



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0106908
(43) 공개일자 2017년09월22일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C07F 9/53</i> (2006.01) <i>C07D 495/04</i> (2006.01)
 <i>C07D 517/04</i> (2006.01) <i>H01L 31/0256</i> (2006.01)
 <i>H01L 51/00</i> (2006.01) <i>H01L 51/42</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C07F 9/53</i> (2013.01)
 <i>C07D 495/04</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2017-0020890
 (22) 출원일자 2017년02월16일
 심사청구일자 2017년02월16일
 (30) 우선권주장
 1020160030148 2016년03월14일 대한민국(KR)</p> | <p>(71) 출원인
 경상대학교산학협력단
 경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)</p> <p>(72) 발명자
 김윤희
 경상남도 진주시 내동로320번길 15 주공그린빌아파트 101동 1103호
 권순기
 경상남도 진주시 내동로320번길 15 주공그린빌아파트 101동 1103호
 성민재
 경상남도 진주시 대신로255번길 7-4</p> <p>(74) 대리인
 특허법인 플러스</p> |
|--|---|

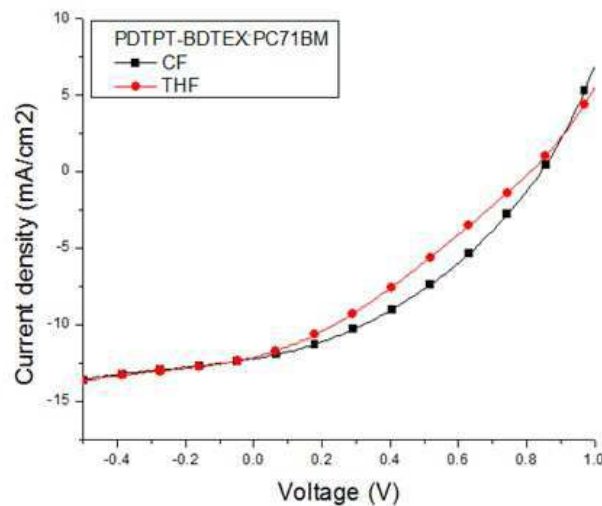
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **포스핀 옥사이드기를 포함하는 유기 반도체 화합물 및 이를 이용한 유기태양전지**

(57) 요약

본 발명은 유기 반도체 화합물 및 이를 이용한 유기태양전지에 관한 것이다. 본 발명의 유기 반도체 화합물은 분자 내 전자 당김체인 포스핀옥사이드기를 포함하는 화합물과 전자 공여체인 헤테로아릴기를 포함하는 화합물을 교대로 중합시켜 높은 열안정성을 나타낼 뿐 아니라 주 사슬의 공면성(coplanarity)를 증가시키고 확장된 공액구조를 갖게 함으로서 충분한 파이 전자 확장을 나타낼 수 있다.

대표도 - 도9



(52) CPC특허분류

C07D 517/04 (2013.01)
C07F 9/5337 (2013.01)
H01L 51/0036 (2013.01)
H01L 51/0074 (2013.01)
H01L 51/424 (2013.01)
H01L 51/4253 (2013.01)
H01L 2031/0344 (2013.01)
Y02E 10/549 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012T100100054

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 지식경제 기술혁신사업

연구과제명 400cm²의 면적에서 효율 7% 이상을 갖는 유기 태양전지 서브 모듈 및 이를 위한 소재, 장비, 생산 공정원천 기술 개발(4차년도)

기 여 율 1/3

주관기관 LG화학

연구기간 2015.11.01 ~ 2016.10.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10051463

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 산업기술혁신사업

연구과제명 디스플레이 적용을 위한 서브마이크론 픽셀급(1억화소급)의 컬러필터 배제형 광다이오드의 개발(1차년도)

기 여 율 1/3

주관기관 중앙대학교산학협력단

연구기간 2015.06.01 ~ 2016.05.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711044971

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기술개발

연구과제명 파장 흡수 영역 및 투과도 조절을 위한 광활성층 도너/억셉터 디자인 및 합성기술 개발

기 여 율 1/3

주관기관 고려대학교

연구기간 2016.12.01 ~ 2021.11.30

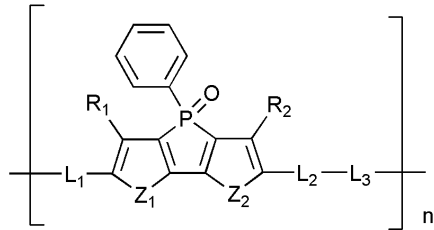
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기 반도체 화합물;

[화학식 1]



[상기 화학식 1에 있어서,

L₁ 내지 L₃는 각각 독립적으로 (C3~C30)헤테로아릴렌이고;

Z₁ 및 Z₂는 각각 독립적으로 S 또는 Se이고;

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소 또는 (C1~C30)알킬이고;

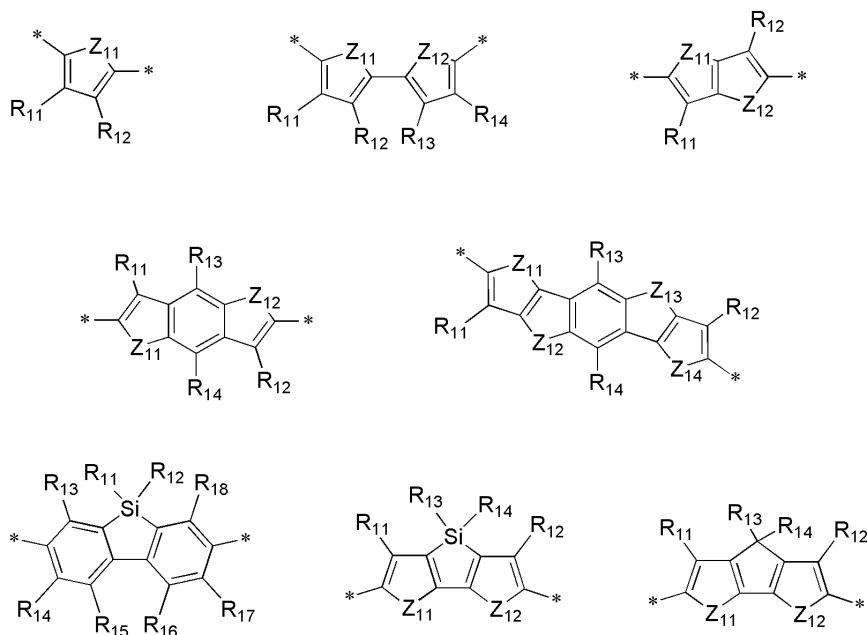
n은 1 내지 1000의 정수이며;

상기 L₁ 내지 L₃의 헤테로아릴렌과 R₁ 및 R₂의 알킬은 각각 독립적으로 (C1~C30)알킬, (C2~C30)알케닐, (C2~C30)알킬닐, (C1~C30)알콕시, (C3~C30)시클로알킬, (C3~C30)헤테로시클로알킬, (C6~C30)아릴, (C1~C30)알킬이 치환된 (C6~C30)아릴, (C3~C30)헤테로아릴, (C1~C30)알킬이 치환된 (C3~C30)헤테로아릴, 아미노, 하이드록시 및 할로겐으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있고, 상기 헤테로아릴렌, 헤테로시클로알킬 및 헤테로아릴은 B, N, O, S, Se, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 L₁ 내지 L₃는 하기 구조에서 선택되는 것인 유기 반도체 화합물;



[상기 구조에 있어서,

Z₁₁ 내지 Z₁₄는 각각 독립적으로 S 또는 Se이고;

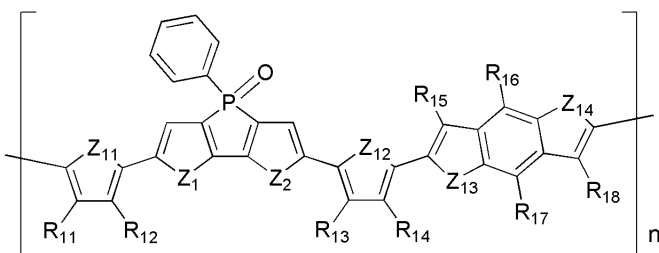
R₁₁ 내지 R₁₈은 각각 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬, (C1-C30)알콕시, (C6-C20)아릴, (C1-C20)알킬이 치환된 (C6-C20)아릴, (C3-C20)헤테로아릴 및 (C1-C20)알킬이 치환된 (C3-C20)헤테로아릴에서 선택된다.]

청구항 3

제 1항에 있어서,

하기 화학식 2로 표시되는 유기 반도체 화합물;

[화학식 2]



[상기 화학식 2에 있어서,

Z₁, Z₂ 및 Z₁₁ 내지 Z₁₄는 각각 독립적으로 S 또는 Se이고;

n은 1 내지 1000의 정수이며;

R₁₁ 내지 R₁₈은 각각 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬, (C1-C30)알콕시, (C6-C20)아릴, (C1-C20)알킬이 치환된 (C6-C20)아릴, (C3-C20)헤테로아릴 및 (C1-C20)알킬이 치환된 (C3-C20)헤테로아릴에서 선택된다.]

