



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0097354
(43) 공개일자 2022년07월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 61/12 (2006.01) H01L 51/42 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 61/12 (2019.01)
C08G 61/126 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0194496
(22) 출원일자 2021년12월31일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
1020200189486 2020년12월31일 대한민국(KR)

(71) 출원인
경상국립대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
(72) 발명자
김윤희
경상남도 진주시 가좌안골길21번길 5, 제일풍경채
101-1103(가좌동, 풍경채아파트)
권순기
경상남도 진주시 가좌안골길21번길 5, 제일풍경채
101-1103(가좌동, 풍경채아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

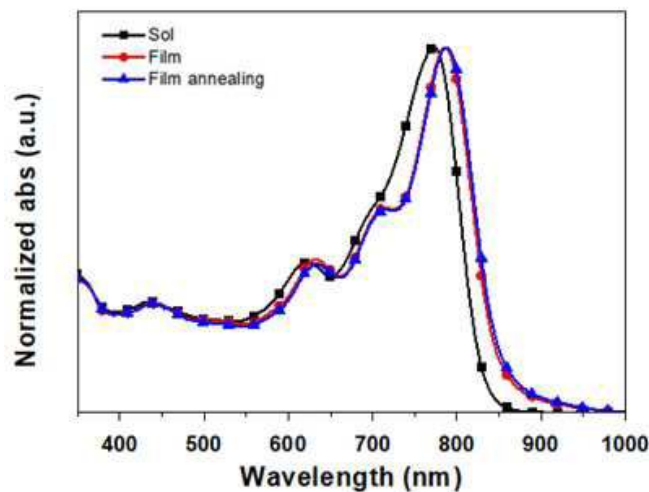
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 유연성을 갖는 신규한 중합체 및 이를 포함하는 유기 전자 소자

(57) 요약

본 발명은 유연성을 갖는 신규한 중합체 및 이를 포함하는 유기 전자 소자에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 51/424 (2013.01)
C08G 2261/3246 (2013.01)
C08G 2261/91 (2013.01)

이진우

대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원

(72) 발명자

하연희

경상남도 진주시 말티고개로 113, 103동 803호 (초전동, 초전대림아파트)

김범준

대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415165174
과제번호	20173010013000
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	신재생에너지핵심기술개발(R&D)
연구과제명	고신뢰 OPV용 폴리렌-프리 광활성층 조합재료 및 R2R 공정에 의한 대면적 유기태양
전지 모듈기술 개발	
기 여 율	1/3
과제수행기관명	경상대학교산학협력단
연구기간	2020.01.01 ~ 2020.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711112571
과제번호	2018R1A2A1A05078734
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	새로운 설계 개념을 통한 친환경 공정 가능한 고성능 유기 전자 소재 개발
기 여 율	1/3
과제수행기관명	경상대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711119407
과제번호	2020R1A4A101851611
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공분야기초연구사업
연구과제명	늘어나도 성능이 유지되는 태양전지 개발
기 여 율	1/3
과제수행기관명	한국과학기술원
연구기간	2020.07.01 ~ 2023.02.28

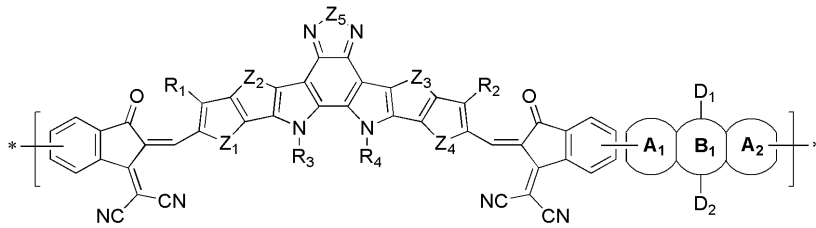
명세서

청구범위

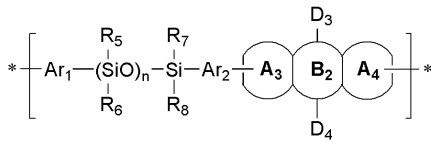
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 반복단위 및 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 포함하는 중합체:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1 및 2에서,

R₁ 내지 R₈은 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C50알킬이고;

Z₁ 내지 Z₅는 각각 독립적으로 S, Se 또는 NR^a이고, 여기서 R^a는 수소 또는 C1-C50알킬이고;

Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 C6-C50아릴렌 또는 C3-C50헤테로아릴렌이고, 상기 아릴렌 및 헤테로아릴렌은 C1-C50알킬, C1-C50알콕시, C1-C50알킬티오, C6-C50아릴, C3-C50헤테로아릴 및 할로겐에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며;

A₁ 내지 A₄는 각각 독립적으로 C3-C50헤테로아릴렌이고;

B₁ 및 B₂는 각각 독립적으로 C6-C50아릴렌이고;

D₁ 내지 D₄는 각각 독립적으로 수소, C6-C50아릴 또는 C3-C50헤테로아릴이고;

상기 A₁ 내지 A₄의 헤테로아릴렌, B₁ 및 B₂의 아릴렌 및 D₁ 내지 D₄의 아릴 및 헤테로아릴은 각각 C1-C50알킬, C1-C50알콕시, C1-C50알킬티오, C6-C50아릴, C3-C50헤테로아릴 및 할로겐에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 치환기로 더 치환될 수 있고;

n은 1 내지 20의 정수이다.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1의 R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 C6-C50알킬이고, Z₁ 내지 Z₄는 각각 독립적으로 S 또는 Se인, 중합체.

청구항 3

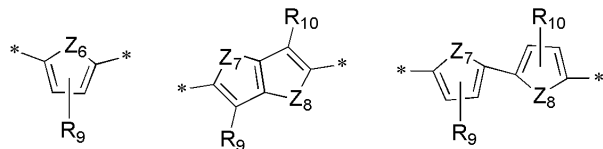
제 1항에 있어서,

상기 화학식 2의 n 은 1 내지 15의 정수이고, R_5 내지 R_8 은 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C30알킬인, 중합체.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 화학식 2의 Ar_1 및 Ar_2 는 각각 독립적으로 하기 구조식에서 선택되는 어느 하나인, 중합체:



상기 구조식에서,

R_9 및 R_{10} 은 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C20알킬이고;

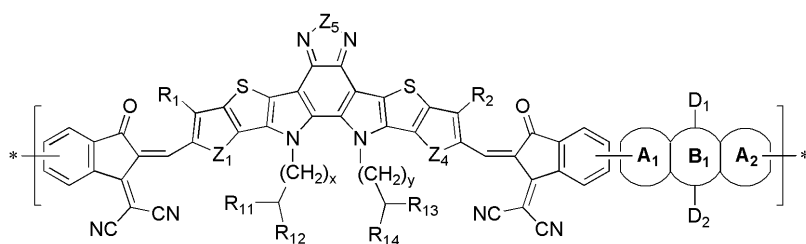
Z_6 내지 Z_8 은 각각 독립적으로 S, Se 또는 NR^b 이고, 여기서 R^b 는 수소 또는 C1-C20알킬이다.

청구항 5

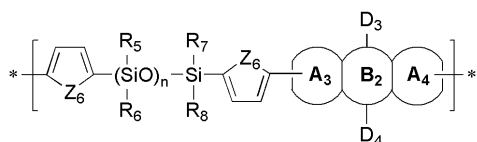
제 1항에 있어서,

하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위 및 하기 화학식 4로 표시되는 반복단위를 포함하는 중합체:

[화학식 3]



[화학식 4]

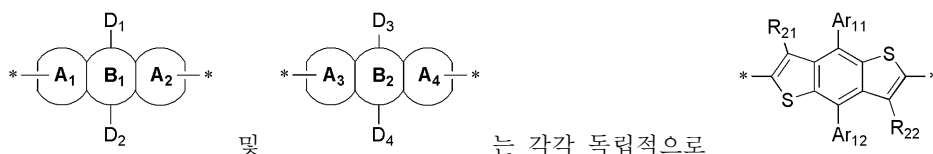


상기 화학식 3 및 4에서,

R_1 , R_2 및 R_5 내지 R_8 은 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C20알킬이고;

R_{11} 내지 R_{14} 는 각각 독립적으로 C1-C20알킬이고;

Z_1 및 Z_4 내지 Z_6 은 각각 독립적으로 S, Se 또는 NR^c 이고, 여기서 R^c 는 수소 또는 C1-C30알킬이고;



는 각각 독립적으로 R_{21} 및 R_{22} 는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C20알킬이고, Ar_{11} 및 Ar_{12} 는 각각 독립적으로 C3-C12헤테로아릴이며, 상기 헤테로아릴은 C1-C20알킬, C1-C20알콕시, C1-C20알킬티오 및 할로젠에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 치환기로 더 치환될 수 있고;

n, x 및 y는 각각 독립적으로 1 내지 10의 정수이다.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 R₁₁ 내지 R₁₄는 각각 독립적으로 C6-C20알킬이고, Z₁, Z₄ 및 Z₆은 각각 독립적으로 S 또는 Se인, 중합체.

청구항 7

제 5항에 있어서,

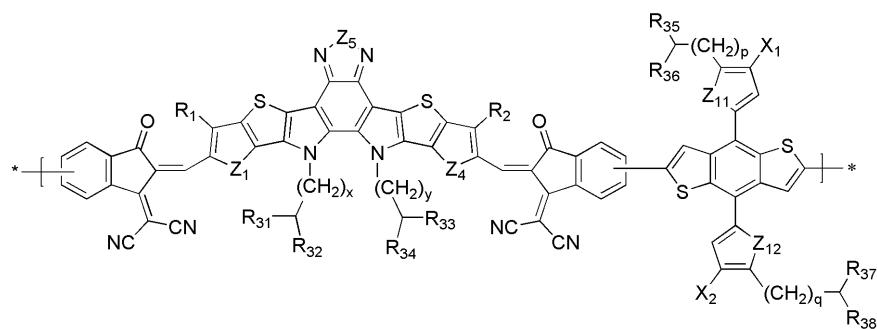
상기 Ar₁₁ 및 Ar₁₂는 각각 독립적으로 C1-C20알킬 및 할로겐에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 치환기로 치환된 C3-C12테트라하이드로피린, 중합체.

청구항 8

제 1항에 있어서,

하기 화학식 5로 표시되는 반복단위 및 화학식 6으로 표시되는 반복단위를 포함하는 중합체:

[화학식 5]



청구항 9

제 1항 내지 제 8항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 중합체를 포함하는 유기 전자 소자.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 유기 전자 소자는 유기 태양전지, 유기 박막 트랜지스터, 유기메모리, 유기감광체 또는 유기 광센서인, 유기 전자 소자.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 유기 전자 소자는 유기 태양전지인, 유기 전자 소자.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 중합체는 전자수용체로 사용되는 것인, 유기 전자 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유연성을 갖는 신규한 중합체 및 이를 포함하는 유기 전자 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 급속화되고 있는 석유자원 고갈과 환경보존이라는 이슈가 맞물려 대체에너지 연구에 대한 요구가 많아지고 있으며, 그 중에서 가장 각광받는 분야가 태양전지 분야이다. 태양전지는 빛에너지를 전기에너지로 직접 변환시켜 주는 소자로, 거의 무한대에 가까운 에너지 자원이면서도 친환경적이고, 높은 효율을 가지는 것으로 알려져 있다. 태양전지는 오래 전부터 무기물을 기반으로 한 태양전지의 개발이 이루어져 왔으나, 최근에 들어서는 높은 가격 경쟁력을 가지며 제작이 용이할 뿐 아니라, 특히, 스트레처블(Stretchable) 특성의 구현이 가능한 유기 태양전지에 대한 연구가 각광받고 있다.

[0003] 신축형 전자소자, 일명 스트레처블 소자 (Stretchable devices)는 기판을 늘리거나 심각한 굽힘에도 소자의 특성을 잃지 않고 작동하며, 외력을 제거하더라도 소자의 특성을 유지할 수 있는 차세대 전자소자이다. 스트레처블 전자소자는 웨어러블 전자 소자나 전자피부, 사물인터넷(IoT), 차량용 전자소자, 지능형(AI) 로봇 등 다양한 응용분야의 창출이 가능하다.

[0004] 이러한 새로운 전자소자들에 대한 시장의 기대가 점차 커지는 상황에서, 스트레처블 소자의 핵심 요소인, 유연성을 갖는 반도체 재료 개발을 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 유기물 반도체는 플렉시블 기판들과의 호환성이 뛰어나고, 제조공정이 간단하며 저비용으로 생산 가능한 이점이 있다. 특히, 고분자 반도체(Polymer semiconductors)는 용액공정이 가능하고, 우수한 기계적 유연성으로 박막 형성이 용이하고, 분자구조의 변형을 통해 전기적 성질을 조절할 수 있으며, 저분자 유기반도체 화합물에 비해 제조 원가가 절감될 수 있다는 이점으로, 스트레처블 전자소자 구현을 위한 차세대 재료로 대두되고 있다.

[0005] 최근에는 신축성을 갖는 고분자 반도체를 개발하기 위해, 공액구조를 포함하는 결정형 단량체(Crystalline part) 및 결정성이 없는 유연 단량체(Flexible part)를 중합하는 방식으로 고분자를 제조하는 연구가 보고되고 있다. 결정형 단량체(Crystalline part)는 반도체의 전기적 특성을 제공하며, 전기적 특성이 없는 유연 단량체(Flexible part)는 반도체의 유연성을 제공한다. 그러나, 우수한 유연성 및 전기적 특성을 동시에 구현하는 반도체 고분자의 개발은 매우 어려운 일이다. 현재까지 보고된 유연성을 갖는 반도체 고분자의 경우, 결정형 단량체의 결정성이 없거나 매우 약하기 때문에, 전기적 특성이 없는 유연 단량체의 함량이 증가할 경우, 반도체의 전기적 특성이 크게 저하되는 문제가 발생한다. 이로 인해 유연 단량체의 함량이 줄어들게 되고, 반도체 고분자의 유연성 특성이 크지 않으며 전기적 특성 또한 떨어지는 한계를 가진다.

