

|                                                                                                                                                      |                                                                                     |                                                                                        |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                     | <b>(19) 대한민국특허청(KR)</b><br><b>(12) 공개특허공보(A)</b>                                    | <b>(11) 공개번호</b> 10-2012-0101412<br><b>(43) 공개일자</b> 2012년09월13일                       |
| <b>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)</b><br><i>C08G 61/12</i> (2006.01) <i>C08G 73/10</i> (2006.01)<br><i>C08G 77/455</i> (2006.01) <i>H01L 31/042</i> (2006.01) |                                                                                     | <b>(71) 출원인</b><br><b>유니버시티 오브 워싱턴</b><br>미국 98105 워싱턴주 시애틀 스위트 500 11번 애비뉴 노스이스트 4311 |
| <b>(21) 출원번호</b> 10-2012-7013590                                                                                                                     | <b>(22) 출원일자(국제)</b> 2010년10월26일<br>심사청구일자 <b>없음</b>                                | <b>(72) 발명자</b><br><b>제네케, 샘슨, 에이.</b><br>미국 98115 워싱턴주 시애틀 57번 애비뉴 노스이스트 7223         |
| <b>(85) 번역문제출일자</b> 2012년05월25일                                                                                                                      | <b>(86) 국제출원번호</b> PCT/EP2010/066179                                                | <b>수브라마니안, 셀람</b><br>미국 98125 워싱턴주 시애틀 아파트먼트 102 28번 애비뉴 노스이스트 12348<br>(뒷면에 계속)       |
| <b>(87) 국제공개번호</b> WO 2011/051292<br>국제공개일자 2011년05월05일                                                                                              | <b>(30) 우선권주장</b><br>61/255,726 2009년10월28일 미국(US)<br>61/389,013 2010년10월01일 미국(US) | <b>(74) 대리인</b><br><b>김영, 양영준</b>                                                      |

전체 청구항 수 : 총 31 항

(54) 발명의 명칭 **티아졸로티아졸 또는 벤조비스티아졸을 포함하는 공중합체 반도체, 또는 벤조비스옥사졸 전자 수용체 소단위, 및 전자공여체 소단위, 그리고 트랜지스터와 태양전지에서 이들의 용도**

### (57) 요약

본원에 개시, 기술 및/또는 청구된 발명은 공중합체에 관한 것으로, 티아졸로티아졸, 벤조비스티아졸, 또는 벤조비스옥사졸 환을 포함하는 전자수용 A 소단위, 및 특정의 헤테로사이클릭 기를 포함하는 전자공여 소단위를 포함하는 공중합체가 이에 속한다. 상기 공중합체는 트랜지스터 및 태양전지를 비롯한 유기전자 장치의 제조에 유용하다. 본 발명은 또한 상기 공중합체의 특정 합성 전구체에 관한 것이다. 또한 상기 공중합체 및 그로부터 유도되는 전자장치의 제조 방법을 기술한다.

(72) 발명자

**아메드, 엘리아프**

미국 98119 워싱턴주 시애틀 아파트먼트 407 2151  
번 애비뉴 웨스트

**신, 하오**

미국 98115 워싱턴주 시애틀 아파트먼트 202 노스  
이스트 85번 스트리트 1903

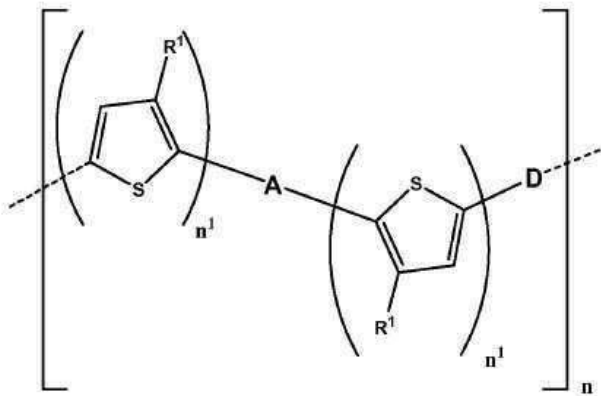
**김, 펠릭스 선주**

미국 98105 워싱턴주 시애틀 아파트먼트 523 15번  
애비뉴 노스이스트 4009

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

하기의 구조를 포함하는 공중합체:



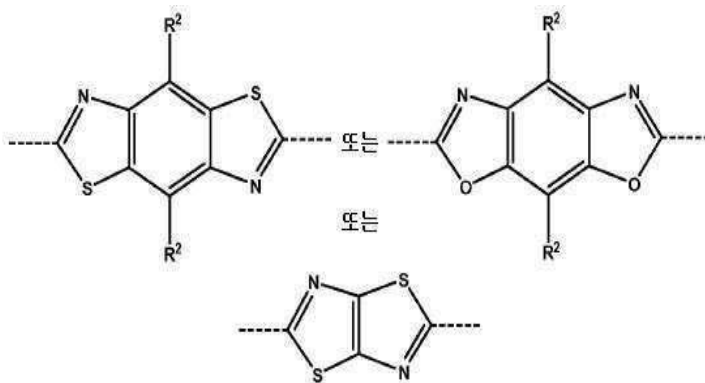
[식 중에서,

a)  $n$ 은 2 이상의 양의 정수이고,

b)  $n^1$ 은 1, 2, 3 또는 4이고,

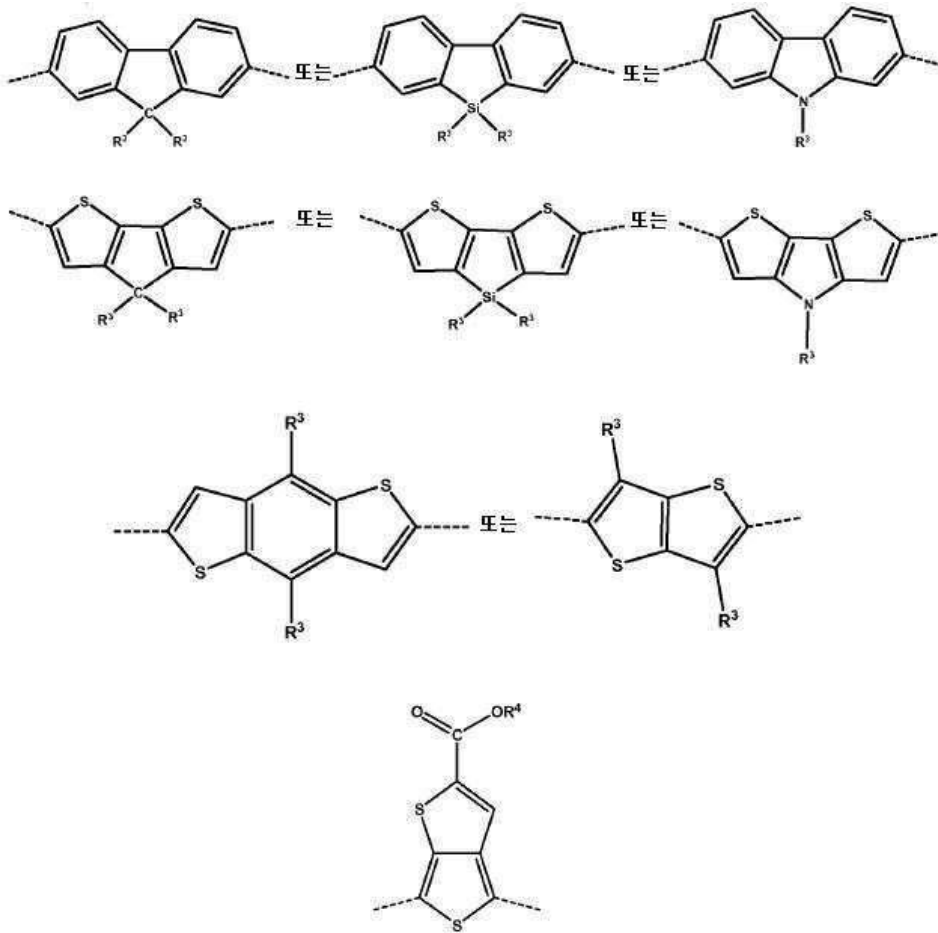
c) 각  $R^1$ 은 수소, 할로젠, 시아노, 또는 임의 치환된 선형 또는 분지형 알킬, 알콕시 또는 티오알킬 중에서 선택되는  $C_1$ - $C_{18}$  유기라디칼 중에서 독립적으로 선택되고,

d) A는 하기 구조들 중 하나를 갖고,



(식 중에서, 각  $R^2$ 는 수소, 할로젠, 시아노, 또는 임의 치환된 선형 또는 분지형 알킬, 알콕시 또는 티오알킬 중에서 선택되는  $C_1$ - $C_{18}$  유기라디칼 중에서 독립적으로 선택됨)

e) D는 하기 구조들 중 하나를 가짐:



(식 중에서, 각  $R^3$  은 수소, 할로젠, 시아노, 또는 임의 치환된 선형 또는 분지형 알킬, 알콕시 또는 티오알킬 중에서 선택되는  $C_1-C_{18}$  유기라디칼 중에서 독립적으로 선택되고,  $R^4$  는  $C_1-C_{18}$ 의 임의 치환된 선형 또는 분지형 알킬, 또는 페닐임)].

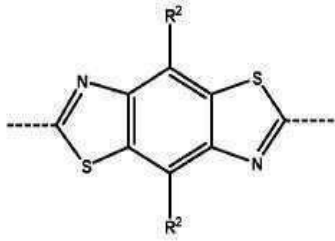
## 청구항 2

제1항에 있어서, A는 하기 구조를 갖는 것인 공중합체.



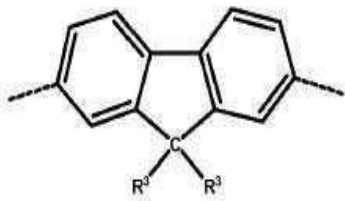
### 청구항 3

제1항에 있어서, A는 하기 구조를 갖는 것인 공중합체.



### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, D는 하기 구조를 갖는 것인 공중합체.



### 청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, D는 하기 구조를 갖는 것인 공중합체.



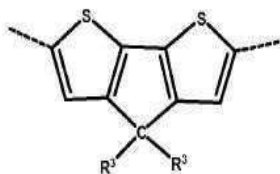
### 청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, D는 하기 구조를 갖는 것인 공중합체.



### 청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, D는 하기 구조를 갖는 것인 공중합체.



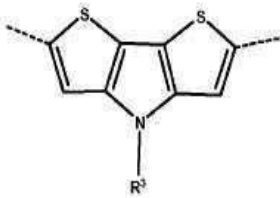
### 청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, D는 하기 구조를 갖는 것인 공중합체.



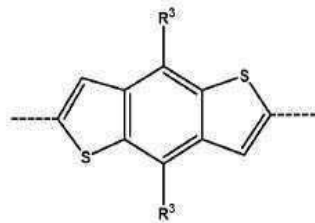
### 청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, D는 하기 구조를 갖는 것인 공중합체.



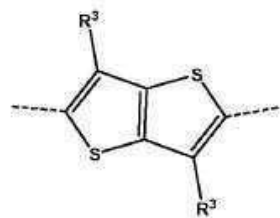
### 청구항 10

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, D는 하기 구조를 갖는 것인 공중합체.



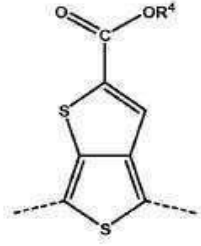
### 청구항 11

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, D는 하기 구조를 갖는 것인 공중합체.



### 청구항 12

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, D는 하기 구조를 갖는 것인 공중합체.