청구항 4

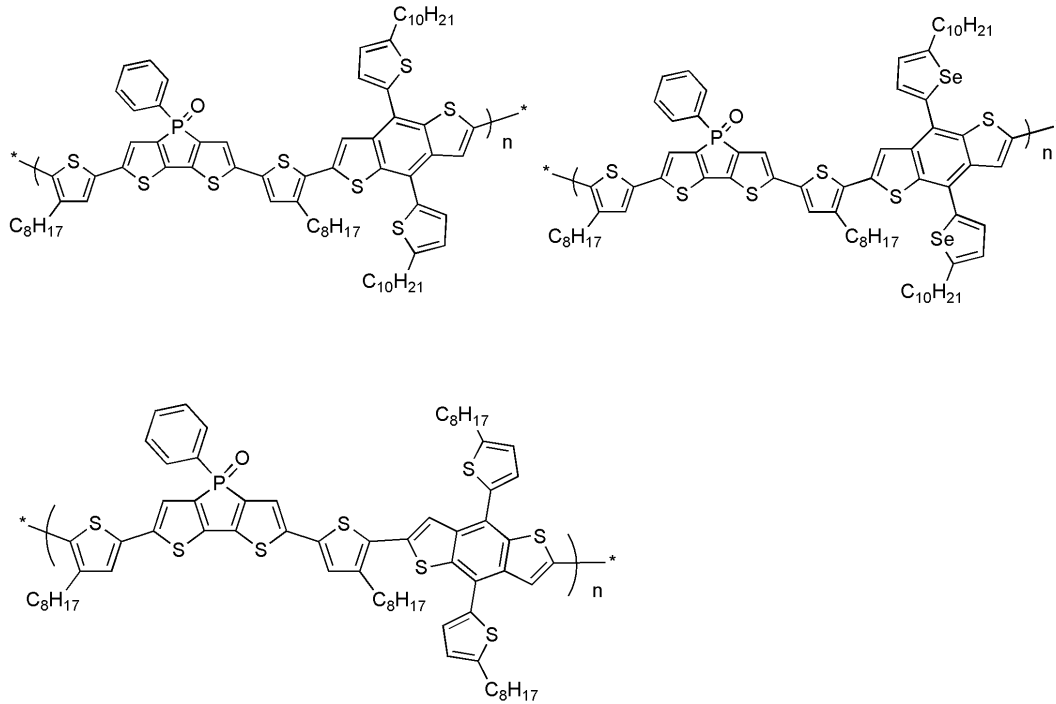
제 3항에 있어서,

상기 R₁₁ 내지 R₁₅ 및 R₁₈ 은 각각 독립적으로 수소 또는 $\text{*} \left[\text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}(\text{R}_{41}) \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}(\text{R}_{42}) \text{---} \right]_m \text{*}$ 이며, 상기 R₄₁ 및 R₄₂ 는 각각 독립적으로 (C1-C7)알킬이며, m은 1 내지 5의 정수인 유기 반도체 화합물.

청구항 5

제 1항에 있어서,

하기 화합물에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 반도체 화합물:

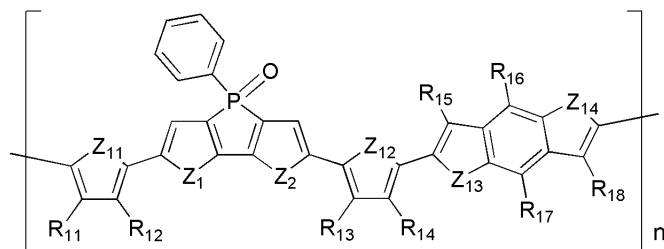


[상기 n은 1 내지 1000의 정수이다.]

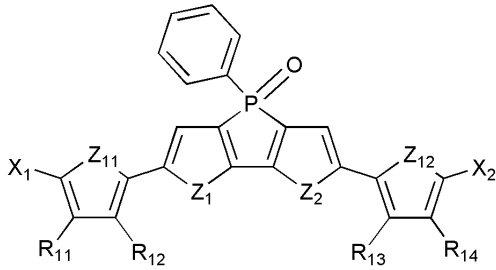
청구항 6

하기 화학식 4로 표시되는 화합물과 하기 화학식 5로 표시되는 화합물을 반응하여 하기 화학식 2로 표시되는 유기 반도체 화합물을 제조하는 단계;를 포함하는 유기 반도체 화합물의 제조방법.

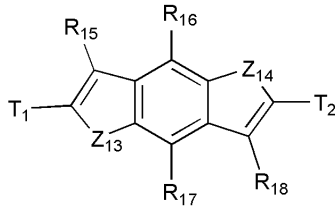
[화학식 2]



[화학식 4]



[화학식 5]



[상기 화학식 2, 화학식 4 및 화학식 5에 있어서,

Z_1 , Z_2 및 Z_{11} 내지 Z_{14} 는 각각 독립적으로 S 또는 Se이고;

n 은 1 내지 1000의 정수이며;

R_{11} 내지 R_{18} 은 각각 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬, (C1-C30)알콕시, (C6-C20)아릴, (C1-C20)알킬이 치환된 (C6-C20)아릴, (C3-C20)헤테로아릴 또는 (C1-C20)알킬이 치환된 (C3-C20)헤테로아릴이며;

T_1 및 T_2 는 각각 독립적으로 $-\text{Sn}(\text{R}_{31})(\text{R}_{32})(\text{R}_{33})$ 이고, 상기 R_{31} 내지 R_{33} 은 각각 독립적으로 (C1-C7)알킬이며;

X_1 및 X_2 는 각각 독립적으로 할로겐이다.]

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 R_{11} 내지 R_{15} 및 R_{18} 은 각각 독립적으로 수소 또는 R_{41} 및 R_{42} 이며, 상기 R_{41} 및 R_{42} 는 각각 독립적으로 (C1-C7)알킬이며, m 은 1 내지 5의 정수인 유기 반도체 화합물의 제조방법.

청구항 8

제 1항 내지 제 5항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 유기 반도체 화합물을 포함하는 유기태양전지.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 유기 반도체 화합물을 유기태양전지의 활성층에 포함하는 유기태양전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 포스핀 옥사이드기를 포함하는 유기 반도체 화합물 및 이를 이용한 유기태양전지에 관한 것이다. 보다 상세하게는 분자내 전자 당김체인 포스핀 옥사이드기와 전자 공여체인 헤테로아릴기를 동시에 포함하는 유기 반도체 화합물 및 이를 이용한 유기태양전지에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 최근 급속화되고 있는 석유자원 고갈과 환경보존이라는 이슈가 맞물려 대체에너지 연구에 대한 요구가 많아지고 있다. 그중에서 가장 각광받는 분야가 태양전지 분야이다. 태양전지는 빛에너지를 전기에너지로 직접 변환시켜 주는 소자로, 거의 무한대에 가까운 에너지 자원이면서도 친환경적이고, 높은 효율을 가지는 것으로 알려져 있다.
- [0003] 태양전지는 오래 전부터 무기물을 기반으로 한 태양전지의 개발이 이루어져 오고 있으며, 최근에 들어서는 상용화를 위해 높은 가격 경쟁력을 가지는 태양전지의 개발이 이슈가 되고 있다. 이러한 추세로 인해 기존의 벌크(bulk)한 태양전지보다 얇은 박막형 태양전지 위주로 개발이 요구되면서, 저가형의 유기태양전지에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 그러나, 10% 이상의 에너지 전환효율을 얻기 위해서는 전하 이동속도가 향상된 낮은 밴드갭(low band gap)의 도너(donor) 물질, 그 도너 물질에 최적화된 밴드갭(band gap)을 갖는 억셉터(acceptor) 물질 등의 신재료 개발과, 표면 플라즈몬 공명 현상의 적용, up-conversion이나 down-conversion 등을 통한 광 이용 효율의 향상 등 신개념을 적용한 새로운 형태의 소자 등의 개발 또한 필수적으로 수행되어야 할 것이다.
- [0004] 유기태양전지가 고효율을 가지기 위해서는 높은 단락 전류(J_{sc})와 개방전압(V_{oc})을 가져야 한다. 이를 만족시키기 위해서는 먼저, 낮은 에너지갭을 가지며 높은 광흡계수를 가지도록 유기 반도체 화합물을 설계해야 하고, 가시광선 영역의 빛뿐만 아니라 근적외선 영역의 빛까지 흡수를 하여야 하며 같은 두께에서 더 많은 빛을 흡수할 수 있도록 설계해야 한다. 이러한 낮은 에너지갭을 가지는 유기 반도체 화합물은 현재 전자가 풍부한 도너(Donor) 물질과 전자가 부족한 억셉터(Acceptor) 물질이 교대로 결합되어 고분자 사슬을 형성시킴으로써 합성될 수 있다. 그러나, 이렇게 고분자를 합성을 하면 많은 경우 고분자의 HOMO 에너지 레벨이 증가하게 되어 V_{oc} 가 감소하는 결과를 초래한다. 또한, V_{oc} 를 높이기 위해서는 낮은 에너지갭 고분자의 HOMO 에너지 레벨을 낮추어야 한다. 이는 고분자 사슬에 전자를 당기는 치환체를 도입함으로써 얻을 수 있다.
- [0005] 상기에서 언급한 두 가지의 방법을 혼합하여 낮은 에너지갭을 가지는 유기 반도체 화합물을 합성하는 많은 연구 결과가 보고되고 있다. 유기태양전지에 사용되는 대표적인 일례로, 폴리헥실티오펜(poly(3-hexylthiophene), P3HT)을 들 수 있다. 이는, 전자 도너 물질 P3H와 전자 억셉터 물질([6,6]-phenyl C61 butyric acid methyl ester, PCBM)이 도입된 것으로, 약 4-5%대의 비교적 높은 광전환 효율을 보이고 있다. 하지만 약 2.0 eV 정도의 에너지갭을 가지는 P3HT는 광흡수 영역이 약 650 nm까지로 제한되어 많은 태양광을 흡수함에 있어 한계가 있으므로 광전류의 향상을 기대하기 어려운 문제점이 있다(비특허문헌 1 내지 2).
- [0006] 즉, 유기태양전지의 실용화를 위해서는 10% 이상의 광전환 효율을 가지며, 광흡수 영역이 넓고 낮은 에너지갭을 가질 뿐 아니라, 정공이동도가 우수하고, 적절한 분자 준위를 가지는 새로운 고분자의 유기 반도체 화합물의 개발이 절실히 요구되고 있다.
- [0007] 이에, 본 발명자들은 전자 당김체인 포스핀 옥사이드기와 전자 공여체인 헤테로아릴기를 동시에 포함함으로써, 높은 파이전자 겹침을 가져 산화안정성이 우수하고, 전자 이동 특성이 우수한 유기 반도체 화합물과 이를 이용한 고효율의 유기태양전지를 제공하고자 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0008] (비특허문헌 0001) Nature Materials 4, 864-868 (2005)
- (비특허문헌 0002) Advanced Functional Materials Volume 15, Issue 10, 1617-1622 (2005)

발명의 내용

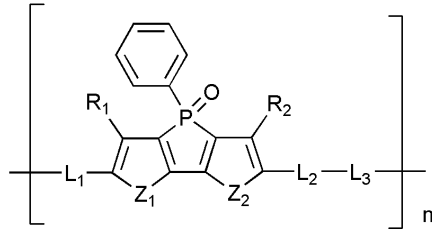
해결하려는 과제

- [0009] 본 발명의 목적은 분자 내 전자 당김체인 포스핀 옥사이드기와 전자 공여체인 헤테로아릴기를 동시에 포함하는 유기 반도체 화합물 및 이를 활성층 재료로 도입한 유기태양전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 유기 반도체 화합물을 제공한다.