[0006] 한편, 고분자 태양전지 (Polymer Solar Cell, PSC)는 고분자-플러렌(fullerene) 유도체 태양전지(플러렌계 PSC)와 고분자-고분자 태양전지(all-PSC)의 두 가지 형태가 있다. 기존 플러렌계 PSC는 11% 정도의 높은 전력변환효율을 갖지만, 합성비용이 비싸고 정제하기 어려우며, 유기 용매에 대한 용해도가 낮아 전자공여체 고분자와 혼화성이 낮기 때문에 플러렌을 대체할 화합물에 대한 연구가 절실히 필요한 실정이다.

[0007] 그러나, 현재까지 전자공여체에 대한 연구는 다양하게 진행된 반면 전자수용체로 사용되는 플러렌 유도체를 대체할 고분자 물질에 대한 연구는 거의 이루어지지 않고 있는 실정이다. 구체적으로 플러렌 유도체의 대체할 수 있는 화합물로 플러렌과 유사한 높은 전자 친화력을 가지는 동시에, 전자공여체와 혼화성이 우수하며 흡수계수가 높고 광전변환효율이 우수한 화합물에 대한 연구가 필요하다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0008] (비특허문헌 0001) Chem. Mater. 2020, 32, 8, 3585-3596

발명의 내용

해결하려는 과제

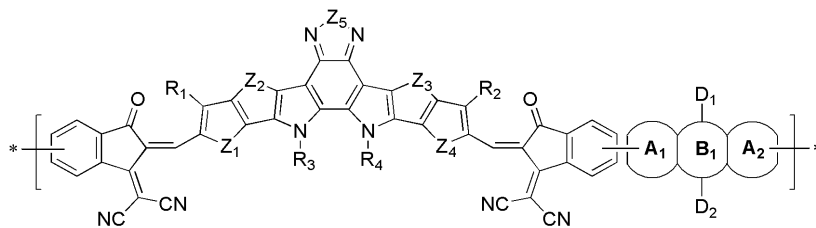
[0009] 본 발명은 탁월한 전기적 특성을 구현함과 동시에 우수한 유연성을 가지는 신규한 중합체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 또한, 본 발명의 목적은 본 발명의 중합체를 유기 태양전지의 광활성층으로 사용함에 따라 공정성을 향상시키고, 우수한 광전변환효율을 가지는 스트레처블 유기 태양전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

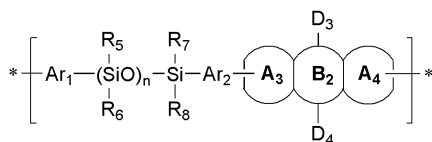
[0011] 상술된 목적을 위해, 본 발명은 하기 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위 및 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 포함하는 중합체를 제공한다.

[0012] [화학식 1]



[0013]

[0014] [화학식 2]



[0015]

[0016] [상기 화학식 1 및 2에서,

[0017] R₁ 내지 R₈은 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C50알킬이고;

[0018] Z₁ 내지 Z₅는 각각 독립적으로 S, Se 또는 NR^a이고, 여기서 R^a는 수소 또는 C1-C50알킬이고;

[0019] Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 C6-C50아릴렌 또는 C3-C50헤테로아릴렌이고, 상기 아릴렌 및 헤테로아릴렌은 C1-C50알킬, C1-C50알콕시, C1-C50알킬티오, C6-C50아릴, C3-C50헤테로아릴 및 할로겐에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며;

[0020] A₁ 내지 A₄는 각각 독립적으로 C3-C50헤테로아릴렌이고;

[0021] B₁ 및 B₂는 각각 독립적으로 C6-C50아릴렌이고;

[0022] D₁ 내지 D₄는 각각 독립적으로 수소, C6-C50아릴 또는 C3-C50헤테로아릴이고;

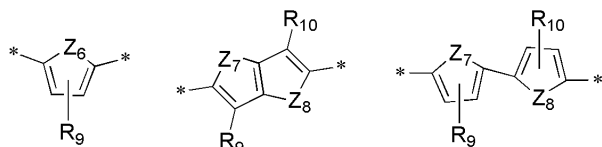
[0023] 상기 A₁ 내지 A₄의 헤테로아릴렌, B₁ 및 B₂의 아릴렌 및 D₁ 내지 D₄의 아릴 및 헤테로아릴은 각각 C1-C50알킬, C1-C50알콕시, C1-C50알킬티오, C6-C50아릴, C3-C50헤테로아릴 및 할로겐에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 치환기로 더 치환될 수 있고;

[0024] n은 1 내지 20의 정수이다.]

[0025] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 중합체에 있어서, 상기 화학식 1의 R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 C6-C50알킬이고, Z₁ 내지 Z₄는 각각 독립적으로 S 또는 Se일 수 있다.

[0026] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 중합체에 있어서, 상기 화학식 2의 n은 1 내지 15의 정수이고, R₅ 내지 R₈은 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C30알킬일 수 있다.

[0027] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 중합체에 있어서, 상기 화학식 2의 Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 하기 구조식에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.



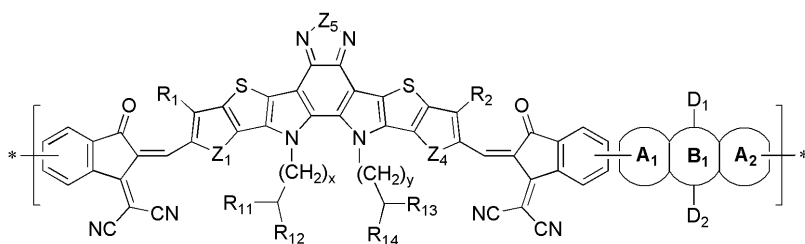
[0028] [상기 구조식에서,

[0030] R₉ 및 R₁₀은 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C20알킬이고;

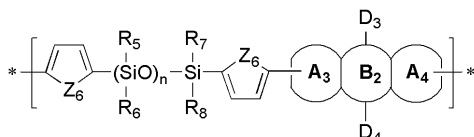
[0031] Z₆ 내지 Z₈은 각각 독립적으로 S, Se 또는 NR^b이고, 여기서 R^b는 수소 또는 C1-C20알킬이다.]

[0032] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 중합체는 보다 바람직하게 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위 및 하기 화학식 4로 표시되는 반복단위를 포함할 수 있다.

[0033] [화학식 3]



[0034] [화학식 4]

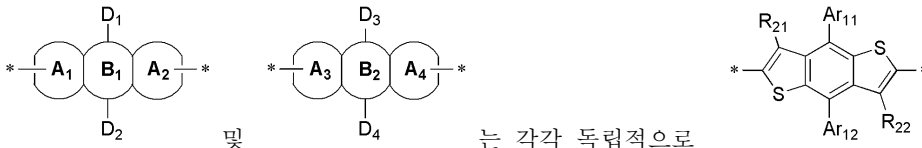


[0037] [상기 화학식 3 및 4에서,

[0038] R₁, R₂ 및 R₅ 내지 R₈은 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C20알킬이고;

[0039] R₁₁ 내지 R₁₄는 각각 독립적으로 C1-C20알킬이고;

[0040] Z_1 및 Z_4 내지 Z_6 은 각각 독립적으로 S, Se 또는 NR^c 이고, 여기서 R^c 는 수소 또는 C1-C30알킬이고;

[0041] 는 각각 독립적으로 R_{21} 및 R_{22} 는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C20알킬이고, Ar_{11} 및 Ar_{12} 는 각각 독립적으로 C3-C12헤테로아릴이며, 상기 헤테로아릴은 C1-C20알킬, C1-C20알콕시, C1-C20알킬티오 및 할로젠에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 치환기로 더 치환될 수 있고;

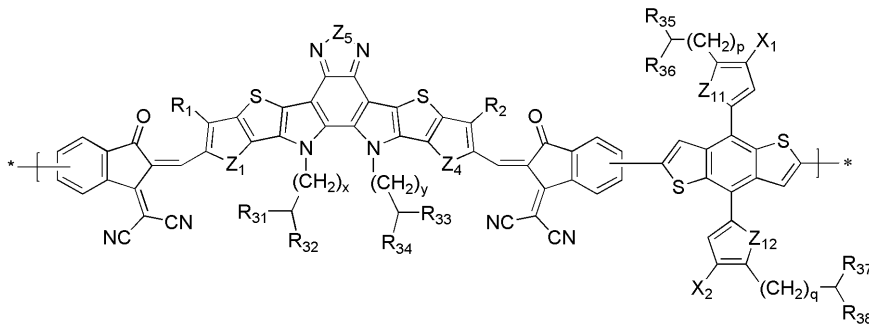
[0042] n , x 및 y 는 각각 독립적으로 1 내지 10의 정수이다.]

[0043] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 중합체에 있어서, 상기 R_{11} 내지 R_{14} 는 각각 독립적으로 C6-C20알킬이고, Z_1 , Z_4 및 Z_6 은 각각 독립적으로 S 또는 Se일 수 있다.

[0044] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 중합체에 있어서, 상기 Ar_{11} 및 Ar_{12} 는 각각 독립적으로 C1-C20알킬 및 할로젠에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 치환기로 치환된 C3-C12헤테로아릴일 수 있다.

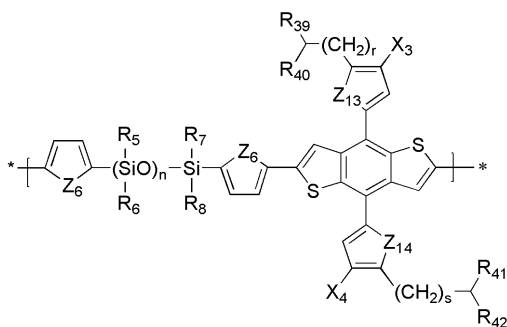
[0045] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 중합체는 보다 바람직하게 하기 화학식 5로 표시되는 반복단위 및 화학식 6으로 표시되는 반복단위를 포함할 수 있다.

[0046] [화학식 5]



[0047]

[0048] [화학식 6]



[0049]

[0050] [상기 화학식 5 및 6에서,

[0051] R_1 , R_2 및 R_5 내지 R_8 은 각각 독립적으로 C1-C6알킬이고;

[0052] R_{31} 내지 R_{42} 는 각각 독립적으로 C1-C6알킬, C1-C6알콕시 또는 C1-C6알킬티오이고;

[0053] Z_1 , Z_4 및 Z_{11} 내지 Z_{14} 는 각각 독립적으로 S 또는 Se이고;

[0054] Z_5 는 S, Se 또는 NR^d 이고, 여기서 R^d 는 수소 또는 C1-C30알킬이고;

- [0055] X_1 및 X_4 는 각각 독립적으로 수소 또는 할로젠이고,
- [0056] n , x , y 및 p 내지 s 는 각각 독립적으로 1 내지 5의 정수이다.]
- [0057] 또한, 상술된 목적을 구현하기 위해서, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 중합체를 포함하는 유기 전자 소자가 제공된다.
- [0058] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 유기 전자 소자는 유기 태양전지, 유기 박막 트랜지스터, 유기메모리, 유기광체 또는 유기 광센서일 수 있으며, 바람직하게는 유기 태양전지일 수 있다.
- [0059] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 유기 전자 소자에서, 상기 중합체는 전자수용체로 유기 태양전지의 광활성층에 포함될 수 있다.

