



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0106114
(43) 공개일자 2019년09월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07D 417/14 (2006.01) H01L 31/0256 (2006.01)

H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/05 (2006.01)

H01L 51/42 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C07D 417/14 (2013.01)

H01L 51/0068 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0027108

(22) 출원일자 2018년03월07일

심사청구일자 2018년03월07일

(71) 출원인

이화여자대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)

(72) 발명자

김봉수

서울특별시 노원구 한글비석로 151, 2동 103호 (하계동, 한신동성아파트)

노수희

서울특별시 강동구 동남로71길 19, 3동 702호 (명일동, 한양아파트)

(74) 대리인

리앤티특허법인

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 유기 반도체 화합물 및 이를 이용한 전자 소자

(57) 요약

신규 유기 반도체 화합물 및 이를 이용한 전자 소자가 개시된다.

대표도 - 도1

190
170
150
110

10

(52) CPC특허분류

H01L 51/0069 (2013.01)
H01L 51/05 (2013.01)
H01L 51/42 (2013.01)
H01L 51/50 (2013.01)
H01L 2031/0344 (2013.01)
Y02E 10/549 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015M1A2A2056218
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 거대과학기술개발사업-기후변화대응기술개발사업-기후변화대응기초원천기술개발과제
연구과제명 Non-fullerene계및열/광/대기안정성유기태양전지소재기술개발
기 여 율 30/100
주관기관 이화여자대학교 산학협력단
연구기간 2017.10.19 ~ 2018.08.18

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415154570
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
연구사업명 산업기술혁신사업에너지기술개발사업
연구과제명 유기태양전지용신규BufferLayer(정공수송층, 전자수송층)소재개발
기 여 율 30/100
주관기관 한국화학연구원
연구기간 2017.10.01 ~ 2018.07.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015R1D1A1A01058493
부처명 교육부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기초연구사업(학술진흥)-이공학개인지초연구지원사업-기본연구
연구과제명 다차원N-type유기신소재를이용한고분자태양전지성능및신뢰성향상기술연구
기 여 율 30/100
주관기관 이화여자대학교 산학협력단
연구기간 2017.11.01 ~ 2018.10.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2017M3D1A1087220
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 미래소재디스커버리사업
연구과제명 분자공학적설계를 통한준입자거동제어형스케일러블ICT소재개발(전기회과제)
기 여 율 10/100
주관기관 연세대학교 산학협력단
연구기간 2017.12.18 ~ 2018.03.17

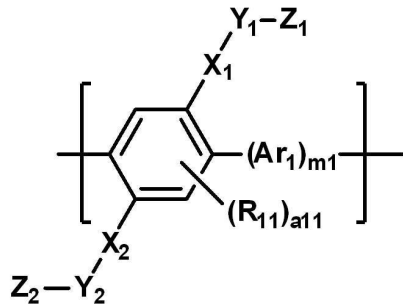
명세서

청구범위

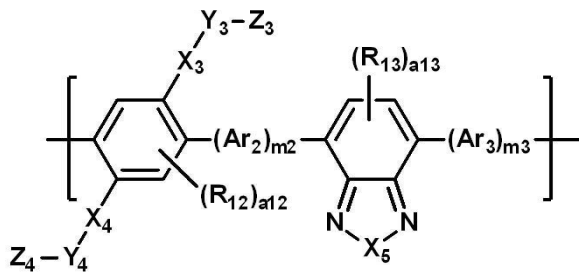
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 제1반복단위 및 하기 화학식 2로 표시되는 제2반복단위를 포함한 유기 반도체 화합물:

<화학식 1>



<화학식 2>



상기 화학식 1 및 2 중,

X₁ 내지 X₄는 서로 독립적으로, O 또는 S이고,

Y₁ 내지 Y₄는 서로 독립적으로, -C_nH_{2n}-로 표시되고,

n은 1 내지 20 중에서 선택된 정수이고,

Z₁ 내지 Z₄는 서로 독립적으로, -SO₃⁻M⁺, -COO⁻M⁺ 및 -PO₄²⁻2M⁺ 중에서 선택된 어느 하나이고,

M은 H, Li, Na, K, Rb 또는 Cs이고,

X₅는 N(R₁₄), O, S 또는 Se이고,

Ar₁ 내지 Ar₃은 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C₅-C₆₀카보시클릭 그룹 또는 치환 또는 비치환된 C₁-C₆₀헤테로시클릭 그룹이고,

m₁ 내지 m₃는 서로 독립적으로, 0, 1, 2, 3, 4 또는 5이고,

R₁₁ 내지 R₁₄는 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀알키닐기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀알킬티오기 및 -Si(Q₁)(Q₂)(Q₃) 중에서 선택되고,

a₁₁ 내지 a₁₃은 서로 독립적으로, 0, 1 또는 2이고,

상기 치환된 C₅-C₆₀카보시클릭 그룹, 치환된 C₁-C₆₀헤테로시클릭 그룹, 치환된 C₁-C₃₀알킬기, 치환된 C₂-C₃₀알케닐기, 치환된 C₂-C₃₀알키닐기, 치환된 C₁-C₃₀알콕시기 및 치환된 C₁-C₃₀알킬티오기의 치환기 중 적어도 하나는, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C₁-C₃₀알킬기, C₂-C₃₀알케닐기, C₂-C₃₀알키닐기, C₁-C₃₀알콕시기, C₁-C₃₀알킬티오기 및 -Si(Q₁₁)(Q₁₂)(Q₁₃) 중에서 선택되고,

상기 Q₁ 내지 Q₃ 및 Q₁₁ 내지 Q₁₃은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C₁-C₃₀알킬기, C₂-C₃₀알케닐기, C₂-C₃₀알키닐기, C₁-C₃₀알콕시기 및 C₁-C₃₀알킬티오기 중에서 선택되고,

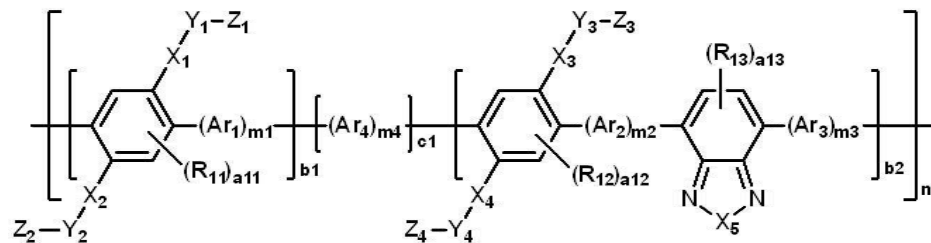
* 및 *'은 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

하기 화학식 1A로 표시되는, 유기 반도체 화합물:

<화학식 1A>



상기 화학식 1A 중,

X₁ 내지 X₅, Y₁ 내지 Y₄, Z₁ 내지 Z₄, Ar₁ 내지 Ar₃, m₁ 내지 m₃, R₁₁ 내지 R₁₄ 및 a₁₁ 내지 a₁₃은 각각 제1항에 기재된 바와 동일하고,

Ar₄는 치환 또는 비치환된 C₅-C₆₀카보시클릭 그룹 또는 치환 또는 비치환된 C₁-C₆₀헤테로시클릭 그룹이고,

m₄는 0, 1, 2, 3, 4 또는 5이고,

b₁는 0 < b₁ < 1을 만족하는 실수이고,

b₂는 0 < b₂ < 1을 만족하는 실수이고,

c₁은 0 ≤ c₁ ≤ 1을 만족하는 실수이고,

b₁, b₂ 및 c₁은 b₁+b₂+c₁ = 1을 만족하고,

n은 5 내지 100,000의 정수 중에서 선택되고,

상기 치환된 C₅-C₆₀카보시클릭 그룹 및 치환된 C₁-C₆₀헤테로시클릭 그룹의 치환기 중 적어도 하나는, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C₁-C₃₀알킬기, C₂-C₃₀알케닐기, C₂-C₃₀알키닐기, C₁-C₃₀알콕시기, C₁-C₃₀알킬티오기 및 -Si(Q₂₁)(Q₂₂)(Q₂₃) 중에서 선택되고,

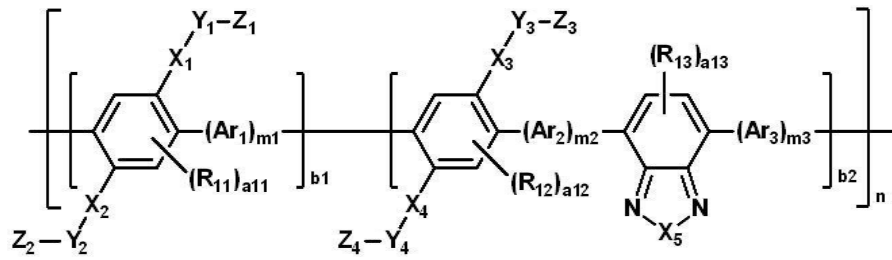
상기 Q₂₁ 내지 Q₂₃은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C₁-C₃₀알킬기, C₂-C₃₀알케닐기, C₂-C₃₀알키닐기, C₁-C₃₀알콕시기 및 C₁-C₃₀알킬티오기 중에서 선택된다.

청구항 3

제1항에 있어서,

하기 화학식 1B로 표시되는, 유기 반도체 화합물:

<화학식 1B>



상기 화학식 1B 중,

X₁ 내지 X₅, Y₁ 내지 Y₄, Z₁ 내지 Z₄, Ar₁ 내지 Ar₃, m₁ 내지 m₃, R₁₁ 내지 R₁₄ 및 a₁₁ 내지 a₁₃은 각각 제1항에 기재된 바와 동일하고,

b₁는 0 < b₁ < 1을 만족하는 실수이고,

b₂는 0 < b₂ < 1을 만족하는 실수이고,

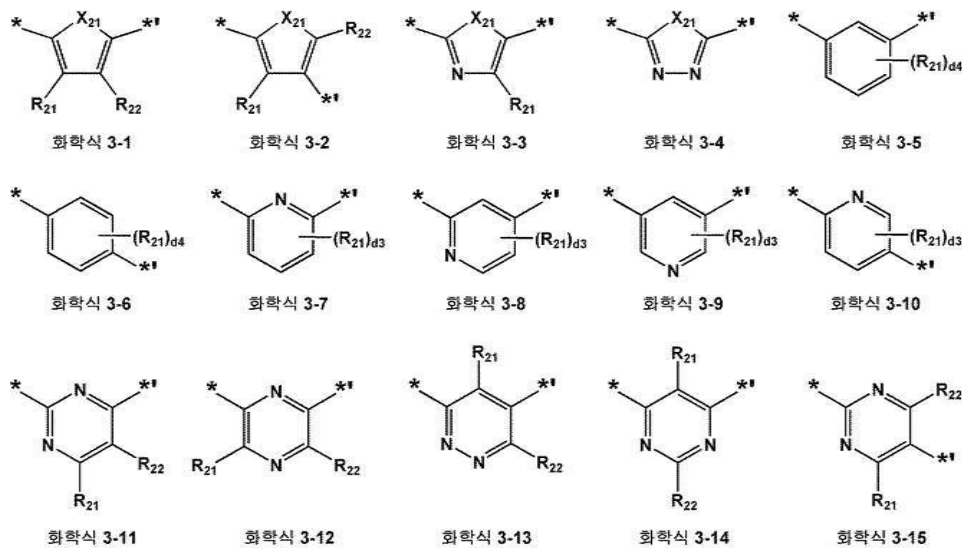
b₁ 및 b₂는 b₁+b₂ = 1을 만족하고,

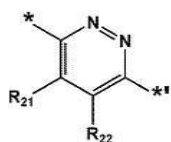
n은 5 내지 100,000의 정수 중에서 선택된다.

청구항 4

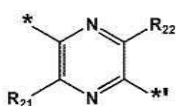
제1항에 있어서,

상기 Ar₁ 내지 Ar₃은 서로 독립적으로, 하기 화학식 3-1 내지 3-35로 표시되는 그룹 중에서 선택된, 유기 반도체 화합물:

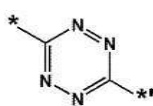




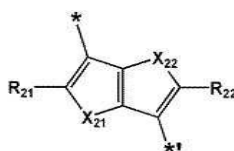
화학식 3-16



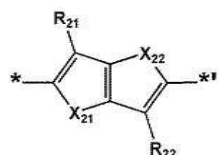
화학식 3-17



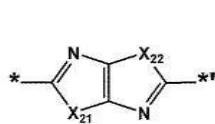
화학식 3-18



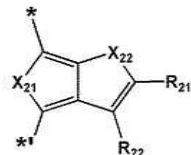
화학식 3-19



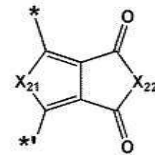
화학식 3-20



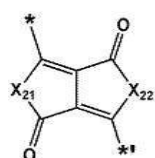
화학식 3-21



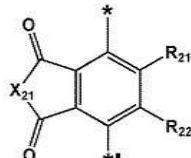
화학식 3-22



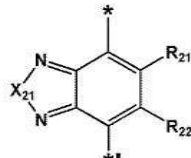
화학식 3-23



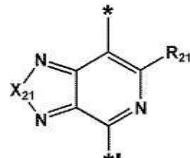
화학식 3-24



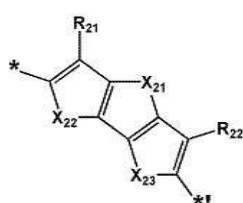
화학식 3-25



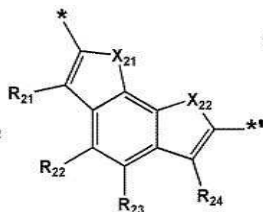
화학식 3-26



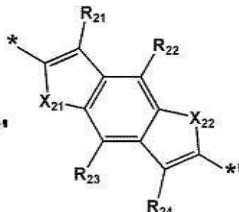
화학식 3-27



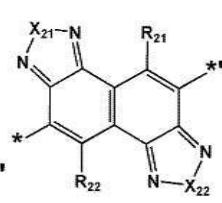
화학식 3-28



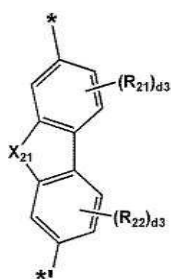
화학식 3-29



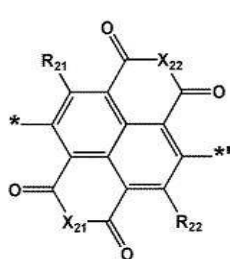
화학식 3-30



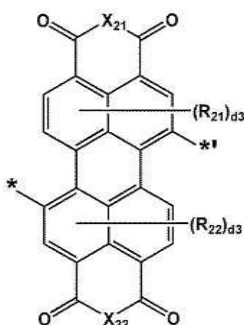
화학식 3-31



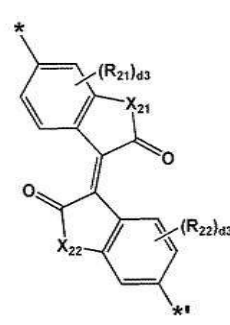
화학식 3-32



화학식 3-33



화학식 3-34



화학식 3-35

상기 화학식 3-1 내지 3-35 중,

X_{21} 내지 X_{23} 은 서로 독립적으로, $C(R_{25})(R_{26})$, O, S, Se, $N(R_{25})$, $Si(R_{25})(R_{26})$ 및 $Ge(R_{25})(R_{26})$ 중에서 선택되고,