[0011] [화학식 1]



[0013] [상기 화학식 1에 있어서,

[0014] L₁ 내지 L₃는 각각 독립적으로 (C3~C30)헤테로아릴렌이고;

[0015] Z₁ 및 Z₂는 각각 독립적으로 S 또는 Se이고;

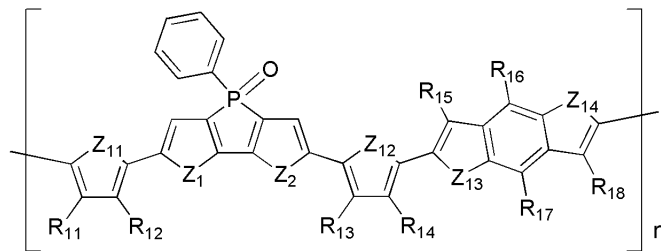
[0016] R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소 또는 (C1~C30)알킬이고;

[0017] n은 1 내지 1000의 정수이며;

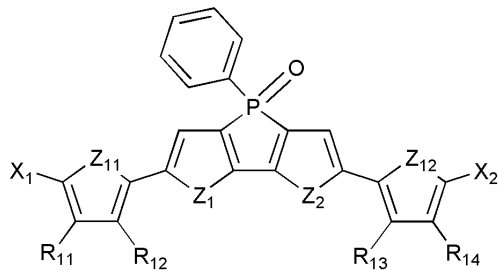
[0018] 상기 L₁ 내지 L₃의 헤테로아릴렌과 R₁ 및 R₂의 알킬은 각각 독립적으로 (C1~C30)알킬, (C2~C30)알케닐, (C2~C30)알키닐, (C1~C30)알콕시, (C3~C30)시클로알킬, (C3~C30)헤테로시클로알킬, (C6~C30)아릴, (C1~C30)알킬이 치환된 (C6~C30)아릴, (C3~C30)헤테로아릴, (C1~C30)알킬이 치환된 (C3~C30)헤테로아릴, 아미노, 하이드록시 및 할로겐으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있고, 상기 헤테로아릴렌, 헤테로시클로알킬 및 헤테로아릴은 B, N, O, S, Se, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]

[0019] 본 발명은 하기 화학식 4로 표시되는 화합물과 하기 화학식 5로 표시되는 화합물을 반응하여 하기 화학식 2로 표시되는 유기 반도체 화합물을 제조하는 단계;를 포함하는 유기 반도체 화합물의 제조방법을 제공한다.

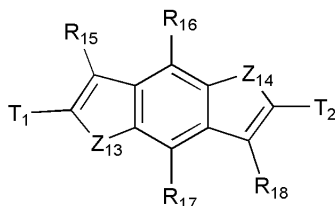
[0020] [화학식 2]



[0022] [화학식 4]



[0024] [화학식 5]



[0025]

[0026] [상기 화학식 2, 화학식 4 및 화학식 5에 있어서,

[0027] Z_1 , Z_2 및 Z_{11} 내지 Z_{14} 는 각각 독립적으로 S 또는 Se이고;

[0028] n 은 1 내지 1000의 정수이며;

[0029] R_{11} 내지 R_{18} 은 각각 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬, (C1-C30)알콕시, (C6-C20)아릴, (C1-C20)알킬이 치환된 (C6-C20)아릴, (C3-C20)헤테로아릴 또는 (C1-C20)알킬이 치환된 (C3-C20)헤테로아릴이며;

[0030] T_1 및 T_2 는 각각 독립적으로 $-\text{Sn}(R_{31})(R_{32})(R_{33})$ 이고, 상기 R_{31} 내지 R_{33} 은 각각 독립적으로 (C1-C7)알킬이며;

[0031] X_1 및 X_2 는 각각 독립적으로 할로젠이다.]

[0032] 또한, 본 발명은 상기 유기 반도체 화합물을 포함하는 유기태양전지를 제공하며, 상기 유기 반도체 화합물은 상기 유기태양전지의 활성층에 포함되는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0033] 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물은 전자 당김체인 포스핀 옥사이드기를 포함하는 화합물과 전자 공여체인 헤테로아릴기를 포함하는 화합물을 교대로 중합되도록 함으로써, 주 사슬의 공면성을 증가시키고 확장된 공액 구조를 가질 수 있다. 또한, 이러한 확장된 공액 구조로 인해 높은 전자 밀도를 가져 분자간 상호작용을 향상시켜 우수한 열적 안정성을 가질 수 있다.

[0034] 본 발명에 따른 특징의 반복단위를 가지는 유기 반도체 화합물은 전자 밀도를 최적으로 향상시킴으로써, 우수한 전하이동도와 산화 안정성을 가질 수 있다. 또한, 전자 공여체인 헤테로아릴기에 분쇄 형태의 알킬기를 도입함으로써 보다 향상된 용해도를 가질 수 있었으며, 이러한 물성으로 인해 진공증착 뿐 아니라 스핀코팅이나 프린팅 같은 단순한 용액 공정기반에 적용이 가능하다.

[0035] 또한, 본 발명에 따른 유기태양전지는 낮은 에너지 밴드갭과 낮은 HOMO 값을 가지는 본 발명의 유기 반도체 화합물을 포함함으로써, 높은 전자 밀도로 인해 높은 단락 전류(J_{sc})를 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0036] 도 1 내지 도 3은 실시예 1 내지 3에서 합성된 유기 반도체 화합물의 용액상, 필름상 및 어닐링시의 UV-vis 흡수 스펙트라이며,

도 4는 실시예 3에서 합성된 유기 반도체 화합물의 전기적 특성(cyclic voltammetry) 도면이며,

도 5 내지 도 7은 실시예 1 내지 3에서 합성된 유기 반도체 화합물의 시차열량분석(DSC) 곡선이며,

도 8은 실시예 3에서 합성된 유기 반도체 화합물의 열중량분석(TGA) 곡선이며,

도 9는 실시예 6의 전압-전류 밀도 특성 그래프이다.

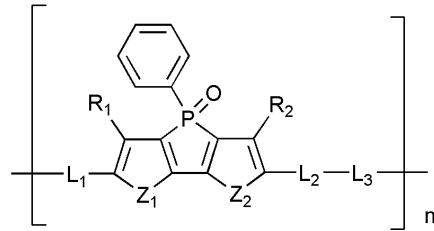
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 본 발명에 따른 신규한 포스핀 옥사이드기를 포함하는 유기 반도체 화합물 및 이를 이용한 유기태양전지에 대하여 이하 상술하나, 이때 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.

[0038] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 바와 같이, 포스핀 옥사이드기와 헤테로아릴이 교대로 반복되는 반복단위

를 가짐으로써, 고분자 주 사슬의 공면성을 향상시켜, 높은 전자 밀도를 가질 수 있을 뿐 아니라 높은 열안정성을 가질 수 있다.

[0039] [화학식 1]



[0040]

[0041] [상기 화학식 1에 있어서,

[0042] L₁ 내지 L₃는 각각 독립적으로 (C3~C30)헤테로아릴렌이고;

[0043] Z₁ 및 Z₂는 각각 독립적으로 S 또는 Se이고;

[0044] R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소 또는 (C1~C30)알킬이고;

[0045] n은 1 내지 1000의 정수이며;

[0046] 상기 L₁ 내지 L₃의 헤테로아릴렌과 R₁ 및 R₂의 알킬은 각각 독립적으로 (C1~C30)알킬, (C2~C30)알케닐, (C2~C30)알킬닐, (C1~C30)알콕시, (C3~C30)시클로알킬, (C3~C30)헤테로시클로알킬, (C6~C30)아릴, (C1~C30)알킬이 치환된 (C6~C30)아릴, (C3~C30)헤테로아릴, (C1~C30)알킬이 치환된 (C3~C30)헤테로아릴, 아미노, 하이드록시 및 할로젠으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있고, 상기 헤테로아릴렌, 헤테로시클로알킬 및 헤테로아릴은 B, N, O, S, Se, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]

[0047] 본 발명의 용어 "헤테로아릴렌"은 두개의 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 융합 고리계를 포함하며, 다수개의 헤테로아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함하며, 구체적인 예로 퓨릴렌, 티오펜일렌, 피롤릴렌, 피란일렌, 이미다졸릴렌, 피라졸릴렌, 티아졸릴렌, 티아디아졸릴렌, 이소티아졸릴렌, 이속사졸릴렌, 옥사졸릴렌, 옥사디아졸릴렌, 트리아진일렌, 테트라진일렌, 트리아졸릴렌, 테트라졸릴렌, 퓨라잔일렌, 피리딜렌, 피라진일렌, 피리미딘일렌, 피리다진일렌 등의 단환 헤테로아릴렌; 및 벤조퓨란일렌, 벤조티오펜일렌, 이소벤조퓨란일렌, 벤조이미다졸릴렌, 벤조티아졸릴렌, 벤조이소티아졸릴렌, 벤조이속사졸릴렌, 벤조옥사졸릴렌, 이소인돌릴렌, 인돌릴렌, 인다졸릴렌, 벤조티아디아졸릴렌, 퀴놀릴렌, 이소퀴놀릴렌, 신놀리닐렌, 퀴나졸리닐렌, 퀴놀리진일렌, 퀴녹살리닐렌, 카바졸릴렌, 페난트리딘일렌, 벤조디옥솔릴렌 등의 다환식 헤테로아릴렌; 등으로 예시될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0048] 본 발명의 용어 "알킬" 및 그 외 "알킬"부분을 포함하는 모든 치환체는 직쇄 또는 분쇄 형태를 모두 포함하는 탄화수소 라디칼을 의미하는 것으로, 구체적인 예로 메틸, 에틸, *n*-프로필, *i*-프로필, *n*-부틸, *i*-부틸, *s*-부틸, *t*-부틸, *n*-펜틸, *i*-펜틸, *s*-펜틸, *n*-헥실, *i*-헥실, *s*-헥실, *n*-헵틸 등일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0049] 또한, 용어 "알케닐"은 이중결합을 하나이상 포함하는 직쇄 또는 분쇄 형태의 불포화 탄화수소 라디칼을 의미하는 것이고, 용어 "알킬닐"은 삼중결합을 하나이상 포함하는 직쇄 또는 분쇄 형태의 불포화 탄화수소 라디칼을 의미하는 것으로, 알케닐의 구체적인 예로 에틸, 프로프-1-엔-1-일, 프로프-1-엔-2-일, 프로프-2-엔-1-일, 프로프-2-엔-2-일, 부트-1-엔-1-일, 부트-1-엔-2-일, 2-메틸-프로프-1-엔-1-일, 부트-2-엔-1-일, 부트-2-엔-2-일, 부타-1,3-디엔-1-일, 부타-1,3-디엔-2-일 등일 수 있으며, 알킬닐의 구체적인 예로 에틸, 프로프-1-인-1-일, 프로프-2-인-1-일, 부트-1-인-1-일, 부트-1-인-3-일 또는 부트-3-인-1-일 등일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0050] 본 발명의 용어 "시클로알킬"은 3 내지 9개의 탄소 원자의 완전히 포화 및 부분적으로 불포화된 탄화수소 고리를 의미하는 것일 수 있으며, 아릴 또는 헤테로아릴이 융합되어 있는 경우도 포함하는 것일 수 있다. 또한 용어 "헤테로시클로알킬"은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 일환상 또는

는 다환상 비방향족 라디칼일 수 있다.