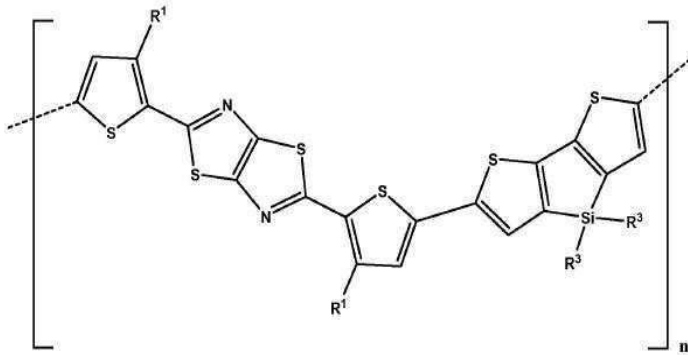


### 청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,  $R^1$ ,  $R^3$  및  $R^4$  각각은 n-알킬, n-알콕시 또는 n-티오알킬 중에서 선택된  $C_4-C_{12}$  유기라디칼 중에서 독립적으로 선택되고, 각  $R^2$ 는 수소, 플루오라이드, 시아노, 또는 n-알킬, n-알콕시 또는 n-티오알킬 중에서 선택된  $C_4-C_{12}$  유기라디칼 중에서 독립적으로 선택되는 것인 공중합체.

### 청구항 14

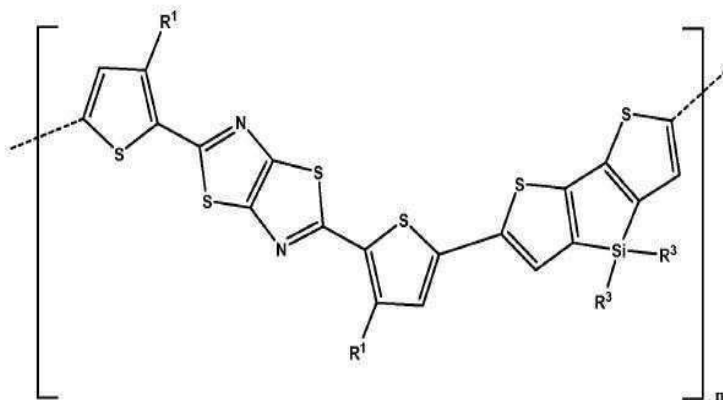
제1항에 있어서, 하기 구조를 갖는 공중합체.



(식 중에서,  $R^1$  및  $R^3$ 은  $C_4-C_{12}$  n-알킬 또는 n-알콕사이드임)

### 청구항 15

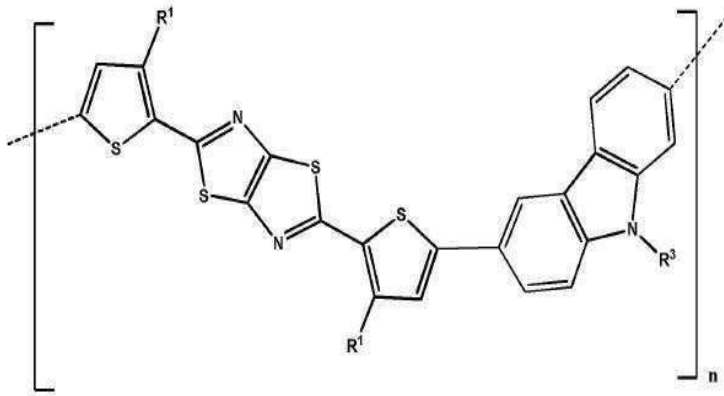
제1항에 있어서, 하기 구조를 갖는 공중합체.



(식 중에서,  $R^1$  및  $R^3$ 은  $C_4-C_{12}$  분지형 알킬임)

#### 청구항 16

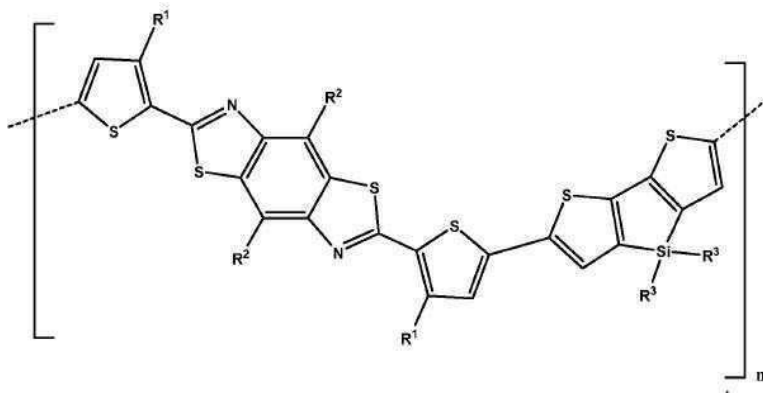
제1항에 있어서, 하기 구조를 포함하는 공중합체.



(식 중에서,  $R^1$  및  $R^3$ 은  $C_4$ - $C_{12}$  분지형 알킬임)

#### 청구항 17

제1항에 있어서, 하기 구조를 포함하는 공중합체.



(식 중,  $R^1$  및  $R^3$ 은 독립적으로  $C_4$ - $C_{12}$  n-알킬 또는 n-알콕사이드이고,  $R^2$ 는 수소,  $C_4$ - $C_{12}$  n-알킬 또는 n-알콕사이드임)

#### 청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 따른 공중합체 중 1종 이상을 포함하는 전자 장치.

#### 청구항 19

제18항에 있어서, 트랜지스터인 전자 장치.

#### 청구항 20

약  $150^\circ\text{C}$  이상의 온도에서 열적으로 어닐링되는, 제19항에 기재된 트랜지스터.

#### 청구항 21

제18항에 있어서, 태양전지인 전자 장치.

#### 청구항 22

고온 용매로부터 적용되며 증착된 직후에 진공압 하에서 건조되는 공중합체 1종 이상을 포함하는 활성층을 포함하는, 제21항에 기재된 태양전지.

### 청구항 23

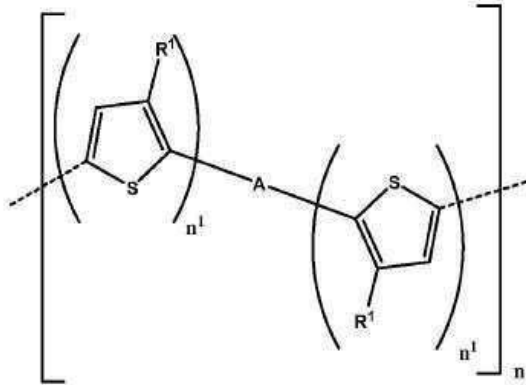
제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 따른 공중합체 1종 이상과, 전자수용체 물질 1종 이상을 포함하는 조성물.

### 청구항 24

제23항에 있어서, 상기 전자수용체 물질은 페닐-[6,6]-C<sub>61</sub>-부티르산 메틸 에스테르(PC<sub>61</sub>BM) 및 페닐-[6,6]-C<sub>71</sub>-부티르산 메틸 에스테르(PC<sub>71</sub>BM) 중에서 선택되는 것인 조성물.

### 청구항 25

a) 하기의 구조를 포함하는 공중합체 1종 이상



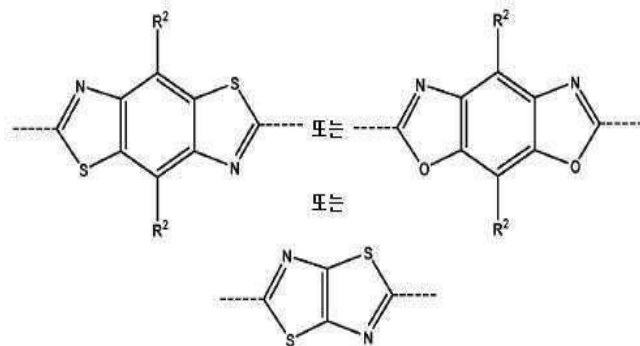
[식 중에서,

i) n은 2 이상의 양의 정수이고,

ii) n<sup>1</sup>은 1, 2, 3 또는 4이고,

iii) 각 R<sup>1</sup>은 수소, 할로젠, 시아노, 또는 임의 치환된 선형 또는 분지형 알킬, 알콕시 또는 티오알킬 중에서 선택되는 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 유기라디칼 중에서 독립적으로 선택되고,

iv) A는 하기 구조들 중 하나를 가짐



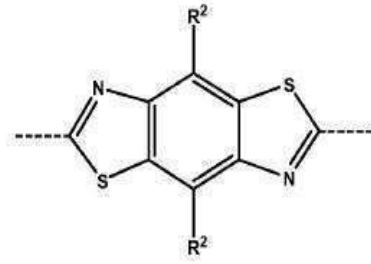
(식 중에서, 각 R<sup>2</sup>는 수소, 할로젠, 시아노, 또는 임의 치환된 선형 또는 분지형 알킬, 알콕시 또는 티오알킬 중에서 선택되는 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 유기라디칼 중에서 독립적으로 선택됨)]; 및

b) 전자 수용체 물질 1종 이상

을 포함하는 조성물을 포함하는, 태양 복사열을 전기 에너지로 전환하는 장치.

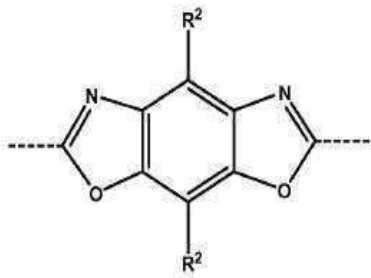
### 청구항 26

제25항에 있어서, A는 하기의 구조를 갖는 것인 장치.



#### 청구항 27

제25항에 있어서, A는 하기의 구조를 갖는 것인 장치.



#### 청구항 28

제25항에 있어서, A는 하기의 구조를 갖는 것인 장치.



#### 청구항 29

제25항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, 전자 수용체 물질은 탄소 동소체의 유도체인 장치.

#### 청구항 30

제25항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, 전자 수용체 물질은 풀러렌 화합물의 유도체인 장치.

#### 청구항 31

제25항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, 전자 수용체 물질은 PC<sub>61</sub>BM 또는 PC<sub>71</sub>BM인 장치.

### 명세서

#### 기술분야

[0001] 본 출원은 2009년 10월 28일에 출원된 미국 가출원 제61,255,726호의 우선권과 2010년 10월 1일에 출원된 미국 가출원 제61/389,013호의 우선권을 주장한다. 이들 선출원의 전체 개시 내용을 본원에 참조로써 통합한다.

[0002] 정부의 라이선스 권리에 대한 진술

[0003] 본 발명은 미 국립과학재단으로부터의 DMR-0805259와, 에너지, 기초 에너지 과학 부서로부터의 DE-FG02-07ER46467 기금하에 미국 정부 지원으로 이루어졌다. 이에 미국 정부는 본 발명에 대해 일정 권리를 갖는다.

[0004] 본원에 개시, 기술 및/또는 청구되는 다양한 발명들은 반도체 유기 공중합체, 및 트랜지스터 및 태양전지와 같

은 유기전자장치의 제조를 포함하는 그 용도에 관한 것이다.