발명의 효과

- [0060] 본 발명에 따른 중합체는 탁월한 전기적 특성을 구현함과 동시에 우수한 유연성 가진다. 구체적으로는, 결정형 단량체(Crystalline part)로 고효율의 전자공여체 화합물인 벤조디티오펜(benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene, BDT) 및 고효율의 전자수용체 화합물인 BTP(Y5-2BO)를 도입함으로써, 결정성이 매우 우수하며 정공과 전자 이동도에 있어 현저함을 보이고, 낮은 밴드갭을 나타낼 뿐만 아니라, 산화 안정성 및 열적 안정성이 탁월하다. 이러한 결정형 단량체를 포함하는 중합체는, 전기적 특성을 갖지 않는 유연 단량체(Flexible part)가 일정 함량 포함되어도 우수한 전기적 특성을 유지할 수 있다.
- [0061] 본 발명에 따른 중합체는 상기의 결정형 단량체에, 유연 단량체로 실록산 체인(siloxane chain)의 함량을 조절하여 도입함으로써, 고효율 및 고유연성 특성을 동시에 구현할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 중합체는 상기의 중심 골격에 분지형 알킬기 및 헬로젠을 도입함으로써, 유기 용매에 대해 향상된 용해도를 가질 수 있다.
- [0062] 이에 따라, 본 발명에 따른 중합체는 진공증착 뿐만 아니라 용액공정에 적용 가능하여 공정성이 우수할 뿐만 아니라, 전자이동도가 높아 우수한 전기특성을 나타내기 때문에 본 발명의 중합체를 포함하는 유기 태양전지는 단락전류(J_{sc}) 및 Fill factor(FF) 특성이 우수하다. 또한, 본 발명의 중합체는 태양으로부터 방출되는 가시광선 영역의 빛을 효과적으로 흡수하고 흡수한 에너지로 생성되는 전자의 전달을 보다 효율적으로 이룰 수 있어, 본 발명의 중합체를 채용한 유기 태양전지는 우수한 광전변환효율을 나타낸다.
- [0063] 이와 같은 특성으로, 본 발명에 따른 중합체는 전자수용체로 널리 사용되고 있는 풀러렌 유도체를 대체할 수 있는 화합물로 사용되어, 비-풀러렌(non-fullerene)계 전자수용체로서 활용가능성이 매우 높다.
- [0064] 즉, 본 발명에 따른 중합체는 전하이동도, 용해도, 열적 안정성, 산화 안정성 및 유연성 특성이 모두 탁월하여, 본 발명의 중합체를 유기 태양전지의 광활성층으로 활용하면, 효율이 우수할 뿐만 아니라 실생활에 적용 가능한 스트레처블 유기 태양전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0065] 도 1은 중합체 1의 UV 흡수 스펙트럼이다.
- 도 2은 중합체 2의 UV 흡수 스펙트럼이다.
- 도 3은 중합체 3의 UV 흡수 스펙트럼이다.
- 도 4은 중합체 1의 순환식 전압전류법(cyclic voltammetry) 곡선이다.
- 도 5은 중합체 2의 순환식 전압전류법(cyclic voltammetry) 곡선이다.
- 도 6은 중합체 3의 순환식 전압전류법(cyclic voltammetry) 곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0066] 이하, 본 발명을 좀 더 구체적으로 설명한다. 이 때 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0067] 본 명세서의 용어, "포함한다"는 "구비한다", "함유한다", "가진다" 또는 "특징으로 한다" 등의 표현과 등가의

의미를 가지는 개방형 기재이며, 추가로 열거되어 있지 않은 요소, 재료 또는 공정을 배제하지 않는다.

[0068] 본 명세서의 용어 " C_A-C_B "는 "탄소수가 A 이상이고 B 이하"인 것을 의미한다.

[0069] 본 명세서의 용어 "알킬"은 탄소 및 수소 원자만으로 구성된 1가의 직쇄 또는 분쇄 포화 탄화수소 라디칼을 의미한다. 상기 알킬은 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, t-부틸, 펜틸, 헥실, 에틸헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 도데실, 운데실 등을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다.

[0070] 본 명세서의 용어 "알콕시"는 -O-알킬 라디칼을 의미하는 것으로, 여기서 "알킬"은 상기 정의한 바와 같다. 예를 들어, 메톡시, 에톡시, 이소프로폭시, 부톡시, 이소부톡시, t-부톡시 등을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다.

[0071] 본 명세서의 용어 "알킬티오"는 -S-알킬 라디칼을 의미하는 것으로, 여기서 "알킬"은 상기 정의한 바와 같다. 예를 들어, 메틸티오, 에틸티오, 이소프로필티오, 부틸티오, 이소부틸티오, t-부틸티오 등을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다.

[0072] 본 명세서의 용어 "아릴"은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 방향족 고리 1가의 유기 라디칼로, 각 고리에 적절하게는 4 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합고리계를 포함하며, 다수개의 아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함한다. 예를 들어, 페닐, 나프틸, 비페닐, 안트릴, 인데닐, 플루오레닐 등을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다.

[0073] 본 명세서의 용어, "아릴렌"은 방향족 탄화수소로부터 유도된 방향족 고리 2가의 유기 라디칼로, 각 고리에 적절하게는 4 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합고리계를 포함하며, 다수개의 아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함한다.

[0074] 본 명세서의 용어 "헤테로아릴"은 방향족 고리 골격 원자로서 N, O, S 및 Se 등으로부터 선택되는 1 내지 4개의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 방향족 고리 골격 원자가 탄소인 아릴 그룹을 의미하는 것으로, 5 내지 6원 단환 헤테로아릴, 및 하나 이상의 벤젠환과 축합된 다환식 헤테로아릴이다. 또한, 본 발명에서의 헤테로아릴은 하나 이상의 헤테로아릴이 단일결합으로 연결된 형태도 포함한다. 예를 들어, 퓨릴, 싸이오펜일, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 이소티아졸릴, 이소사졸릴, 옥사졸릴, 피리딜 등의 단환 헤테로아릴, 벤조퓨란일, 다이벤조퓨란일, 다이벤조티오펜일, 벤조티오펜일, 이소벤조퓨란일, 벤조이미다졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조이소티아졸릴, 벤조이소사졸릴, 벤조옥사졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 카바졸릴 등의 다환식 헤테로아릴 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.

[0075] 본 명세서의 용어, "헤테로아릴렌"은 두 개의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로 B, N, O, S, Se, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 3 내지 8개의 고리원자를 포함하는 일환상 또는 다환상 방향족 탄화수소 라디칼일 수 있고, 각 고리에 적절하게는 3 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합고리계를 포함하며, 다수개의 헤테로아릴이 단일결합으로 연결되어있는 형태까지 포함한다.

[0076] 본 명세서의 용어, "할로젠"은 불소(F), 염소(Cl), 브롬(Br) 또는 요오드(I) 원자를 의미한다.

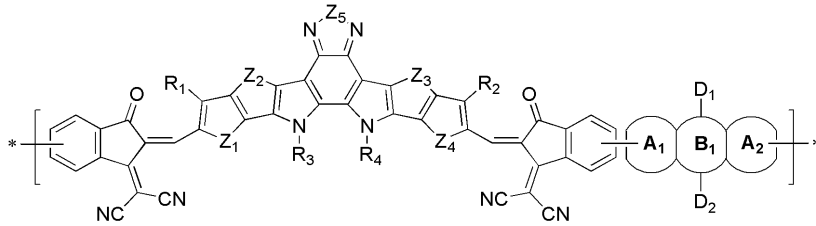
[0077] 본 명세서의 용어, '중합체'는 단량체를 중합함으로써 제조된 중합성 화합물을 의미한다. 구체적으로 단독중합체, 공중합체, 삼원공중합체 및 상호중합체 등을 포함한다. 상기 '상호중합체'는 둘 이상의 상이한 단량체를 중합시킴으로써 제조된 중합체를 의미한다. 따라서 상호중합체란 총칭은 공중합체뿐만 아니라 삼원공중합체를 포함한다. 상기 공중합체는 두 개의 상이한 단량체로부터 제조된 중합체를 의미하며, 삼원공중합체는 세 개의 상이한 단량체로부터 제조된 중합체를 의미한다.

[0078] 본 명세서에서 화학식 1에 기재된 치환체 정의에 따른 탄소수는 더 치환될 수 있는 치환체의 탄소수를 포함하지 않는다.

[0079] 이하, 본 발명에 대해 구체적으로 설명한다.

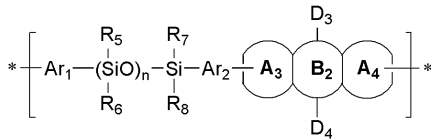
[0080] 본 발명은 고효율 유닛으로 널리 알려진 벤조디티오펜(benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene, BDT) 및 BTP(Y5-2B0)를 결정형 단량체로 도입하였으며, 유연 단량체로서 실록산 체인(siloxane chain)의 함량을 조절하여 도입함으로써, 고효율 및 고유연성 특성을 동시에 구현할 수 있는 중합체를 제공한다. 구체적으로, 본 발명의 중합체는 하기 화학식1 및 화학식2로 표시되는 반복단위를 포함하는 것일 수 있다.

[0081] [화학식 1]



[0082]

[0083] [화학식 2]



[0084]

[0085] [상기 화학식 1 및 2에서,

[0086] R₁ 내지 R₈은 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C50알킬이고;

[0087] Z₁ 내지 Z₅는 각각 독립적으로 S, Se 또는 NR^a이고, 여기서 R^a는 수소 또는 C1-C50알킬이고;

[0088] Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 C6-C50아릴렌 또는 C3-C50헤테로아릴렌이고, 상기 아릴렌 및 헤테로아릴렌은 C1-C50알킬, C1-C50알콕시, C1-C50알킬티오, C6-C50아릴, C3-C50헤테로아릴 및 할로겐에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며;

[0089] A₁ 내지 A₄는 각각 독립적으로 C3-C50헤테로아릴렌이고;

[0090] B₁ 및 B₂는 각각 독립적으로 C6-C50아릴렌이고;

[0091] D₁ 내지 D₄는 각각 독립적으로 수소, C6-C50아릴 또는 C3-C50헤테로아릴이고;

[0092] 상기 A₁ 내지 A₄의 헤테로아릴렌, B₁ 및 B₂의 아릴렌 및 D₁ 내지 D₄의 아릴 및 헤테로아릴은 각각 C1-C50알킬, C1-C50알콕시, C1-C50알킬티오, C6-C50아릴, C3-C50헤테로아릴 및 할로겐에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 치환기로 더 치환될 수 있고;

[0093] n은 1 내지 20의 정수이다.]

[0094] 본 발명에 따른 중합체는 상술된 구조적 특징을 가짐에 따라 극대화된 전하 이동도를 나타내며, 높은 안정성을 가질 뿐만 아니라, 우수한 유연성을 구현할 수 있다. 구체적으로, 벤조디티오펜(benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene, BDT) 및 BTP(Y5-2B0)를 결정형 단량체는 현저하게 우수한 전기적 특성을 제공하며, 실록산 체인은 우수한 유연성을 부여한다. 이에 따라, 본 발명에 따른 중합체는 유연성을 부여하는 실록산 체인이 일정 함량 포함되어도, 우수한 전기적 특성 및 열적 안정성을 구현할 수 있으며, 고유연성을 가지는 고효율의 중합체는 제공할 수 있다.

[0095] 본 발명에 따른 중합체를 유기 전자소자의 전자수용체로 채용하는 경우, 보다 향상된 효율을 나타낼 수 있고 열적 안정성을 높인다. 즉, 본 발명에 따른 유기 전자소자는 전기적 특성 및 수명 특성이 우수하며, 스트레처블 유기 전자소자로 활용될 수 있다.

[0096] 또한, 본 발명에 따른 중합체는 유기 용매에 대한 우수한 용해도를 가지며, 공지의 전자공여체와 우수한 혼화성을 나타내기 때문에, 이를 채용한 유기 전자소자의 효율을 극히 향상시킬 수 있다. 특히, 이와 같은 효과는 종래 전자수용체로서 사용되어지고 있는 단량체 화합물(예컨대, Y5-2B0) 대비 현저하게 향상된 효과임을 확인하였다. 나아가, 이를 채용한 유기 전자 소자는 대기 안정성이 우수할 뿐 아니라 상온·상습 조건에서도 고성능을 제공할 수 있다.

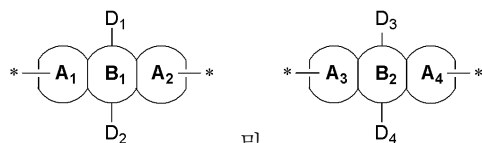
[0097] 또한, 본 발명에 따른 유기 전자소자, 특히 유기 태양전지는 상기 중합체를 비-풀러렌계 전자수용체로 채용함으로써 낮아진 구동전압 및 향상된 광전변환효율을 구현할 수 있고, 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

[0098] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 중합체에 있어서, 높은 용해도 및 우수한 전하이동도를 가지기 위한 측면에서, 상기 화학식 1의 R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 C6-C50알킬이고, Z_1 내지 Z_4 는 각각 독립적으로 S 또는 Se일 수 있다. 바람직하게는, 상기 R_3 및 R_4 는 분지형 C6-C50알킬이고, 보다 바람직하게는 분지형 C10-C50알킬이다. 상술된 바와 같은 분지형의 알킬기를 가지는 경우, 유기 용매에 대한 높은 용해도를 구현할 수 있으며, 중합체의 모폴로지(morphology)를 조절하여, 반복단위의 결정화도를 증가시켜 보다 우수한 전하 이동도를 부여할 수 있다.

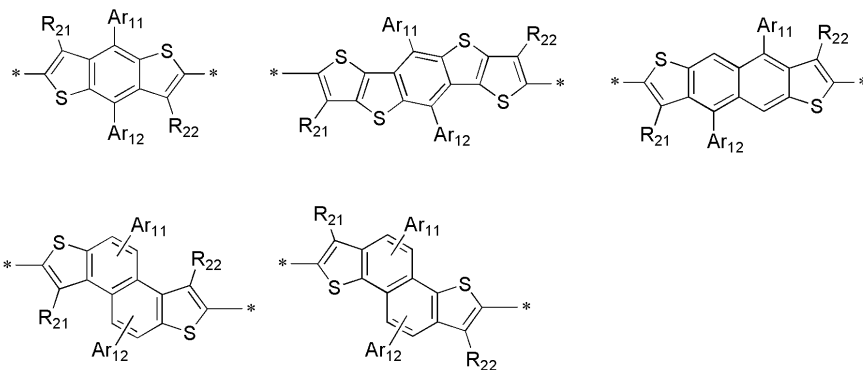
[0099] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 중합체에 있어서, 우수한 유연성을 가지기 위한 측면에서, 상기 화학식 2의 n 은 1 내지 15의 정수일 수 있고, 보다 바람직하게는 2 내지 10의 정수일 수 있으며, 3 내지 10의 정수인 것이 특히 바람직하다. 본 발명에 따른 중합체는 실록산 체인이 일정 함량 포함되어도, 우수한 전기적 특성 및 열적 안정성을 구현할 수 있으며, 이에 따라 고유연성을 가지는 고효율의 중합체를 제공할 수 있다.