R_{21} 내지 R_{26} 은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C_1 - C_{30} 알킬기, C_2 - C_{30} 알케닐기, C_2 - C_{30} 알키닐기, C_1 - C_{30} 알콕시기, C_1 - C_{30} 알킬티오기 및 $-Si(Q_{31})(Q_{32})(Q_{33})$ 중에서 선택되고,

상기 Q_{31} 내지 Q_{33} 은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C_1 - C_{30} 알킬기, C_2 - C_{30} 알케닐기, C_2 - C_{30} 알키닐기, C_1 - C_{30} 알콕시기 및 C_1 - C_{30} 알킬티오기 중에서 선택되고,

d3은 1 내지 3의 정수 중에서 선택되고,

d4는 1 내지 4의 정수 중에서 선택되고,

* 및 *'은 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

청구항 5

제3항에 있어서,

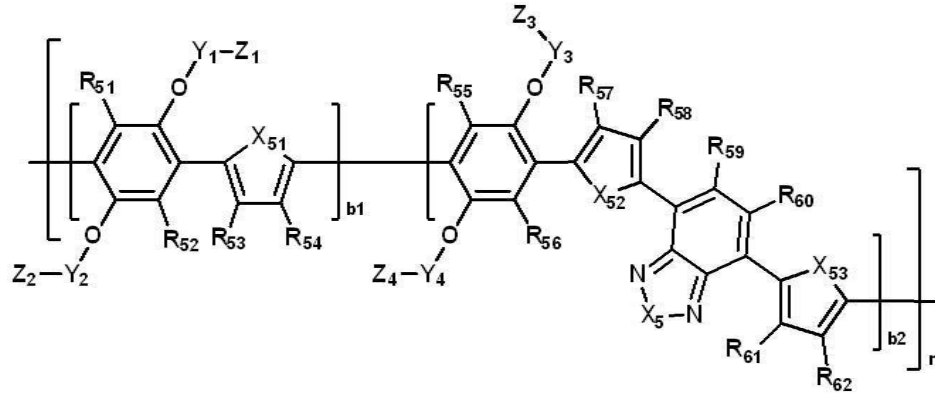
상기 m1 내지 m3는 1인, 유기 반도체 화합물.

청구항 6

제3항에 있어서,

하기 화학식 1B-1로 표시되는 유기 반도체 화합물:

<화학식 1B-1>



상기 화학식 1B-1 중,

X5, Y1 내지 Y4, Z1 내지 Z4, b1, b2 및 n은 각각 제3항에 기재된 바와 동일하고,

X51 내지 X53은 서로 독립적으로, O, S 또는 Se이고,

R51 내지 R62는 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C₁-C₃₀알킬기, -F로 치환된 C₁-C₃₀알킬기, C₂-C₃₀알케닐기, C₂-C₃₀알키닐기, C₁-C₃₀알콕시기 및 C₁-C₃₀알킬티오기 중에서 선택된다.

청구항 7

제1항에 있어서,

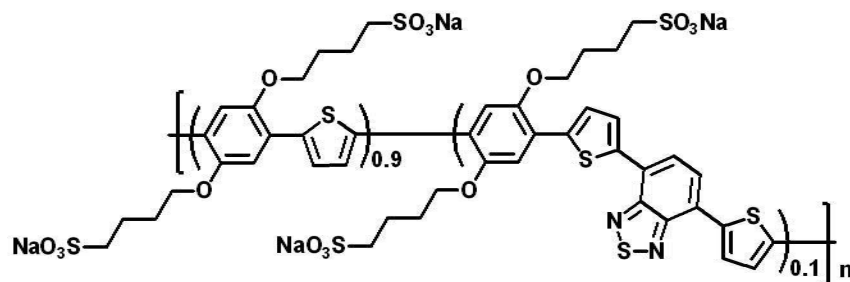
상기 유기 반도체 화합물은 랜덤 공중합체인, 유기 반도체 화합물.

청구항 8

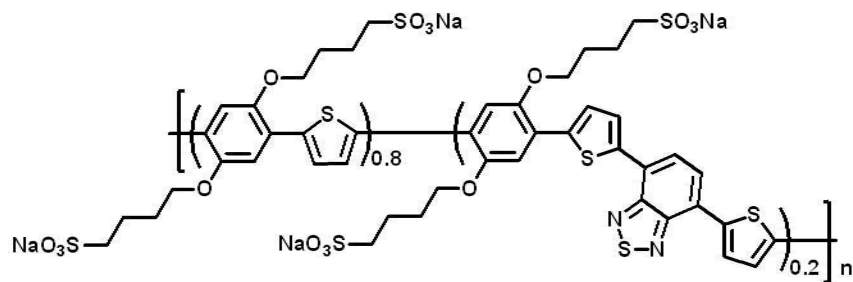
제1항에 있어서,

하기 화합물 1 내지 화합물 4 중 어느 하나인, 유기 반도체 화합물:

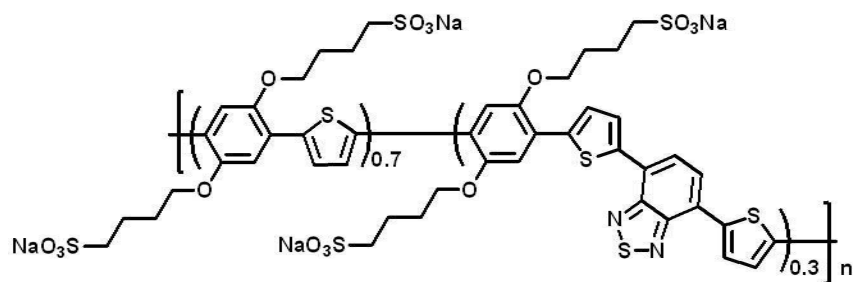
<화합물 1>



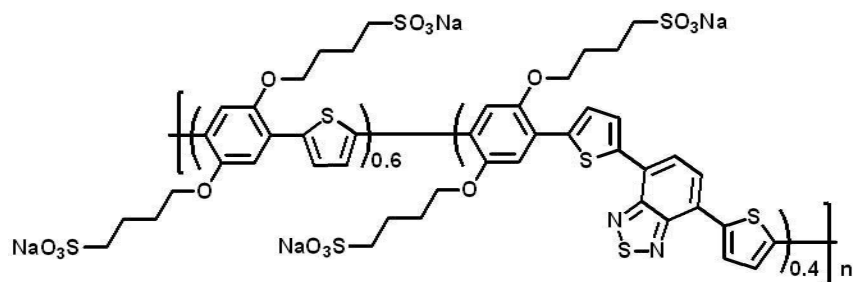
<화합물 2>



<화합물 3>



<화합물 4>



상기 화합물 1 내지 4 중, n은 5 내지 100,000의 정수 중에서 선택된다.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 유기 반도체 화합물을 1종 이상 포함한 유기 반도체 막을 포함하는 전자 소자.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 전자 소자는 유기 박막 트랜지스터(OTFT), 유기 발광 다이오드(OLED), 유기 태양 전지(OSC) 및 유기 광 센서(OPD) 중 어느 하나인 전자 소자.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 전자 소자는 유기 태양 전지이고,

상기 유기 태양 전지는

제1전극; 상기 제1전극에 대향된 제2전극;

상기 제1전극 및 상기 제2전극 사이에 개재된 광활성층;

상기 제1전극 및 상기 광활성층 사이에 개재된 전자 전송 영역; 및

상기 광활성층 및 제2전극 사이에 개재된 정공 전송 영역;을 포함하고,

상기 정공 전송 영역이 상기 유기 반도체 화합물을 1종 이상 포함한 유기 반도체 막을 포함하는, 전자 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 신규 유기 반도체 화합물 및 이를 이용한 전자 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 반도체 화합물은 유연성, 경량성, 분자 구조 제어를 통한 광전자적 특성 제어의 용이성, 낮은 공정비용 등의 다양한 장점으로 인해 무기물 실리콘 반도체를 대체할 수 있는 소재로 인식되고 있다.

[0003] 이러한 유기 반도체 화합물은 유기 박막 트랜지스터, 유기 발광 다이오드, 유기 태양 전지, 유기 광 센서 등의 광범위한 전자 소자에 사용될 수 있는데, 이러한 전자 소자의 성능은 여러 가지가 있으나, 그 중 중요한 평가 척도가 전하 이동도(정공 이동도 또는 전자 이동도)이다. 예를 들어, p형 유기 반도체 화합물의 경우 정공 이동도가 높을수록 바람직하며, n형 유기 반도체 화합물의 경우 전자 이동도가 높을수록 바람직하다.

[0004] 유기 반도체 화합물이 이용될 수 있는 다양한 전자 소자의 일 예로서 태양 전지가 있다. 태양 전지는 광전변환 효과를 이용하여 광활성층에 흡수된 태양광이 전기에너지로서 변환되는 소자로서, 최근 지구 환경 문제와 화석 연료의 고갈 등으로 인해 신재생 에너지 및 청정 에너지에 대한 관심이 고조되면서 태양 전지가 무공해 에너지 장치로 주목 받고 있다. 태양 전지는 광활성층 형성 재료에 따라 무기 태양 전지와 유기 태양 전지로 나눌 수 있다. 무기 태양 전지의 대부분을 차지하는 실리콘 태양 전지는 실리콘의 공급 부족에 따라 가격이 급등하고 있으며, 그 두께가 두껍고 또한 무거워 휴대성 및 구부림성이 부족한 문제가 있다. 이러한 실리콘 태양 전지의 대안으로서 유기 태양 전지가 각광받고 있다. 그러나, 유기 태양 전지는 실리콘 태양 전지에 비해 에너지전환 효율이 낮은 문제가 있다.

발명의 내용

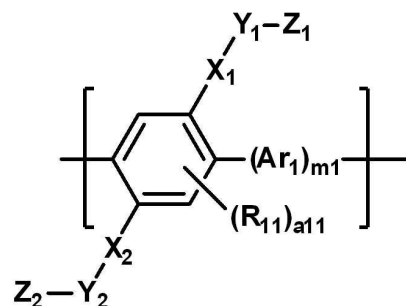
해결하려는 과제

[0005] 정공 전송 특성이 우수한 수용성 유기 반도체 화합물 및 이를 이용한 전자 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

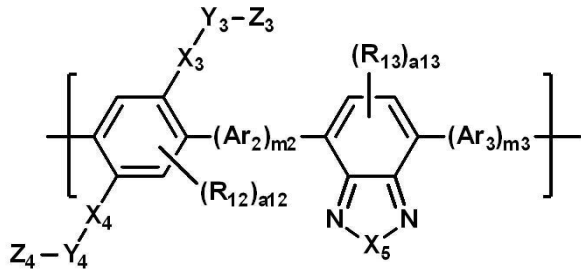
[0006] 하기 화학식 1로 표시되는 제1반복단위 및 하기 화학식 2로 표시되는 제2반복단위를 포함한 유기 반도체 화합물이 제공된다:

[0007] <화학식 1>



[0008]

[0009] <화학식 2>



[0010]

[0011] 상기 화학식 1 및 2 중,

[0012] X_1 내지 X_4 는 서로 독립적으로, O 또는 S이고,

[0013] Y_1 내지 Y_4 는 서로 독립적으로, $-C_nH_{2n}-$ 로 표시되고,

[0014] n은 1 내지 20 중에서 선택된 정수이고,

[0015] Z_1 내지 Z_4 는 서로 독립적으로, $-SO_3^-M^+$, $-COO^-M^+$ 및 $-PO_4^{2-}2M^+$ 중에서 선택된 어느 하나이고,

[0016] M은 H, Li, Na, K, Rb 또는 Cs이고,

[0017] X_5 는 N(R_{14}), O, S 또는 Se이고,

[0018] Ar_1 내지 Ar_3 은 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C_5-C_{60} 카보시클릭 그룹 또는 치환 또는 비치환된 C_1-C_{60} 헤테로시클릭 그룹이고,

[0019] m_1 내지 m_3 는 서로 독립적으로, 0, 1, 2, 3, 4 또는 5이고,

[0020] R_{11} 내지 R_{14} 는 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{30} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{30} 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{30} 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{30} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{30} 알킬티오기 및 $-Si(Q_1)(Q_2)(Q_3)$ 중에서 선택되고,

[0021] a_{11} 내지 a_{13} 은 서로 독립적으로, 0, 1 또는 2이고,

[0022] 상기 치환된 C_5-C_{60} 카보시클릭 그룹, 치환된 C_1-C_{60} 헤테로시클릭 그룹, 치환된 C_1-C_{30} 알킬기, 치환된 C_2-C_{30} 알케닐기, 치환된 C_2-C_{30} 알키닐기, 치환된 C_1-C_{30} 알콕시기 및 치환된 C_1-C_{30} 알킬티오기의 치환기 중 적어도 하나는, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C_1-C_{30} 알킬기, C_2-C_{30} 알케닐기, C_2-C_{30} 알키닐기, C_1-C_{30} 알콕시기, C_1-C_{30} 알킬티오기 및 $-Si(Q_{11})(Q_{12})(Q_{13})$ 중에서 선택되고,

[0023] 상기 Q_1 내지 Q_3 및 Q_{11} 내지 Q_{13} 은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C_1-C_{30} 알킬기, C_2-C_{30} 알케닐기, C_2-C_{30} 알키닐기, C_1-C_{30} 알콕시기 및 C_1-C_{30} 알킬티오기 중에서 선택되고,

[0024] * 및 *'은 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

[0025] 다른 측면에 따르면, 상기 유기 반도체 화합물을 1종 이상 포함한 유기 반도체 막을 포함하는 전자 소자가 제공된다.

발명의 효과

[0026] 상기 유기 반도체 화합물을 포함한 전자 소자는 높은 전하 이동도를 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 전자 소자 중 광전 소자를 개략적으로 도시한 단면도이다.

도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 반도체 화합물의 수용액 중 UV-Vis 흡광도 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 3는 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 반도체 화합물의 투과도 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 반도체 화합물의 수용액에서의 전자 스핀 공명(Electron spin resonance: ESR) 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 5은 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 반도체 화합물의 자외선 광전자 스펙트럼(Ultraviolet photoelectron spectrum: UPS)을 나타낸 것이다.