## 배경 기술

- [0005] 유기발광 다이오드(OLED), 태양전지 및/또는 트랜지스터를 비롯한 대면적, 가요성 및 저비용의 전자 장치를 제조하는데 있어서의 잠재적인 용도로 인해, 용액 공정용 공액 중합체 및/또는 공중합체 반도체가 해당 기술분야에서 주목되어 왔다. 공액 공중합체의 전자 에너지 준위를 조절하여 태양 복사열의 흡수(또는 흡광) 효율을 높이고/높이거나, 고체 상태 중합체 반도체 내 전하수송을 용이하게 하기 위해 공중합체 소단위들의 개수 및 종류를 변화시키는 방법이 사용되어 왔다. 헤테로사이클릭 방향족 소단위를 혼입하고/하거나 중합체의 사슬 길이를 최적화하면, 고체 상태에서 적어도 일부 원거리 3차원 또는 2차원적 배열 및/또는 결정도를 유도할 수 있는 중합체 사슬들 사이의 분자간 파이-적층( $\pi$ -stacking) 상호작용이 때때로 향상되며, 생성되는 공중합체 및 그로부터 유도되는 유기전자장치의 전하 캐리어 이동도 및 다른 바람직한 전자 특성들을 개선할 수 있다는 것이 밝혀졌다. 그러나, 중합체들의 연관된 전자 상태에서 상호작용의 복잡성과, 고체 상태에서의 패킹(packaging) 및 다른 물리적 상호작용의 복잡성을 고려할 때, 궁극적인 고체 상태 특성들에 대한 예측가능성은 낮으며, 실제로 많은 예상치 못한 결과들(긍정적 결과 및 부정적 결과 모두 포함)이 종종 관측된다.
- [0006] 선행 기술에 공지되어 있는 일부 이러한 중합체 및/또는 공중합체, 특히 일부 폴리티오펜 공중합체는 트랜지스터의 제조에 사용되는 경우 상당히 높은 정공 캐리어 이동도 및 양호한 성능을 달성하였거나, 태양 복사열을 전기 에너지로 전환시키는 태양전지 내 효율을 촉진(3-5%)시켰으나, 이들 선행 기술의 중합체들 대부분 또는 모두는 양호한 열안정성이나 산화안정성이 결여되거나, 상업적으로 실용적인 전자장치를 제조하기 위해 요구되는 실질적 가공성이 부족하다.
- [0007] PCT 공개 WO 2007/145482는 티아졸로티아졸 소단위를 포함하는 몇몇 광범위한 속(genera)의 공중합체, 및 이들 공중합체를 포함하는 전자장치에 대해 개시하였지만, 본원에 기술되고 청구되는 실릴렌-바이티오펜(silylene-bithiophene) 소단위-포함 공중합체, 또는 이러한 공중합체를 사용하여 얻어지는 예상치 못한 우수한 성능에 대해 개시하거나 제안하지 않았다.
- [0008] 미국특허공개 US 2009/0230386은 벤조비스티아졸 소단위를 포함하는 공중합체 및 이들 공중합체를 포함하는 트랜지스터에 대해 개시하였지만, 태양전지 장치에서의 상기 공중합체의 용도에 대해 개시하거나 제안하지 않았다.
- [0009] Jung et al(J. Phys. Chem. C2010, 114, 16843-16848)은 티아졸로티아졸 소단위를 포함하는 특정 공중합체, 및 태양전지 장치에서의 이들 공중합체의 용도에 대해 개시하였지만, 본원에 기술되고 청구되는 실릴렌-바이티오펜 소단위-포함 공중합체, 또는 이러한 공중합체를 사용하여 얻어지는 예상치 못한 우수한 성능에 대해 개시하거나 제안하지 않았다.
- [0010] Shi et al(Chem Eur. J. 2010, 16, 3743-3752)은 티아졸로티아졸 소단위를 포함하는 특정 공중합체, 및 트랜지스터와 태양전지 장치에서의 이들 공중합체의 용도에 대해 개시하였지만, 본원에 기술되고 청구되는 실릴렌-바이티오펜 소단위-포함 공중합체, 또는 이러한 공중합체를 사용하여 얻어지는 예상치 못한 우수한 성능에 대해 개시하거나 제안하지 않았다.
- [0011] 그럼에도, 당해 기술분야에는 유기전자장치, 특히는 트랜지스터 및 태양전지에 사용되도록 전하수송 또는 정공수송에 요구되는 특성뿐만 아니라, 개선된 가공성, 성능, 비용, 열안정성 및 산화안정성을 제공할 수 있는, 새롭고 향상된 중합체성 및/또는 공중합체성 물질, 및/또는 그로부터 유도되는 고체 물질 또는 조성물에 대해 아직 만족하지 못한 요구가 있다. 아직은 성취되지 못한 이들 과제를 해결하기 위해 이하 다양한 발명의 다양한 구현예들을 제공하기로 한다.

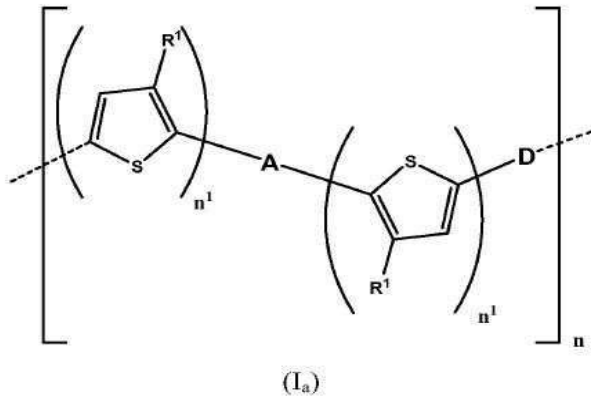
## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0012] 본원에 기술되는 다양한 발명 및/또는 그의 다양한 구현예들은, 그 자체가 2개 이상의 티오펜 또는 실릴렌-바이티오펜 소단위, 티아졸로티아졸-, 벤조비스티아졸-, 또는 벤조비스옥사졸- 소단위 "A", 및 추가 소단위 "D"를 포함하는 전체 반복단위를 1개 이상 포함하는 공액 공중합체에 관한 것이다. 본원에 기술되는 발명들은 또한 본원에 기술 및 기재되는 공중합체를 포함하는, OLED, 트랜지스터 및 태양전지와 같은 유기전자장치에 관한 것이다.

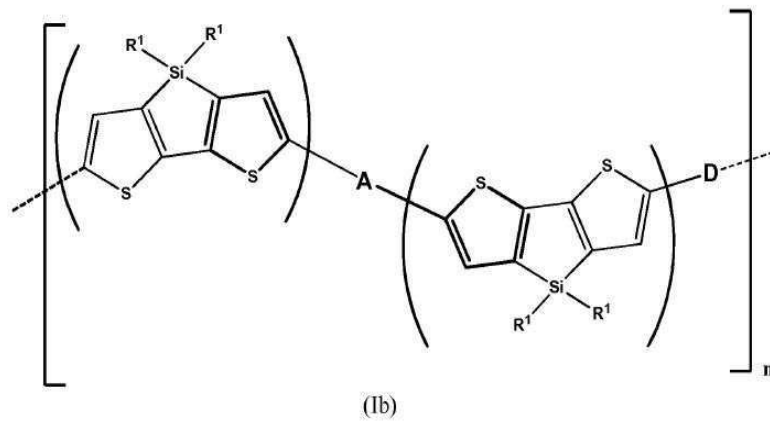
과제의 해결 수단

[0013] 많은 구현예에서, 본원에 기술되는 발명은 하기에 나타난 화학식(Ia) 또는 (Ib)를 포함하는 공중합체에 관한 것이다:



[0014]

[0015] 또는



[0016]

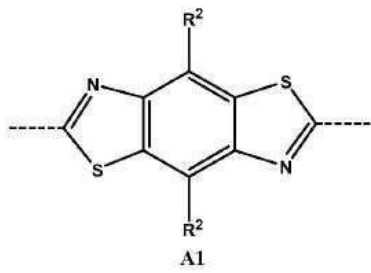
[0017] 식 중에서,

[0018] a) n은 2 이상의 양의 정수이고,

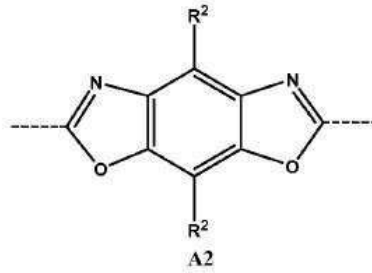
[0019] b) n¹은 양의 정수이고,

[0020] c) 각 R¹은 수소, 할로젠, 시아노, 및 C₁-C₁₈ 유기라디칼 중에서 독립적으로 선택되고,

[0021] d) A는 티아졸로티아졸, 벤조비스티아졸 또는 벤조비스옥사졸 환을 포함한 임의 치환된 지방족 아릴 또는 헤테로아릴 라디칼을 포함하며, 그 예로는 하기 구조들



벤조비스티아졸



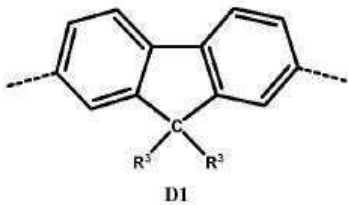
벤조비스옥사졸



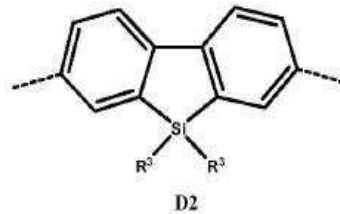
티아졸로티아졸

(식 중에서, 각  $R^2$ 는 예를 들어 수소, 할로젠, 시아노, 또는  $C_1-C_{18}$  유기라디칼과 같은 독립적으로 선택되는 치환기임)이 포함되고,

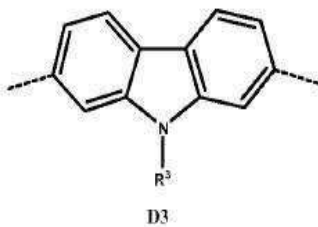
e) D는 임의 치환된 방향족 아릴 또는 헤테로아릴 라디칼을 포함하며, 그 예로는 하기 구조들



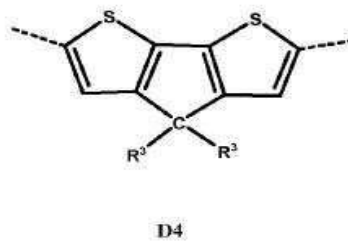
9,9-이중치환-2,7-플루오렌



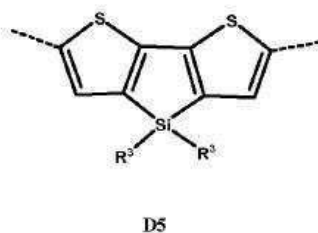
5,5-이중치환-3,7-디벤조[b,d]실롤



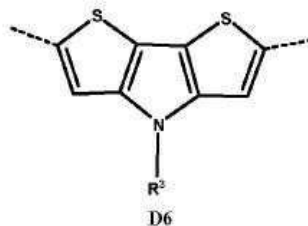
9-치환-2,7-카바졸



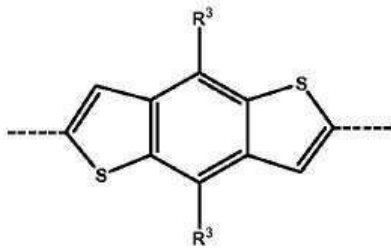
4,4-이중치환-4H-사이클로펜타[1,2-b:5,4-b']디티오펜



3,3-이중치환실롤렌-2,2'-바이티오펜

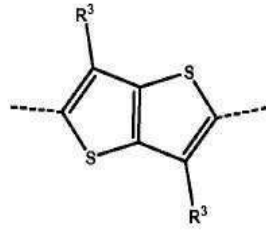


4-치환-4H-디티오펜[3,2-b:2',3'-d]피롤



D7

4,8-이중치환-벤조  
[1,2-b:4,5-b']디티오펜



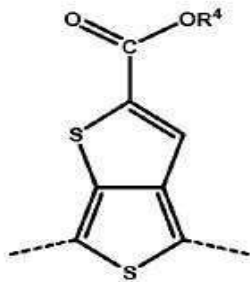
D8

3,6-이중치환-  
티오펜[3,2-b]티오펜

[0028]

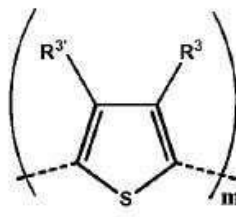
또는

또는



D9

알킬-티오펜[3,4-b]티오펜-  
2-카복실레이트



D10

이중치환 모노  
또는 올리고-티오펜

[0029]

또는

[0030]

(식 중에서, 각  $R^3$  또는  $R^{3'}$  는 수소, 할로젠, 시아노, 및  $C_1$ - $C_{18}$  유기라디칼 중에서 독립적으로 선택될 수 있으며,  $R^4$ 는  $C_1$ - $C_{18}$ 의 임의 치환된 선형 또는 분지형 알킬, 또는 페닐임)이 포함된다.