[0100] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 중합체에 있어서, 상기 화학식 2의 R_5 내지 R_8 는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C30알킬일 수 있으며, 바람직하게는 C1-C20알킬일 수 있다.

[0101] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 중합체에 있어서, 확장된 공액을 형성하여 분자간 상호작용을 보다 향상시키기 위한 측면에서, 상기 A_1 내지 A_4 는 각각 독립적으로 티오펜, 푸란, 셀레노펜, 티에노티오펜, 티에노셀레노펜 또는 셀레노셀레노펜일 수 있고, B_1 및 B_2 는 각각 독립적으로 벤젠, 나프탈렌, 페난트렌 또는 안트라센일 수 있으며, D_1 내지 D_4 는 각각 독립적으로 수소 또는 C3-C50헤테로아릴일 수 있고, 상기 A_1 내지 A_4 의 헤테로아릴렌, B_1 및 B_2 의 아릴렌 및 D_1 내지 D_4 의 헤테로아릴은 각각 C1-C50알킬, C1-C50알콕시, C1-C50알킬티오, C6-C50아릴, C3-C50헤테로아릴 및 할로젠에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.



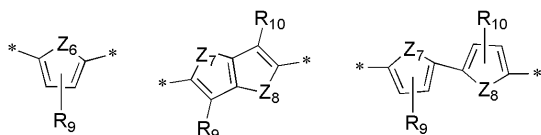
[0102] 보다 구체적으로, 상기 및 는 각각 독립적으로 하기 구조식에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.



[0103]

[0104] 상기 구조식에서, R_{21} 및 R_{22} 는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C20알킬이고, 보다 바람직하게는 수소 또는 C1-C10알킬일 수 있다. 또한, Ar_{11} 및 Ar_{12} 는 각각 독립적으로 수소 또는 C3-C12헤테로아릴이고, 상기 헤테로아릴은 C1-C20알킬, C1-C20알콕시, C1-C20알킬티오 및 할로젠에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.

[0105] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 중합체에 있어서, 상기 화학식 2의 Ar_1 및 Ar_2 는 각각 독립적으로 하기 구조식에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

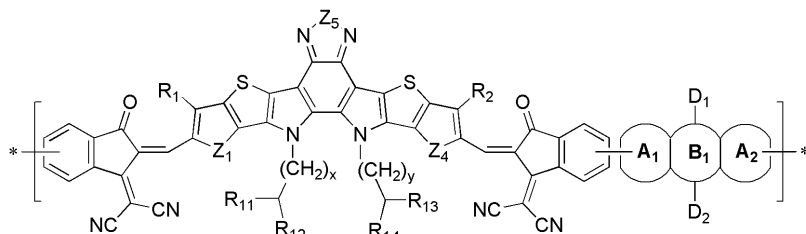


[0106]

[0107] 상기 구조식에서, R_9 및 R_{10} 은 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C20알킬이고, Z_6 내지 Z_8 은 각각 독립적으로 S, Se 또는 NR^b 이고, 여기서 R^b 는 수소 또는 C1-C20알킬이다. 보다 바람직하게는, R_9 및 R_{10} 은 각각 독립적으로 수소일 수 있으며, Z_6 내지 Z_8 은 각각 독립적으로 S 또는 Se일 수 있다.

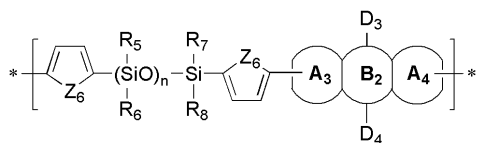
[0108] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 중합체는, 보다 바람직하게 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위 및 하기 화학식 4로 표시되는 반복단위를 포함할 수 있다.

[0109] [화학식 3]



[0110]

[0111] [화학식 4]



[0112]

[0113] [상기 화학식 3 및 4에서,

[0114] R_1 , R_2 및 R_5 내지 R_8 은 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C20알킬이고;

[0115] R_{11} 내지 R_{14} 는 각각 독립적으로 C1-C20알킬이고;

[0116] Z_1 및 Z_4 내지 Z_6 은 각각 독립적으로 S, Se 또는 NR^c 이고, 여기서 R^c 는 수소 또는 C1-C30알킬이고;

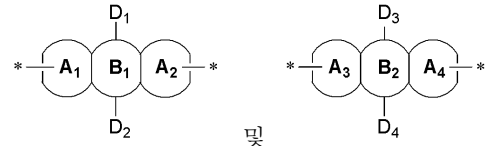
[0117] 는 각각 독립적으로 로 표시될 수 있으며; 여기서 R_{21} 및 R_{22} 는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C20알킬이고, Ar_{11} 및 Ar_{12} 는 각각 독립적으로 C3-C12헤테로아릴이며, 상기 헤테로아릴은 C1-C20알킬, C1-C20알콕시, C1-C20알킬티오 및 할로젠에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 치환기로 더 치환될 수 있고;

[0118] n , x 및 y 는 각각 독립적으로 1 내지 10의 정수이다.]

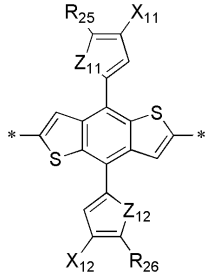
[0119] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 중합체에 있어서, 높은 전하이동도 및 높은 전자 밀도와 함께 유기용매에 대한 높은 용해도를 가지기 위한 측면에서, 상기 R_{11} 내지 R_{14} 는 각각 독립적으로 C6-C20알킬이고, Z_1 , Z_4 및 Z_6 은 각각 독립적으로 S 또는 Se일 수 있다. 보다 바람직하게는, 상기 R_{11} 내지 R_{14} 는 각각 독립적으로 C8-C20일 수 있다.

[0120] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 중합체에 있어서, 상기 x 및 y 는 각각 독립적으로 1 내지 8의 정수일 수 있으며, x 및 y 값이 증가함에 따라 용해도를 조절할 수 있다.

[0121] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 중합체에 있어서, 상기 Ar_{11} 및 Ar_{12} 는 각각 독립적으로 C1-C20알킬 및 할로젠에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 치환기로 치환된 C3-C20헤테로아릴일 수 있다.



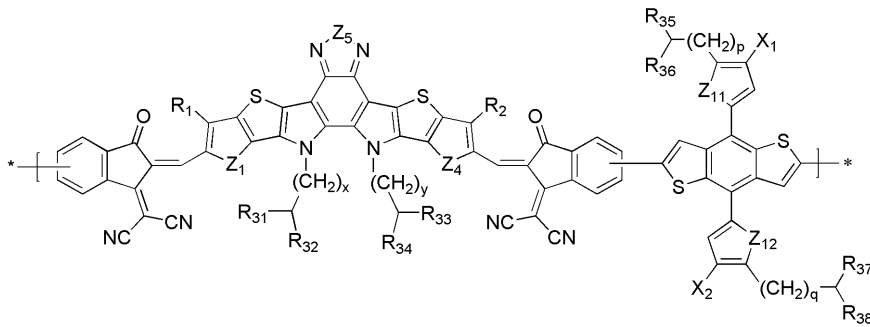
[0122] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 중합체에 있어서, 상기 바람직하게, 각각 독립적으로 하기 구조식으로 표시될 수 있다.



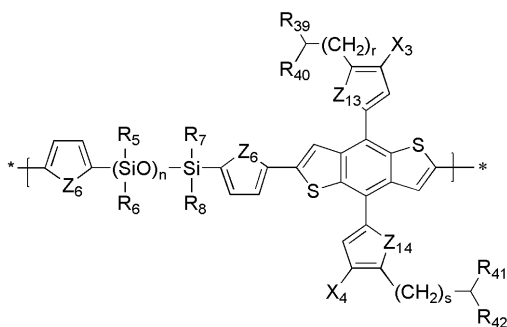
[0123] 상기 구조식에서, R₂₅ 및 R₂₆은 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C20알킬, C1-C20알콕시 또는 C1-C20알킬티오이고, X₁₁ 및 X₁₂는 각각 독립적으로 수소 또는 할로젠이고, Z₁₁ 및 Z₁₂는 각각 독립적으로 S 또는 Se일 수 있다.

[0125] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 중합체는, 보다 바람직하게 하기 화학식 5로 표시되는 반복단위 및 화학식 6으로 표시되는 반복단위를 포함할 수 있다.

[0126] [화학식 5]



[0127] [화학식 6]



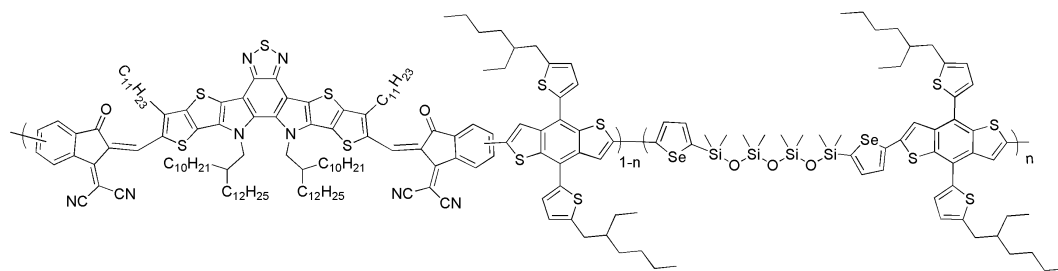
[0129] [상기 화학식 5 및 6에서,

[0130] R₁, R₂ 및 R₅ 내지 R₈은 각각 독립적으로 C1-C6알킬이고;

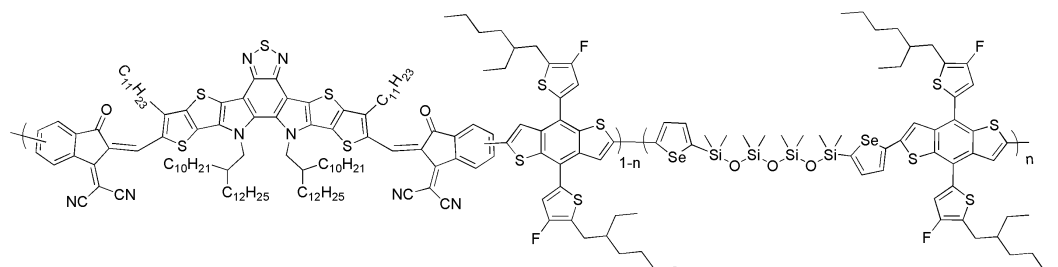
[0131] R₃₁ 내지 R₄₂는 각각 독립적으로 C1-C6알킬, C1-C6알콕시 또는 C1-C6알킬티오이고;

[0132] Z₁, Z₄ 및 Z₁₁ 내지 Z₁₄는 각각 독립적으로 S 또는 Se이고;

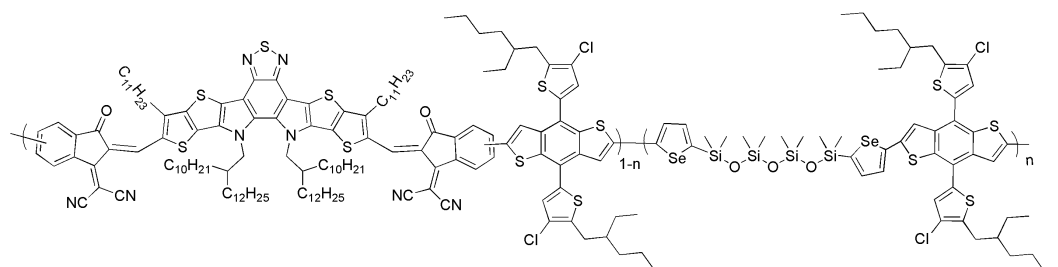
[0133] Z₅는 S, Se 또는 NR^d이고, 여기서 R^d는 수소 또는 C1-C30알킬이고;



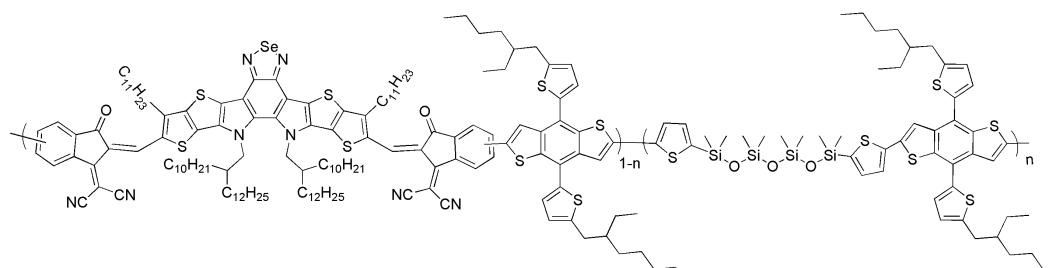
[0144]



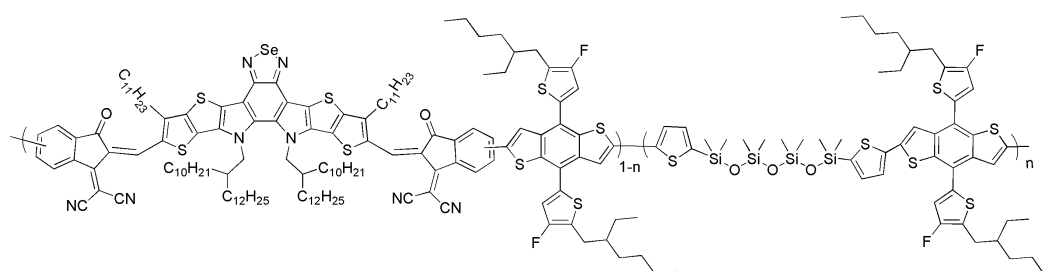
[0145]