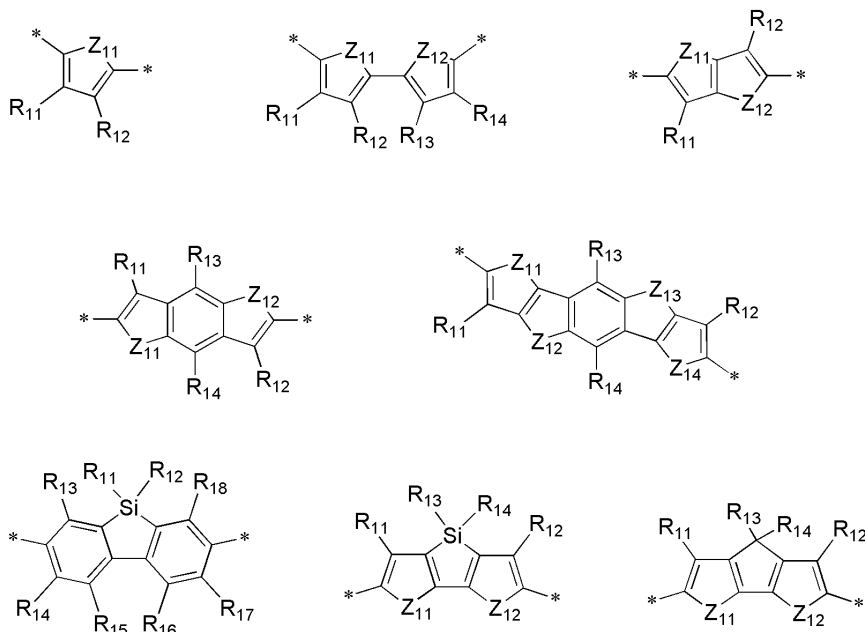
[0051] 또한, 본 발명의 용어 "아릴"은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로, 일환상 또는 다환상 방향족 탄화수소 라디칼일 수 있고, 각 고리에 적절하게는 3 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합 고리계를 포함하며, 다수개의 아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함하며, 구체적인 예로 페닐, 나프틸, 비페닐, 터페닐, 안트릴, 인데닐(indenyl), 플루오레닐, 페난트릴, 트라이페닐레닐, 피렌일, 페릴렌일, 크라이세닐, 나프타세닐, 플루오란텐일 등으로 예시될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 용어 "헤테로아릴"은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로 B, N, O, S, 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 융합 고리계를 포함하며, 다수개의 헤테로아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함하며, 구체적인 예로 퓨릴, 티오펜일, 피롤릴, 피란일, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 티아디아졸릴, 이소티아졸릴, 이속사졸릴, 옥사졸릴, 옥사디아졸릴, 트리아진일, 테트라진일, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 퓨라진일, 피리딜, 피라진일, 피리미딘일, 피리다진일 등의 단환 헤테로아릴; 및 벤조퓨란일, 벤조티오펜일, 이소벤조퓨란일, 벤조이미다졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조이소티아졸릴, 벤조이속사졸릴, 벤조옥사졸릴, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 벤조티아디아졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 신놀리닐, 퀴나졸리닐, 퀴놀리진일, 퀴녹살리닐, 카바졸릴, 페난트리딘일, 벤조디옥솔릴 등의 다환식 헤테로아릴; 등으로 예시될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0052] 본 발명의 용어 "알킬이 치환된 아릴" 및 "알킬이 치환된 헤테로아릴"은 "*-아릴-알킬" 및 "*-헤테로아릴-알킬"을 의미하는 것으로 알킬, 아릴 및 헤테로아릴의 정의는 상술한 바를 따르며, 용어 "할로겐"은 플루오로, 클로로, 브로모 또는 아이오도를 의미한다.

[0053] 상기 화학식 1로 표시되는 유기 반도체 화합물에 있어서, 상기 L₁ 내지 L₃는 하기 구조에서 선택될 수 있다.

[0054] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 유기 반도체 화합물에 있어서, 하기 구조의 전자 공여체 화합물을 도입한 본 발명의 유기 반도체 화합물은 적어도 3개 이상의 일환상 또는 다환상 헤테로아릴렌을 반복단위에 포함하는 것을 특징으로 하며, 이들 중 적어도 하나 이상은 상이한 구조를 가지는 것이 좋다.

[0055] 즉, 적어도 하나 이상의 상이한 구조의 헤테로아릴렌을 포함함으로써, 주 사슬의 비규칙적인 배열성을 구현할 수 있었으며, 이로 인해 분자 자유 부피가 증가되고, 증가된 자유 부피로 인하여 용해성이 높아져 THF, 톨루엔, 자일렌, 테트라린 등과 같은 비할로겐 용매에서도 높은 용해도를 가질 수 있다.



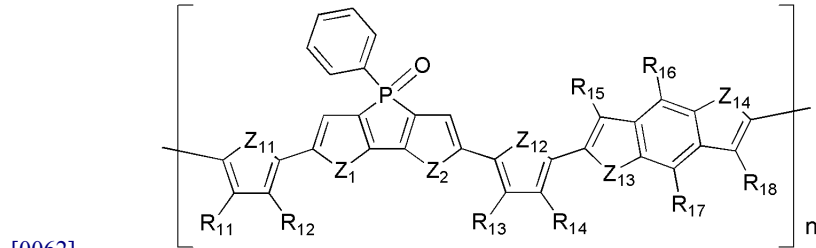
[0056] [상기 구조에 있어서,

[0057] Z₁₁ 내지 Z₁₄는 각각 독립적으로 S 또는 Se이고;

[0059] R_{11} 내지 R_{18} 은 각각 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬, (C1-C30)알콕시, (C6-C20)아릴, (C1-C20)알킬이 치환된 (C6-C20)아릴, (C3-C20)헤테로아릴 및 (C1-C20)알킬이 치환된 (C3-C20)헤테로아릴에서 선택된다.]

[0060] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 유기 반도체 화합물에 있어서, 높은 전하 이동도를 가지기 위한 측면에서, 바람직하게는 하기 화학식 2로 표시되는 유기 반도체 화합물일 수 있다.

[0061] [화학식 2]



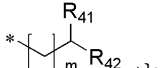
[0063] [상기 화학식 2에 있어서,

[0064] Z_1 , Z_2 및 Z_{11} 내지 Z_{14} 는 각각 독립적으로 S 또는 Se이고;

[0065] n 은 1 내지 1000의 정수이며;

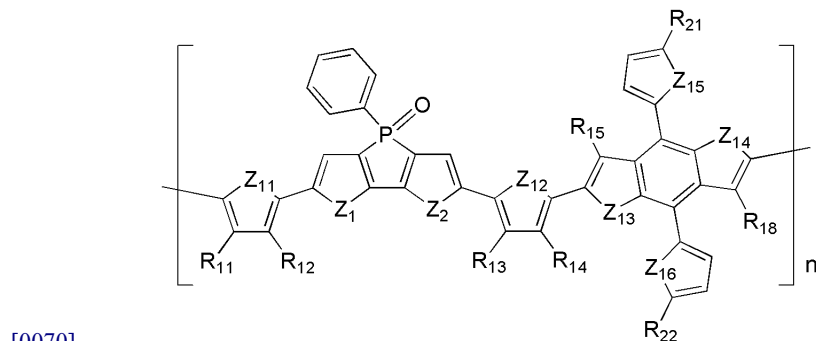
[0066] R_{11} 내지 R_{18} 은 각각 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬, (C1-C30)알콕시, (C6-C20)아릴, (C1-C20)알킬이 치환된 (C6-C20)아릴, (C3-C20)헤테로아릴 및 (C1-C20)알킬이 치환된 (C3-C20)헤테로아릴에서 선택된다.]

[0067] 구체적으로, 상기 화학식 2로 표시되는 유기 반도체 화합물은 상기 R_{11} 내지 R_{15} 및 R_{18} 은 각각 독립적으로 수소

또는 이며, 상기 R_{41} 및 R_{42} 는 각각 독립적으로 (C1-C7)알킬이며, m 은 1 내지 5의 정수이고, 상기 R_{16} 및 R_{17} 은 각각 독립적으로 (C1-C20)알킬이 치환된 (C6-C20)아릴 및 (C1-C20)알킬이 치환된 (C3-C20)헤테로아릴에서 선택되는 것일 수 있다.

[0068] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 유기 반도체 화합물은 보다 낮은 에너지 밴드갭과 낮은 HOMO 값을 구현하기 위한 측면에서 바람직하게, 하기 화학식 3으로 표시되는 유기 반도체 화합물일 수 있으며, 이를 채용함으로써 향상된 단락 전류(J_{sc})와 개방전압(V_{oc})을 가지는 고 효율의 유기태양전지를 제공할 수 있다.