[0031]

화학식(Ia) 또는 (Ib)를 갖는 공중합체는 (특히, 공액  $\pi$ -오비탈 시스템 내에) 전자구조들을 포함하는 공액 중합체 주쇄를 가지며, 이들 전자구조는 자외선, 가시광선 및/또는 근적외선의 매우 효율적인 흡수뿐만 아니라, 고체 상태에서 원거리 2차원 또는 3차원 배열을 촉진하는 분자간 표면상의  $\pi$ -적층 상호작용을 조장하는 물리적 구조 및 특성을 제공하며, 정공과 같은 전류 캐리어의 높은 이동도를 촉진시킨다. 또한, 화학식(Ia) 및 (Ib)의 공중합체는 예상외로 높은 용점과 열안정성 및 산화안정성을 소유한 것으로 밝혀졌다.

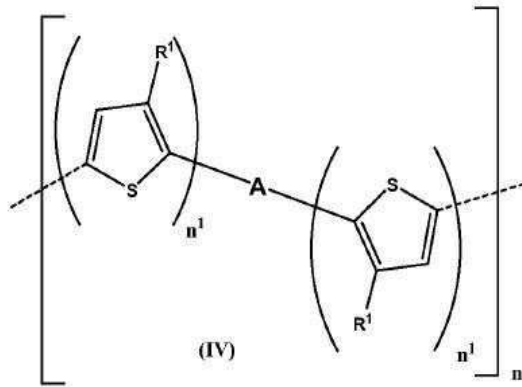
[0032]

더욱이, 화학식(Ia) 및 (Ib)의 공중합체는 전형적으로 통상의 유기 용매 중에서 적당하거나 양호한 용해도를 가지며, 이는 박막을 형성하도록 상기 공중합체들이 처리될 수 있다는 것이므로, 상기 공중합체를 예를 들면 트랜지스터, 태양전지 및/또는 유기발광 다이오드(OLED)와 같은 유기전자장치의 제조를 위한 용액 공정에 바로 사용할 수 있다.

[0033]

또한, 아래에 나타낸 화학식(IV)의 공중합체와 관련된 등급의 유사한 공중합체도 높은 효율로 태양 복사열을 전기 에너지로 전환시키는 태양전지 장치에 사용될 수 있다는 것을 예상치 않게 발견하였다. 이에 따라, 일부 구현예에서, 본원에 기술되는 공중합체는 태양 복사열을 전기 에너지로 전환시키는 장치에 관한 것으로, 상기 공중합체는 하기를 포함하는 조성물을 포함한다:

[0034] a. 아래의 구조를 포함하는 1종 이상의 공중합체;



[0035]

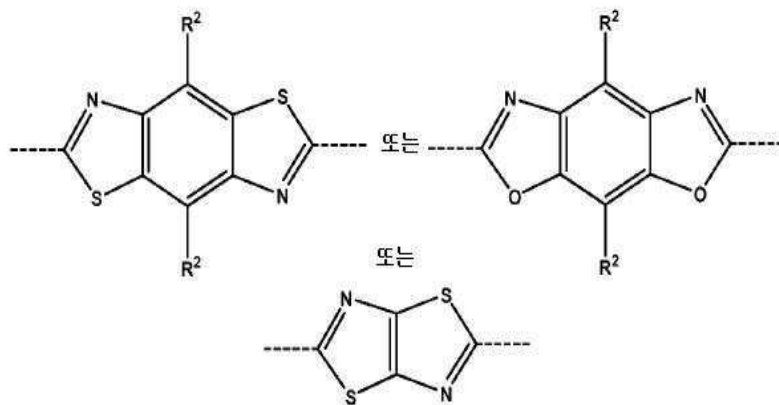
[0036] (식 중에서,

[0037] i. n은 2 이상의 양의 정수이고,

[0038] ii. n<sup>1</sup>은 1, 2, 3 또는 4이고,

[0039] iii. 각 R<sup>1</sup>은 수소, 할로젠, 시아노, 및 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 유기라디칼 중에서 독립적으로 선택되고,

[0040] iv. A는 하기 구조들



[0041]

[0042] (식 중, 각 R<sup>2</sup>는 수소, 할로젠, 시아노 및 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 유기라디칼 중에서 독립적으로 선택됨) 중 하나를 가짐)

[0043] b. 1종 이상의 전자수용체 물질.

[0044] 위에 대략적으로 설명된 다양한 발명의 바람직한 구현예들에 대한 보다 상세한 설명은 하기에 제공되는 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용 부문에 제공될 것이다.

### 도면의 간단한 설명

[0045] 도 1a는 CHCl<sub>3</sub> 중에 용해된 상태로서의 PSOTT의 흡수 스펙트럼과, 박막으로서의 흡수 스펙트럼을 나타내고, 도 1b는 0.1 몰/L Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, CH<sub>3</sub>CN 용액 중의 백금전극 상에서 PSOTT막의 순환 전압전류도를 나타낸다. 실시예 1을 참조한다.

도 2a는 CHCl<sub>3</sub> 중에 용해된 상태로서의 PSOTxTT의 흡수 스펙트럼과, 박막으로서의 흡수 스펙트럼을 나타내고, 도 2b는 0.1 몰/L Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, CH<sub>3</sub>CN 용액 중의 백금전극 상에서 PSOTxTT막의 순환 전압전류도를 나타낸다. 실시예 2를 참조한다.

도 3a는  $\text{CHCl}_3$  중에 용해된 상태로서의 PBTOT의 흡수 스펙트럼과, 박막으로서의 흡수 스펙트럼을 나타내고, 도 3b는 0.1 몰/L  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  용액 중의 백금전극 상에서 PBTOT막의 순환 전압전류도를 나타낸다. 실시예 3을 참조한다.

도 4a는  $\text{CHCl}_3$  중에 용해된 상태로서의 PBTOT의 광학 흡수 스펙트럼과, 박막으로서의 광학 흡수 스펙트럼을 나타내고, 도 4b는 0.1 몰/L  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  용액 중의 백금전극 상에서 PBTOT막의 순환 전압전류도를 나타낸다. 실시예 4를 참조한다.

도 5는 가열속도  $10^\circ\text{C}/\text{분}$ 에서의 PBTOT-2에 대한 제1 및 제2 DSC 가열 스캔과, 질소 하에 냉각속도  $5^\circ\text{C}/\text{분}$ 에서의 제1 냉각 스캔을 나타낸다. 실시예 5를 참조한다.

도 6은 PBTOT-1 박막 및 PBTOT-2 박막의 정규화 광학 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 실시예 5를 참조한다.

도 7은 어닐링된 PBTOT-1 박막의 광학 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 실시예 5를 참조한다.

도 8a는 용액 중의 PBTOT-1 및 PBTOT-2의 광학 흡수 스펙트럼을 나타내고, 도 8b는 1,2-디클로로벤젠에 용해된 상태로서의 PBTOT-1 및 PBTOT-2의 광발광(PL) 스펙트럼과, 박막으로서의 광발광 스펙트럼을 나타낸다. 실시예 5를 참조한다.

도 9는 50 mV/s의 스캔 속도로,  $\text{Ag}/\text{NO}_3$ 을 기준전극으로 사용하여 아세토니트릴 중의 0.1M  $\text{TBAPF}_6$  중의 PBTOT-1 박막의 순환 전압전류도를 나타낸다. 실시예 5를 참조한다.

도 10a는 PBTOT-2 박막(A)의 XRD 스펙트럼을 나타내고, 도 10b는 제시된 패킹 구조(B)의 XRD 스펙트럼을 나타내며, 도 10c는 PBTOT-1 박막의 XRD 스펙트럼을 나타낸다. 실시예 5를 참조한다.

도 11은 유리 기판상에 스핀코팅된 PBTOT-2 박막의 AFM 이미지를 나타낸다. 상기 중합체 박막은 1,2-디클로로벤젠으로부터 제조하여, 진공 오븐( $60^\circ\text{C}$ , 3시간)에서 건조시켰다. 실시예 5를 참조한다.

도 12a와 도 12b는 PSOT 박막 트랜지스터의 전기 특성을 나타낸다. 실시예 6을 참조한다.

도 13a와 도 13b는 PSOT 박막 트랜지스터의 전기 특성을 나타낸다. 실시예 6을 참조한다.

도 14a와 도 14b는 PBTOT 박막 트랜지스터의 전기 특성을 나타낸다. 실시예 6을 참조한다.

도 15a와 도 15b는 PBTOT 박막 트랜지스터의 전기 특성을 나타낸다. 실시예 6을 참조한다.

도 16은 대기 중에 보관된 PSOT 박막 트랜지스터의 (a) 이동도의 안정성 및 (b) 문턱전압을 나타낸다. 실시예 6을 참조한다.

도 17은 PBTOT-2 OFET의 (a) 출력 및 (b) 전달 특성을 나타낸다. 실시예 6을 참조한다.

도 18은 대기 중에 보관된 PBTOT-2 박막 트랜지스터의 (a) 정공수송 이동도, (b)  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$  및 (c) 문턱전압의 대기 안정도를 나타낸다. 실시예 6을 참조한다.

도 19a는 ITO/PEDOT 기판을 기준으로 사용하여, 태양전지 장치로부터 측정하였을 때 조성이 1:1 및 1:2인 PSOT:PC<sub>71</sub>BM 블렌드 막의 광학 흡수 스펙트럼을 나타내고, 도 19b는 암흑 및 100 mW/cm<sup>2</sup> AM1.5 태양광 하에서 측정된, ITO/PEDOT/PSOT:PC<sub>71</sub>BM/LiF/Al 구조를 갖는 PSOT:PC<sub>71</sub>BM 태양전지의 전류밀도-전압의 특성을 나타낸다. 실시예 7을 참조한다.

도 20a는 두께가 다른 PSOT:PC<sub>71</sub>BM (1:2) 블렌드 막들의 광학 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 이때 상기 스펙트럼은 ITO/PEDOT 기판을 기준으로 사용하여 태양전지로부터 측정하였다. 도 20b는 100 mW/cm<sup>2</sup> AM1.5 태양광 하에서 측정된, 활성층 두께가 다른 PSOT:PC<sub>71</sub>BM (1:2) 태양전지들의 전류밀도-전압의 특성을 나타낸다. 상기 태양전지는 ITO/PEDOT/PSOT:PC<sub>71</sub>BM/LiF/Al 구조를 가진다. 모든 막은 스핀-코팅 이후 10분 동안  $180^\circ\text{C}$  열판 상에서 직접 어닐링 되었다. 실시예 7을 참조한다.

도 21a는 상이한 건조 조건들, 즉, 어닐링 없이 40분 동안 숙성(장치 b1); 25분 숙성 및  $120^\circ\text{C}$  어닐링(장치 b2); 15분 숙성 및  $180^\circ\text{C}$  어닐링(장치 b3); (숙성 없이)  $180^\circ\text{C}$ 에서의 직접 어닐링(장치 b4)된 PSOT:PC<sub>71</sub>BM

(1:1) 블렌드 막들의 광학 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 모든 막의 어닐링 시간은 10분이었다. 상기 스펙트럼은 ITO/PEDOT 기판을 기준으로 사용하여 태양전지로부터 측정하였다. 도 21b는  $100 \text{ mW/cm}^2$  AM1.5 태양광 하에서 측정된 장치 b1 내지 b4의 전류밀도-전압의 특성을 나타낸다. 실시예 7을 참조한다.

도 22는 암흑 및  $100 \text{ mW/cm}^2$  AM1.5 태양광 하에서 측정된 PBTOT:PC<sub>71</sub>BM (1:1) 태양전지들의 전류밀도-전압의 특성을 나타낸다. 이때, 막은 따뜻한 CHCl<sub>3</sub>으로 처리되었으며, 하룻밤의 막 숙성과정을 거친 후 180℃ 열판 상에서 어닐링되었다. 실시예 7을 참조한다.