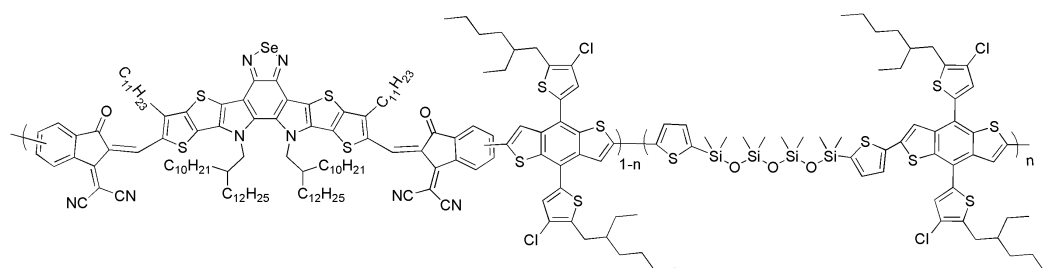
[0146]



[0147]



[0148]



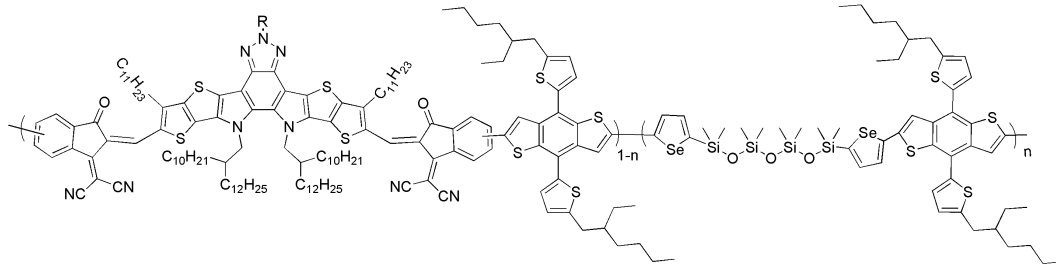
[0149]

The chemical structure of the hybrid polymer (1-n) is shown. It features a polythiophene backbone with various side chains, including a large polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) moiety and a siloxane-terminated chain. The structure is labeled with various chemical groups and subscripts, indicating its complex nature.

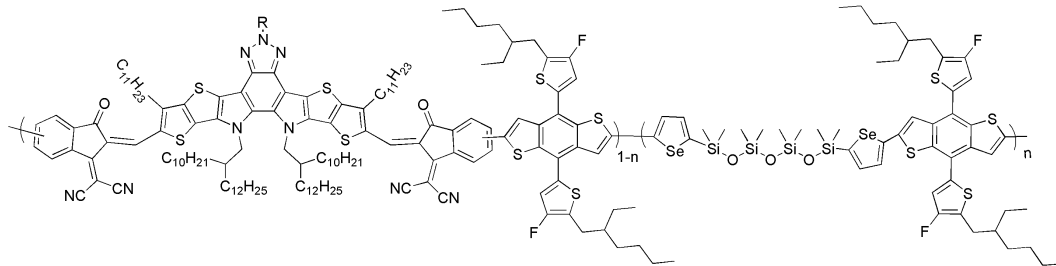
[illegible]

The chemical structure of polymer (10) is a complex hybrid polymer. It features a central polythiophene backbone. On the left, a large phthalonitrile derivative is attached via a vinyl group, with side chains labeled $C_{11}H_{23}$, $C_{10}H_{21}$, and $C_{12}H_{25}$. A central phthalonitrile core is also present, with a side chain labeled $C_{12}H_{25}$. To the right, a fluorene derivative is attached via a vinyl group, with side chains labeled $C_{11}H_{23}$ and $C_{10}H_{21}$. The backbone continues with a siloxane-terminated chain, labeled $1-n$, which includes a fluorene derivative with side chains labeled $C_{11}H_{23}$ and $C_{10}H_{21}$. The structure is highly branched and contains various functional groups, including nitriles, thiophenes, and siloxanes.

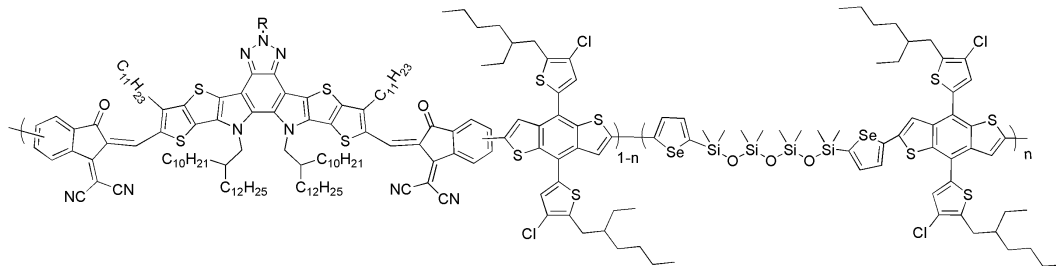
- 18 -



[0156]



[0157]



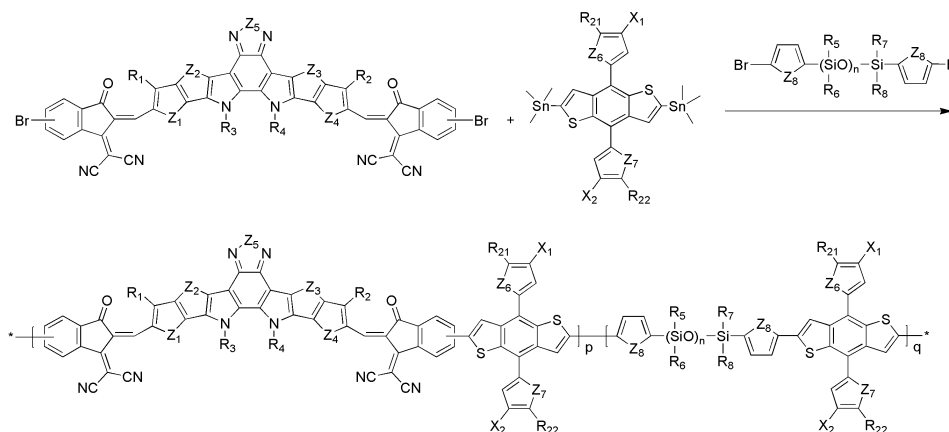
[0158]

[0159] 상기 구조식에서, R은 각각 독립적으로 C1-C30알킬이며, 보다 바람직하게는 분지형 C6-C30알킬이다.

[0160] 본 발명의 일 실시예에 따른 중합체는 유기 전자 소자에 포함될 수 있으며, 그 중에서도 유기 태양전지의 광활성층에 전자수용체 재료로서 사용되어 종래 풀러렌 유도체를 대체하여 유기 태양전지에서 향상된 광전변환 효율의 구현이 가능하며, 스트레처블 유기 태양전지에 적용될 수 있다. 이에, 본 발명에 따른 유기 태양전지는 효율 및 안정성이 우수한 비-풀러렌계 전자수용체 재료로 고성능을 구현할 수 있다.

[0161] 본 발명의 일 실시예에 따른 중합체는 하기 반응식에서와 같은 방법으로 제조가능하나, 통상의 유기합성방법을 통하여 제조될 수 있음은 물론이며, 이에 사용되는 유기 용매는 제한되지 않으며, 반응시간과 온도 또한 발명의 핵심을 벗어나지 않는 범위 내에서 변경이 가능함은 물론이다 또한, 이외의 통상의 당업자가 인식할 수 있는 방법으로도 합성 가능함은 물론이다.

[0162] [반응식 1]



체, 유기 광센서 등을 들 수 있다. 바람직하게는 유기 태양전지 또는 유기박막트랜지스터일 수 있고, 보다 바람직하게는 유기 태양전지일 수 있으며, 구체적으로, 스트레처블 유기 태양전지일 수 있다.

- [0166] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전자 소자는 유기 태양전지로, 상기 중합체를 유기 태양전지의 광활성층에 포함할 수 있다.
- [0167] 보다 구체적으로, 본 발명의 중합체는 전자수용체로 유기 태양전지에서 종래에 사용되던 풀러렌 유도체의 대체 화합물로 사용되어, 이를 채용한 유기 태양전지는 향상된 광전변환효율을 가진다.
- [0168] 이하, 본 발명에 따른 유기 태양전지의 제조방법을 일 예를 들어 설명하나 이에 한정되지 않는다.
- [0169] 상기 유기 태양전지는 정공수송층과 전자수송층이 접합된 구조로 이루어져 있고, 태양광을 흡수하면, 정공수송체에서 전자-홀 쌍(electron-hole pair)이 생성되고 전자수송체로 전자가 이동함으로써 전자-홀의 분리가 이루어지는 과정을 통해 광전변환효과를 나타낸다.
- [0170] 본 발명의 중합체를 유기 태양전지에 채용함으로써, 놀랍도록 향상된 광전변환효율을 달성할 수 있음을 확인하였다. 또한, 본 발명의 중합체는 높은 결정성 및 용해도를 가져 전하 이동도가 높아 유기 태양전지의 광활성층에 전자수송체 재료로 사용되어 높은 효율을 구현할 수 있다. 또한, 우수한 전기적 특성 뿐만 아니라, 우수한 유연성을 구현하여 스트레처블 유기 태양전지로 활용 가능하다.
- [0171] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 태양전지는 기판, 제1전극, 광활성층 및 제2전극을 포함하는 것일 수 있으며, 정공수송층, 전자수송층 등을 더 포함할 수 있음은 물론이다.
- [0172] 또한 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 태양전지는 반전된 유형의 유기 태양전지일 수 있다.
- [0173] 상기 기판은 유리 및 석영판 이외에도 PET(polyethylene terephthalate), PEN(polyethylene naphthelate), PP(polypropylene), PI(polyimide), PC(polycarbonate), PS(polystyrene), POM(polyoxyethylene), AS 수지(acrylonitrile styrene copolymer), ABS 수지(acrylonitrile butadiene styrene copolymer) 및 TAC(Triacetyl cellulose) 등을 포함하는 플라스틱과 같은 유연하고 투명한 물질로 제조될 수 있다.
- [0174] 또한 상기 제1전극은 스퍼터링, E-Beam, 열증착, 스핀코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅, 닥터 블레이드 또는 그라비아 프린팅법을 사용하여 투명전극 물질을 상기 기판의 일면에 도포되거나 필름형태로 코팅됨으로써 형성된다. 제1전극은 애노드의 기능을 하는 부분으로써, 후술하는 제2전극에 비해 일함수가 큰 물질로 투명성 및 도전성을 갖는 임의의 물질이 사용될 수 있다. 예를 들면, ITO(indium tin oxide), 금, 은, 플로린이 도핑된 티록사이드(fluorine doped tin oxide; FTO), 알루미늄이 도핑된 징크 옥사이드(aluminium doped zinc oxide, AZO), IZO(indium zinc oxide), ZnO-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃ 및 ATO(antimony tin oxide, SnO₂-Sb₂O₃) 등이 있으며, 바람직하게는 ITO를 사용하는 것이 좋다.
- [0175] 상기 광활성층은 전자수용체 및 전자공여체의 혼합물로 이루어진 것으로, 매우 빠른 전하 전달 및 분리 현상으로 광기전력 효과를 제공할 수 있으며, 본 발명의 중합체는 전자수용체로 포함될 수 있으며, 이의 배합량은 용도에 따라 적절하게 조절될 수 있다. 또한 전자공여체의 일례로는 PBDB-T (poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene))-alt-(5,5-(1',3'-di-2-thienyl-5',7'-bis(2-ethylhexyl)benzo[1',2'-c:4',5'-c']dithiophene-4,8-dione))]), PBDB-T-S (poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexylthio)thiophen-2-yl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene))-alt-(5,5-(1',3'-di-2-thienyl-5',7'-bis(2-ethylhexyl)benzo[1',2'-c:4',5'-c']dithiophene-4,8-dione))]), PBDB-T-SF (Poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexylthio)-4-fluorothiophen-2-yl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene))-alt-(5,5-(1',3'-di-2-thienyl-5',7'-bis(2-ethylhexyl)benzo[1',2'-c:4',5'-c']dithiophene-4,8-dione))]), PBDB-T-2F (poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)-4-fluorothiophen-2-yl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene))-alt-(5,5-(1',3'-di-2-thienyl-5',7'-bis(2-ethylhexyl)benzo[1',2'-c:4',5'-c']dithiophene-4,8-dione))]), PBDTTT-C-T (poly[(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene)-2,6-diyl-alt-(4-(2-ethylhexanoyl)-thieno[3,4-b]thiophene))-2,6-diyl]), PBDTTT-C-F (poly[1-(6-(4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]-6-methylbenzo[1,2-b:4,5-b'-3-fluoro-4-methylthieno[3,4-b]thiophen-2-yl)-1-octanone]), J51 (Poly[(5,6-difluoro-2-octyl-2H-benzotriazole-4,7-diyl)-2,5-thiophenediyl[4,8-bis[5-(2-hexyldecyl)-2-thienyl]benzo[1,2-b:4,5-b']]), PBDTT-DPP (poly{2,6'-4,8-di(5-ethylhexylthienyl)benzo[1,2-b:3,4-b]dithiophene-alt-5-dibutyl-3,6-bis(5-bromothiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione}, P3HT (poly(3-hexylthiophene)), PCDTBT (poly[N-9'-heptadecanoyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-

2',1',3'-benzothiadiazole)]) 등을 들 수 있다. 상기 전자공여체와 본 발명의 중합체는 1 : 1의 중량비로 배합하여 유기 용매에 용해시킨 용액을 스핀코팅, 스프레이 코팅, 스크린 인쇄, 닥터 블레이드법 등의 방법으로 광활성층을 형성할 수 있다. 상기 유기 용매는 단일유기 용매 또는 비점이 상이한 2종 이상의 유기 용매로, 구체적으로는 클로로벤젠, 아세톤, 메탄올, 테트라히드로퓨란, 톨루엔, 자일렌, 테트라린, 1,2-디클로로벤젠 및 클로로포름으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 유기 용매일 수 있다.