[0069] [화학식 3]



[0071] [상기 화학식 3에 있어서,

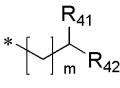
[0072] Z_1 , Z_2 및 Z_{11} 내지 Z_{14} 는 각각 독립적으로 S 또는 Se이고;

[0073] n 은 1 내지 1000의 정수이며;

[0074] R_{11} 내지 R_{15} 및 R_{18} 은 각각 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬, (C1-C30)알콕시, (C6-C20)아릴, (C1-C20)알킬이 치환된 (C6-C20)아릴, (C3-C20)헤테로아릴 또는 (C1-C20)알킬이 치환된 (C3-C20)헤테로아릴이며;

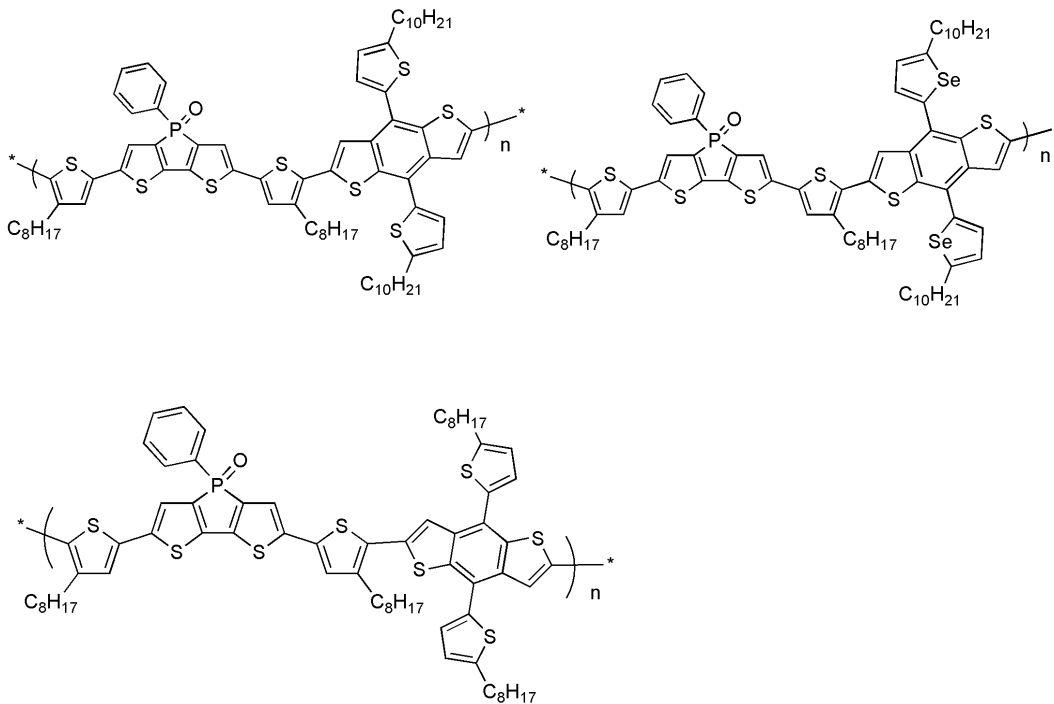
[0075] R_{21} 및 R_{22} 는 (C1-C20)알킬이다.]

[0076] 또한, 상기 화학식 3으로 표시되는 유기 반도체 화합물은 용해도 및 전하이동도를 높이기 위한 측면에서, 상기

R_{11} 및 R_{14} 는 각각 독립적으로 이며, 상기 R_{41} 및 R_{42} 는 각각 독립적으로 (C1-C7)알킬이며, m 은 1 내지 5의 정수이고, 상기 R_{12} , R_{13} , R_{15} 및 R_{18} 은 각각 독립적으로 수소인 것이 좋으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0077] 이때, 상술한 분쇄 형태의 알킬기를 가질 경우, 직쇄 형태의 알킬기에 비해 3배 이상의 용해도와 무려 10 배 이상의 높은 전하이동도를 가질 수 있다.

[0078] 보다 바람직하게, 상기 유기 반도체 화합물은 하기 화합물에서 선택될 수 있으나 이에 한정이 있는 것은 아니다.

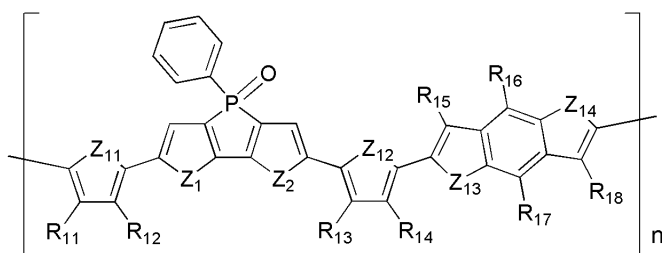


[0079]

[0080] [상기 n 은 1 내지 1000의 정수이다.]

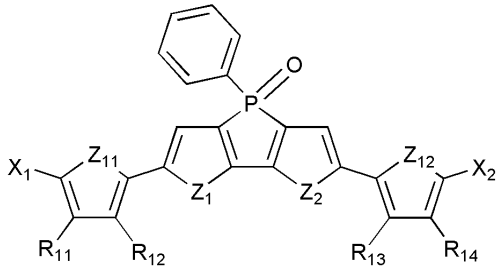
[0081] 본 발명에 따른 하기 화학식 2로 표시되는 유기 반도체 화합물은 하기 화학식 4로 표시되는 화합물과 하기 화학식 5로 표시되는 화합물을 반응하여 하기 화학식 2로 표시되는 유기 반도체 화합물을 제조하는 단계;를 포함하는 제조방법으로 제조될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니며, 통상의 유기화학 반응에 의하여 제조될 수 있음은 물론이다.

[0082] [화학식 2]



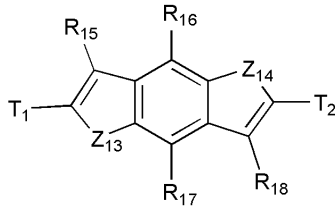
[0083]

[0084] [화학식 4]



[0085]

[0086] [화학식 5]



[0087]

[0088] [상기 화학식 2, 화학식 4 및 화학식 5에 있어서,

[0089] Z_1 , Z_2 및 Z_{11} 내지 Z_{14} 는 각각 독립적으로 S 또는 Se이고;

[0090] n은 1 내지 1000의 정수이며;

[0091] R_{11} 내지 R_{18} 은 각각 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬, (C1-C30)알콕시, (C6-C20)아릴, (C1-C20)알킬이 치환된 (C6-C20)아릴, (C3-C20)헤테로아릴 또는 (C1-C20)알킬이 치환된 (C3-C20)헤테로아릴이며;

[0092] T_1 및 T_2 는 각각 독립적으로 $-\text{Sn}(\text{R}_{31})(\text{R}_{32})(\text{R}_{33})$ 이고, 상기 R_{31} 내지 R_{33} 은 각각 독립적으로 (C1-C7)알킬이며;

[0093] X_1 및 X_2 는 각각 독립적으로 할로젠이다.]

[0094] 또한, 본 발명은 상기 유기 반도체 화합물을 포함하는 유기태양전지를 포함한다. 보다 바람직하게는 본 발명에 따른 상기 유기 반도체 화합물을 유기태양전지의 활성층에 포함할 수 있다.

[0095] 일반적으로 본 발명에 따른 유기태양전지는 이하 상술하는 방법으로 제조될 수 있으나 이는 일례를 들어 설명하는 것으로 이에 한정이 있는 것은 아니다.

[0096] 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 제조된 유기태양전지는 기판, 제1전극, 정공수송층, 활성층, 전자수송층 및 제2전극으로 이루어진다.

[0097] 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.

[0098] 또한 상기 제1 전극은 스퍼터링, E-Beam, 열증착, 스핀코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅, 닥터 블레이드 또는 그라비아 프린팅법을 사용하여 투명전극 물질을 상기 기판의 일면에 도포되거나 필름형태로 코팅됨으로써 형성된다. 제1 전극(120)은 애노드의 기능을 하는 부분으로써, 후술하는 제2 전극(160)에 비해 일함수가 큰 물질로 투명성 및 도전성을 갖는 임의의 물질이 사용될 수 있다. 예를 들면, ITO(indium tin oxide), 금, 은, 플로린 도핑된 틴 옥사이드(fluorine doped tin oxide; FTO), 알루미늄이 도핑된 징크 옥사이드(aluminium doped zinc oxide, AZO), IZO(indium zinc oxide), $\text{ZnO-Ga}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 및 ATO(antimony tin oxide) 등이 있으며, 바람직하게는 ITO를 사용하는 것이 좋다.

[0099] 상기 제1 전극의 상부에는 정공 수송층이 스핀코팅 또는 딥코팅 등의 방법을 통해 도입되는데, 본 발명에서는 전도성 고분자 용액으로서 폴리리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(4-스티렌설포네이트)[PEDOT:PSS]를 사용하는 것이 바람직하다.

[0100] 또한 상기 활성층에는 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물을 포함할 수 있으며, 이의 배합량은 용도에 따라 적절하게 조절될 수 있다. 또한 상기 유기 반도체 화합물은 유기 용매에 용해시켜, 60 내지 120nm 두께로 활성층에 도입될 수 있다. 이때, 상기 유기용매는 아세톤, 메탄올, THF, 톨루엔, 자일렌, 테트라린, 클로로포름, 클로로벤젠, 디클로로벤젠 또는 이들의 혼합용매 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물을 포함하는 상기 활성층은 높은 전자 밀도로 인하여, 단락전류밀도(short circuit current density) 및 개방전압(open circuit voltage)이 증가하여 에너지변환효율에 좋다.

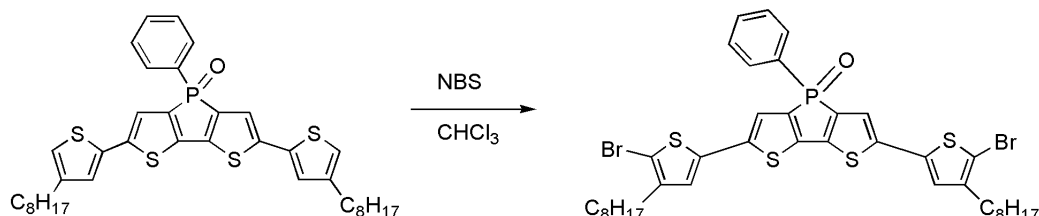
[0101] 상기 전자수송층은 전자수송층의 모폴로지를 향상시키기 위해 계면활성제(surfactant)를 첨가하여 제조할 수 있다. 이때, 상기 전자수송층은 친전자성 기능을 가지는 수용성 고분자를 물, 에탄올 또는 이들의 혼합용매에 용해하고, 상기 고분자 용액에 계면활성제를 첨가한 후 여과하여 박막을 형성하는 단계를 포함하여 제조할 수 있다. 이때, 상기 친전자성 기능을 가지는 수용성 고분자로는 폴리[9,9-비스(6'-디에탄올아미노)헥실]-플루오렌]이 바람직하며, 상기 계면활성제는 2,4,7,9-테트라메틸-5-데킨-4,7-디올인 것이 바람직하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한 상기 수용성 고분자 및 계면활성제가 혼합된 용액을 스핀 코팅 등의 방법으로 2 내지 20nm 코팅하여 열처리하는 것이 좋다. 이때, 상기 전자수송층은 스핀코팅의 방법 외에도 딥코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅, 그라비아 프린팅, 스프레이 코팅, 닥터블레이드 또는 브러쉬 페인팅 등의 방법을 응용할 수 있으며, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0102] 또한 상기 제2 전극은 전자수송층이 도입된 상태에서 열증착기를 이용하여 증착될 수 있다. 이때 사용가능한 전극재료로는 불화리튬/알루미늄, 불화리튬/칼슘/알루미늄, 칼슘/알루미늄, 불화바륨/알루미늄, 불화바륨/바륨/알루미늄, 바륨/알루미늄, 알루미늄, 금, 은, 마스네슘:은 및 리튬:알루미늄 중에서 선택될 수 있으며, 바람직하게는 불화바륨/바륨/알루미늄 구조로 제작된 전극을 사용하는 것이 좋다.