도 23a는 다양한 종류의 용매로 처리된 PBTOxTT:PC<sub>71</sub>BM (1:2) 태양전지들의 전류밀도-전압의 특성을 나타낸다. 태양전지는 ITO/PEDOT/PBTOxTT:PC<sub>71</sub>BM/LiF/Al의 구조를 가진다. 도 23b는 도 23a의 태양전지 장치로부터 측정된 PBTOxTT:PC<sub>71</sub>BM (1:2) 블렌드 막들의 광학 흡수 스펙트럼을 나타낸다. ITO/PEDOT 기판을 기준으로 사용하였다. 실시예 7을 참조한다.

도 24a는 PBTOT-1:PC<sub>71</sub>BM (1:1) 태양전지 장치가  $100 \text{ mW/cm}^2$  AM1.5 태양광 및 암흑 하에서 보여주는 전류밀도-전압의 곡선을 나타내고, 도 24b는 유리/ITO/PEDOT 기판상에서 PBTOT-1:PC<sub>71</sub>BM (1:1) 블렌드 막들의 광학 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 실시예 7을 참조한다.

도 25는 희석된 클로로포름 용액 중에 용해된 상태로서의 PTBSTT의 흡수 스펙트럼과, 박막으로서의 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 실시예 8을 참조한다.

도 26a 및 도 26b는 PTBSTT OFET의 출력(a) 및 전달(b) 특성을 나타낸다. 실시예 8을 참조한다.

도 27은 CHCl<sub>3</sub> 중에 용해된 상태로서의 PSEHTT(실시예 9)의 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼과, 박막으로서의 흡수 스펙트럼을 나타낸다.

도 28은 PSEHTT OFET의 전기 출력(a) 및 전기 전달 (b) 특성을 나타낸다. 실시예 9를 참조한다.

도 29a는 유리/ITO/PEDOT 기판상에서 PC<sub>71</sub>BM (1:2) 블렌드 막의 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼을 나타내고, 도 29b는  $100 \text{ mW/cm}^2$  AM1.5 태양광 및 암흑 하에서 측정된 PSEHTT:PC<sub>71</sub>BM (1:2) 태양전지 장치들의 전류밀도-전압 곡선을 나타낸다. 실시예 9를 참조한다.

도 30a는 CHCl<sub>3</sub> 중에 용해된 상태로서의 PCPEHTT의 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼과, 박막으로서의 흡수 스펙트럼을 나타내고, 도 30b는 0.1 몰/L Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, CH<sub>3</sub>CN 용액 중의 백금전극 상에서 PCPEHTT막의 순환 전압전류도를 나타낸다. 실시예 10을 참조한다.

도 31a 및 도 31b는 PCPEHTT 박막 트랜지스터의 전기 특성을 나타낸다. 실시예 10을 참조한다.

도 32a는 유리/ITO/PEDOT 기판상에서 PCPEHTT:PC<sub>71</sub>BM (1:2) 블렌드 막들의 광학 흡수 스펙트럼을 나타내고, 도 32b는  $100 \text{ mW/cm}^2$  AM1.5 태양광 및 암흑 하에서 측정된 PCPEHTT:PC<sub>71</sub>BM (1:2) 태양전지 장치들의 전류밀도-전압 곡선을 나타낸다. 실시예 10을 참조한다.

도 33a 및 도 33b는 PCEHTT 박막 트랜지스터의 전기 특성을 나타낸다. 실시예 11을 참조한다.

도 34는 암흑 및  $100 \text{ mW/cm}^2$  AM1.5 태양광 하에서 측정된 PCEHTT:PC<sub>71</sub>BM (1:2) 태양전지들의 전류밀도-전압(J-V) 곡선을 나타낸다. 실시예 11을 참조한다.

도 35는 희석된 클로로포름 용액 중에 용해된 상태로서의 PSDTTT의 흡수 스펙트럼과, 박막으로서의 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 실시예 13을 참조한다.

도 36a 및 도 36b는 PSDTTT OFET의 전형적인 출력 및 전달 특성을 나타낸다. 실시예 13을 참조한다.

도 37은 암흑 및  $100 \text{ mW/cm}^2$  AM1.5 태양광 하에서 측정된 PSDTTT:PC<sub>71</sub>BM (1:2) 태양전지들의 전류밀도-전압(J-V) 곡선을 나타낸다. 실시예 13을 참조한다.

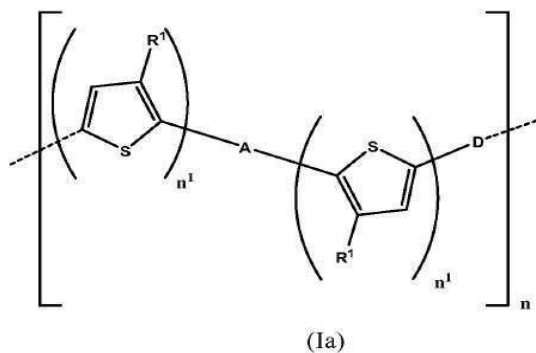
도 38a 및 도 38b는 PTTEHV OFET의 전형적인 출력 및 전달 특성을 나타낸다. 실시예 14를 참조한다.

도 39a는 유리/ITO/PEDOT 기판상에서 PTTEHV:PC<sub>71</sub>BM (1:2) 블렌드 막들의 광학 흡수 스펙트럼을 나타내고, 도 39b는 100 mW/cm<sup>2</sup> AM1.5 태양광 및 암흑 하에서 측정된 PTTEHV:PC<sub>71</sub>BM (1:2) 태양전지 장치의 전류밀도-전압 곡선을 나타낸다. 실시예 14를 참조한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0046] 전반적으로 본원에 기술되는 다양한 발명 및/또는 그의 다양한 구현에는 2개의 티오펜 또는 실릴렌-바이티오펜 소단위, 티아졸로티아졸, 벤조비스티아졸, 또는 벤조비스옥사졸 환관능기를 포함하는 전자수용체 소단위 A, 및 추가 전자공여체 소단위 D를 자체적으로 포함하는 1개 이상의 반복단위를 포함하는 공액 중합체 주쇄를 가진 헤테로방향족 공중합체의 다양한 속(genera), 하위속(subgenera), 및/또는 종(species)에 관한 것이다. 본원에 기술되는 발명은 또한 상기 다양한 공중합체를 포함하는, 유기발광 다이오드(OLED), 트랜지스터 및 태양전지를 비롯한 유기전자장치에 관한 것이다.

[0047] 많은 구현예에서, 본원에 기술되는 발명은 하기에 제공된 화학식(Ia)에 표시된 반복단위를 포함하는 공중합체의 각종 속, 하위속, 및/또는 종에 관한 것으로, 상기 반복단위는 2개 이상의 티오펜 반복 소단위를 포함한다:



[0048]

식 중에서,

[0049]

a) n은 2 이상의 양의 정수이고,

[0050]

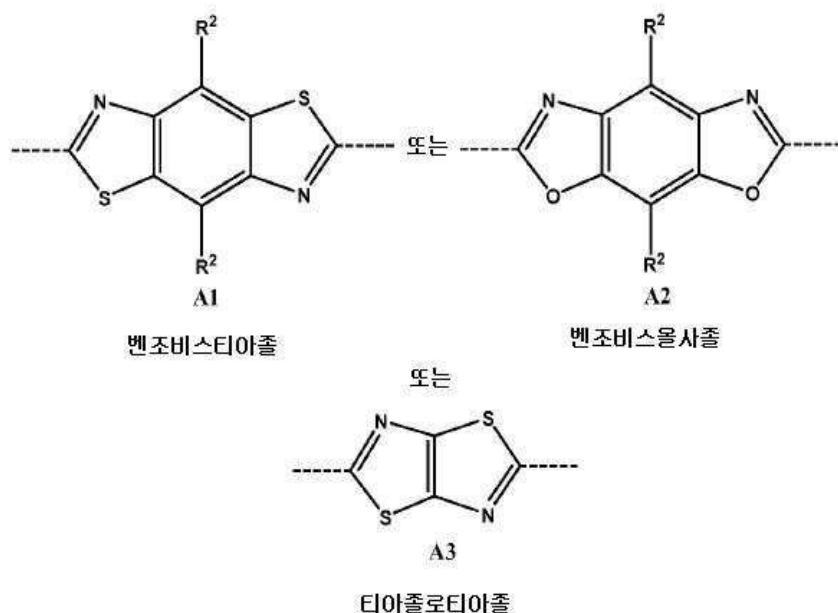
b) n<sup>1</sup>은 양의 정수이고,

[0051]

c) 각 R<sup>1</sup>은 수소, 할로젠, 시아노, 및 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 유기라디칼 중에서 독립적으로 선택되고,

[0052]

[0053] d) A 기는 임의 치환된 지방족 아릴 또는 헤테로아릴 라디칼을 포함하며, 그 예로는 하기 구조들



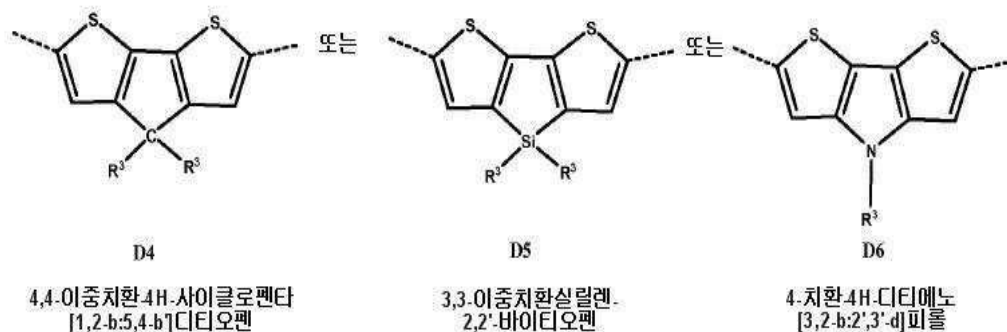
[0054]

[0055] (식 중에서, 각 R<sup>2</sup>는 예를 들어 수소, 할로젠, 시아노, 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 유기라디칼과 같은 독립적으로 선택되는 치환기임)이 포함되고,

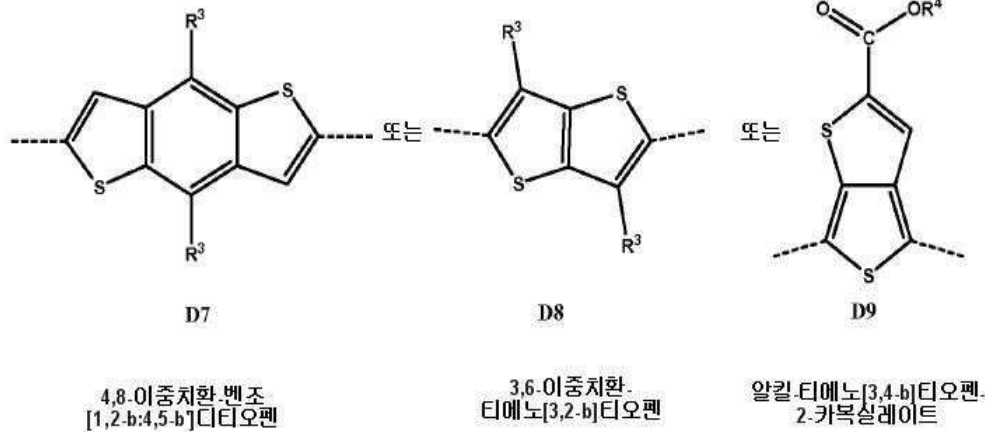
[0056] e) D는 임의 치환된 방향족 아릴 또는 헤테로아릴 라디칼을 포함하며, 그 예로는 하기 구조들



[0057]