[0176] 상기 광활성층은 본 발명에 따른 중합체를 전자수용체로 사용하여, 넓은 범위의 온도조건 하에도 그 상태의 변화가 관찰되지 않아, 우수한 성능과 모폴로지를 가질 수 있다. 또한, 광활성층의 모폴로지와 결정성을 조절하기 위하여, 추가의 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 첨가제의 일 예로는 1,8-디아이오도옥탄(DIO:1,8-diiodooctane), 1-클로로나프탈렌(1-CN:1-chloronaphthalene), 다이페닐에테르(DPE:diphenylether), 옥탄디싸이올(octane dithiol), 테트라브로모싸이오펜(tetrabromothiophene) 등을 들 수 있으며, 용도에 따라 적절하게 배합되어 사용될 수 있다.

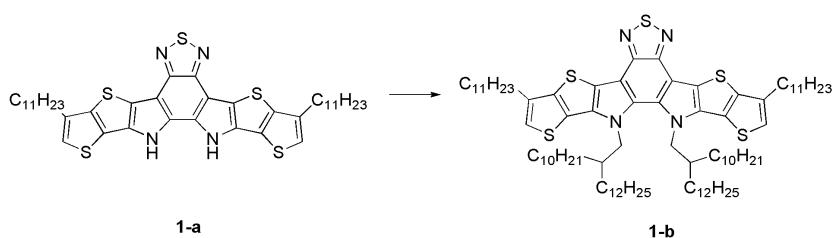
[0177] 또한, 본 발명에 따른 중합체를 포함하는 상기 광활성층은 높은 전자 밀도로 인하여, 단락전류밀도(short circuit current density) 및 개방전압(open circuit voltage)이 증가하여 광전변환효율을 향상시킨다. 즉 본 발명에 따른 중합체는 전자수용체로, 유기 태양전지에서 종래에 사용되던 풀러렌 유도체의 대체 화합물로 사용되어 이를 채용한 유기 태양전지는 향상된 광전변환효율을 가진다.

[0178] 또한 상기 제2전극은 전자 수송층이 도입된 상태에서 열증착기를 이용하여 증착될 수 있다. 이때, 사용 가능한 전극재료로는 불화리튬/알루미늄, 불화리튬/칼슘/알루미늄, 알루미늄/칼슘, 불화바륨/알루미늄, 불화바륨/바륨/알루미늄, 바륨/알루미늄, 알루미늄, 금, 은, 마그네슘:은 및 리튬:알루미늄 중에서 선택될 수 있으며, 바람직하게는 은, 알루미늄, 알루미늄/칼슘 또는 불화바륨/바륨/알루미늄 구조로 제작된 전극을 사용하는 것이 좋다.

[0179] 상기 제2전극과 광활성층 사이에 전자수송층이 삽입될 수도 있으며, 상기 전자수송층은 금속산화물을 포함하는 금속산화물층으로, 상기 금속산화물은 이에 한정되는 것은 아니나, 이산화티탄(TiO_2), 이산화주석(SnO_2), 산화아연(ZnO) 등의 나노입자 산화물로 형성될 수 있다. 또는 상기 전자수송층은 폴리머계 또는 저분자계 전자수송층 형성용 용액을 코팅하여 단일층 이상으로 형성할 수 있다. 이때, 전자수송층은 아미노(amino-) 또는 암모늄(ammonium-) 작용기가 첨가된 사이드 체인을 포함한 n-타입 용액공정용 전자수송층 물질 중에서 1종 이상을 사용하여 형성할 수 있다. 상기아미노 작용기를 가지는 물질로는 PFN, F3N, PDIN이 해당되고, 상기 암모늄 작용기를 가지는 물질은 $\text{-F3N-X(X=Br, I, F, Cl)/PFN-X(X=Br, I, F, Cl)/-PDIN-X(X=O, N)}$ 를 들 수 있다.

[0180] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가진다. 또한, 종래와 동일한 기술적 구성 및 작용에 대한 반복되는 설명은 생략하기로 한다.

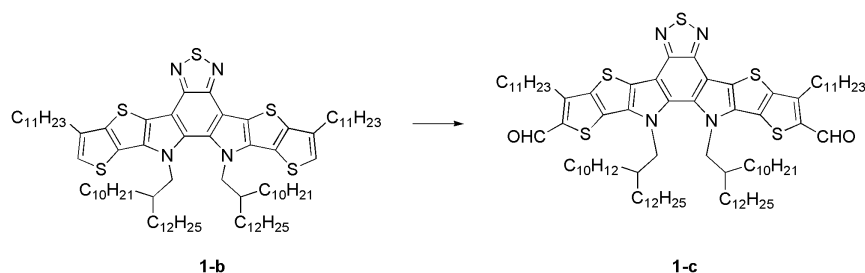
[0181] [제조예 1] 화합물A의 제조



[0182]

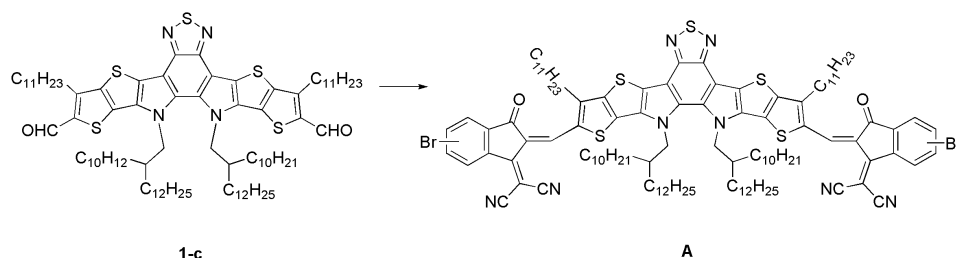
[0183] 화합물 1-b의 제조

[0184] 삼구 플라스크에 화합물1-a (5g, 6.69mmol) 를 투입하고, 1-브로모-2-에틸헥산 (2.84g, 14.72mmol), 수산화칼륨(potassium hydroxide, 1.96g, 34.88mmol)과 디메틸포름아미드(DMF)를 넣은 다음 질소 가스로 15분 동안 산소를 제거하였다. 혼합물을 80℃에서 15시간 동안 환류시켰다. 이후, 용매를 제거한 후 에틸아세테이트(Ethyl acetate)와 증류수(H_2O)를 이용하여 추출을 진행하였다. 유기층을 MgSO_4 로 건조시킨 다음, 컬럼크로마토그래피를 진행하였다. 컬럼크로마토그래피는 디클로로메탄/헥산 = 1:1(vol:vol)로 진행하였으며, 고체의 화합물 1-b를 수득하였다(3.79g, 40%). $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CD_2Cl_2), δ (ppm): 6.97 (s, 2H), 4.53 (d, 4H), 2.74 (t, 4H), 2.00 (m, 2H), 1.77 (m, 4H), 1.29-1.07 (m, 66H), 0.95-0.63 (m, 64H).



[0186] 화합물 1-c의 제조

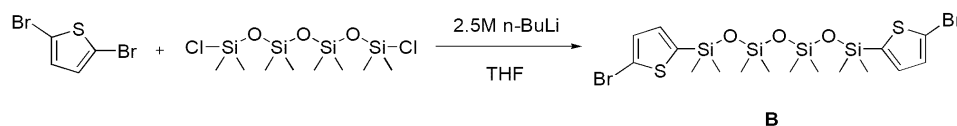
[0187] 1,2-다이클로로에탄에 녹아있는 화합물 1-b(3g, 2.11mmol)와 DMF (1.54g, 21.1mmol) 용액에 POCl_3 (3.23g, 21.1mmol)을 넣은 다음 70℃에서 12 시간 동안 반응하였다. 이후, 소듐 아세테이트 용액을 부은 다음 디클로로메탄(Dichloromethane)을 이용하여 추출을 진행하였다. 유기층을 MgSO_4 로 건조시킨 다음, 컬럼크로마토그래피를 진행하였다. 컬럼크로마토그래피는 디클로로메탄/헥산 = 1:2(vol:vol)로 진행하였으며, 화합물 1-c를 수득하였다 (2.81 g, 91%). $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CD_2Cl_2), δ (ppm): 10.05 (s, 2H), 4.58 (d, 4H), 3.14 (t, 4H), 2.00 (m, 2H), 1.69 (m, 4H), 1.19-1.03 (m, 66H), 0.95-0.65 (m, 64H)



[0189] 화합물 A의 제조

[0190] 화합물 1-c (0.8g, 0.54mmol), 2-(6-브로모-3-옥소-2,3-디히드로-1H-인덴-1-일리덴)말로노니트릴(2-(6-bromo-3-oxo-2,3-dihydro-1H-inden-1-ylidene)malononitrile, 0.87g, 3.24mmol), 피리딘 (pyridine, 2.3 ml) 과 클로로포름(chloroform, 30 ml)을 질소 기류된 둥근 바닥 플라스크에 담았다. 혼합용액을 65℃에서 12시간 동안 교반하였다. 실온(25℃)으로 온도를 내려주고 메탄올을 부은 다음, 필터를 진행하였다. 실리카겔로 컬럼크로마토그래피를 진행하였다. 컬럼크로마토그래피는 디클로로메탄/헥산 = 1:1(vol:vol)로 진행하였으며, 고체 화합물 A를 수득하였다(0.69g, 65%). $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CD_2Cl_2), δ (ppm): 9.04 (d, 2H), 8.71 (s, 1.2H), 8.46 (d, 0.8H), 7.95 (d, 0.8H), 7.83-7.69 (m, 3.3H), 4.74 (d, 4H), 3.15 (t, 4H), 2.12 (m, 2H), 1.79 (m, 4H), 1.30-0.91 (m, 110H), 0.81-0.71 (m, 20H)

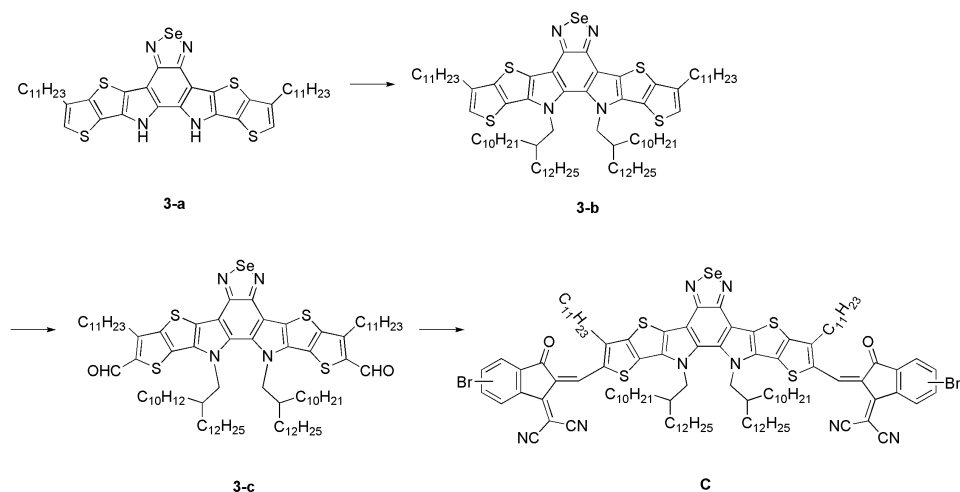
[0191] [제조예 2] 화합물 B의 제조



[0193] 질소 기류 하에서, 3구 플라스크에 2,5-다이브로모싸이오펜 (0.5g, 2.06mmol)를 테트라하이드로퓨란(THF) 5mL에 녹인 후, 반응 온도를 -78℃로 내린다. 반응 혼합물에 0.82mL 의 2.5M n-BuLi를 천천히 적가한 다음, 같은 온도에서 1시간 동안 교반한다. 반응 혼합물에 1,1,3,3,5,5,7,7-옥타메틸테트라실론산을 테트라하이드로퓨란(THF)에 녹인 용액을 천천히 적가한 후, -78℃에서 1시간 동안 교반한 다음, 반응 혼합물을 실온(25℃)으로 올린다. 반응 혼합물에 NH_4Cl 용액을 넣어 반응을 종료시킨다. 반응 혼합물을 다이클로로메탄으로 추출한 다음, 추출액을 MgSO_4 로 건조, 농축하고 시료를 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 B를 0.48g(77%) 얻었다.

[0194] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm): 7.02(d, 2H), 6.98(d, 2H), 0.31(s, 12H), 0.05(s, 12H).