[0103] 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 명확히 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적에 불과하며 발명의 영역을 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0104] (실시예 1)

[0105] a단계. 2,6-bis(5-bromo-4-octylthiophen-2-yl)-4-phenylphospholo[3,2-b:4,5-b']dithiophene 4-oxide 의 제조



[0106]

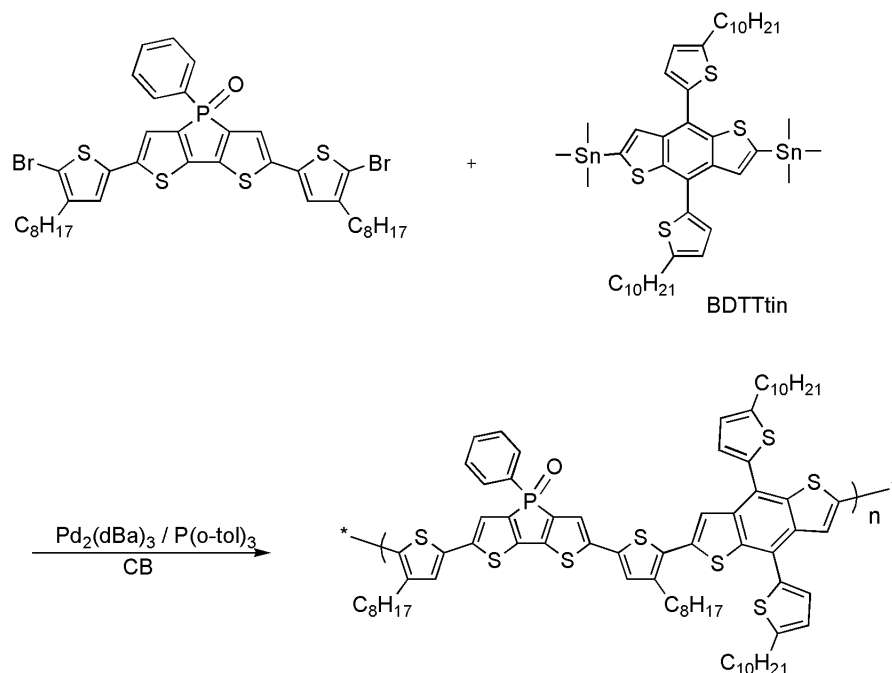
[0107] 잘 건조시킨 500 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 2,6-bis(4-octylthiophen-2-yl)-4-phenylphospholo[3,2-b:4,5-b']dithiophene 4-oxide (4 g, 0.005997 mol) 을 chloroform (120 mL)에 녹이고 질소 치환을 실시하였다. 그 후 빛을 차단한 후 N-bromosuccinimide (2.24 g, 0.012593 mol)을 넣어준 후 반응용액을 상온(23 ℃)에서 12 시간 환류하였다. 상기 반응용액에 증류수를 투입하여 반응 종결 시키고 chloroform으로 추출하고, 유기층을 물로 씻어준 다음 MgSO₄로 건조시킨 후 회전식 증발기를 이용하여 용매를 제거하였다. *n*-Hexane/ ethyl acetate (2/1)용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리해서 주황의 고체 화합물 3.7 g(0.00443225 mol)을 75.5% 수득율로 얻었다.

[0108] ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃)[ppm] δ = 7.816-7.748(m, 2H) 7.614-7.585(m, 1H) 7.528-2.491 (m, 2H) 7.179,7.170 (d, 2H) 6.969 (s, 1H) 2.6, 2.576, 2.549 (t, 4H) 1.5 (m, 4H) 1.34-1.3 (br 20H) 0.911(t, 6H)

[0109] ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃)[ppm] δ = 142, 140, 136.6, 134.2, 133.1 132.3, 128.8, 127,124.1, 124, 110, 31.9, 31.2, 29.6, 29.3, 27.4, 22.7, 14.1

[0110] MS (EI) m/z = 834.03

[0111] b단계. PDTPT-BDTP의 제조



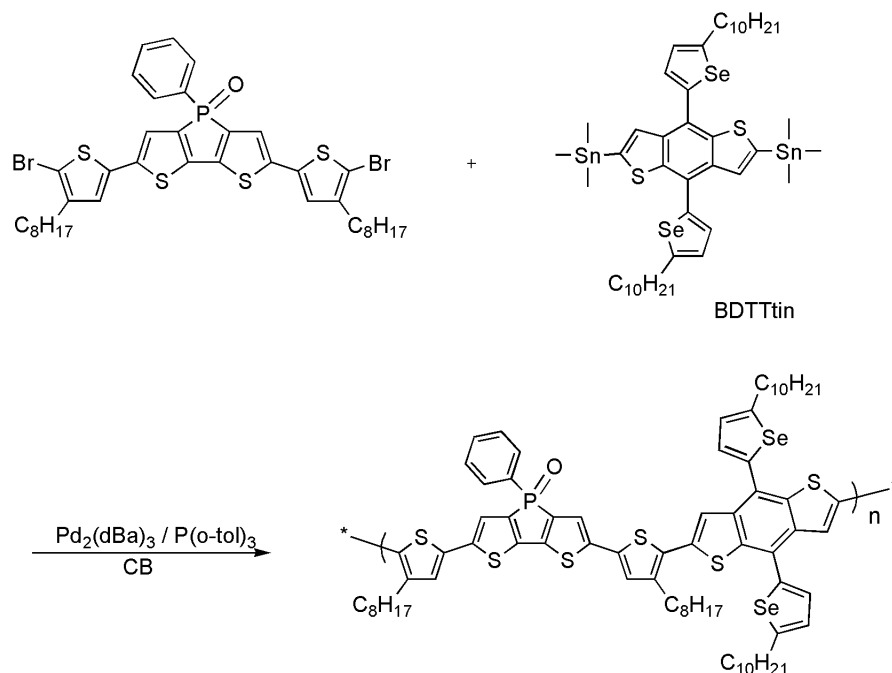
[0112]

[0113] 상기 고분자는 스틸레(Stille) 커플링 반응을 통해 중합할 수 있다. BDTTtin(0.50 g, 0.000474176 mol)과 2,6-bis(5-bromo-4-octylthiophen-2-yl)-4-phenylphospholo[3,2-b:4,5-b']dithiophene 4-oxide (0.396g, 0.000474176 mol)을 chlorobenzene (7.5 mL)에 녹이고 질소 치환을 실시하였다. 그 후 촉매로 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.0095 g, 2 mol%)와 $\text{P}(\text{o-tol})_3$ (0.0127 g, 8 mol%)을 넣고 110 °C에서 24 시간 동안 환류하였다. 2-tributyltin thiophene (0.1g)을 넣고 6 시간 교반하고, 2-bromothiophene 0.1 g 을 넣고 6 시간 교반시키며 end-capping 을 하였다. 반응용액을 메탄올 (300 mL)에 천천히 침전시키고 생성된 고체를 걸러내었다. 걸러낸 고체는 속실텐(sohxlet)을 통해 메탄올, 헥산, 톨루엔, 클로로포름 순으로 정제하였다. 내려온 액체를 메탄올에 다시 침전시키고 필터를 통해 걸러낸 후 건조시켜 검적색 고체의 화합물인 PDTPT-BDTP를 50% 수득율로 얻었다.

[0114] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) [ppm] δ = 7.7(br, 2H), 7.6(br, 2H), 7.51(br, 9H), 7.31(br, 2H), 7.18(br, 2H), 6.8(br 4H) 2.81(br 4H), 2.68(br, 4H), 1.68(br, 4H) 1.56(br, 4H), 1.26(br, 40H), 0.88(br, 12H)

[0115] (실시예 2)

[0116] a단계. PDTPT-BDTSe의 제조



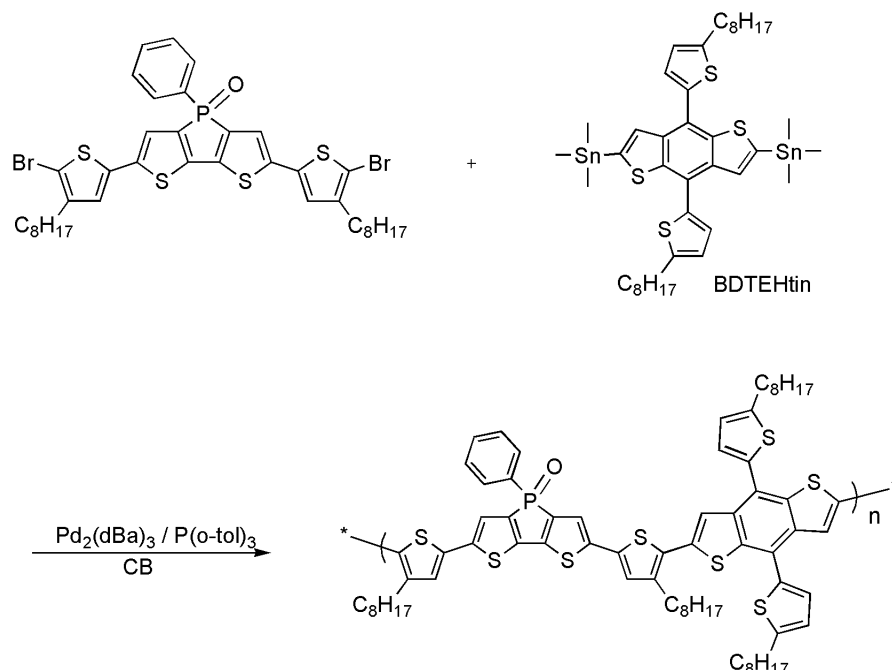
[0117]

[0118] 상기 고분자는 스틸레(Stille) 커플링 반응을 통해 중합할 수 있다. BDTTtin(0.50 g, 0.00052047 mol)과 2,6-bis(5-bromo-4-octylthiophen-2-yl)-4-phenylphospholo[3,2-b:4,5-b']dithiophene 4-oxide (0.434g, 0.00052047 mol)을 chlorobenzene (7.5 mL)에 녹이고 질소 치환을 실시하였다. 그 후에 촉매로 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.0087 g, 2 mol%)와 $\text{P}(\text{o-tol})_3$ (0.0115 g, 8 mol%)을 넣고 110 °C에서 24 시간 동안 환류하였다. 2-tributyltin thiophene (0.1g)을 넣고, 6 시간 교반한 후 2-bromothiophene 0.1 g을 넣고 6 시간 교반하여, end-capping 을 하였다. 반응용액을 메탄올 (300 mL)에 천천히 침전시키고 생성된 고체를 걸러내었다. 걸러낸 고체는 속실텐(sohxlet)을 통해 메탄올, 헥산, 톨루엔, 클로로포름 순으로 정제하였다. 내려온 액체를 메탄올에 다시 침전시키고 필터를 통해 걸러낸 후 건조시켜 검적색 고체의 화합물인 PDTPT-BDTSe를 50% 수득율로 얻었다.