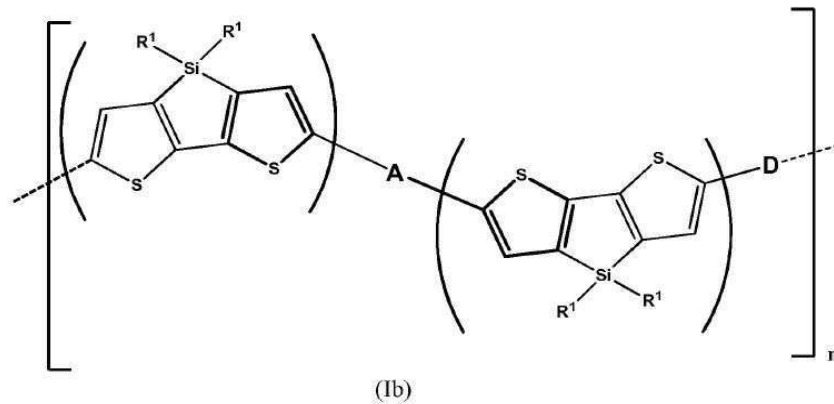
[0058]



[0059]

[0060] (식 중에서, 각  $R^3$  은 수소, 할로젠, 시아노, 및  $C_1$ - $C_{18}$  유기라디칼 중에서 독립적으로 선택되며,  $R^4$ 는  $C_1$ - $C_{18}$ 의 임의 치환된 선형 또는 분지형 알킬, 또는 페닐임)이 포함된다

[0061] (2개의 티오펜 소단위가 아닌) 2개의 실릴렌-바이티오펜 소단위를 포함하는 화학식(Ib)의 공중합체와 관련된 속, 하위속, 및/또는 종은 하기에 제공된 화학식(Ib)에 표시된 반복단위를 포함한다:



[0062]

[0063] 식 중에서,

[0064] a.  $n$ 은 2 이상의 양의 정수이고,

[0065] b. 각  $R^1$ 은 독립적으로  $C_1$ - $C_{18}$  유기라디칼이고,

[0066] c. A는 이웃한 실릴렌-바이티오펜 기들 모두에 공액된 1개 이상의 티아졸로티아졸, 벤조비스티아졸, 또는 벤조비스옥사졸 환관능기를 포함한  $C_1$ - $C_{50}$  임의 치환된 헤테로아릴기이고,

[0067] d. D는 이웃한 실릴렌-바이티오펜 기들 모두에 공액된 1개 이상의 아릴 또는 헤테로아릴 환관능기를 포함한 선택적이며 임의 치환된  $C_1$ - $C_{50}$  아릴 또는 헤테로아릴 기이다.

[0068] 화학식(Ib)의 공중합체의 바람직한 구현예에서,

[0069] a.  $n$ 은 2 이상의 양의 정수이고,

[0070] b. 각  $R^1$ 은 임의 치환된 선형 또는 분지형 알킬, 퍼플루오로알킬, 알콕시, 퍼플루오로알콕시, 티오알킬, 퍼플루오로티오알킬, 알킬설폭사이드, 퍼플루오로설폭사이드, 알킬설포, 또는 퍼플루오로알킬 설포 중에서 독립적으로 선택된  $C_1$ - $C_{18}$  유기라디칼이고,

[0071] c. A는 이웃한 실릴렌-바이티오펜 기들 모두에 공액된 1개 이상의 티아졸로티아졸, 벤조비스티아졸, 또는 벤조

비스옥사졸 환관능기를 포함한  $C_1-C_{50}$  임의 치환된 헤테로아릴기이고,

[0072] d. D는 이웃한 실릴렌-바이티오펜 기들 모두에 공액된 1개 이상의 아릴 또는 헤테로아릴 환관능기를 포함한 선택적 및 임의 치환된  $C_1-C_{50}$  아릴 또는 헤테로아릴 기이다.

[0073] 화학식(Ia) 및 (Ib)의 공중합체는 다양한 하위속 및/또는 종의 공중합체를 포함하며, 아래의 추가 상세설명은 화학식(Ia) 및/또는 (Ib)의 공중합체의 일부 하위속 및 종들을 더 기술하고자 하는 것이며, 반드시 제한하고자 함은 아니다. 당업자라면 명확하게 기술되지 않은 많은 추가 속 및/또는 종들이 명백하다는 것과, 본원에 전반적으로 기술된 발명의 범주 내에 속한다는 것을 인식할 것이다.

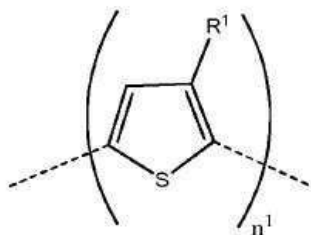
[0074] 또한 화학식(Ia) 및 (Ib)로 정의되는 공중합체 반복단위에는, 예를 들어, 수소, 모든 할로젠, 페닐, 메틸, 알킬, 또는 티오펜, 실릴렌-바이티오펜 등을 포함할 수 있는 말단기의 정체성 때문에 상기 공중합체에 대한 말단기가 무엇인지는 명시되지 않으며, 이들 말단기는 특정 공중합체의 합성 방법에 대한 구체적인 세부사항들에 따라 상당히 다양할 수 있다는 것을 이해해야 한다.

[0075] 화학식(Ia) 및 (Ib)의 반복단위를 포함하는 공중합체를 비롯하여, 본원에 기술되는 공중합체는 3종 이상의 상이한 반복 소단위를 포함하는 공액 방향족 중합체 주쇄를 가지며, 상기 반복 소단위로는 2개 이상의 임의 치환된 모노- 또는 올리고-티오펜 또는 실릴렌-바이티오펜 반복 소단위와; 티아졸로티아졸, 벤조비스티아졸, 또는 벤조비스옥사졸 환관능기를 포함하는 1개 이상의 "전자수용체" 소단위 "A"와; 1개 이상의 "전자공여체" 반복단위 D가 포함된다. "전자수용체" 소단위 A와 "전자공여체" 반복 소단위 D 모두는 일반적으로 약 4 내지 약 30개의 탄소 원자를 포함하며, 이들은 임의 치환된 공액 방향족 아릴 또는 헤테로아릴 환 형태뿐만 아니라 이들 환에 결합된 무기 또는 유기(탄소-함유) 또는 헤테로원자-함유 치환기 형태로 존재할 수 있다. 선택적 치환기는, 반복 소단위 내 공액 아릴 또는 헤테로아릴 환의 전자 및 물리적 특성을 개질하여 "전자수용체" 또는 "전자공여체" 전자 특성을 갖는 소단위들을 생성 및/또는 차별화하도록, 변경될 수 있다.

[0076] 티오펜 또는 실릴렌-바이티오펜 소단위, 전자공여체 소단위 A, 및 전자수용체 소단위 D, 및 이들의 선택적 치환기를 조합한 결과로서, 빛 또는 다른 에너지의 내부 "전하전달" 흡수현상이 발생하여, 빛이 흡수되는 경우에 전자들이 공중합체의 한 소단위로부터 다른 소단위로 전달될 수 있으므로, 공중합체의 수용체 소단위 및/또는 다른 부분 상에 공액되어 있으면서 거의 점유되지 않은 LUMO 오비탈에 자유 전자들이 생기고, 공중합체의 공여체 소단위 또는 다른 부분의 공액 HOMO 준위에는 해당 정공들이 생긴다. 그 결과, 이들 공액 공중합체의 전자 구조로 인해 중합체의 공액 주쇄를 따라 비교적 낮은 에너지의 공액된 "밴드" 경로가 만들어질 수 있으며, 이는 전자 및/또는 정공의 이동도를 높이고/높이거나, 자외선, 가시광선 및/또는 근적외선 영역 내 "가변적" 파장에서 광자의 흡수를 높일 수 있다.

[0077] 또한 공중합체 소단위들과 그의 선택적 치환기들의 정체성을 "조정"(tune)시킴으로써, 고체 상태에서의 원거리 2차원 또는 3차원 배열을 촉진하는 분자간  $\pi$ -적층을 조장하기 위한 고체 상태 공중합체들의 전자 및 물리적 특성 조절이 가능하며, 이는 정공과 같은 전류 캐리어의 이동도가 높아지도록 촉진한다.

[0078] 더 구체적으로, 화학식(Ia)의 공중합체와 그의 하위속 및 하위종 공중합체는, 통상 약 5 내지 약 30개의 탄소 원자를 포함하며 하기의 구조를 갖는 2개 이상의 임의 치환된 "티오펜" 또는 "올리고티오펜" 반복단위를 포함한다:

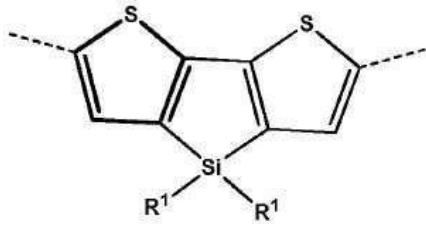


[0079]

[0080] (식 중에서,  $n^1$ 은 양의 정수로, 예를 들면 1, 2, 3, 4 또는 그 이상임). 많은 구현예에서,  $n^1$ 은 1 또는 2이며, 많은 구현예에서  $n^1$ 은 1이다.

[0081] 유사하게, 화학식(Ib)의 공중합체와 그의 하위속 및 하위종 공중합체는, 통상 약 8 내지 약 30개의 탄소 원자를

포함하며 하기의 구조를 갖는 2개의 임의 치환된 "실릴렌-바이티오펜" 반복 소단위를 포함한다.

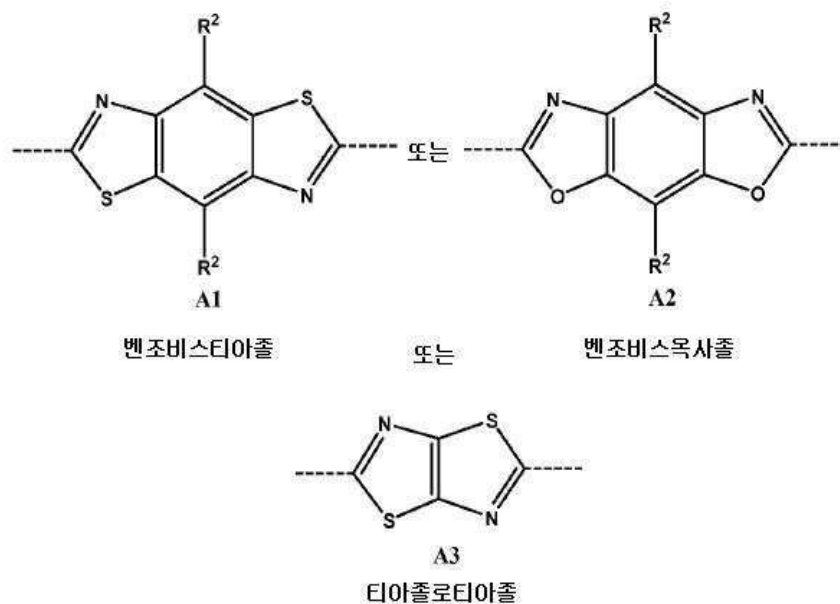


[0082]

[0083]  $R^1$ 은 티오펜 또는 실릴렌-바이티오펜 반복 소단위에 대한 선택적 치환기이며, 통상 수소 또는 할로젠(이를테면, F, Cl, Br 또는 I)과 같은 무기 관능기 중에서 독립적으로 선택되거나, 바람직하게는 1 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 유기라디칼기 중에서 독립적으로 선택된다. 이러한 유기라디칼기(본원의 다른 부분에서도 사용된 용어임)에는 단량체 및 중합체의 합성 조건 하에서, 그리고 상기 공중합체를 함유할 수 있는 유기전자장치의 작동 조건 하에서 안정적인 것으로 당업자에 알려져 있는 임의의 유기라디칼기를 포함할 수 있다. 이러한 유기라디칼로는 예를 들면 시아노기, 선형 또는 분지형 알킬 또는 퍼플루오로알킬, 퍼플루오로알콕시기의 선형 또는 분지형 알콕시, 및/또는 선형 또는 분지형 티오알킬 또는 퍼플루오로티오알킬 기 및/또는 이들의 설폭사이드 또는 설포 유도체, 또는 저분자 방향족(small aromatics) 또는 헤테로방향족(이를테면, 페닐, 나프틸, 피리딜, 티오펜, 퓨란, 피롤 등)이 포함될 수 있으며, 이때 이러한 기 각각의 수소들 중 하나 또는 모두는 선택적 헤테로원자 또는 헤테로방향족기로, 이를테면, 할로젠, 산소 또는 산소함유 유기 관능기(예컨대, 에테르기), 질소 또는 이중치환된 아민기(예컨대,  $N(CH_3)_2$ 기) 등으로 임의 치환될 수 있다. 일부 구현예에 의하면, 각  $R^1$ 은 선형 또는 분지형 알킬, 퍼플루오로알킬, 알콕시, 퍼플루오로알콕시, 티오알킬, 퍼플루오로티오알킬, 알킬설폭사이드, 퍼플루오로설폭사이드, 알킬 설포, 또는 퍼플루오로알킬 설포 중에서 독립적으로 선택된다. 일부 구현예에 의하면, 각  $R^1$ 은 수소; 할로젠; 시아노; 또는, 선형 또는 분지형 알킬, 알콕시 또는 티오알킬 중에서 선택된  $C_1$ - $C_{18}$  유기라디칼 중에서 독립적으로 선택된다.

