8)_4$ : 50% 및  $C_{60}(C_9H_8)_5/C_{60}(C_9H_8)_6$ : 19%.

[0323]

[0324]

실리카 겔 60 (230 메시 내지 400 메시, 알파 아에사르 제조) 및 용출을 위한 시클로헥산-톨루엔 혼합물 (3:1 (부피 기준))을 사용한 증압 (3 atm 내지 5 atm) 하의 플래시 크로마토그래피 분리 후,  $C_{60}(C_9H_8)_5$  및  $C_{60}(C_9H_8)_6$ 의 혼합물을 회수하였다.  $C_{60}(C_9H_8)_5$  및  $C_{60}(C_9H_8)_6$  간의 분리는 입자 크기가 보다 작은 실리카 겔 (400 메시 내지 600 메시) 및 용출을 위한 시클로헥산-톨루엔 혼합물 (9:1 (부피 기준))을 사용한 플래시 크로마토그래피에 의해 달성될 수 있었다.

[0325]

실시예 6 :  $C_{60}$ 을 사용한 1,3-비스(3-인덴닐)에탄 부가물의 합성

[0326]

둥근 바닥 플라스크에,  $C_{60}$  2.00 g (2.76 mmol) 및 o-디클로로벤젠 120 mL를 첨가하였다. 상기를 완전하게 용해될 때까지 질소 하에서 교반하였다. 상기 용액에 상업적으로 입수가능한 1,2-비스(3-인덴닐)에탄 0.788 g (3.04 mmol)을 첨가하고, 생성된 혼합물을 교반하고, 질소 하에서 밤새 환류 가열하고, 냉각시켰다.

[0327]

상기 혼합물을 실리카 겔 칼럼 상 크로마토그래피로 정제하였다. 순환 전압전류법으로 분석한 결과 150 mV 떨어진 두 세트의 피크가 나타났으며, 이는 치환체의 개수의 단일 증가 (상기 경우, 모노-부가물의 비스-부가물로의 증가)를 나타낸다. 이에 따라, 혼합물이 모노-[1,2-비스(3-인덴닐)에탄]- $C_{60}$  부가물 및 비스-[1,2-비스(3-인덴닐)에탄]- $C_{60}$  부가물을 함유함이 결정되었다.

[0328]

실시예 7 : 폴리티오펜 제조

[0329] 플렉스코어 P3HT는 2,5-디브로모-도데실티오펜 대신에 2,5-디브로모-3-헥실티오펜을, 0.01 당량 대신에 0.0028 당량의 Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>를 이용해서 문헌[Loewe 등, Adv. Mater. 1999, 11, 250-253]에 기술된 바와 같이 제조하였다. 용출제로서 클로로포름을 이용하여 GPC에 의해 측정된 분자량은 69,000이고, 1.35 PDI였다.

[0330] 실시예 8 : C60 인덴 부가물을 이용한 태양 전지 소자 제조

[0331] (i) 씰 필름 디바이스(Thin Film Devices)(미국 캘리포니아주 안나하임에 위치함)로부터 구입한 유리 기판 상의 패터닝된 인듐 주석 산화물(ITO, 애노드, 60Ω/sq), (ii) 에이치씨 스타크(HC Stark)로부터 구입한 PEDOT/PSS(AI4083)을 포함하는 HIL 박층(30 nm 두께), (iii) 메타노플러렌[6,6]-페닐 C61-부티르산 메틸 에스테르(PCBM)(나노-씨(Nano-C)(미국 매사추세츠주 웨스트우드에 위치함)로부터 구입함), C<sub>60</sub>-인덴 모노-부가물, 또는 C<sub>60</sub>-인덴 비스-부가물(이들 플러렌 부가물들은 상기 실시예에서 기술된 바와 같이 제조함)인 n형과 블렌딩된 플렉스코어 P3HT(실시예 7에 기술된 바와 같이 제조함)를 포함하는 100 nm 활성층, 및 (iv) Ca/Al 이중층 캐소드를 포함하는 광기전력 소자를 제조하였다.

[0332] 패터닝된 ITO 유리 기판을 초음파조에서 세제, 온수 및 유기 용매(아세톤 및 알콜)로 세정하고, 소자층 침착 직전에 오존 플라즈마로 처리하였다. 이어서, HIL 용액(베이트론(Baytron) AI 4083)을 패터닝된 ITO 유리 기판 상에 30 nm의 두께를 달성하도록 스핀 코팅하였다. 필름을 질소 분위기 하에서 150 °C에서 30분 동안 건조시켰다. 활성층을 o-디클로로벤젠 중의 1.2:1 중량비의 P3HT:n형 블렌드가 되도록 제제화하고(제제는 0.024 부피%의 고흥물이 되도록 제조함), 이어서 HIL이 전혀 손상되지 않게 하면서(AFM으로 확인함) HIL 필름 위에 스퍼닝시켰다.