[0195] [제조예 3] 화합물 C의 제조

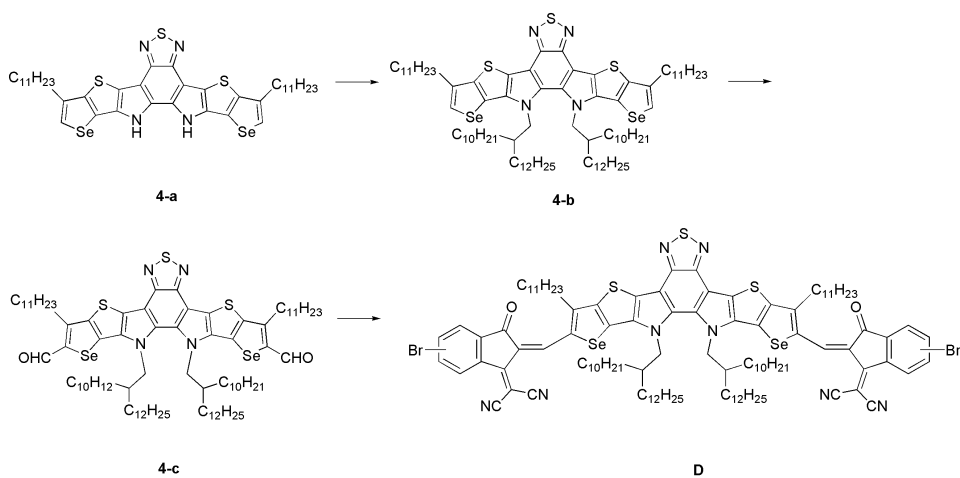


[0196]

[0197] 상기 제조예 1에서, 화합물 1-a 대신에 3-a 화합물을 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하여 화합물 C를 제조하였다.

[0198] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CD_2Cl_2), δ (ppm): 9.07 (d, 2H), 8.53 (s, 1.2H), 8.25 (d, 0.8H), 7.89 (d, 0.8H), 7.71-7.55 (m, 3.3H), 4.64 (d, 4H), 3.07 (t, 4H), 2.12 (m, 2H), 1.79 (m, 4H), 1.32-0.87 (m, 110H), 0.79-0.70 (m, 20H)

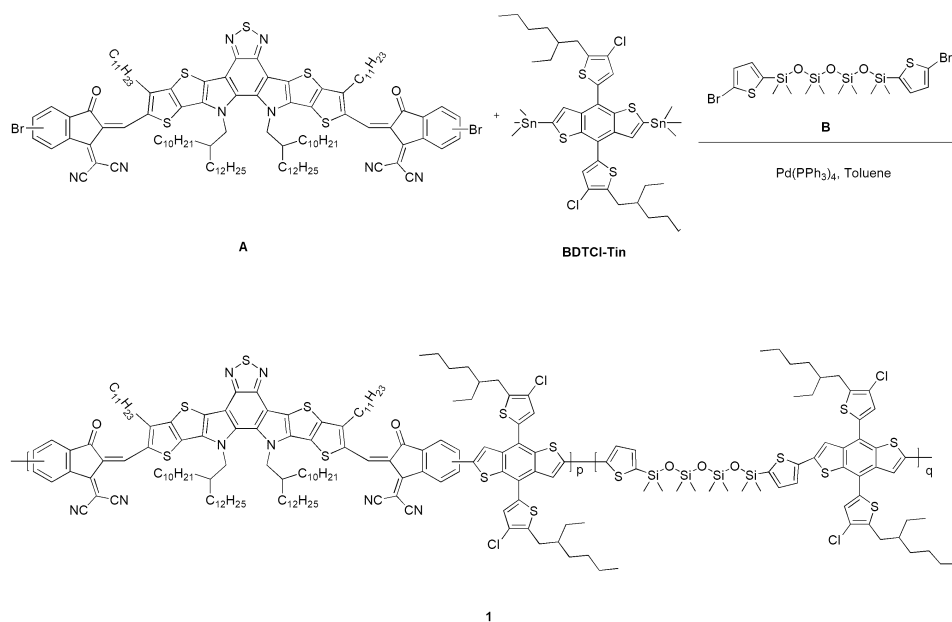
[0199] [제조예 4] 화합물 D의 제조



[0200]

[0201] 상기 제조예 1에서, 화합물 1-a 대신에 화합물 4-a를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하여 화합물 D를 제조하였다.

[0202] [실시예 1] 중합체 1의 제조



[0203]

[0204] 반응 플라스크에 화합물 A(0.1938 g, 0.0975 mmol), BDTCl-Tin (0.1 g, 0.1027 mmol)과 화합물 B(3.1 mg, 0.0051 mmol)을 무수 톨루엔 15mL에 녹인 후, 30분 동안 질소 치환시켰다. 이 후, 테트라키스(트리페닐포스핀) 팔라듐(0) (5.0mg, 0.0044 mmol) 넣고 110℃에서 6시간 동안 교반하여 중합하였다. 상온(25℃)으로 식힌 후, 중합 용액을 메탄올에 떨어뜨려 미정제된 검은색의 분말을 얻었다. 미정제된 고분자는 속실텟을 이용하여 메탄올, 아세톤, 헥산, 다이클로로메탄 순서로 정제한 후, 클로로포름에 녹은 고분자의 용매를 농축시켜 메탄올에 재침전하여, p:q=95:5 비율의 중합체 1(PYSiO-5)0.16g을 수득하였다.

[0205] [실시예 2]

[0206] 반응 플라스크에 화합물 A(0.1938g, 0.0975mmol), BDTCl-Tin (0.1 g, 0.1027 mmol)과 화합물 B(3.1 mg, 0.0051 mmol)를 무수 톨루엔 15mL에 녹인 후, 30분 동안 질소 치환시켰다. 이 후, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) (5.0mg, 0.0044mmol) 넣고 110℃에서 6시간 동안 교반하여 중합하였다. 상온으로 식힌 후, 중합 용액을 메탄올에 떨어뜨려 미정제된 검은색의 분말을 얻었다. 미정제된 고분자는 속실텟을 이용하여 메탄올, 아세톤, 헥산, 다이클로로메탄 순서로 정제한 후, 클로로포름에 녹은 고분자의 용매를 농축시켜 메탄올에 재침전하여 p:q=90:10 비율의 중합체 2(PYSiO-10)0.16g을 수득하였다.

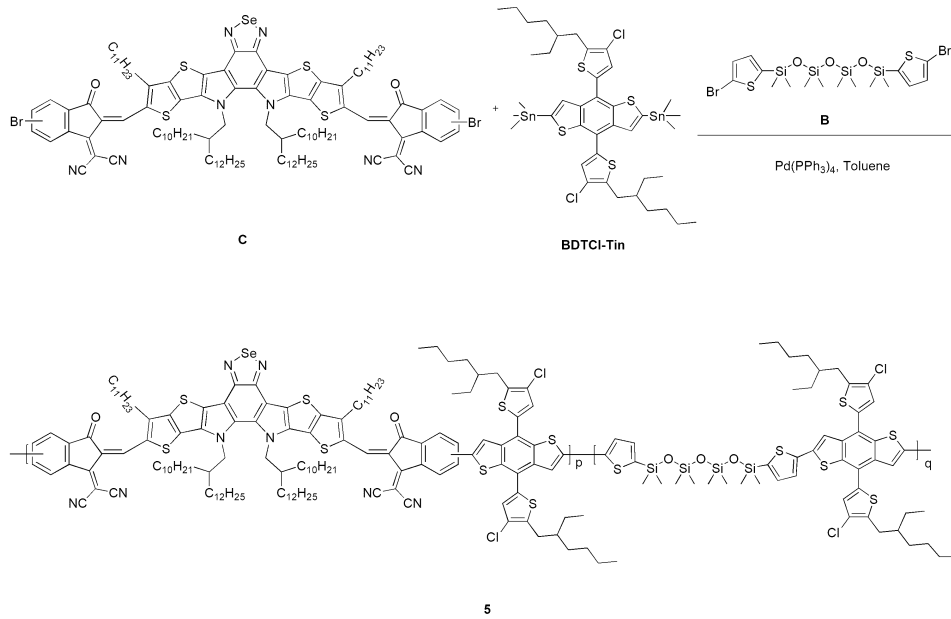
[0207] [실시예 3]

[0208] 반응 플라스크에 화합물 A (0.2447 g, 0.1232 mmol), BDTCl-Tin (0.15 g, 0.154 mmol)과 화합물 B(0.0186 g, 0.0308 mmol)를 무수 톨루엔 15mL에 녹인 후, 30분 동안 질소 치환시켰다. 이 후, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) (7.6mg, 0.0066mmol) 넣고 110℃에서 24시간 동안 교반하여 중합하였다. 상온으로 식힌 후, 중합 용액을 메탄올에 떨어뜨려 미정제된 검은색의 분말을 얻었다. 미정제된 고분자는 속실텟을 이용하여 메탄올, 아세톤, 헥산, 다이클로로메탄 순서로 정제한 후, 클로로포름에 녹은 고분자의 용매를 농축시켜 메탄올에 재 침전하여 p:q=80:20 비율의 중합체 3(PYSiO-20)0.27g을 수득하였다.

[0209] [실시예 4]

[0210] 반응 플라스크에 화합물 A (0.2142 g, 0.1078 mmol), BDTCl-Tin (0.15 g, 0.154 mmol)과 화합물 B(0.0279 g, 0.0462 mmol)를 무수 톨루엔 15mL에 녹인 후, 30분 동안 질소 치환시켰다. 이 후, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) (7.6 mg, 0.0066mmol) 넣고 110℃에서 24시간 동안 교반하여 중합하였다. 상온으로 식힌 후, 중합 용액을 메탄올에 떨어뜨려 미정제된 검은색의 분말을 얻었다. 미정제된 고분자는 속실텟을 이용하여 메탄올, 아세톤, 헥산, 다이클로로메탄 순서로 정제한 후, 클로로포름에 녹은 고분자의 용매를 농축시켜 메탄올에 재 침전하여 p:q=70:30 비율의 중합체 4(PYSiO-30) (0.26g)을 수득하였다.

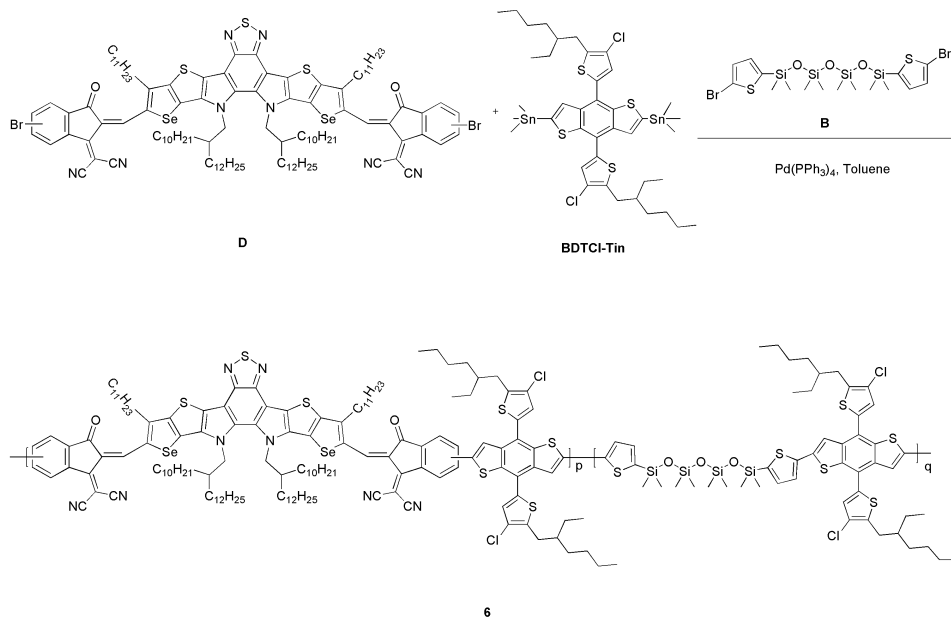
[0211] [실시예 5]



[0212]

[0213] 상기 실시예 1에서, 화합물 A 대신에 화합물 C를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하여 p:q=95:5 비율의 중합체 5를 제조하였다.

[0214] [실시예 6]



[0215]

[0216] 상기 실시예 1에서, 화합물 A 대신에 화합물 D를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하여 p:q=95:5 비율의 중합체 6을 제조하였다.

[0217] 상기 실시예에서 제조된 중합체 1 내지 6의 GPC결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0218]

	p:q 비율	GPC		
		Mn	Mw	PD1
실시예 1	95:5	63,589	101,079	1.58
실시예 2	90:10	62,887	122,869	1.95
실시예 3	80:20	60,307	93,290	1.54
실시예 4	70:30	60,020	94,330	1.88
실시예 5	95:5	61,220	99,230	1.62

실시예 6	95:5	62,301	100,201	1.60
-------	------	--------	---------	------

[0219] **광학적, 열적 및 전기화학적 특성**

[0220] 상기 실시예 1 내지 실시예 3에서 제조된 중합체의 광 흡수영역을 용액상태(CHCl_3)와 필름상태에서 측정하고, 그 결과를 도 1 내지 도 3에 도시하였다.

[0221] 상기 실시예 1 내지 실시예 3에서 제조된 중합체의 전기화학적 특성을 분석하기 위해서 0.1M NBu_4PF_6 (용매: CHCl_3)용액 하에서 50mV/s의 조건에서 단채널 Potentiostat ZIVE SP1를 이용하여 싸이클로 볼타메트리(cyclic voltammetry)를 측정하였으며, 그 결과를 도 4 내지 도 6에 도시하였다.