도 6는 본 발명의 일 구현예에 따른 전자 소자 중 유기 태양 전지의 전류 밀도-전압 곡선을 도시한 것이다.

도 7은 본 발명의 일 구현예에 따른 전자 소자 중 유기 태양 전지의 외부 양자 효율 스펙트럼(External quantum efficiency: EQE)을 나타낸 것이다.

도 8은 본 발명의 일 구현예에 따른 전자 소자의 전압-전류 곡선을 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

[0029] 본 명세서 중 "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징 또는 구성 요소가 존재함을 의미하는 것이고, 하나 이상의 다른 특징들 또는 구성 요소가 부가될 가능성을 미리 배제하는 것은 아니다.

[0030] 본 명세서 중 층, 막 등의 각종 구성요소가 다른 구성요소 "상에" 있다고 할 때, 이는 다른 구성요소 "바로 상에" 있는 경우뿐 아니라 그 사이에 다른 구성요소가 개재된 경우도 포함한다.

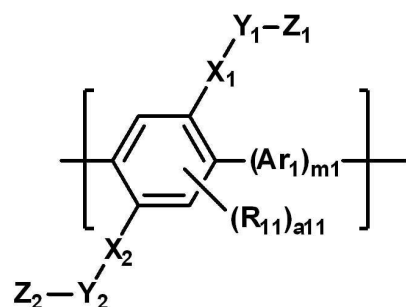
[0031] 본 명세서 중 C₅-C₆₀카보시클릭 그룹이란, 고리-형성 원자로서 탄소만을 포함한 탄소수 5 내지 60의 모노시클릭 또는 폴리시클릭 그룹을 의미한다. 상기 C₅-C₆₀카보시클릭 그룹은 방향족 카보시클릭 그룹 또는 비-방향족 카보시클릭 그룹일 수 있다. 상기 C₅-C₆₀카보시클릭 그룹은 벤젠과 같은 고리, 페닐기와 같은 1가 그룹 또는 페닐렌기와 같은 2가 그룹일 수 있다. 또는, 상기 C₅-C₆₀카보시클릭 그룹에 연결된 치환기에 개수에 따라, 상기 C₅-C₆₀카보시클릭 그룹은 3가 그룹 또는 4가 그룹일 수 있는 등 다양한 변형이 가능하다.

[0032] 본 명세서 중 C₁-C₆₀헤테로시클릭 그룹이란, 상기 C₅-C₆₀카보시클릭 그룹과 동일한 구조를 갖되, 고리-형성 원자로서, 탄소(탄소수는 1 내지 60일 수 있음) 외에, N, O, Si, P 및 S 중에서 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 포함한 그룹을 의미한다.

[0033] 본 명세서 중 * 및 *'은, 다른 정의가 없는 한, 해당 화학식 중 이웃한 원자와의 결합 사이트를 의미한다.

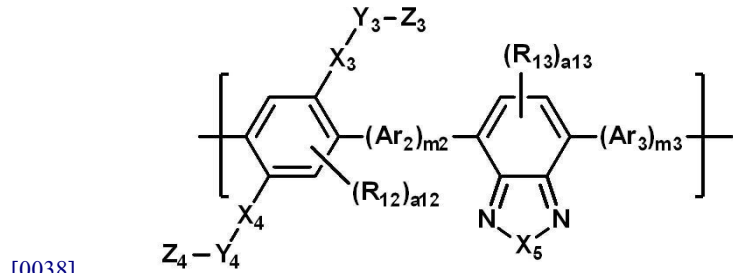
[0034] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 유기 반도체 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 제1반복단위 및 하기 화학식 2로 표시되는 제2반복단위를 포함할 수 있다:

[0035] <화학식 1>



[0036]

[0037] <화학식 2>



[0038]

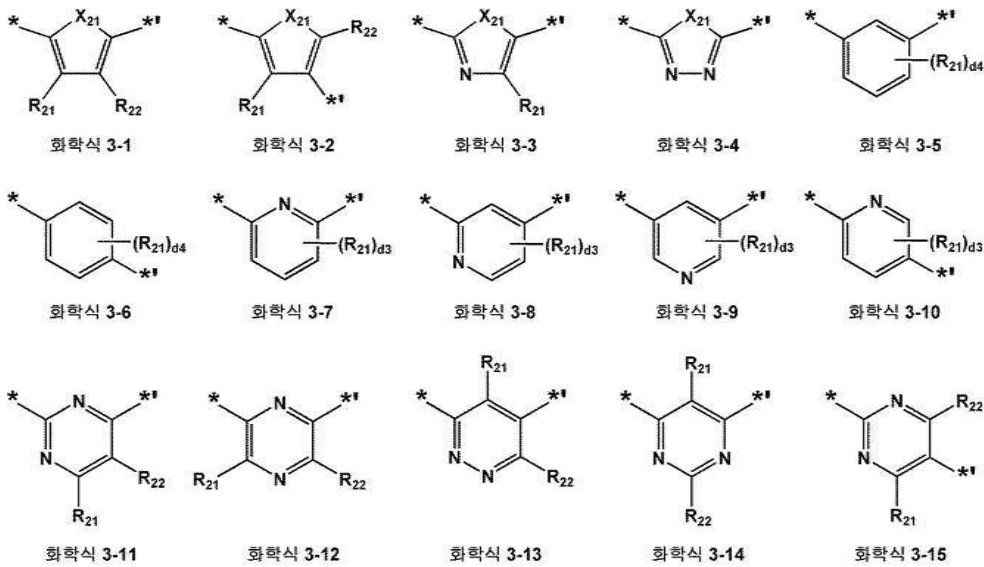
[0039] 상기 화학식 1 및 2 중, X_1 내지 X_4 는 서로 독립적으로, 0 또는 S이다. 일 구현예를 따르면, 상기 X_1 내지 X_4 는 각각 0일 수 있다.

[0040] 상기 화학식 1 및 2 중, Y_1 내지 Y_4 는 서로 독립적으로, $-C_nH_{2n}-$ 로 표시되고, n은 1 내지 20 중에서 선택된 정수이다.

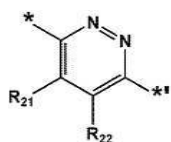
[0041] 상기 화학식 2 중, X_5 는 $N(R_{14})$, 0, S 또는 Se이다. 일 구현예를 따르면, 상기 X_5 는 0, S 또는 Se일 수 있다. 예를 들어, 상기 X_5 는 S일 수 있고, 다만 이에 한정되지 않는다.

[0042] 상기 화학식 1 및 2 중, Ar_1 내지 Ar_3 는 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C_5-C_{60} 카보시클릭 그룹 또는 치환 또는 비치환된 C_1-C_{60} 헤테로시클릭 그룹이다.

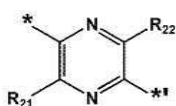
[0043] 일 구현예를 따르면, 상기 Ar_1 내지 Ar_3 는 서로 독립적으로, 하기 화학식 3-1 내지 3-35로 표시되는 그룹 중에서 선택될 수 있다:



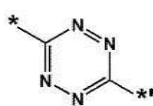
[0044]



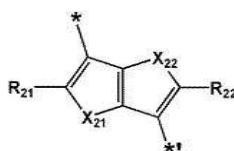
화학식 3-16



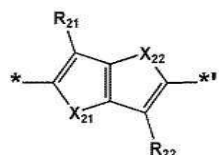
화학식 3-17



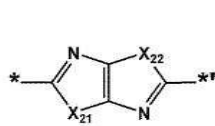
화학식 3-18



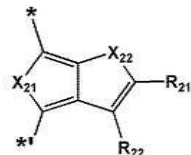
화학식 3-19



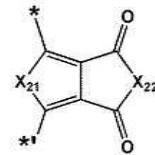
화학식 3-20



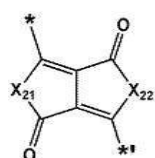
화학식 3-21



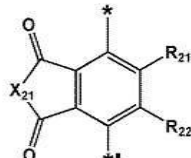
화학식 3-22



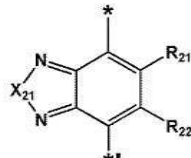
화학식 3-23



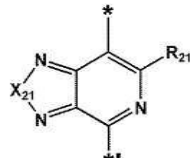
화학식 3-24



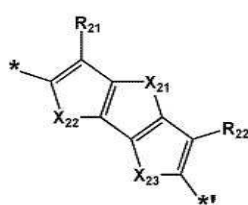
화학식 3-25



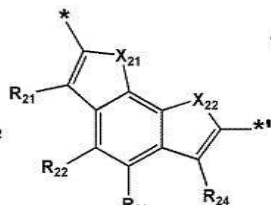
화학식 3-26



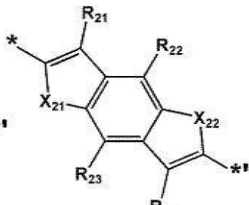
화학식 3-27



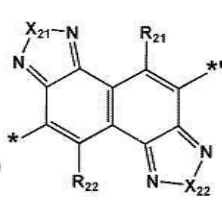
화학식 3-28



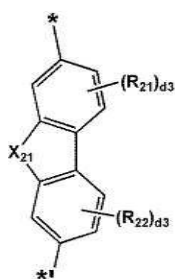
화학식 3-29



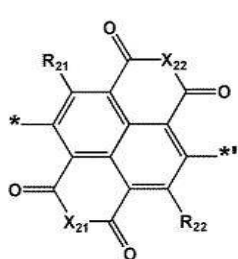
화학식 3-30



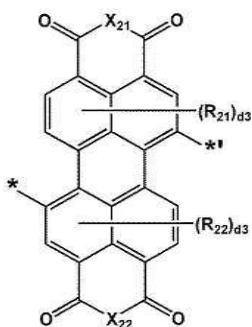
화학식 3-31



화학식 3-32



화학식 3-33



화학식 3-34



화학식 3-35

상기 화학식 3-1 내지 3-35 중,

X_{21} 내지 X_{23} 은 서로 독립적으로, $C(R_{25})(R_{26})$, O, S, Se, $N(R_{25})$, $Si(R_{25})(R_{26})$ 및 $Ge(R_{25})(R_{26})$ 중에서 선택되고,

R_{21} 내지 R_{26} 은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C_1 - C_{30} 알킬기, C_2 - C_{30} 알케닐기, C_2 - C_{30} 알키닐기, C_1 - C_{30} 알콕시기, C_1 - C_{30} 알킬티오기 및 $-Si(Q_{31})(Q_{32})(Q_{33})$ 중에서 선택되고,

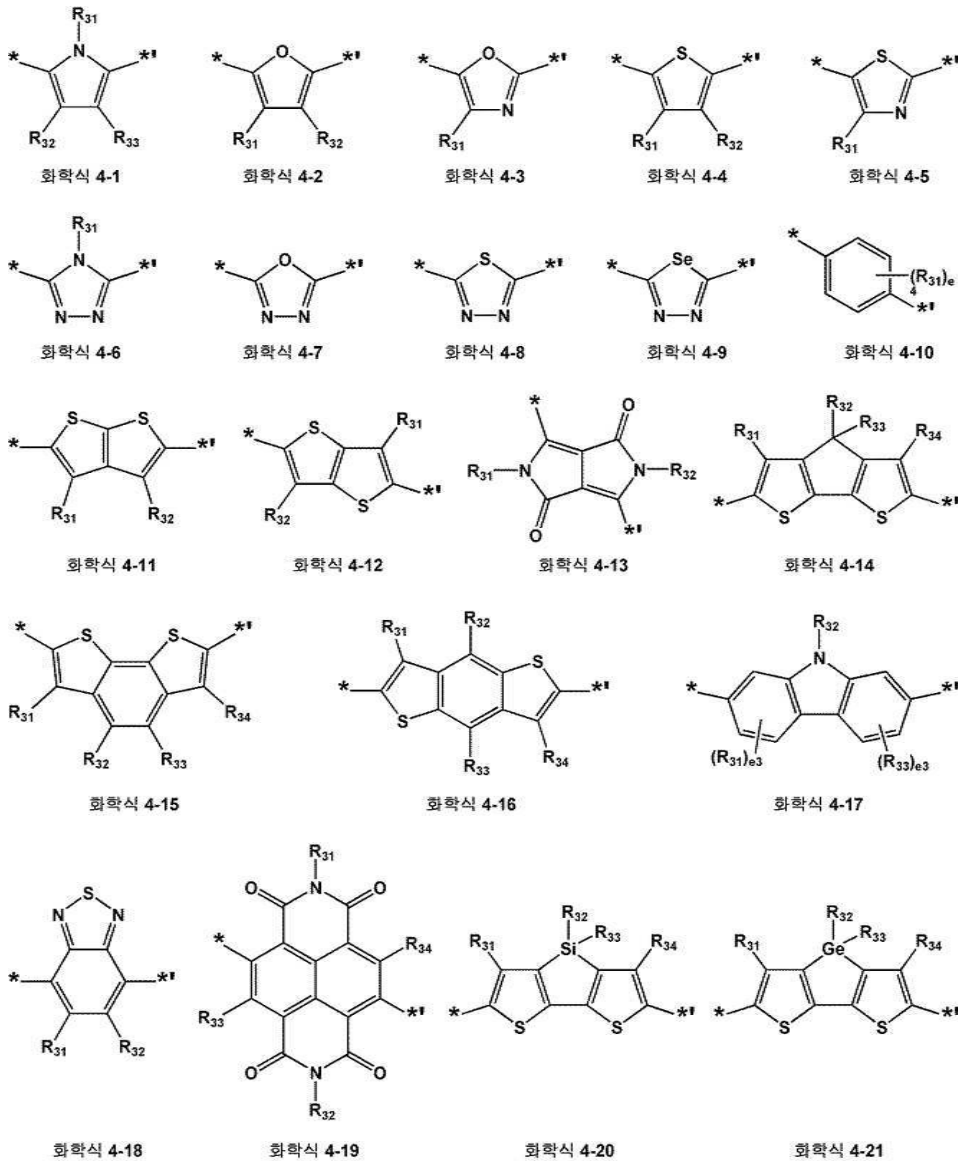
상기 Q_{31} 내지 Q_{33} 은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C_1 - C_{30} 알킬기, C_2 - C_{30} 알케닐기, C_2 - C_{30} 알키닐기, C_1 - C_{30} 알콕시기 및 C_1 - C_{30} 알킬티오기 중에서 선택되고,

d3은 1 내지 3의 정수 중에서 선택되고,

d4는 1 내지 4의 정수 중에서 선택되고,

* 및 *'은 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

일 구현예를 따르면, 상기 Ar_1 내지 Ar_3 은 서로 독립적으로, 하기 화학식 4-1 내지 4-21로 표시되는 그룹 중에서 선택될 수 있다:



상기 화학식 4-1 내지 4-21 중,

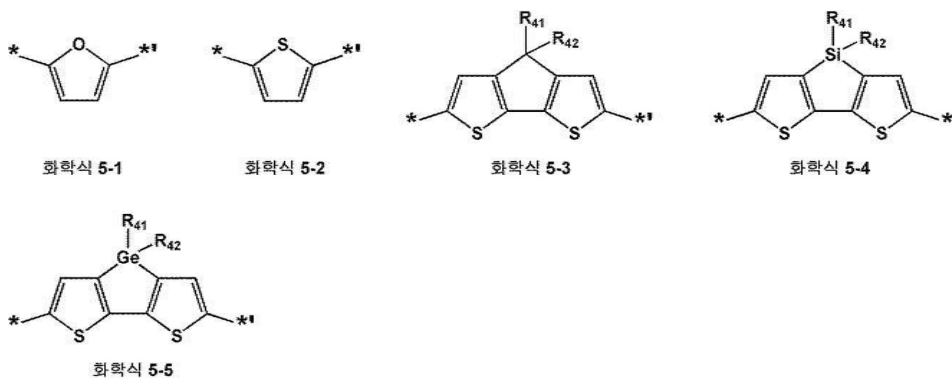
R_{31} 내지 R_{34} 는 서로 독립적으로, 수소, C_1 - C_{30} 알킬기, C_1 - C_{30} 알콕시기 및 C_1 - C_{30} 알킬티오기 중에서 선택되고,

e_3 은 1 내지 3의 정수 중에서 선택되고,

e_4 는 1 내지 4의 정수 중에서 선택되고,

* 및 *'은 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

다른 구현예를 따르면, 상기 Ar_1 내지 Ar_3 은 서로 독립적으로, 하기 화학식 5-1 내지 5-5로 표시되는 그룹 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:



[0063]

[0064]

상기 화학식 5-1 내지 5-5 중, R_{41} 및 R_{42} 는 서로 독립적으로, 수소 및 C_1 - C_{30} 알킬기 중에서 선택되고, * 및 *'은 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

[0065]

상기 화학식 1 및 2 중, m_1 내지 m_3 은 서로 독립적으로, 0, 1, 2, 3, 4 또는 5이다. 일 구현예를 따르면, 상기 화학식 1 및 2 중, m_1 내지 m_3 은 서로 독립적으로, 1, 2 또는 3이다. 예를 들어, 상기 m_1 내지 m_3 은 각각 1일 수 있고, 다만 이에 한정되지 않는다.

[0066]

상기 화학식 1 및 2 중, R_{11} 내지 R_{14} 는 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{30} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{30} 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{30} 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{30} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{30} 알킬티오기 및 -Si(Q_1)(Q_2)(Q_3) 중에서 선택될 수 있고, 상기 치환된 C_1 - C_{30} 알킬기, 치환된 C_2 - C_{30} 알케닐기, 치환된 C_2 - C_{30} 알키닐기, 치환된 C_1 - C_{30} 알콕시기 및 치환된 C_1 - C_{30} 알킬티오기의 치환기 중 적어도 하나는, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C_1 - C_{30} 알킬기, C_2 - C_{30} 알케닐기, C_2 - C_{30} 알키닐기, C_1 - C_{30} 알콕시기, C_1 - C_{30} 알킬티오기 및 -Si(Q_{11})(Q_{12})(Q_{13}) 중에서 선택될 수 있으며, 상기 Q_1 내지 Q_3 및 Q_{11} 내지 Q_{13} 은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C_1 - C_{30} 알킬기, C_2 - C_{30} 알케닐기, C_2 - C_{30} 알키닐기, C_1 - C_{30} 알콕시기 및 C_1 - C_{30} 알킬티오기 중에서 선택될 수 있다.

[0067]

예를 들어, 상기 R_{11} 내지 R_{14} 는 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C_1 - C_{30} 알킬기, C_2 - C_{30} 알케닐기, C_2 - C_{30} 알키닐기, C_1 - C_{30} 알콕시기, C_1 - C_{30} 알킬티오기 및 -Si(Q_1)(Q_2)(Q_3) 중에서 선택될 수 있다.

[0068]

일 구현예를 따르면, 상기 R_{11} 내지 R_{14} 는 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C_1 - C_{30} 알킬기 및 -Si(Q_1)(Q_2)(Q_3) 중에서 선택될 수 있다.

[0069]

다른 구현예를 따르면, 상기 R_{11} 내지 R_{14} 는 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C_1 - C_{30} 알킬기, -F로 치환된 C_1 - C_{30} 알킬기, C_2 - C_{30} 알케닐기, C_2 - C_{30} 알키닐기, C_1 - C_{30} 알콕시기 및 C_1 - C_{30} 알킬티오기 중에서 선택될 수 있다.

[0070]

다른 구현예를 따르면, 상기 R_{11} 내지 R_{14} 는 서로 독립적으로, 수소, -F, -Cl, -Br, -I 및 C_1 - C_{30} 알킬기 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0071]

상기 화학식 1 및 2 중, a_{11} 내지 a_{13} 은 서로 독립적으로, 0, 1 또는 2이다.

[0072]

상기 a_{11} 내지 a_{13} 은 각각 R_{11} 내지 R_{13} 의 개수를 나타낸 것으로, a_{11} 이 2인 경우, 2개의 R_{11} 은 서로 동일하거나 상이할 수 있고, a_{12} 가 2인 경우, 2개의 R_{12} 는 서로 동일하거나 상이할 수 있고, a_{13} 이 2인 경우, 2개의 R_{13} 은 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 일 구현예를 따르면, 상기 a_{11} 내지 a_{13} 은 서로 독립적으로, 0 또는 1일 수 있다. 예를 들어, 상기 a_1 내지 a_{13} 은 각각 0일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0073]

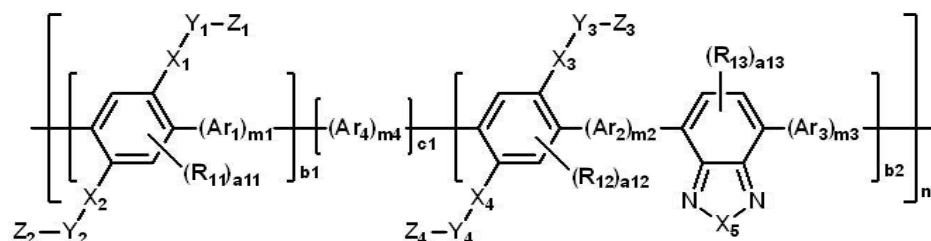
상기 화학식 2 중, X_{11} 은 C(R_{15})(R_{16}), Si(R_{15})(R_{16}) 또는 Ge(R_{15})(R_{16})일 수 있고, 상기 R_{15} 및 R_{16} 에 대한 설명은 각각 R_1 에 대한 설명을 참조한다. 예를 들어, 상기 X_{11} 은 Si(R_{15})(R_{16})일 수 있으나, 이에 한정되는 것은

아니다.

[0074] 상기 화학식 2 중, X_{12} 및 X_{13} 은 서로 독립적으로, O, S 또는 Se일 수 있다. 예를 들어, 상기 X_{12} 및 X_{13} 은 모두 S일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0075] 일 구현예를 따르면, 상기 유기 반도체 화합물은 하기 화학식 1A로 표시될 수 있다:

[0076] <화학식 1A>



[0077]

[0078] 상기 화학식 1A 중, X_1 내지 X_5 , Y_1 내지 Y_4 , Z_1 내지 Z_4 , Ar_1 내지 Ar_3 , m_1 내지 m_3 , R_{11} 내지 R_{14} 및 a_{11} 내지 a_{13} 은 각각 본 명세서에 기재된 설명을 참조한다.

[0079] 상기 화학식 1A 중, Ar_4 는 치환 또는 비치환된 C_5 - C_{60} 카보시클릭 그룹 또는 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{60} 헤테로시클릭 그룹이다. 상기 Ar_4 에 대한 설명은 본 명세서 중 Ar_1 내지 Ar_3 에 대한 설명을 참조할 수 있다.

[0080] 상기 화학식 1A 중, m_4 는 0, 1, 2, 3, 4 또는 5이다. 상기 m_4 에 대한 설명은 본 명세서 중 m_1 내지 m_3 에 대한 설명을 참조할 수 있다.

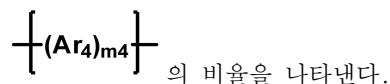
[0081] 상기 화학식 1A 중, b_1 는 $0 < b_1 < 1$ 을 만족하는 실수이고,

[0082] b_2 는 $0 < b_2 < 1$ 을 만족하는 실수이고,

[0083] c_1 은 $0 \leq c_1 \leq 1$ 을 만족하는 실수이고,

[0084] b_1 , b_2 및 c_1 은 $b_1 + b_2 + c_1 = 1$ 을 만족한다.

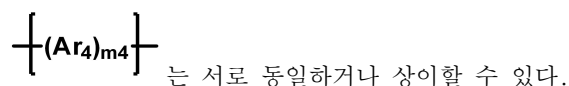
[0085] 상기 b_1 , b_2 및 c_1 은 상기 화학식 1로 표시되는 제1반복단위, 상기 화학식 2로 표시되는 제1반복단위 및



[0086] 상기 화학식 1A로 표시된 유기 반도체 화합물 중에 포함된 제1반복단위가 2 이상인 경우에, 2 이상의 제1반복단위는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[0087] 상기 화학식 1A로 표시된 유기 반도체 화합물 중에 포함된 제2반복단위가 2 이상인 경우에, 2 이상의 제2반복단위는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[0088] 상기 화학식 1A로 표시된 유기 반도체 화합물 중에 포함된 $\left[(Ar_4)_{m_4} \right]$ 가 2 이상인 경우에, 2 이상의

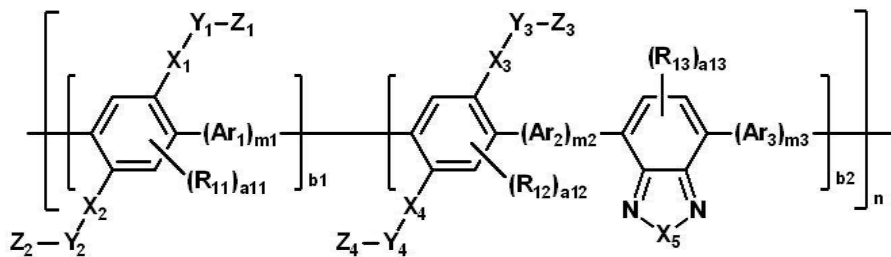


[0089] 일 구현예를 따르면, 상기 c_1 은 0일 수 있다.

[0090] 상기 화학식 1 중, n 은 5 내지 100,000의 정수 중에서 선택될 수 있다. 상기 n 은 대괄호 내에 기재된 그룹의 개수를 나타낸 것으로, 상기 대괄호 내에 기재된 그룹은 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 일 구현예를 따르면, 상기 n 은 5 내지 50,000의 정수 중에서 선택될 수 있다. 다른 구현예를 따르면, 상기 n 은 5 내지 10,000의 정수 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0091] 일 구현예를 따르면, 상기 유기 반도체 화합물은 하기 화학식 1B로 표시될 수 있다:

[0092] <화학식 1B>



[0093]

[0094] 상기 화학식 1B 중,

[0095] X_1 내지 X_5 , Y_1 내지 Y_4 , Z_1 내지 Z_4 , Ar_1 내지 Ar_3 , m_1 내지 m_3 , R_{11} 내지 R_{14} 및 a_{11} 내지 a_{13} 은 각각 각각 본 명세서에 기재된 설명을 참조하고,

[0096] b_1 는 $0 < b_1 < 1$ 을 만족하는 실수이고,

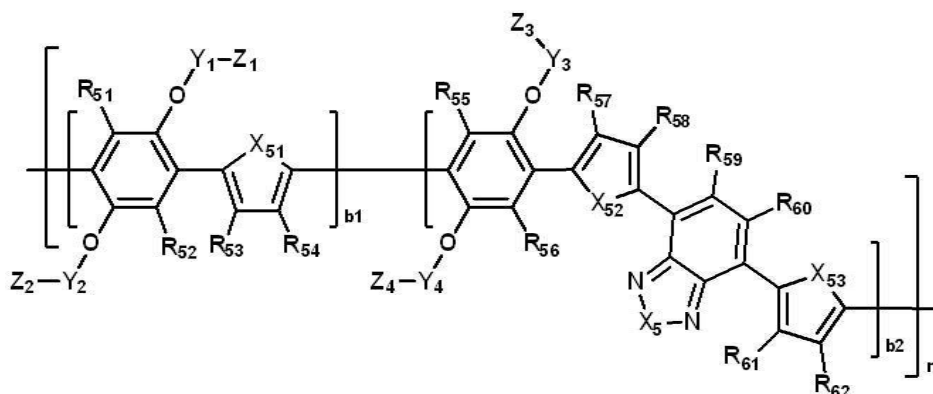
[0097] b_2 는 $0 < b_2 < 1$ 을 만족하는 실수이고,

[0098] b_1 및 b_2 는 $b_1 + b_2 = 1$ 을 만족하고,

[0099] n 은 5 내지 100,000의 정수 중에서 선택된다.

[0100] 다른 구현예를 따르면, 상기 유기 반도체 화합물은 하기 화학식 1B-1로 표시될 수 있다:

[0101] <화학식 1B-1>



[0102]

[0103] 상기 화학식 1B-1 중,

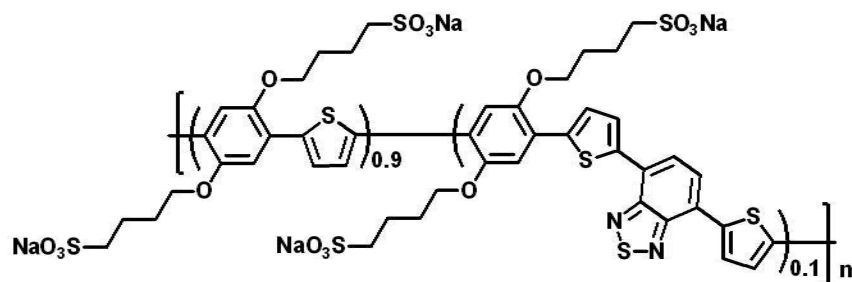
[0104] X_5 , Y_1 내지 Y_4 , Z_1 내지 Z_4 , b_1 , b_2 및 n 은 각각 본 명세서에 기재된 설명을 참조하고,

[0105] X_{51} 내지 X_{53} 은 서로 독립적으로, O, S 또는 Se이고,

[0106] R_{51} 내지 R_{62} 는 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C_1 - C_{30} 알킬기, -F로 치환된 C_1 - C_{30} 알킬기, C_2 - C_{30} 알케닐기, C_2 - C_{30} 알키닐기, C_1 - C_{30} 알콕시기 및 C_1 - C_{30} 알킬티오기 중에서 선택된다.