[0084]

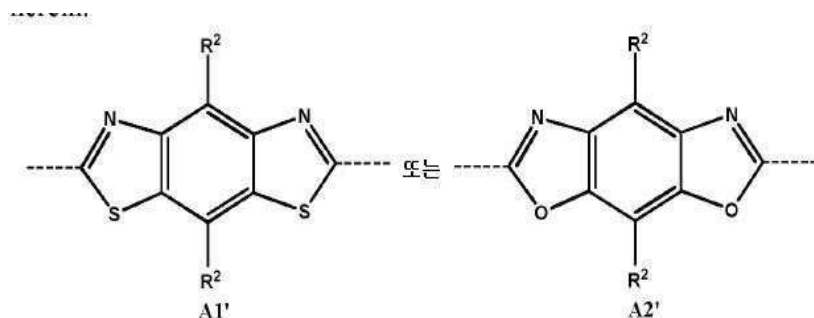
화학식(Ia) 및 (Ib)의 공중합체는 또한 1개 이상의 임의 치환된 소단위 A를 포함하며, 일반적으로 이러한 소단위는 하기에 나타난 구조를 포함하는 1개 이상의, 티아졸로티아졸, 벤조비스티아졸, 또는 이웃한 티오펜 또는 실릴렌-비스티오펜 환관능기들 둘 다에 공역된 벤조비스옥사졸 환관능기를 포함한다:



[0085]

[0086]

또한, 하기에 나타난 것과 같이 티아졸로티아졸, 벤조비스티아졸, 또는 벤조비스옥사졸 A 환관능기의 대안적 이성질체 형태를 포함하는 공중합체 역시 본원에 기술 및 청구되는 발명의 범주 내에 속한다.



벤조[1,2-d:5,4-d']비스(티아졸)

벤조[1,2-d:5,4-d']비스(옥사졸)

[0087]

[0088]

벤조비스티아졸, 또는 벤조비스옥사졸 환관능기 소단위 "A"는 종종 최대 약 30개의 탄소 원자를 포함한다.

[0089]

벤조비스티아졸, 벤조비스옥사졸, 및 티아졸로티아졸 소단위 A는, 높은 전자친화성 및/또는 높은 전기화학적 환원 전위를 비롯한, 전자 수용 또는 "n형" 전자 특성을 부여하는 경향이 있는 비교적 낮은 에너지의 탈국부화된 (delocalized) LUMO 오비탈을 가지고 있다(예를 들어, C.J. Tonzola, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 13548-13558 및 V.D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 98-103을 참조). 일반적으로 벤조비스티아졸, 벤조비스옥사졸, 및 티아졸로티아졸 기는 공중합체의 열안정성과 산화안정성을 높이며, 인접한 공중합체 분자들 사이의  $\pi$ -적층 상호작용을 촉진시켜 고체 상태 공중합체의 2차원 또는 3차원 배열을 촉진시키는 경향이 있다.

[0090]

벤조비스티아졸 및/또는 벤조비스옥사졸 "A" 소단위는 1개 또는 2개의 독립적으로 선택된 임의의  $R^2$  치환기를 포함할 수 있으며, 이때  $R^2$  치환기는 전술된 티오펜 또는 실릴렌-바이티오펜 소단위에 대한 임의의  $R^1$ 기와 유사한 것으로 정의될 수 있다. 각  $R^2$  치환기는 수소 또는 할로젠(이를테면, F, Cl, Br 또는 I)과 같은 무기 관능기 중에서 독립적으로 선택되거나, 바람직하게는 1 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 유기라디칼기 중에서 독립적으로 선택된다.  $R^2$ 를 위한 이러한 유기라디칼기(본원의 다른 부분에서도 사용된 용어임)에는 단량체 및 중합체의 합성 조건 하에서, 그리고 상기 공중합체를 함유할 수 있는 유기전자장치의 작동 조건 하에서 화학적으로 안정적인 것으로 당업자에 알려져 있는 임의의 유기라디칼기를 포함할 수 있다.  $R^2$ 에 사용하기에 적합한 유기라디칼로는 예를 들면 시아노기, 선형 또는 분지형 알킬 또는 퍼플루오로알킬, 퍼플루오로알콕시기의 선형 또는 분지형 알콕시, 및/또는 선형 또는 분지형 티오알킬 또는 퍼플루오로티오알킬 기 및/또는 이들의 설폭사이드 또는 설폰 유도체, 또는 저분자 방향족(small aromatics) 또는 헤테로방향족(이를테면, 페닐, 나프틸, 피리딜, 티오펜, 퓨란, 피롤 등)이 포함될 수 있으며, 이때 이러한 기 각각의 수소들 중 하나 또는 모두는 선택적 헤테로원자 또는 헤테로방향족기로, 이를테면, 할로젠, 산소 또는 산소함유 유기 관능기(예컨대, 에테르기), 질소 또는 이중치환된 아민기(예컨대,  $N(CH_3)_2$ 기 등으로 그 자체가 임의 치환될 수 있다.

[0091]

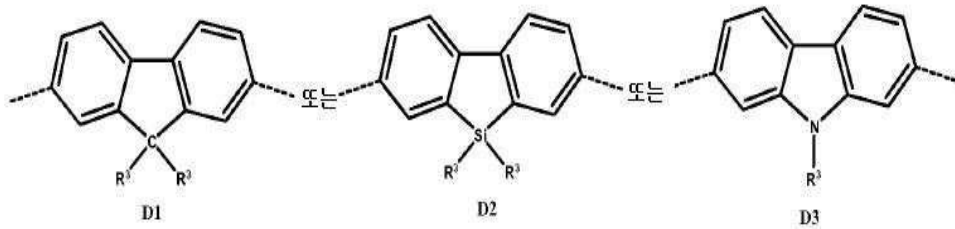
일부 구현예에 의하면, A를 위한 선택적 치환기인 각  $R^2$ 는 선형 또는 분지형 알킬, 퍼플루오로알킬, 알콕시, 퍼플루오로알콕시, 티오알킬, 퍼플루오로티오알킬, 알킬설폭사이드, 퍼플루오로설폭사이드, 알킬 설폰, 또는 퍼플루오로알킬 설폰 중에서 독립적으로 선택될 수 있다. 일부 구현예에 의하면, A를 위한 선택적 치환기인 각  $R^2$ 는 수소; 할로젠; 시아노; 또는, 선형 또는 분지형 알킬, 알콕시 또는 티오알킬 중에서 선택되는  $C_1$ - $C_{18}$  유기라디칼 중에서 독립적으로 선택될 수 있다.

[0092]

화학식(Ia) 및 (Ib)의 공중합체는 이웃한 티오펜 또는 실릴렌-바이티오펜 소단위 둘 다에 공액된 1개 이상의 임의 치환된 소단위 D를 또한 포함한다. 많은 구현예에서, 일반적으로 소단위 D는, 낮은 이온화 전위 또는 낮은 전기화학적 산화 전위와 같은 전자 공여 특성을 부여하는 경향이 있는 비교적 높은 에너지의 탈국부화된 HOMO 오비탈을 가진 1개 이상의 공액 아릴 또는 헤테로아릴 환을 포함한다(예를 들어, Y. Shirota and H. Kageyama, *Chem. Rev.* 2007, 107, 953-1010 and V. D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 98-103을 참조).

[0093]

소단위 D의 예로는, 이웃한 티오펜 또는 실릴렌-디티오펜 기 둘 다에 공액되는 하기 기들 중 하나 또는 모두가 포함된다:

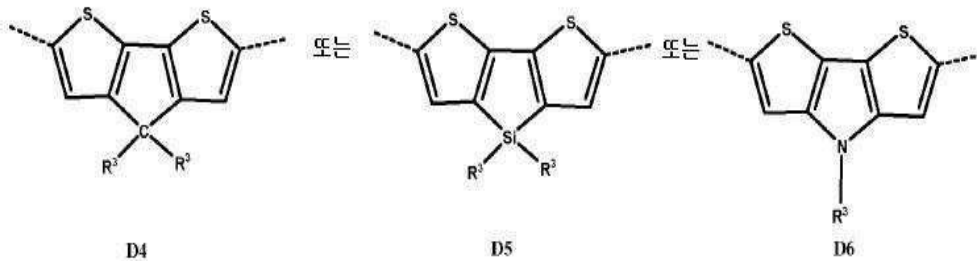


9,9-이중치환-2,7-플루오렌

5,5-이중치환-3,7-디벤조[b,d]실롤

9-치환-2,7-카바졸

[0094]

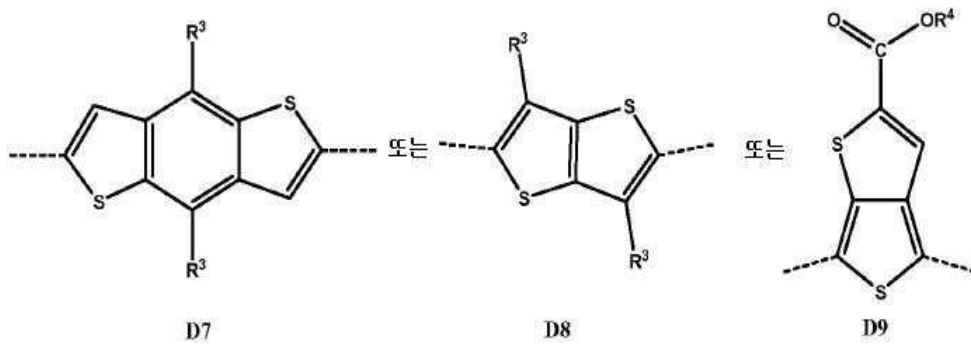


4,4-이중치환-4H-사이클로펜타  
[1,2-b:5,4-b']디티오펜

3,3-이중치환실릴렌-  
2,2'-바이티오펜

4-치환-4H-디티오펜  
[3,2-b:2',3'-d]피롤

[0095]

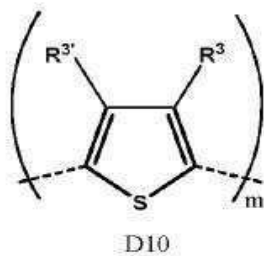


4,8-이중치환-벤조  
[1,2-b:4,5-b']디티오펜

3,6-이중치환-  
티오펜[3,2-b]티오펜

알킬-티오펜[3,4-b]티오펜-  
2-카복실레이트

[0096]



임의 치환된  
모노 또는 올리고-티오펜

[0097]

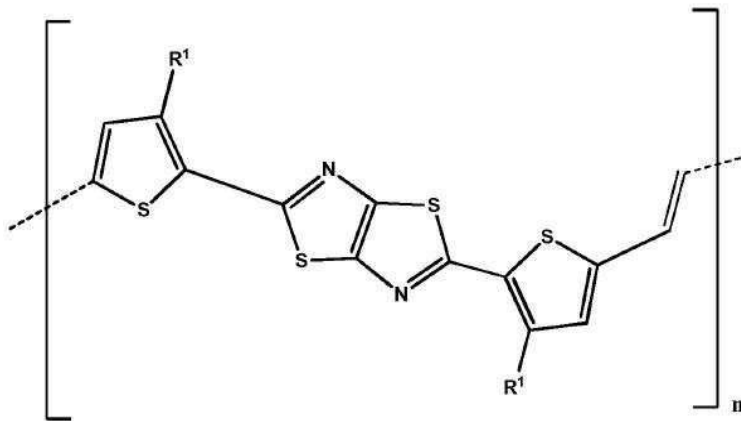
[0098] 소단위 D는 일반적으로 약 2 내지 약 30개의 탄소 원자를 포함한다.