[0119] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3)[ppm] δ = 7.7(br, 2H), 7.6(br, 2H), 7.51(br, 11H), 7.18(br, 2H), 6.8(br 4H) 2.81(br 4H), 2.68(br, 4H), 1.68(br, 4H) 1.56(br, 4H), 1.26(br, 40H), 0.88(br, 12H)

[0120] (실시예 3)

[0121] a단계. PDTPT-BDTEX의 제조



[0122]

[0123] 상기 고분자는 스틸레(Stille) 커플링 반응을 통해 중합할 수 있다. BDTEHtin (0.20 g, 0.0002211 mol)과 2,6-bis(5-bromo-4-octylthiophen-2-yl)-4-phenylphospholo[3,2-b:4,5-b']dithiophene 4-oxide (0.185g, 0.0002211 mol)을 chlorobenzene (4 mL)에 녹이고 질소 치환을 실시하였다. 그 후에 촉매로 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.004 g, 2 mol%)와 $\text{P}(\text{o-tol})_3$ (0.005 g, 8 mol%)을 넣고 110℃에서 18시간 동안 환류시켰다. 2-tributylthiophene (0.1g)을 넣고 6시간 교반시키고, 2-bromothiophene 0.1g을 넣고 6시간 교반시키며, end-capping을 하였다. 그런 다음, 상기 반응용액을 메탄올(300 mL)에 천천히 침전시키고 생성된 고체를 걸러내었다. 걸러낸 고체는 속실텍(sohxlet)을 통해 메탄올, 헥산, 톨루엔, 클로로포름 순으로 정제하였다. 내려온 액체를 메탄올에 다시 침전시키고 필터를 통해 걸러낸 후 건조시켜 검적색 고체의 화합물인 PDTPT-BDTEX를 50% 수득율로 얻었다.

[0124] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) [ppm] δ = 7.7(br, 2H), 7.6(br, 2H), 7.51(br, 9H), 7.31(br, 2H), 7.18(br, 2H), 6.8(br, 2H), 2.68(br, 4H), 2.62(br, 4H), 1.66(br, 2H), 1.55(br, 8H), 1.26(br, 32H), 0.99(br, 6H), 0.88(br, 12H)

[0125] (실시예 4) 유기태양전지의 제작

[0126] 투명전극인 ITO가 코팅된 유리기판을 먼저 아세톤, 이소프로필 알코올을 각각 사용하여 음파세척을 한 후 UV-Ozone 처리를 30 분간 실시하였다. 그 위에 PEDOT-PSS(Baytron P TP Al 4083, Bayer AG)를 스핀 코팅하여 40nm 두께로 층을 코팅하였다. 그 후 120 ℃에서 10 분간 어닐링을 하여 용매를 제거하였다. 활성층은 본 발명에 따른 실시예 1로부터 얻어진 고분자(PDTPT-BDIT) 5 mg을 사용하여 PCBM 유도체(PC_{71}BM)를 1:3 w/w 비율로 다이클로로벤젠 용매에 40 mg/ml 농도로 섞은 후 옥타다이싸이올(ODT) 0.5 vol%를 첨가하여 잘 섞었다. 그 후 60 ℃에서 12 시간동안 교반시킨 후에 0.2 폴리테트라플루오로에틸렌 필터로 물질을 필터한 후 PEDOT-PSS 층위에 1000 rpm 속도로 60 초간 스핀코팅을 실시하였다. 그 후에 고진공 (2×10^{-6} torr)에서 LiF(1 nm)를 코팅하고 금속전극으로 알루미늄(Al)을 100 nm 두께로 증착하여 유기태양전지를 제작하였다.

[0127] 상기 방법으로 제조된 유기태양전지의 전류밀도-전압 (J-V) 특성을 Oriel 1000W solar simulator에 의해 100 mW/cm^2 (AM 1.5G)로써 태양광을 모사한 조명하에서 측정하고, Voc(open circuit voltage), JSC(short-circuit current density), FF(fill factor), 및 에너지 변환 효율(η , overall conversion efficiency)의 광전 파라미터(photovoltaic parameter)를 하기 표 2에 도시하였다.

[0128] (실시예 5) 유기태양전지의 제작

- [0129] 상기 실시예 4에서 실시예 1로부터 얻어진 고분자(PDTPT-BDIT) 대신에 실시예 2로부터 얻어진 고분자 (PDTPT-BDTSe)을 이용하여, 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 유기태양전지를 제작하고, 실시예 4의 방법으로 유기태양전지의 특성을 측정하여 하기 표 2에 도시하였다.
- [0130] (실시예 6)유기태양전지의 제작
- [0131] 상기 실시예 4에서 실시예 1로부터 얻어진 고분자(PDTPT-BDIT) 대신에 실시예 3으로부터 얻어진 고분자 (PDTPT-BDTEX)을 이용하여, 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 유기태양전지를 제작하고, 실시예 4의 방법으로 유기태양전지의 특성을 측정하여 하기 표 2에 도시하였다.
- [0132] 상기 실시예 1 내지 실시예 3에서 합성된 신규한 유기 반도체 화합물의 광 흡수영역은 용액상태와 필름상태에서 측정하여 결과를 도 1 내지 3에 도시하였다. 또한 실시예 3 에서 합성된 신규한 유기 반도체 화합물의 전기화학적 특성을 분석하기 위해서 Bu_4NClO_4 (0.1 몰농도)의 용매 하에서 50 mV/s의 조건에서 싸이클로 볼타메트리(cyclic voltammetry)를 이용하여 측정한 결과를 도 4에 도시하였으며, 측정 시 카본 전극을 사용하여 코팅을 통해 전압을 인가하였다.
- [0133] 하기 표 1에 실시예 1 내지 실시예 3에서 합성된 신규한 유기 반도체 화합물의 광학적 성질을 기재하였다. 여기서 밴드갭은 필름상태에서 UV흡수과장에서 구하였다.

표 1

	광학적 특성		
	UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{sol}}$ (nm)	UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{film}}$ (nm)	UV-edge(nm)
실시예 1 (PDTPT-BDIT)	553, 357	570, 373	700
실시예 2 (PDTPT-BDTSe)	544	569	709
실시예 3 (PDTPT-BDTEX)	570	558	705

- [0134]
- [0135] 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물은 1.746 eV(실시예 3의 밴드갭) 수준의 밴드갭으로 장파장의 빛까지 흡수할 수 있으며 즉, 태양광과 유사한 파장영역의 빛까지 흡수가 가능하기 때문에 보다 많은 전류를 생산하게 되어 높은 단락전류가 발생할 수 있다.
- [0136] 또한, 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물은 -5.86 eV(실시예 3의 E_{HOMO}) 수준의 낮은 HOMO값을 가지는 것을 알 수 있는데, 이는 기존의 Acceptor보다 상대적으로 전자를 잘 잡아당기기 때문에 낮은 값을 가지는 것으로 설명할 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물은 기존의 Acceptor보다 상대적으로 낮은 HOMO값으로 인해, 높은 개방전압의 형성이 가능할 뿐만 아니라 산화안정성도 높아지게 되어 상용화에 큰 이득이 된다. 이에, 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물은 높은 개방전압(Voc) 및 산화안정성을 가질 것으로 예상될 뿐 아니라 낮은 LUMO값을 가져 쉽게 전자가 전극으로 이동할 수 있을 것이라 예상할 수 있다.
- [0137] 또한, 반복 단위체에 하나 이상의 티오펜렌 및/또는 셀레노페닐렌을 포함하는 3개 이상의 일환상 또는 다환상 헤테로아릴렌을 반복단위로 가짐에 따라 고분자 주 사슬의 공면성을 획기적으로 향상시켜, 보다 높은 전자 밀도를 가질 수 있을 뿐 아니라 높은 열안정성을 가질 수 있으며, 이로 인해 주 사슬의 비규칙적인 배열성을 주어 분자 내 자유 부피를 높일 수 있다.
- [0138] 도 5 내지 7 에서는 실시예 1 내지 실시예 3에서 합성된 유기 반도체 화합물에 대한 열적 안정성을 측정하기 위해 DSC를 이용하여 측정한 결과를 도시한 것으로 유리전이온도값이 측정되지 않았으며, 이것으로 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물을 비정질의 특성을 가지는 것을 알 수 있었다. 도 8 에서는 실시예 3에서 합성된 유기 반도체 화합물의 분해온도를 TGA를 이용하여 측정한 결과를 도시한 것으로, 실시예3(PDTPT-BDTEX)의 5 % 분해가 일어나는 온도는 282 ℃ 로 측정되었다. 이와 같이 높은 온도에서도 분해가 일어나지 않아 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물은 열적으로 안정한 화합물인 것을 알 수 있었다.
- [0139] 유기태양전지의 특성은 크게 4가지 특성으로 나타낼 수 있는데, 단락전류(Short circuit current; Jsc), 개방전압(Open circuit voltage; Voc), 충전율(Fill factor; FF), 전력 변환 효율(Power conversion efficiency;

PCE)이다. 이들 간의 상관관계는 아래의 식 1로 표현할 수 있다.

[식1]

$$\eta = P_{out}/P_{in} = J_{sc} \times V_{oc} \times FF/P_{in}$$

상기 식1에서, 상기 P_{in} 은 유기태양전지에 입사되는 광세기이고, P_{out} 은 광조사하에서 낼 수 있는 최대 전력이고, J_{sc} 는 단락전류이며, V_{oc} 는 개방전압값이며, FF 는 충전율이다.