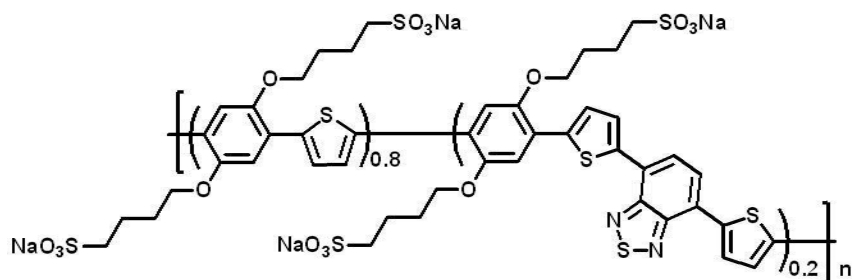
[0107] 일 구현예를 따르면, 상기 유기 반도체 화합물은 하기 화합물 1 내지 4 중 어느 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:

[0108] <화합물 1>



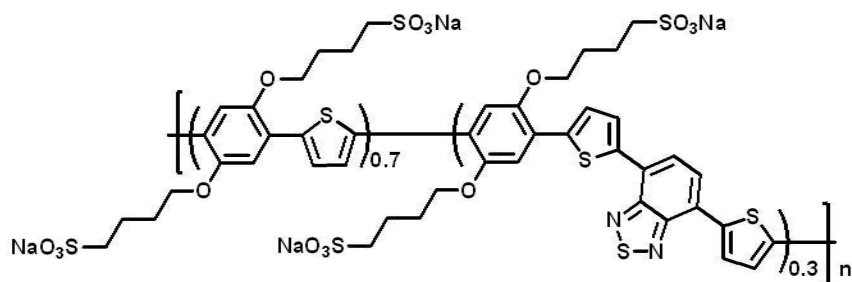
[0109]

[0110] <화합물 2>



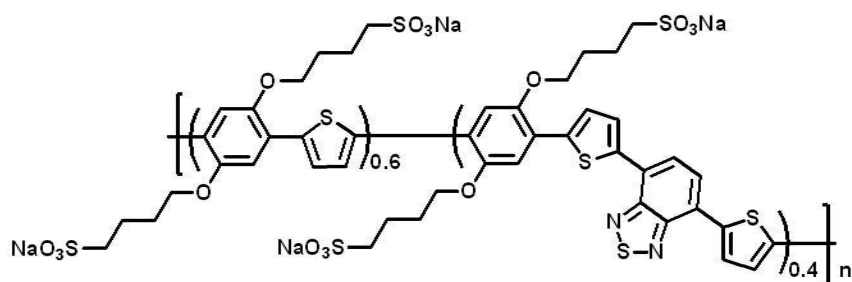
[0111]

[0112] <화합물 3>



[0113]

[0114] <화합물 4>



[0115]

[0116] 상기 화합물 1 내지 4 중, n은 5 내지 100,000의 정수 중에서 선택된다.

[0117] 일 구현예를 따르면, 상기 유기 반도체 화합물은 랜덤 공중합체, 교대 공중합체, 주기 공중합체 또는 블록 공중합체일 수 있다. 예를 들어, 상기 유기 반도체 화합물은 상기 화학식 1로 표시되는 제1반복단위와 상기 화학식 2로 표시되는 제2반복단위가 무작위로 배열된 랜덤 공중합체일 수 있다.

[0118] 일 구현예를 따르면, 상기 유기 반도체 화합물은 5,000 g/mol 내지 100,000,000 g/mol의 수평균 분자량(number average molecular weight: Mn)을 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 유기 반도체 화합물은 8,000 g/mol 내지 10,000,000 g/mol의 수평균 분자량을 가질 수 있다. 일 구현예를 따르면, 상기 유기 반도체 화합물은 10,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol의 수평균 분자량을 가질 수 있다. 또 다른 구현예를 따르면, 상기 유기 반도체 화합물은 15,000 g/mol 내지 100,000 g/mol의 수평균 분자량을 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0119] 일 구현예를 따르면, 상기 유기 반도체 화합물은 5,000 g/mol 내지 100,000,000 g/mol의 중량평균 분자량

(weight average molecular weight: Mw)을 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 유기 반도체 화합물은 8,000 g/mol 내지 10,000,000 g/mol의 중량평균 분자량을 가질 수 있다. 일 구현예를 따르면, 상기 유기 반도체 화합물은 10,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol의 중량평균 분자량을 가질 수 있다. 또 다른 구현예를 따르면, 상기 유기 반도체 화합물은 15,000 g/mol 내지 500,000 g/mol의 중량평균 분자량을 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0120] 일 구현예를 따르면, 상기 유기 반도체 화합물은 1 내지 10의 분자량 분포(polydispersity: PDI)를 가질 수 있다. 예를 들어, 유기 반도체 화합물은 1 내지 4(예를 들면, 2 내지 3)의 분자량 분포를 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0121] 상기 유기 반도체 화합물은 상기 화학식 1로 표시되는 제1반복단위 및 상기 화학식 2로 표시되는 제2반복단위를 포함하며, 각각의 단위는 $-X_k-Y_k-Z_k$ (k 는 1, 2, 3 또는 4)로 표시되는 치환기로 치환된 페닐렌기를 포함한다. 상기 $-X_k-Y_k-Z_k$ 치환기로 인해 상기 유기 반도체 화합물은 물과 같은 극성 용매에 대한 용해도가 높아, 상기 유기 반도체 화합물을 포함한 유기 반도체 막을 형성할 경우에 롤투롤(roll-to-roll) 코팅 방법 등을 이용하여 대면 적화가 용이하며, 공정에 드는 비용을 절감할 수 있다. 또한, 상기 $-X_k-Y_k-Z_k$ 치환기는 상기 유기 반도체 화합물의 편극성(polarizability) 또는 쌍극자 모멘트(dipole moment)에 기여하여 분자간 상호작용을 향상시킴으로써, 상기 유기 반도체 화합물을 채용한 전자 소자, 예를 들어 유기 박막 트랜지스터는 높은 정공 이동도를 가질 수 있다.

[0122] 상기 유기 반도체 화합물의 합성 방법은 후술하는 실시예를 참조하여 당업자가 인식할 수 있다.

[0123] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 유기 반도체 화합물을 1종 이상 포함한 유기 반도체 막이 제공된다.

[0124] 상기 유기 반도체 막의 제조 방법은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어 1종 이상의 상기 유기 반도체 화합물을 증착하거나, 또는 용액 공정으로 코팅함으로써 형성할 수 있다. 예를 들어, 상기 유기 반도체 막은 열 증착, 진공 증착, 레이저 증착, 스크린 인쇄, 프린팅, 임프린팅(imprinting), 스핀 코팅, 딥핑(dipping), 잉크젯팅, 드롭 캐스팅, 스프레이 코팅 등을 사용하여 제조될 수 있다. 선택적으로, 상기 증착 또는 코팅 후에 열처리 단계를 더 포함할 수 있으며, 이를 통해 상기 유기 반도체 막의 치밀성 및 균일성을 보다 향상시킬 수 있다. 상기 열처리 단계는 당해 분야의 통상의 기술자(이하, '당업자'라 함)가 사용되는 유기 반도체 화합물 및 용매 등을 고려하여 적절히 선택할 수 있으며, 예를 들어 60℃ 내지 300℃에서 1분 내지 2시간 동안 수행될 수 있다.

[0125] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 유기 반도체 화합물을 1종 이상 포함한 유기 반도체 막을 포함하는 전자 소자가 제공된다.

[0126] 상기 유기 반도체 막을 포함하는 전자 소자는, 예를 들어 유기 박막 트랜지스터(organic thin-film transistor: OTFT), 유기 발광 다이오드(organic light emitting diode: OLED), 유기 태양 전지(organic solar cell: OSC) 및 유기 광 센서(organic photo sensor: OPD) 중 어느 하나일 수 있다.

[0127] 일 구현예를 따르면, 상기 유기 반도체 막을 포함하는 전자 소자는 광전 소자일 수 있다.

[0128] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 광전 소자를 개략적으로 도시한 단면도이다.

[0129] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 구현예에 따른 광전 소자(10)는 제1전극(110), 광활성층(150), 정공 전송 영역(170) 및 제2전극(190)을 차례로 구비한다.

[0130] 상기 제1전극(110)의 하부 및/또는 상기 제2전극(190)의 상부에는 기판(미도시)이 추가로 배치될 수 있다. 상기 기판으로는, 기계적 강도, 열안정성, 투명성, 표면 평활성, 취급 용이성 및 방수성이 우수한 유리 기판 또는 플라스틱 기판을 사용할 수 있다.

[0131] 상기 제1전극(110)은, 예를 들면 기판 상부에, 제1전극용 물질을 증착법 또는 스퍼터링법 등을 이용하여 제공함으로써 형성될 수 있다.

[0132] 상기 제1전극(110)은 투과형 전극일 수 있다. 투과형 전극인 제1전극(110)을 형성하기 위하여, 제1전극용 물질은, 인듐 주석 산화물(ITO), 인듐 아연 산화물(IZO), 주석 산화물(SnO_2), 아연 산화물(ZnO), 알루미늄 도핑된 아연 산화물(AZO), 갈륨 도핑된 아연 산화물(GZO), 안티몬 주석 산화물(ATO), 플루오린 주석 산화물(FTO), 은 나노 입자, 은 나노 와이어, 탄소 나노 튜브(CNT) 및 이의 임의의 조합 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또는, 반투과형 전극 또는 반사형 전극인 제1전극(110)을 형성하기 위하여, 제1전극용

물질은, 마그네슘(Mg), 은(Ag), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 및 이의 임의의 조합 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0133] 상기 제1전극(110) 상부에는 상기 광활성층(150)이 배치되고, 상기 제1전극(110) 및 상기 광활성층(150) 사이에는 전자 전송 영역이 추가로 배치될 수 있다.
- [0134] 상기 전자 전송 영역에 포함된 각 층, 광활성층(150) 및 정공 전송층은 각각, 진공 증착법, 스핀 코팅법, 캐스트법, LB법(Langmuir-Blodgett), 잉크젯 프린팅법, 레이저 프린팅법, 레이저 열전사법(Laser Induced Thermal Imaging, LITI) 등과 같은 다양한 방법을 이용하여, 소정 영역에 형성될 수 있다.
- [0135] 상기 전자 전송 영역은 상기 광활성층(150)에서 생성된 전자가 제1전극으로 이동되는 확률을 높여줄 수 있다.
- [0136] 일 구현예에 따르면, 상기 전자 전송 영역은 전자 전송층을 포함한 1층 또는 2층 이상의 적층 구조일 수 있다.
- [0137] 상기 전자 전송층은, 예를 들어 전자추출 금속 산화물(electron-extracting metal oxides)을 포함할 수 있다.
- [0138] 일 구현예에 따르면, 상기 전자 전송층은 Ti 산화물, Zn 산화물, In 산화물, Sn 산화물, W 산화물, Nb 산화물, Mo 산화물, Mg 산화물, Zr 산화물, Sr 산화물, Yr 산화물, La 산화물, V 산화물, Al 산화물, Y 산화물, Sc 산화물, Sm 산화물, Ga 산화물, SrTi 산화물 또는 이들의 복합물을 포함할 수 있다.
- [0139] 다른 구현예에 따르면, 상기 전자 전송층은 ZnO, TiO₂, Nb₂O₅, Al₂O₃, ZrO₂, SnO₂ 또는 AZO를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0140] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 전자 전송층은 ZnO를 포함하거나, 또는 ZnO만을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0141] 또한, 상기 전자 전송층은 전술한 전자추출 금속 산화물에 추가로, 또는 전술한 전자추출 금속 산화물 대신 유기 단분자, 유기 고분자 등을 포함할 수 있다.
- [0142] 상기 전자 전송 영역 상부에는 광활성층(150)이 배치되어 있다. 상기 광활성층(150)은 빛을 받아 정공과 전자를 발생시키고, 이렇게 생성된 정공과 전자를 각각 양극과 음극으로 전달시키며, 일반적으로 전자주개 물질(electron donor) 및 전자받개 물질(electron acceptor)을 포함한다. 본 명세서에서 전자주개 물질이란 음전하 또는 비공유전자쌍을 갖는 것으로 양전하 또는 전자쌍이 결여된 부분에 전자를 공여하거나, 음전하나 비공유 전자쌍을 갖지 않더라도 전자받개와 혼합된 상태에서 빛을 받았을 때 분자 자체의 풍부한 전자 보유 성질로 인하여 전기 음성도가 큰 전자받개로 여기된 전자(excited electron)를 전달할 수 있는 것을 말한다. 본 명세서에서 전자받개 물질이란 전자주개 물질로부터 전자를 받아들이는 것을 의미한다.
- [0143] 상기 광활성층(150)은 전자받개 물질을 포함하는 층과 전자주개 물질을 포함하는 층을 포함한 다층 구조일 수 있다. 또는, 상기 광활성층(150)은 전자받개 물질과 전자주개 물질이 혼합된 하나의 층을 포함한 단층 구조 또는 다층 구조일 수 있다.
- [0144] 상기 전자주개 물질은, 예를 들어 폴리(3-헥실티오펜)(P3HT), 폴리([2,6'-4,8-디(5-에틸헥실티에닐)벤조[1,2-b;3,3-b]디티오펜}{3-플루오로-2-[(2-에틸헥실)카보닐]티에노[3,4-b]티오펜디일}(PTB7-Th), 폴리실록산카바졸, 폴리아닐린, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리(1-메톡시-4-(0-디스퍼스레1)-2,5-페닐렌-비닐렌, 폴리인돌, 폴리카바졸, 폴리피리디아진, 폴리이소티아나프탈렌, 폴리페닐렌설파이드, 폴리비닐피리딘, 폴리티오펜, 폴리플루오렌, 폴리피리딘 및 이들의 유도체 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0145] 상기 전자받개 물질은, 예를 들어 풀러렌(fullerene), 풀러렌 유도체, 폴리벤즈이미다졸(PBI), 3,4,9,10-페틸렌 테트라카르복실릭 비스벤즈이미다졸(PTCBI), [6,6]페닐 C₆₁ 부티르산 메틸 에스테르(PCBM), [6,6]페닐 C₇₁ 부티르산 메틸 에스테르(PC₇₁BM) 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0146] 상기 광활성층(150)은 약 10 nm 내지 약 500 nm의 두께를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 광활성층(150)은 약 50 nm 내지 약 300 nm의 두께를 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0147] 상기 광활성층(150) 상에 정공 전송 영역(170)이 배치되고, 상기 정공 전송 영역(170)이 상기 유기 반도체 화합물을 포함할 수 있다.
- [0148] 상기 정공 전송 영역(170)은 상기 광활성층(150)에서 생성된 정공이 제2전극으로 이동되는 확률을 높여줄 수 있다.