[0333] 이어서, 필름을 글로브 상자에서 175 °C에서 30 분 동안 어닐링하였다. 이어서, 5 nm Ca 층을 새도우 마스크를 통해서 활성층 상에 열 증발시킨 후, 150 nm Al 층을 침착시켰다. 이어서, 소자를 EPO-TEK OG112-4 UV 경화성 접착제로 밀봉되는 유리 커버 슬립(블랭킷) 캡슐화에 의해 캡슐화시켰다. 캡슐화된 소자를 UV 조사(80 mW/cm<sup>2</sup>) 하에서 4 분 동안 경화시키고, 다음과 같이 시험하였다.

[0334] 백색광 노출(Air Mass 1.5 Global Filter) 하에서 소자의 광기전력 특성을 케이틀레이(Keithley) 2400 소스미터, 및 100 mW/cm<sup>2</sup>(AM1.5G)의 출력 세기를 갖는 Xe 램프를 기반으로 하는 오리엘 300W 태양광 시뮬레이터가 구비된 시스템을 이용해서 측정하였다. 빛 세기는 NREL 인증 Si-KG5 실리콘 광다이오드를 이용하여 정하였다.

[0335] 각 소자에 대해 측정된 Jsc, Voc 및 효율을 PCBM을 n형 물질로 사용하여 상기한 바와 같이 제조한 대조 소자와 비교해서 하기 표에 나타내었다. 데이터를 도 4에 추가로 도시하였다.

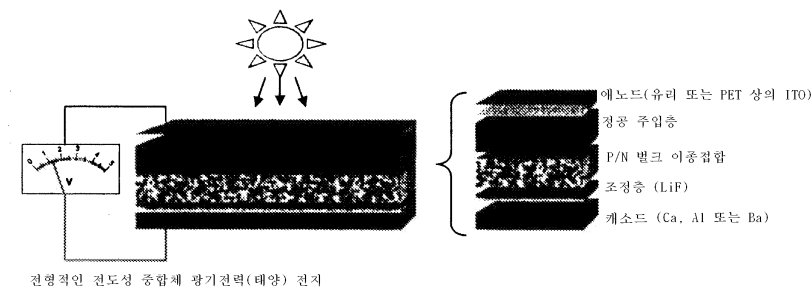
[0336] <표>

	도 4	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	FF	효율 (%)
대조군	--□--	8.92	0.56	0.66	3.3
모노-인덴 부가물	--○--	9.20	0.63	0.67	3.9
비스-인덴 부가물	--△--	9.48	0.82	0.63	4.9
비스-인덴 부가물		9.43	0.84	0.64	5.1

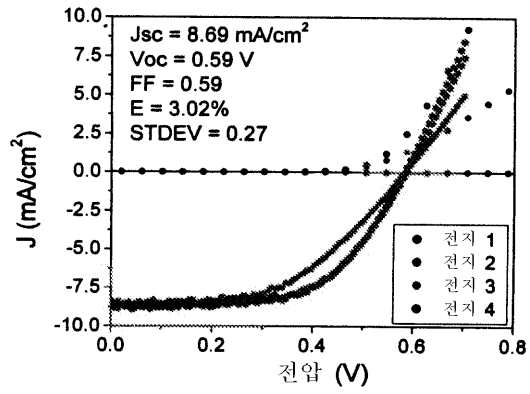
[0337]

**도면**

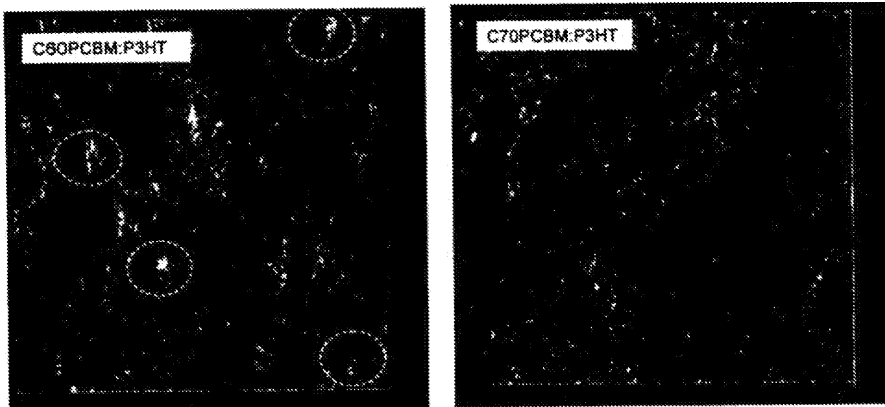
**도면1**



도면2



도면3



도면4