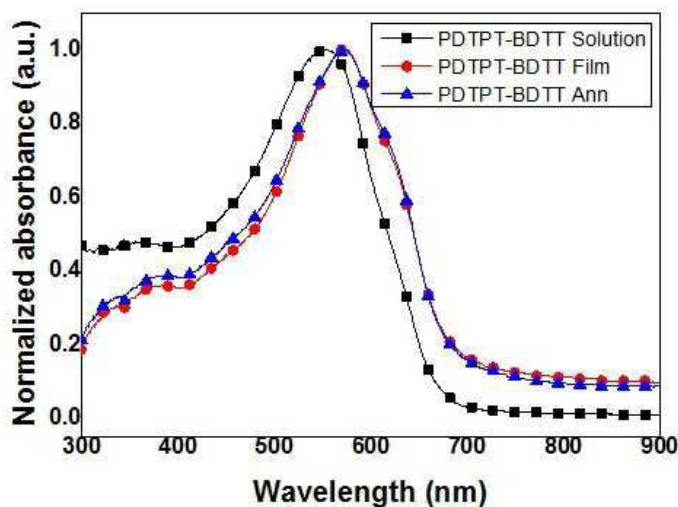
식 1에 의하면 고효율을 구현하기 위해서는 소자에 높은 단락전류와 개방전압이 필요하다. 또한 높은 충전율을 가져야만 고효율의 소자구현이 가능하다. 높은 단락전류를 구현하기 위해서는 재료적으로 높은 전하이동도를 가져야 하며 높은 개방전압은 분자 내 전자 공여체의 HOMO 값과 LUMO 값에 연관이 있다. 따라서 위와 같은 여러 가지 조건이 충족되었을 때 비로소 고효율의 유기태양전지가 가능해 진다.

본 발명에 따른 유기태양전지의 광전 파라미터를 측정한 결과, 상기 실시예 3에서 합성된 유기 반도체 화합물을 이용한 유기태양전지의 경우, V_{oc} 는 0.84(V), J_{sc} 는 12.3(mA/cm²), FF 는 37.3(%) 및 에너지 전환효율(power conversion efficiency, PCE)는 3.90(%)로 확인되었다(도 9 참조).

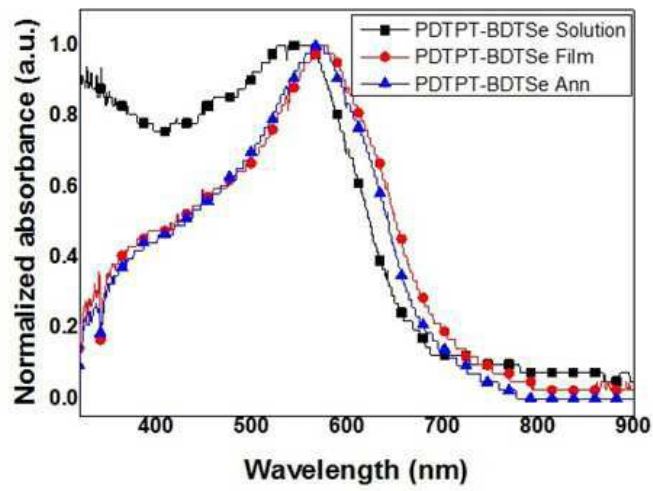
요컨대, 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물은 밴드갭이 넓어 장파장의 빛까지 흡수할 수 있어, 보다 많은 전류를 생산함으로써, 높은 단락전류 값을 가지며, 낮은 HOMO값으로 인해, 높은 개방전압의 형성이 가능하므로, 효율이 우수한 유기태양전지를 제공할 수 있다.

도면

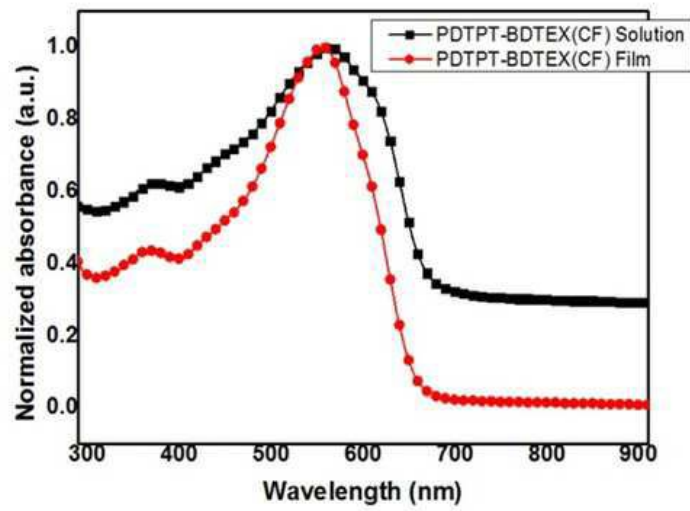
도면1



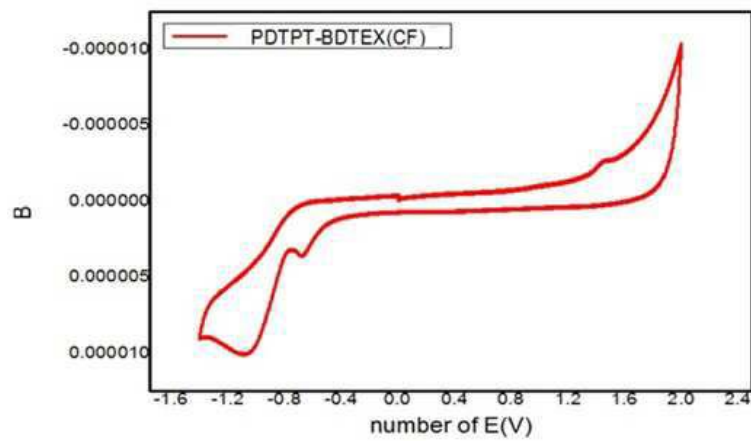
도면2



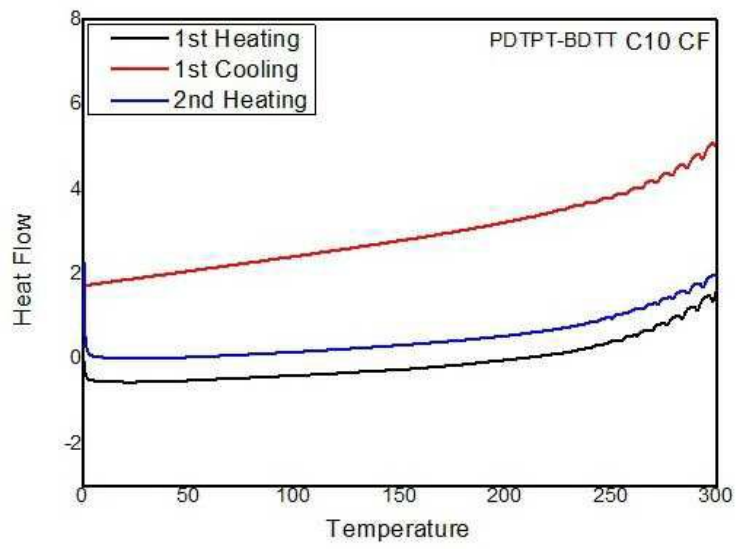
도면3



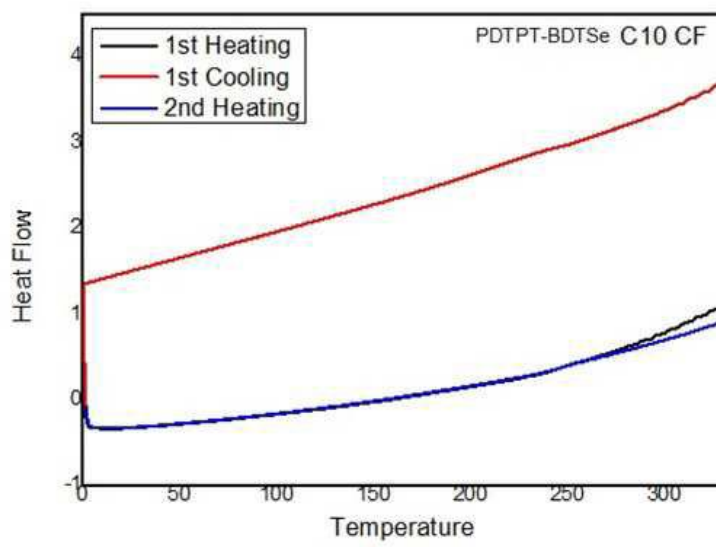
도면4



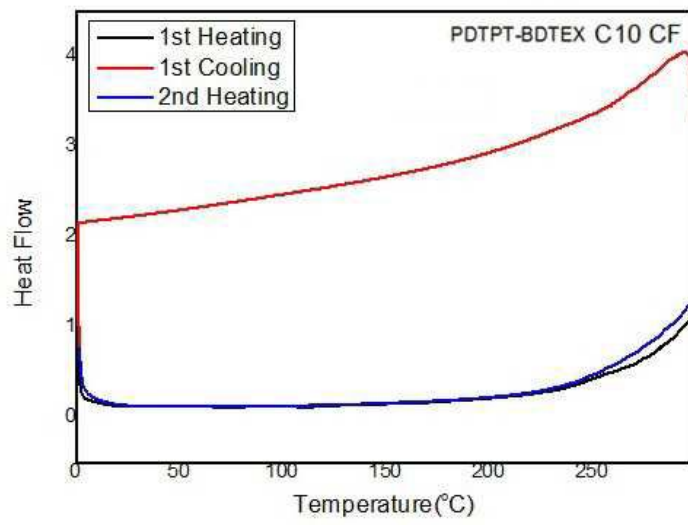
도면5



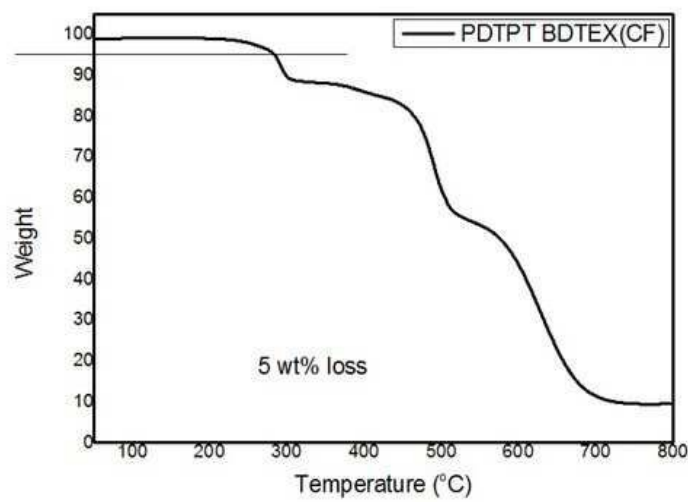
도면6



도면7



도면8



도면9