- [0149] 상기 정공 전송 영역(170)은 상기 유기 반도체 화합물을 포함한 유기 반도체 막을 포함할 수 있고, 예를 들어 PEDOT:PSS(Poly(3,4-ethylenedioxy-thiophene) doped with poly(styrenesulfonic acid)), N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD), 구리 프탈로시아닌(CuPc), 산화바나듐(V_2O_5), 산화텅스텐(WO_3), 산화니켈(NiO), 산화몰리브덴(MoO_2 , MoO_3), 산화구리(CuO), 산화루테튬(RuO_2), 세륨 도핑된 산화텅스텐($CeWO_3$), 공액계 전해질(conjugated polyelectrolyte) 사슬기 말단에 술폰화(sulfonation)기가 도입된 고분자, 클로로벤조산, 및 이의 임의의 조합을 더 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0150] 상기 정공 전송 영역(170)은 약 0 초과 내지 200 nm 이하의 두께를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 정공 전송 영역(170)은 약 0 초과 내지 100 nm 이하(예를 들면, 약 2 nm 내지 약 10 nm)의 두께를 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0151] 상기 광활성층(150) 또는 상기 정공 전송층 상에는 제2전극(190)이 배치되어 있다. 상기 제2전극(190)은 일함수가 큰 금속, 합금, 전기 전도성 화합물 및 이들의 혼합물 등을 포함할 수 있다. 상기 제2전극(190)은, 리튬(Li), 은(Ag), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag), ITO 및 IZO 중에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 제2전극(190)은 투과형 전극, 반투과형 전극 또는 반사형 전극일 수 있다.
- [0152] 일 구현예에 있어서, 상기 광전 소자는 광전지, 광 검출기, 유기 태양 전지, 포토다이오드 또는 포토트랜지스터일 수 있다. 예를 들어, 상기 광전 소자는 유기태양전지(예를 들면, 인버트 유기태양전지) 또는 유기포토다이오드일 수 있다.
- [0153] 일 구현예를 따르면, 상기 광전 소자는 유기 태양 전지일 수 있다.
- [0154] 일 구현예를 따르면, 상기 유기 태양 전지는
- [0155] 제1전극; 상기 제1전극에 대향된 제2전극;
- [0156] 상기 제1전극 및 상기 제2전극 사이에 개재된 광활성층;
- [0157] 상기 제1전극 및 상기 광활성층 사이에 개재된 전자 전송 영역; 및
- [0158] 상기 광활성층 및 제2전극 사이에 개재된 정공 전송 영역;을 포함하고,
- [0159] 상기 정공 전송 영역이 상기 유기 반도체 화합물을 1종 이상 포함한 유기 반도체 막을 포함할 수 있다. 상기 유기 태양 전지는 높은 에너지 전환 효율을 가질 수 있다.
- [0160] 다른 구현예를 따르면, 상기 유기 반도체 막을 포함하는 전자 소자는 유기 박막 트랜지스터일 수 있다. 예를 들어 상기 전자 소자는 바텀-게이트/바텀-컨택(bottom-gate/bottom-contact: BGBC) 구조를 갖는 유기 박막 트랜지스터일 수 있고, 이러한 유기 박막 트랜지스터는 기판; 상기 기판 상의 게이트 전극; 상기 게이트 전극 상의 게이트 절연막; 상기 게이트 절연막 상의, 상기 유기 반도체 화합물을 1종 이상 포함한 유기 반도체 막; 상기 유기 반도체 막 상의 소스 전극 및 드레인 전극;을 포함할 수 있다. 또는, 예를 들어 상기 전자 소자는 탑-게이트/바텀-컨택(top-gate/bottom-contact: TGBC) 구조를 갖는 유기 박막 트랜지스터일 수 있고, 이러한 유기 박막 트랜지스터는 기판; 상기 기판 상의 소스 전극 및 드레인 전극; 상기 소스 전극 및 드레인 전극 상의, 상기 유기 반도체 화합물을 1종 이상 포함한 유기 반도체 막; 상기 유기 반도체 막 상의 게이트 절연막; 및 상기 게이트 절연막 상의 게이트 전극;을 포함할 수 있다.
- [0161] 예를 들어, 상기 기판은 기계적 강도, 열안정성, 표면 평활성, 취급 용이성 및 방수성 등을 고려하여 선택될 수 있으며, 예를 들어 실리콘 웨이퍼 또는 유리 기판이나, 또는 폴리에테르술포(polyethersulphone), 폴리아크릴레이트(polyacrylate), 폴리에테르 이미드(polyetherimide), 폴리이미드(polyimide), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate) 등의 플라스틱 필름이 코팅된 유기 기판이 사용될 수 있다.
- [0162] 예를 들어, 상기 소스 전극, 드레인 전극 및 게이트 전극은 각각 단일층인 단층 구조 또는 복수의 층을 갖는 다층 구조를 가질 수 있으며, 유기 박막 트랜지스터에 통상적으로 사용되는 금속(예를 들면, Au, Al, Ag, Mg, Ca, Yb, Cs-ITO, 이들의 합금 등)을 포함할 수 있다.
- [0163] 예를 들어, 상기 게이트 절연막은 단일층인 단층 구조 또는 복수의 층을 갖는 다층 구조를 가질 수 있으며, 유기 박막 트랜지스터에 통상적으로 사용되는 유전율이 큰 절연체가 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 게이트 절연막은 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol)계 화합물, 폴리이미드(polyimide)계 화합물, 폴리아크릴

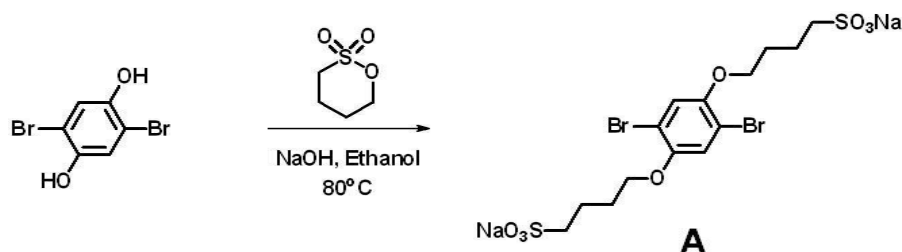
(polyacryl)계 화합물, 폴리스티렌(polystyrene)계 화합물, 벤조시클로부탄(benzocyclobutane, BCB) 등과 같은 유기 재료, 질화규소(SiN_x), 산화알루미늄(Al_2O_3), 산화규소(SiO_2) 등과 같은 무기 재료, 또는 이들이 조합을 포함할 수 있다. 또는, 상기 게이트 절연막은 다양한 이온성 액체(ionic liquids) 및 절연성 고분자를 포함할 수 있다. 이온성 액체란 상온에서 액체로 존재하며, 액체의 장점인 고분자 재료에 대한 우수한 용해성과 금속 염이라는 특징을 지니면서 이온으로서의 장점인 비폭발성, 낮은 휘발성, 열적 안정성을 갖는 재료를 말한다. 예를 들어, 상기 게이트 절연막은 이온성 액체(예를 들면, [EMI][TFSA] 및/또는 [EMI][TFSI]) 및 불소계 절연성 고분자(예를 들면, P(VDF-TrFE) 및/또는 P(VDF-HFP))를 포함할 수 있다. 이때, 상기 이온성 액체 및 절연성 고분자의 혼합 비율은 당업자가 적절히 선택할 수 있으며, 예를 들어 1:99 내지 2:98의 부피비로 혼합될 수 있다.

[0164] 이하에서, 합성에 및 실시예를 들어 본 발명의 일 구현예를 따르는 유기 반도체 화합물, 및 전자 소자 중 하나인 유기 박막 트랜지스터에 대하여 보다 구체적으로 설명한다. 하기 합성에 및 실시예 중 "A 대신 B를 사용하였다"란 표현 중 A의 몰당량과 B의 몰당량은 서로 동일하다.

[0165] [실시예]

[0166] **합성예 1: 화합물 1 내지 4의 합성**

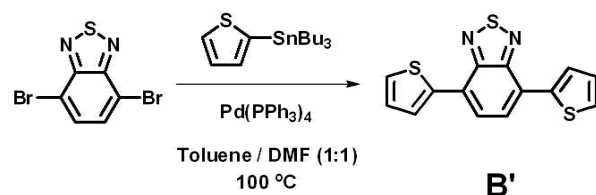
[0167] (1) 중간체 A의 합성



[0168]

[0169] 반응 플라스크에 2,5-dibromohydroquinone(2 g, 7.47 mmol) 및 NaOH(0.90 g, 22.4 mmol)을 넣고, 에탄올(17.5 mL)에 용해시켰다. 1,4-Butanesultone (2.28 mL, 22.4 mmol)을 시린지(syringe)에 넣고, 80°C에서 환류 교반하였다. 21시간 후에, 반응 혼합물을 에탄올에 침전시키고 여과한 다음, 물:에탄올(1:5 부피비)로 재결정하여 정제하여 흰색 고체를 수득하였다. (4.25 g, 수득률 98%). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, D_2O): δ = 7.31(s, 2H), 4.07(t, 4H), 3.00(m, 4H), 1.94(m, 8H).

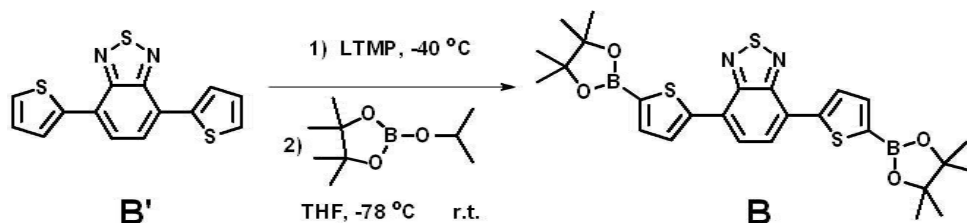
[0170] (2) 중간체 B'의 합성



[0171]

[0172] 반응 플라스크에 4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]thiadiazole (0.3 g, 1.02 mmol), 2-(Tributylstannyl)thiophene(0.81 mL, 2.56mmol) 및 Tetrakis(triphenylphosphine) palladium(0)(47.2 mg, 0.0408 mmol)을 넣고, 무수 DMF(4 mL) 및 무수 톨루엔(4 mL)에 용해시켰다. 반응 혼합물을 100°C에서 환류 교반하였다. 2시간 후, 반응 혼합물을 디클로로메탄과 물로 3회 추출하였다. 무수 MgSO_4 로 유기층을 건조시키고, 용매를 증발시킨 후, 메탄올로 재결정하여 정제하여 적색 고체를 수득하였다. (0.30 g, 수득률 99%). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.13(d, 2H), 7.89(s, 2H), 7.47(d, 2H), 7.22(t, 2H).

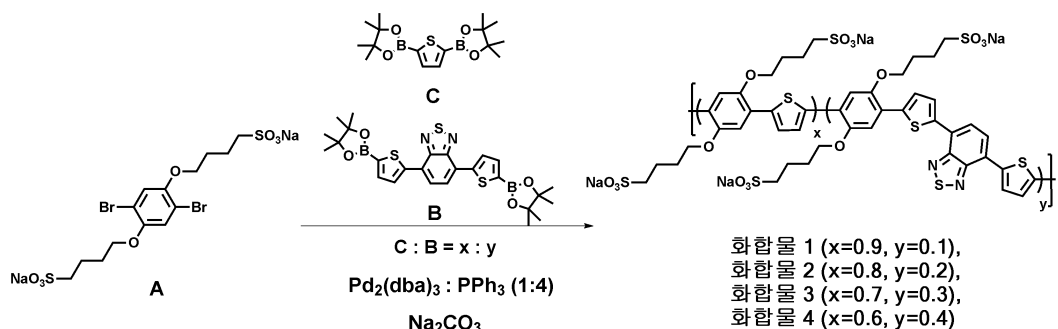
[0173] (3) 중간체 B의 합성



[0174]

[0175] 반응 플라스크에 중간체 B'(0.8 g, 2.67 mmol)를 넣고 무수 THF에 용해시킨 뒤, 아세톤과 드라이 아이스를 이용하여 -78℃로 냉각시켰다. 다른 반응 플라스크에, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine(1.19 mL, 7 mmol) 및 무수 THF를 넣고 교반한 뒤, 아세톤과 드라이 아이스를 이용하여 -78℃로 냉각시켰다. 다음으로, n-BuLi(1.6M in hexane, 4.53 mL, 7.25 mmol)를 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine 용액에 적가하고, 용액을 15분 동안 -78℃로 유지하였다. 중간체 B'의 용액에 lithium 2,2,6,6-tetramethylpiperidide (LTMP)를 적가하고, 아세토니트릴과 드라이 아이스를 이용해 1시간 동안 -40℃로 유지하였다. 다시 온도를 -78℃로 낮추고, 시린지를 이용해 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane(1.41 mL, 6.92mmol)를 천천히 첨가하였다. 반응 온도를 상온으로 높이고, 20분 동안 교반하였다. 반응 후, 반응 혼합물을 ether와 brine을 이용해 추출하였다. 무수 MgSO₄를 이용해 유기층을 건조시키고 용매는 증발시킨 뒤, 아세토니트릴을 이용해 정제하여 적색 고체를 수득하였다. (0.57 g, 수득률 41%). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.19(d, 2H), 7.95(s, 2H), 7.72(d, 2H), 1.38(s, 24H). ¹³C-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 152.78, 145.98, 138.03, 128.89, 126.46, 126.43, 84.42, 24.95. (m/z) 551.13.

[0176] (4) 화합물 1의 합성



[0177]

[0178] 화염 건조된 반응 플라스크에 중간체 A(400 mg, 0.68mmol), 화합물 C(207.1 mg, 0.62mmol), 중간체 B(35.8 mg, 0.07mmol), Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0)(12.5 mg, 0.01 mmol), triphenylphosphine(14.4 mg, 0.05 mmol) 및 Na₂CO₃(362.8 mg, 3.42mmol)을 넣고, 탈기된(degassed) 물 및 탈기된 DMF(12 mL)에 용해시켰다. 반응 혼합물을 교반하고, 온도를 60℃에서 90℃로 서서히 높였다. 2일 경과 후, 말단 캡핑제(end-capper) (2-bromothiophene, 0.1 mL)를 첨가하고, 2시간 동안 교반하였다. 반응 후, 온도를 상온으로 낮추고 반응 생성물을 아세톤에 부었다. 침전된 고분자를 썸블 관(thimble tube)을 통해 여과하고, 아세톤, 메탄올, THF 및 물로 Soxhlet 추출하였다. 수용액 부분은 반투과성 막(분자량 컷오프 = 3500)을 이용해 3일간 투석하여 더욱 정제하고, 냉각 건조하여 어두운 갈색 고체인 화합물 1을 수득하였다. (317.5 mg, 수득률 88%). 원자 분석 결과: C 37.7, H 4.1, N 0.4, S 15.8.