[0222] 상기 실시예 1 내지 실시예 3에서 제조된 중합체의 열적 안정성을 측정하기 위해 TA instrument DSC Q20을 이용하여 질소 대기 하에서 40 °C부터 300 °C까지 분(min)당 10 °C로 가열하여 5%의 중량 손실이 일어나는 온도($T_{d,5\%}$)를 측정하였다. 중합체 1의 $T_{d,5\%}$ 는 360°C, 중합체 2의 $T_{d,5\%}$ 는 378°C, 중합체 3의 $T_{d,5\%}$ 는 362°C로, 본 발명에 따른 화합물은 모두 높은 열적 안정성을 나타냈으며, 300°C까지 열적 전이 역시 관찰되지 않았다.

[0223] 하기 표 2에, 실시예 1 내지 실시예 3에서 제조된 중합체의 광학적, 열적 및 전기화학적 특성을 나타내었다. 여기서 HOMO값은 도 4 내지 도 6에서 측정한 결과값을 이용하여 계산한 값이며, 밴드갭(E_g)은 필름상태의 UV흡수과장에서 구하였다.

표 2

[0224]

		실시예 1	실시예 2	실시예 3
$T_{d,5\%}$ (°C)		360	378	362
UV-Sol. CHCl_3 max. (nm)		772	772	769
UV-Film max. (nm)	rt.	784	786	785
	100 °C	785	788	786
UV-Film λ_{edge} (nm)		850	850	850
E_g (optical) (eV)		1.45	1.45	1.45
E_{HOMO} (eV)		-5.52	-5.5	-5.4
E_{LUMO} (eV)		-4.07	-4.05	-3.95

[0225] [실시예 7 내지 실시예 10] 유기 태양전지 제작

[0226] 본 발명의 중합체에 대한 유기 태양전지용 전자수용체로서의 사용에 대한 성능을 평가하기 위하여, 하기와 같이 유기 태양전지를 제작하였다.

[0227] 양극 투명전극(제 1전극)인 ITO (Indium Tin Oxide)가 코팅된 유리 기판을 세척용액이 포함된 탈이온수에 담귀, 초음파 세척기에 15분간 세척하고, 다시 탈이온수, 아세톤, 아이소프로필알코올(IPA)로 각각 3번씩 세정한 뒤, 80°C의 오븐에서 5시간 건조시켰다. 상기과 같이 세척된 ITO 유리 기판을 10분 간 플라즈마 처리한 후, PEDOT:PSS (AI4083)를 스핀 코팅하고, 핫플레이트 상에서 150°C로 10분간 열처리하여 30 nm 두께의 PEDOT:PSS 층을 형성하였다. PEDOT:PSS 코팅된 ITO 기판을 질소로 충전된 글로브 박스로 소자를 옮긴 후 광활성층을 형성하였다.

[0228] 광활성층을 형성하기 위하여, 전자수용체로서 본 발명의 중합체 (실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 각각의 중합체)와 전자공여체로서 PBDB-T를 무게비 1:1의 비율로 자일렌(*o*-Xylene)에 18mg/mL의 농도로 용해한 다음, 1-CN (1-chloronaphthalene)를 3 v/v%로 첨가하고 교반하여 유기 반도체 용액을 제조하였다.

[0229] 상기 유기 반도체 용액을 0.45 μm (PTFE) 실린지 필터(syringe filter)를 통해 필터링한 후 상기 PEDOT:PSS 층 상에 스핀코팅하고, 160°C에서 30분간 어닐링을 실시하여 100 nm 두께의 광활성층을 제조하였다. 이어서 메탄올(Methanol)에 1mg/mL 농도로 용해된 PDINN을 스핀코팅하여 전자 수송층을 제작하였다. 이후, 열증착기 내 3 x 10⁻⁶ torr 진공 하에서 최상부 전극으로써 100 nm 두께의 Ag 전극을 증착하여 [Glass/ITO/PEDOT:PSS/광활성층(본

발명의 중합체: PBDB-T)/PDINN/Ag]의 정구조(conventional structure)를 가지는 유기 태양전지를 제작하였다.

평가 1. 전지 성능 평가

제작된 유기 태양전지의 광전기력 특성을 조사하기 위하여 솔라 시뮬레이터(Solar simulator)와 복사플럭스계(radiant power meter)를 사용하여 AM 1.5 조건의 100mW 태양광을 생성하였고, 1kW 솔라 시뮬레이터(Newport 91192)을 사용하여 유기 태양전지의 전류밀도-전압(current density-voltage) 특성을 측정하였다. 제작된 유기 태양전지의 전기적 특성인 개방전압(V_{oc}), 단락전류(J_{sc}), FF(Fill Factor) 및 광전변환효율(Power Conversion Efficiency, PCE)을 확인하여, 그 결과를 하기 표 3에 도시하였다.

$V_{oc}(V)$ 및 $J_{sc}(mA/cm^2)$ 각각은 제작된 소자의 전류-전압 곡선에서, 전류가 0일 때 전압 값 및 전압이 0일 때 전류 값을 나타낸다. 또한, FF(fill factor)는 하기 수학적 식 1로부터 산출된다.

[수학적 식 1]

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

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

나아가, 광전변환 효율(%)은 하기 수학적 식 2로부터 산출된다.

[수학적 식 2]

$$\text{광전변환 효율}(\%) = 100 \times FF \times V_{oc} \cdot J_{sc} / P_{in}$$

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

평가 2. 기계적 특성 평가

기계적 특성은 Pseudo free-standing tensile test 방법을 통해 물 위에 필름을 띄워 인장하는 방식을 통해 측정하였다. 유기 반도체 필름을 물 위에 전사하기 위해, 유리/PSS (Polystyrene sulfonate)/광활성층 박막 구조의 시편을 제작 후, 해당 시편의 PSS 층을 녹여내어 물 위로 시편을 전사하였다. 물 위에 띄워진 광활성층 박막을 반테르발스 힘을 이용하여 알루미늄 그립에 부착시켜 인장하였고, 인장율은 광학현미경을 통해, 인장에 따른 힘은 load-cell을 통해 측정하였다. 이후 얻어진 응력-변형률 선도의 탄성 구간 기울기를 이용해 탄성계수(E)를 계산하였고, 탄성변형 및 영구변형 구간의 응력-변형률 면적을 통해 Toughness를 계산하였다. 그 결과를 하기 표 3에 도시하였다.

표 3

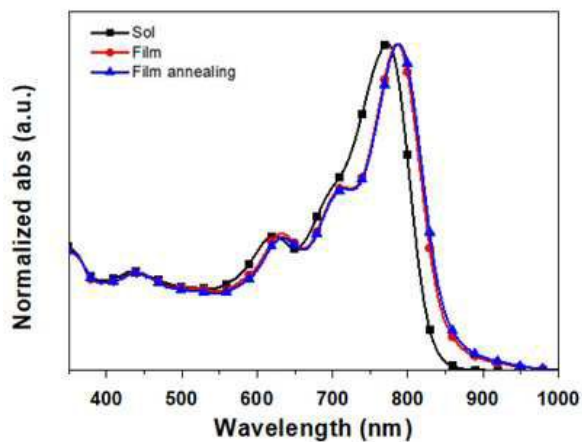
	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	$PCE_{max(avg)}$ (%)	E (MPa)	Toughness (MJ/m^3)
실시예 7(PYSiO-5)	0.92	20.60	0.60	11.40 (11.28)	1358	4.9
실시예 8(PYSiO-10)	0.91	21.53	0.65	12.61 (12.33)	1304	5.2
실시예 9(PYSiO-20)	0.91	20.68	0.64	11.94 (11.75)	1308	6.6
실시예 10(PYSiO-30)	0.92	19.40	0.60	10.74 (10.48)	1347	7.3

상기 표 3에 도시한 바와 같이, 본 발명에 따른 중합체를 전자수용체로서 광활성층에 채용한 유기 태양전지는 매우 높은 광전변환효율을 구현할 수 있음을 확인하였다. 이는 본 발명에 따른 중합체의 특징적 치환체 및 구조적 특징으로부터 기인됨을 알 수 있다.

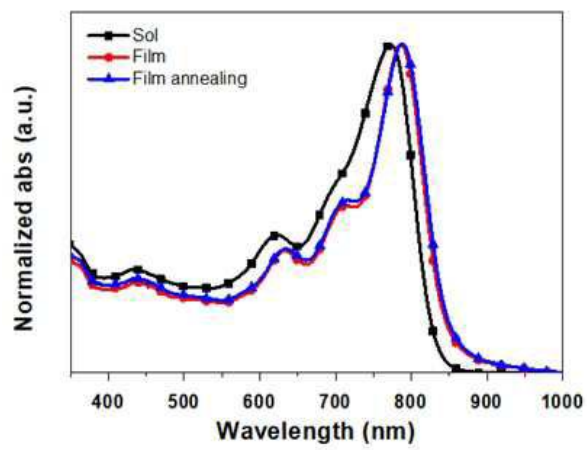
- [0244] 또한, 본 발명에 따른 유기 태양전지는 향상된 광전변환효율 뿐만 아니라, 열적 및 화학적 안정성이 매우 우수하기 때문에 본 발명에 따른 화합물을 채용한 유기 태양 전지는 장기안정성이 뛰어나 오랜 기간이 지남에도 불구하고 광전변환효율의 큰 변화가 관찰되지 않고 초기값을 유지하여 내구성이 우수하였다. 또한, 본 발명의 중합체는 개방전압(V_{oc})과 단락전류(J_{sc}) 역시 월등히 상승하는 효과를 나타내 풀러렌계 전자수용체를 대체하는 화합물로서 적용가능함을 확인하였다.
- [0245] 따라서, 본 발명에 따른 중합체를 비-풀러렌계 전자수용체로 채용할 경우, 우수한 광전변환효율의 구현은 물론 높은 단락전류(J_{sc})와 FF를 구현할 수 있으므로, 종래 전자수용체로 널리 사용되고 있는 풀러렌계 전자수용체를 대체할 수 있는 화합물로 사용되어, 유기 태양전지의 광전변환효율을 개선시키며, 동시에 안정성 및 내구성을 현저하게 향상시킬 수 있다.
- [0246] 또한, 본 발명에 따른 중합체는 유연성을 부여하는 실록산 체인(siloxane chain)의 함량이 증가하여도 우수한 전기적 특성을 유지할 수 있음을 확인하였다. 즉, 본 발명에 따른 중합체는 고효율 및 고유연성 특성을 동시에 구현할 수 있어, 차세대 스트레처블 전자소자에 유용하게 적용할 수 있다.
- [0247] 이상에서 살펴본 바와 같이 본 발명의 실시예에 대해 상세히 기술되었지만, 본 발명이 속하는 기술분야에 있어서 통상의 지식을 가진 사람이라면, 첨부된 청구범위에 정의된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 여러 가지로 변형하여 실시할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 앞으로의 실시예들의 변경은 본 발명의 기술을 벗어날 수 없을 것이다.

도면

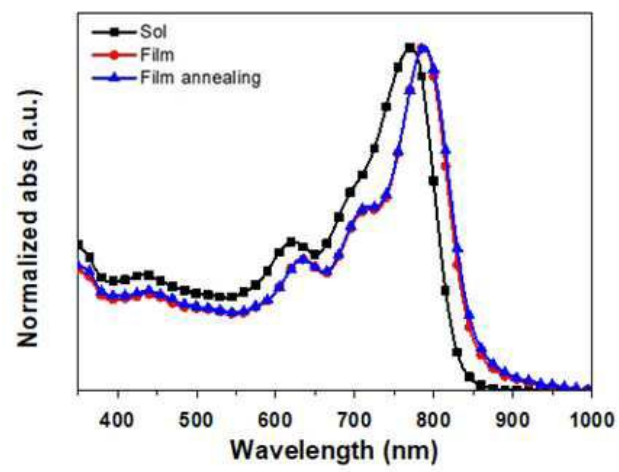
도면1



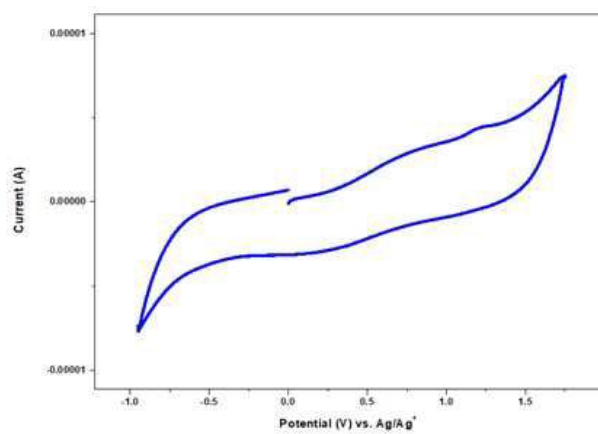
도면2



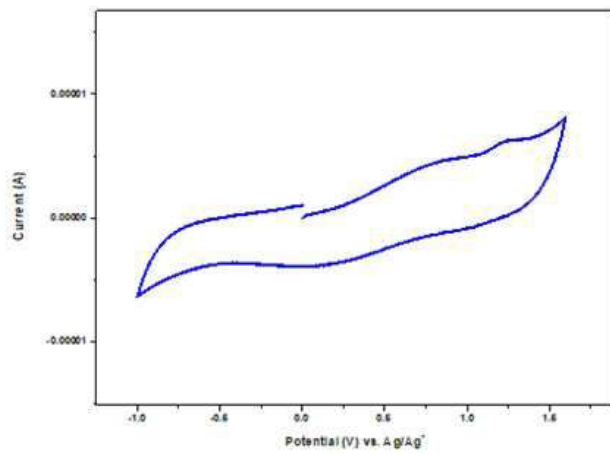
도면3



도면4



도면5



도면6