[0179] (5) 화합물 2의 합성

[0180] 화염 건조된 반응 플라스크에 중간체 A(300 mg, 0.51mmol), 화합물 C(138.1 mg, 0.41mmol), 중간체 B(53.6 mg, 0.10mmol), Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0)(9.4 mg, 0.01 mmol), triphenylphosphine(10.8 mg, 0.04 mmol) 및 Na₂CO₃(272.1 mg, 2.57mmol)을 넣고, 탈기된(degassed) 물 및 탈기된 DMF(9.2 mL)에 용해시켰다. 반응 혼합물을 교반하고, 온도를 60℃에서 90℃로 서서히 높였다. 2일 경과 후, 말단 캡핑제(end-capper) (2-bromothiophene, 0.1 mL)를 첨가하고, 2시간 동안 교반하였다. 반응 후, 온도를 상온으로 낮추고 반응 생성물을 아세톤에 부었다. 침전된 고분자를 썸블 관(thimble tube)을 통해 여과하고, 아세톤, 메탄올, THF 및 물

로 Soxhlet 추출하였다. 수용액 부분은 반투과성 막(분자량 컷오프 = 3500)을 이용해 3일간 투석하여 더욱 정제하고, 냉각 건조하여 어두운 갈색 고체인 화합물 1을 수득하였다. (198 mg, 수득률 70%). 원자 분석 결과: C 38.1, H 4.2, N 0.7, S 15.8.

[0181] (6) 화합물 3의 합성

[0182] 화염 건조된 반응 플라스크에 중간체 A(400 mg, 0.68mmol), 화합물 C(2161.1 mg, 0.48mmol), 중간체 B(107.3 mg, 0.21mmol), Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0)(12.5 mg, 0.01 mmol), triphenylphosphine(14.4 mg, 0.04 mmol) 및 Na₂CO₃(362.8 mg, 3.42mmol)을 넣고, 탈기된(degassed) 물 및 탈기된 DMF(12 mL)에 용해시켰다. 반응 혼합물을 교반하고, 온도를 60℃에서 90℃으로 서서히 높였다. 2일 경과 후, 말단 캡핑제(end-capper) (2-bromothiophene, 0.1 mL)를 첨가하고, 2시간 동안 교반하였다. 반응 후, 온도를 상온으로 낮추고 반응 생성물을 아세톤에 부었다. 침전된 고분자를 씬블 관(thimble tube)을 통해 여과하고, 아세톤, 메탄올, THF 및 물로 Soxhlet 추출하였다. 수용액 부분은 반투과성 막(분자량 컷오프 = 3500)을 이용해 3일간 투석하여 더욱 정제하고, 냉각 건조하여 어두운 갈색 고체인 화합물 1을 수득하였다. (257.2 mg, 수득률 66%). 원자 분석 결과: C 38.7, H 4.2, N 1.0, S 16.6.

[0183] (7) 화합물 4의 합성

[0184] 화염 건조된 반응 플라스크에 중간체 A(400 mg, 0.68mmol), 화합물 C(207138.1 mg, 0.41mmol), 중간체 B(143.1 mg, 0.27mmol), Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0)(12.5 mg, 0.01 mmol), triphenylphosphine(14.4 mg, 0.04 mmol) 및 Na₂CO₃(362.8 mg, 3.42mmol)을 넣고, 탈기된(degassed) 물 및 탈기된 DMF(12 mL)에 용해시켰다. 반응 혼합물을 교반하고, 온도를 60℃에서 90℃으로 서서히 높였다. 2일 경과 후, 말단 캡핑제(end-capper) (2-bromothiophene, 0.1 mL)를 첨가하고, 2시간 동안 교반하였다. 반응 후, 온도를 상온으로 낮추고 반응 생성물을 아세톤에 부었다. 침전된 고분자를 씬블 관(thimble tube)을 통해 여과하고, 아세톤, 메탄올, THF 및 물로 Soxhlet 추출하였다. 수용액 부분은 반투과성 막(분자량 컷오프 = 3500)을 이용해 3일간 투석하여 더욱 정제하고, 냉각 건조하여 어두운 갈색 고체인 화합물 1을 수득하였다. (167.3 mg, 수득률 41%). 원자 분석 결과: C 38.5, H 4.2, N 1.2, S 16.9.

[0185] 평가예 1: 유기 반도체 화합물의 광학 특성 평가(1)

[0186] 화합물 1 내지 4 및 비교 화합물 1의 수용액(농도: 각각 0.1 mg/mL in water)에 대해 UV-Vis 분광광도계(Perkin Elmer Lambda 9 UV/Vis spectrophotometer)를 사용하여 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 측정하고, 그 결과를 도 2에 도시하였다.

[0187] 도 2에 나타난 바와 같이, 상기 화합물 1 내지 4의 최대 흡광 파장은 비교 화합물 1에 비해 장파장으로 나타나, 본 발명의 일 구현예에 따른 화합물은 분자간 파이(δ) 결합이 증가하여 자가도핑(self-doping)이 강하게 일어난 것을 알 수 있다.

[0188] 평가예 2: 유기 반도체 화합물의 광학 특성 평가(2)

[0189] ITO 기판 상에 상기 화합물 1 내지 4, 비교 화합물 1 및 PEDOT:PSS를 각각 코팅한 후, UV-Vis 분광광도계(Perkin Elmer Lambda 9 UV/Vis spectrophotometer)를 사용하여 UV-Vis 투과도 스펙트럼을 측정하고, 이를 도 3에 나타냈다.

[0190] 도 3을 통해 확인할 수 있는 바와 같이, 상기 화합물 1 내지 4이 ITO 기판의 경우에, 코팅되지 않은 ITO와 거의 유사한 수준의 투과도를 나타내었으며, 특히 태양광의 세기가 강한 600 nm 내지 700 nm 영역에서의 빛의 투과도가 높아 유기 태양 전지에 적용하기에 유리함을 알 수 있다.

[0191] 평가예 3: 유기 반도체 화합물의 전자적 특성 평가

[0192] 화합물 1 내지 4 및 비교 화합물 1의 수용액(농도: 각각 0.1 mg/mL in water)에 대해 전자 스핀 공명(ESR) 스펙트럼(CW/Pulse EPR system, 78K, 9.42GHz microwave frequency, and 100 kHz modulation frequency, EMS plus)을 측정하고, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0193] 도 4를 참조하여, 본 발명의 일 구현예에 따른 상기 화합물 1 내지 4 내에 폴라론(polaron)이 존재함을 확인하였으며, 또한 비교 화합물 1의 경우에 비해 더 높은 강도(intensity)를 나타내어, 자가도핑(self-doping)이 강하게 일어난 것을 알 수 있다.

[0194] **평가예 4: 일함수 특성 평가**

[0195] ITO 기판 상에 상기 화합물 1 내지 4, 비교 화합물 1 및 PEDOT:PSS를 각각 코팅한 후, UV광전자분광 스펙트럼 (PHI 5000 VersaProbe, ULVAC PHI, Japan) with He(I) emission)을 측정하고, 이를 도 5에 나타냈다.

[0196] 도 5를 통해 확인할 수 있는 바와 같이, 상기 화합물 1 내지 4의 경우에 비교 화합물 1 및 PEDOT:PSS에 비해 더 큰 결합 에너지(binding energy) 값을 나타내, 본 발명의 일 구현예에 따른 화합물은 정공을 더 효과적으로 양극으로 이동시켜, 전자 소자에 적용되었을 경우에 전도도 향상에 기여할 수 있음을 알 수 있다.

[0197] **실시예 1: 광전 소자의 제조**

[0198] 애노드는 ITO 유리 기판을 아세톤 및 이소프로필 알코올을 이용하여 각 10분 동안 초음파 세정하고, 1시간 이상 80℃에서 건조한 후, 30분 동안 자외선을 조사하고 오존에 노출시켜 세정하였다.

[0199] 상기 ITO 유리 기판 상부에 화합물 1을 150℃에서 30분 동안 어닐링하여 20 내지 30 nm의 두께를 갖는 정공 전송층을 형성하였다. 이때, 상기 화합물 1은 물(또는 물에 20 부피%로 에틸렌 글리콜을 혼합한 용액) (8.0 mg/mL)에 용해시킨 후, 0.45 μm의 나일론 필터로 여과하여 제조하였다.

[0200] 상기 정공 전송층 상에 PTB7-Th:PC₇₁BM = 1:1.6 (질량비)의 혼합물을 클로로벤젠에 3 부피%로 1,8-diiodooctane (DIO)를 혼합한 용매(26.0 mg/mL)에 용해시키고, 글러브 박스 내에서 스핀코팅하여 광활성층을 형성하였다.

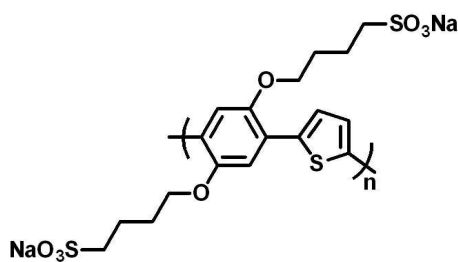
[0201] 상기 광활성층 상에 전자 전송층으로서 에탄올에 분산된 TiO₂ 나노입자 분산액(0.4 wt%)을 4000 rpm에서 40초 동안 스핀 코팅하여 TiO₂층을 형성하였다.

[0202] 상기 전자 전송층 상에 Al을 100 nm로 진공 증착하여 캐소드를 형성하였다.($<10^{-6}$ Torr). 제작된 유기 태양 전지의 활성 면적은 0.125 cm²이었다.

[0203] **실시예 2 내지 4 및 비교예 1 내지 2**

[0204] 화합물 1 대신 하기 표 1에 기재된 화합물을 이용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 태양 전지를 제조하였다. 비교 화합물 1의 구조는 하기와 같고, PEDOT:PSS는 Clevios P VP AI 4083 (Heraeus 사)를 사용하였다.

[0205] <비교 화합물 1>



[0206]

[0207] **평가예 5: 유기 태양 전지의 광전변환 특성 평가**

[0208] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 2의 유기 태양 전지의 전류 밀도-전압 곡선을 100 mWcm⁻² 세기의 AM 1.5G 조건에서 얻은 후, 이로부터 광전변환 파라미터 값 및 광전변환 효율을 구하였다.

[0209] <식 1>

[0210]
$$\text{충진율(FF)} = (V_{mp} \times I_{mp}) / (V_{oc} \times I_{sc})$$

[0211] <식 2>

[0212]
$$\text{에너지전환효율(PCE, \%)} = \text{충진율} \times J_{sc} \times V_{oc}$$

[0213] 상기 식 1 및 2 중, V_{mp} 는 최대 전력점에서 전압 값이고, I_{mp} 는 최대 전력점에서의 전류 값이고, V_{oc} 는 광개방 전압이고, I_{sc} 는 광 단락 전류이고, J_{sc} 는 광 단락 전류밀도를 나타낸다.

[0214] 도 6은 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 2의 유기태양전지의 전류 밀도-전압 곡선을 도시하며, 도 7은 유기 태양 전지의 외부 양자 효율(External quantum efficiency)을 나타낸 것이다.

[0215] 하기 표 1은 광전변환 파라미터 값 및 광전변환 효율을 나타낸다.

표 1

[0216]	정공 전송층	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	PCE (%)
실시예 1	화합물 1	0.78	16.37	0.68	8.82
실시예 2	화합물 2	0.79	16.09	0.70	8.81
실시예 3	화합물 3	0.79	16.08	0.69	8.81
실시예 4	화합물 4	0.79	15.78	0.69	8.66
비교예 1	비교 화합물 1	0.79	16.06	0.69	8.76
비교예 2	PEDOT:PSS	0.80	15.41	0.68	8.61

[0217] 상기 표 1을 참조하여, 실시예 1 내지 3의 유기 태양 전지는 비교예 1 내지 2의 유기 태양 전지에 비해 효율이 우수함을 알 수 있다. 따라서, 본 발명의 일 구현예에 따른 고분자 화합물을 전자 전송 영역에 포함한 광전 소자는 보다 높은 에너지 전환 효율을 가질 수 있음을 확인하였다.

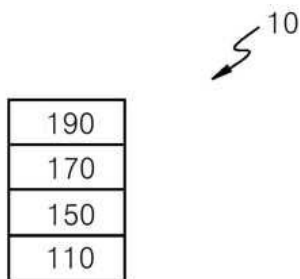
[0218] 평가예 6: 유기 태양 전지의 전도도 측정

[0219] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 2에서의 유기 태양 전지의 제작 과정에서, 전자 전송층으로서 TiO₂ 대신 MoO₃(7nm)를 이용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 유기 태양 전지를 제작하고, 각각의 소자의 전류-전압 곡선을 도 8에 나타내었다.

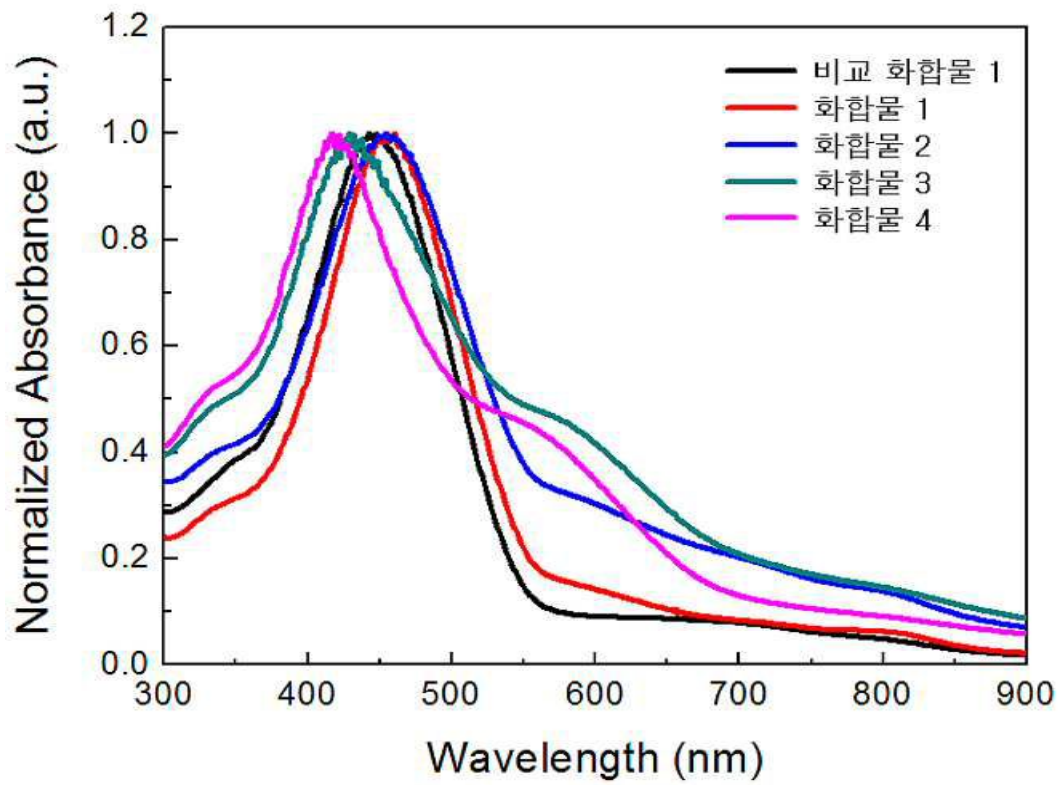
[0220] 도 8을 참조하여, 비교 화합물 1이나 PEDOT:PSS를 정공 전송층으로 이용한 경우에 비하여, 본 발명의 일 구현예에 따른 화합물 1 내지 4를 이용한 경우에 유기 태양 전지의 전류 전도도가 더욱 우수한 것을 확인하였다.

도면

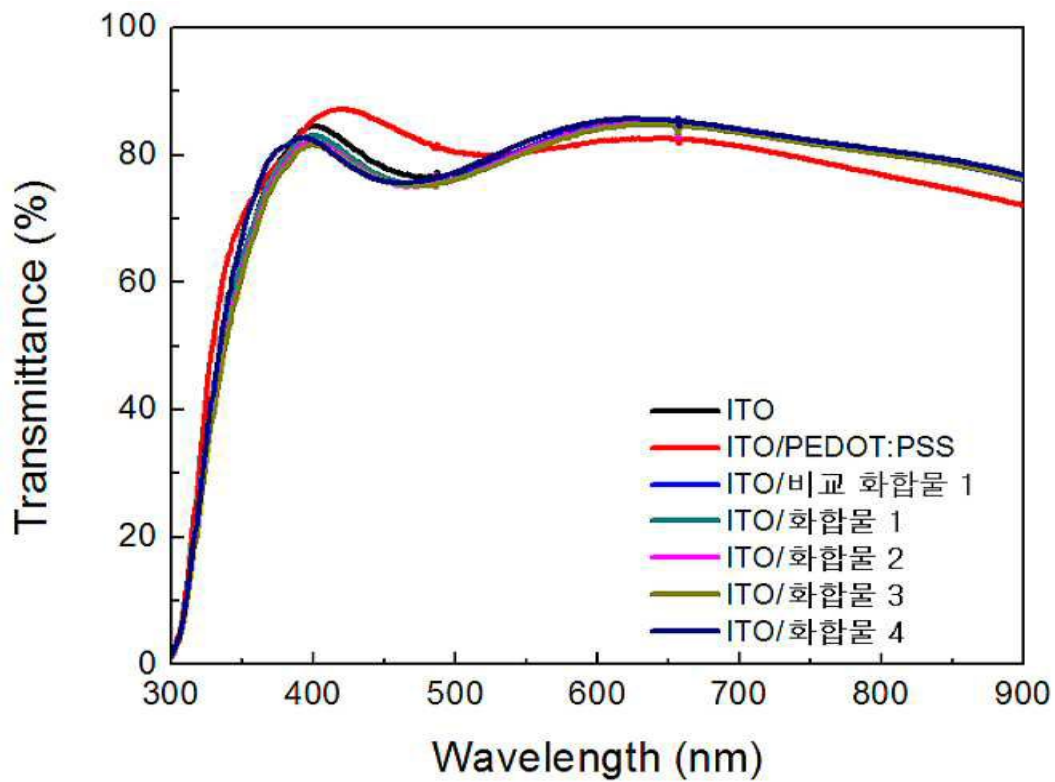
도면1



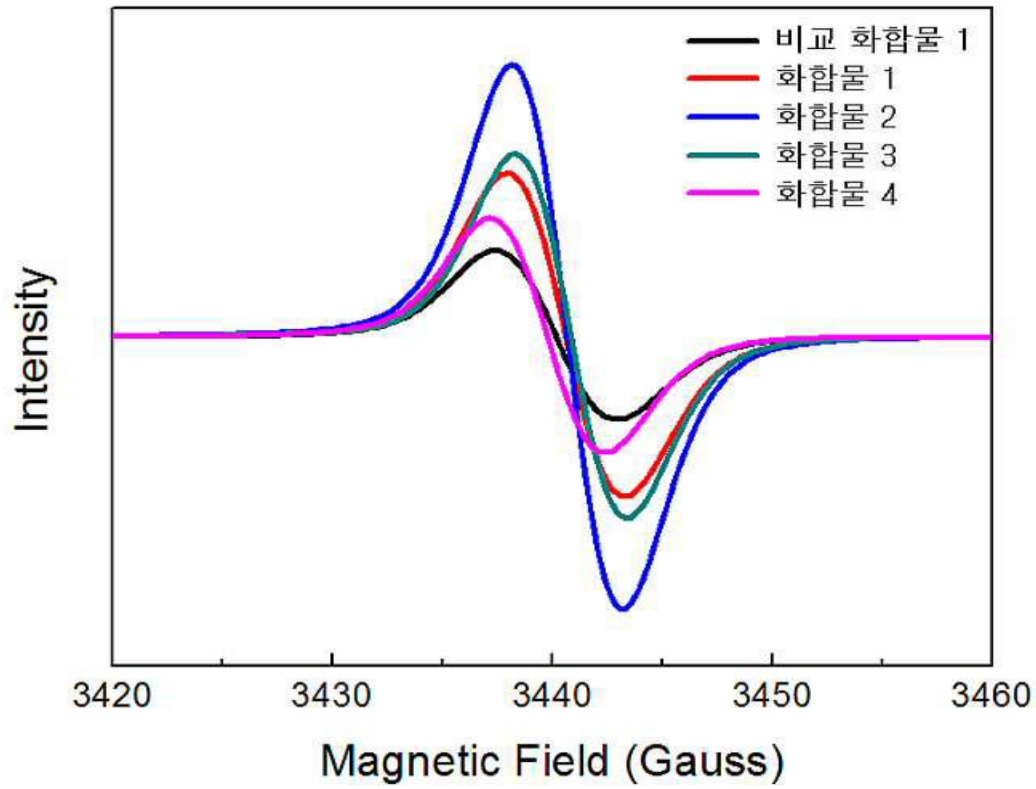
도면2



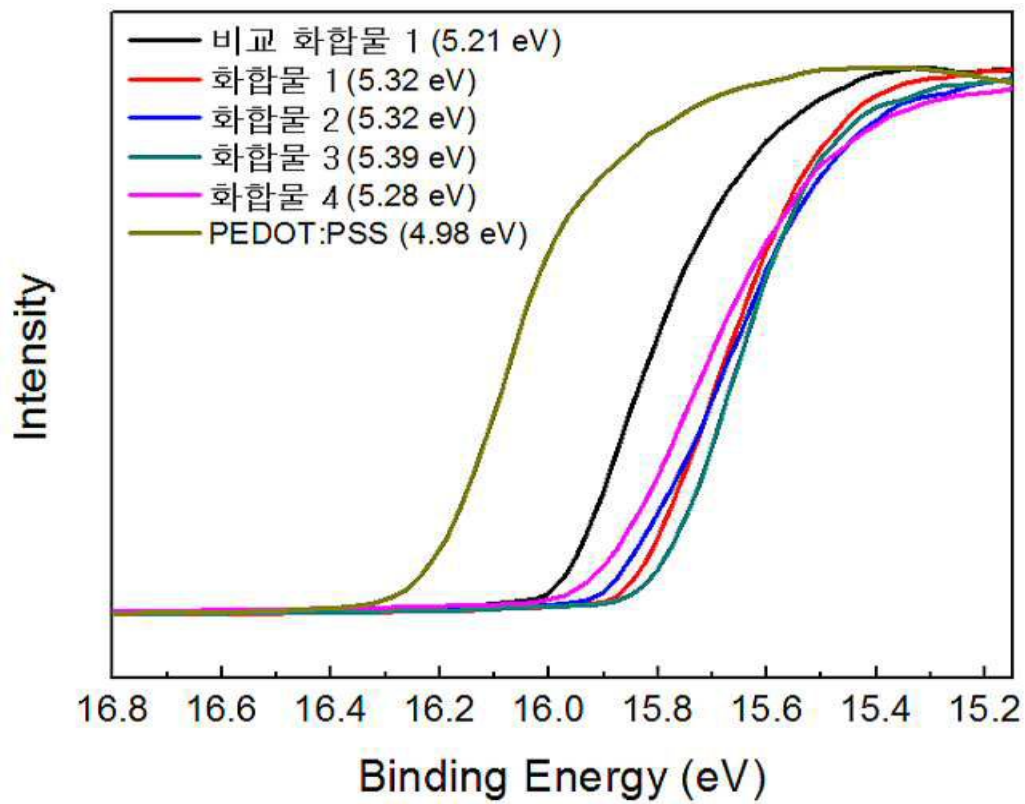
도면3



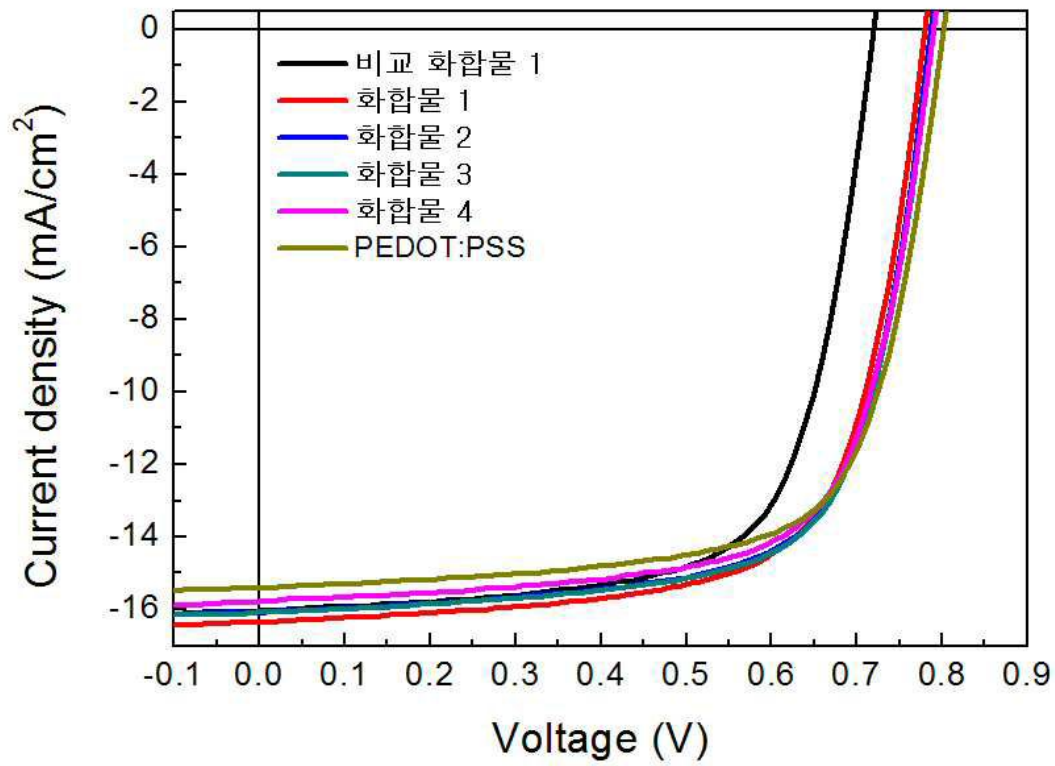
도면4



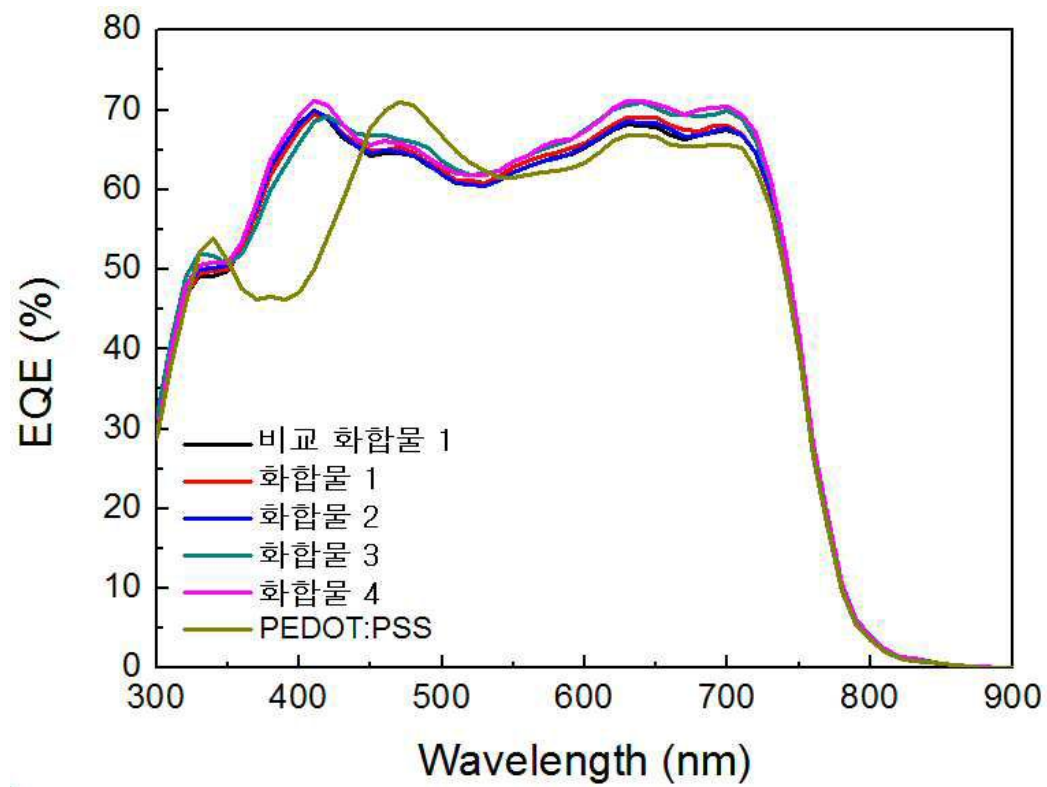
도면5



도면6



도면7



도면8