[0099] 전자공여체 소단위 D를 (역시 전자공여체인 티오펜 또는 폴리티오펜 소단위와 함께) 공중합체에 포함하면, 생성되는 공중합체의 공액된 물리적 및 전자 구조를 미세 조정할 수 있고, 또한 R<sup>3</sup> 측쇄의 구조를 변경시키는 수단이 제공되므로 상기 생성되는 공중합체의 유기용매 내 용해도, 및/또는 고체 상태에서의 물리적 특성을 조정하거나 조절하게 된다.

[0100]  $R^3$  (및/또는  $R^{3'}$ )은 반복 소단위 D를 위한 선택적 치환기이며, 일반적으로 수소 또는 할로젠(이들테면, F, Cl, Br 또는 I)과 같은 무기 관능기 중에서 독립적으로 선택되거나, 1 내지 18개의 탄소 원자를 함유할 수 있는 유기라디칼기 중에서 독립적으로 선택된다. 많은 구현예에서, 각  $R^3$ 은 수소, 할로젠, 시아노, 또는  $C_1-C_{18}$  유기라디칼, 이들테면 선형 또는 분지형 알킬, 선형 또는 분지형 알콕시기, 및/또는 선형 또는 분지형 티오알킬기 및/또는 이들의 설폭사이드 또는 설폰 유도체, 또는 저분자 방향족 또는 헤테로방향족(이들테면, 페닐, 나프틸, 피리딜, 티오펜, 피롤 등) 중에서 독립적으로 선택될 수 있고;  $R^4$ 는  $C_1-C_{18}$  임의 치환된 선형 또는 분지형 알킬, 또는 티에노티오펜기 D9의 카복실레이트 에스테르기를 형성하는데 사용되는 페닐 치환기이다.

[0101] 많은 구현예에서, D를 위한 선택적  $R^3$  또는  $R^{3'}$  치환기는 1 내지 5개의 선형 또는 분지형 알킬, 퍼플루오로알킬, 알콕시, 퍼플루오로알콕시, 티오알킬, 퍼플루오로티오알킬, 알킬설폭사이드, 퍼플루오로설폭사이드, 알킬 설폰, 또는 퍼플루오로알킬 설폰을 포함할 수 있다. 많은 구현예에서, D를 위한 선택적  $R^3$  또는  $R^{3'}$  치환기는 수소, 할로젠, 시아노, 또는 선형 또는 분지형 알킬, 알콕시 및 티오알킬 중에서 선택된  $C_1-C_{18}$  유기라디칼 중에서 독립적으로 선택되는 기를 포함할 수 있다.

[0102] 화학식(Ia)의 공중합체와 밀접하게 관련된 화합물의 일부 구현예에서, 또한 본 발명은 하기 구조를 포함하는 공중합체에 관한 것이다:



[0103]

[0104] 식 중에서,

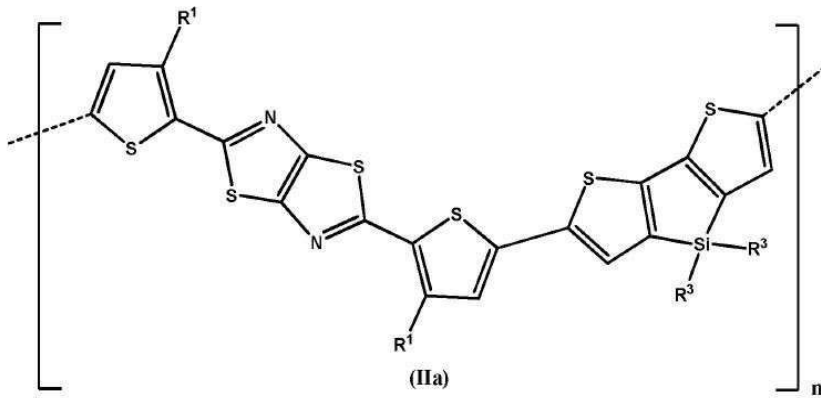
[0105] a. n은 2 이상의 양의 정수이고,

[0106] b. 각  $R^1$ 은 수소, 할로젠, 시아노, 또는 임의 치환된 선형 또는 분지형 알킬, 알콕시 및 티오알킬 중에서 선택된  $C_1-C_{18}$  유기라디칼 중에서 독립적으로 선택된다.

[0107] 화학식(Ia) 및 (Ib)의 공중합체 및 이들의 하위속과 종의 공중합체 반복단위의 전체 개수인 n은 2 이상의 양의 정수, 또는 2 내지 10,000, 또는 10 내지 1000개의 소단위이다. 통상 n의 값(그리고, 해당 공중합체의 분자량)이 크면, 고체 상태에서 분자간  $\pi$ -적층도 및/또는 전하 캐리어 이동도가 향상되지만, 분자량이 크면 일반 유기 용매에서의 용해도가 낮아지므로, 일부 경우에는 중합체의 실질적인 가공성 및/또는 유기전자 마이크로장치를 제조하는데 요구되는 박막 주조 용이성이 저하될 수 있다.

[0108] 화학식(Ia) 및 (Ib)의 공중합체의 다양한 속 및 하위속은 순수 화합물로서 사용되거나, 트랜지스터 및 태양전지를 비롯한 유기전자장치를 제조하는데 유용한 조성물을 형성하기 위해 다른 물질과 함께 제형될 수 있다.

[0109] 일부 구현예에서, 본원에 제공되는 발명은 하기에 나타난 화학식(IIa)을 갖는, 화학식(Ia)의 공중합체의 특정 하위속에 관한 것이다:

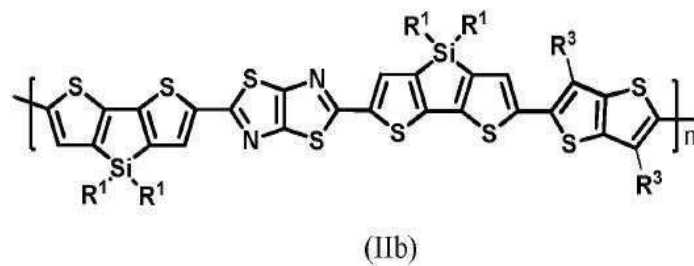


[0110]

[0111] 식 중에서,  $R^1$  및  $R^3$ 은  $C_4$ - $C_{12}$  선형 또는 분지형 알킬 또는 알콕사이드 중에서 독립적으로 선택된다.

[0112] 화학식(IIa)의 하위속에 속하는 공중합체 종의 예로는, 아래 실시예 1에서 기술되는 공중합체 PSOTT, 또는 실시예 2에 기술되는 바와 같은 PSOxTT가 있다.

[0113] 추가 구현예에서, 본원에 제공되는 발명은 하기에 나타낸 화학식(IIb)을 갖는, 화학식(Ib)의 공중합체의 특정 하위속에 관한 것이다:

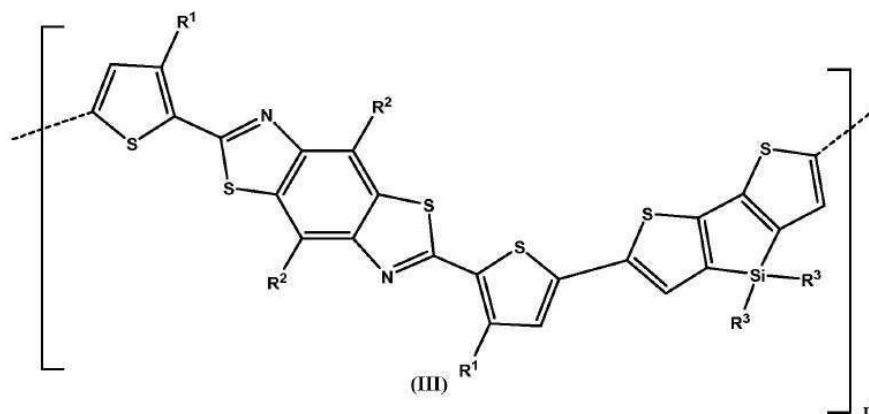


[0114]

[0115] 식 중에서,  $R^1$ 은 선형 또는 분지형  $C_4$ - $C_{12}$  알킬 중에서 독립적으로 선택될 수 있고,  $R^3$ 은 선형 또는 분지형  $C_4$ - $C_{12}$  알킬 또는 알콕사이드 중에서 독립적으로 선택될 수 있다.

[0116] 화학식(IIb)의 하위속에 속하는 공중합체 종의 예로는, 아래 실시예 8에서 기술되는 공중합체 PTBSTT가 있다.

[0117] 다른 구현예에서, 본원에 제공되는 발명은 하기에 나타낸 화학식(III)을 갖는, 화학식(Ia)의 공중합체의 특정 하위속에 관한 것이다:



[0118]

[0119] 식 중에서,  $R^1$  및  $R^3$ 은 독립적으로  $C_4$ - $C_{12}$  n-알킬 또는 n-알콕사이드이고,  $R^2$ 는 수소,  $C_4$ - $C_{12}$  n-알킬 또는 n-알콕사이드이다.

[0120] 화학식(Ia) 및 (Ib)의 공중합체 및 이들의 다양한 하위속과 종이 예상외로 높은 용점 및 예상외로 우수한 열안

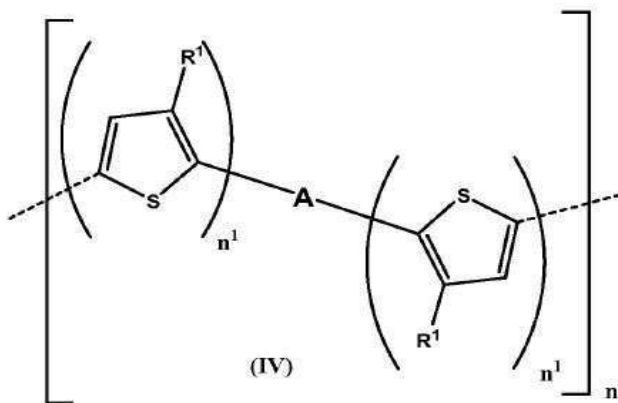
정성과 산화안정성을 소유하고 있다는 것이 밝혀졌다. 또한, 화학식(I)의 공중합체는 고체 상태에서, 그리고 트랜지스터(실시예 6을 통해 나타냄) 또는 태양전지(실시예 7) 내 적용에서, 매우 높은 전하 캐리어 이동도와 같은 예상외로 우수한 특성을 보여준다.

[0121] 또한, 통상 화학식(1a) 및 (1b)의 공중합체는 일반 유기용매 내에서 양호하거나 적절한 용해도를 가지므로 박막 형성에 사용되며, 따라서, 예를 들면 트랜지스터, 태양전지 및/또는 유기발광 다이오드(OLED)와 같은 유기전자 장치를 제조하기 위한 용액공정에 사용가능하다.

[0122] **반복 소단위 D가 없는 공중합체를 포함하는 장치**

[0123] 또한, 태양 복사열을 전기 에너지로 우수한 효율로 전환시키는 태양전지 장치를 제조하는데 있어서, 반복 소단위 D를 포함하지 않는, 하기에 나타낸 화학식(IV)의 공중합체와 관련된 등급의 공중합체도 사용될 수 있다는 것을 예상치 않게 발견하였다. 이에 따라, 일부 구현예에 의하면, 본원에 기술된 발명은 태양 복사열을 전기 에너지로 전환시키는 장치에 관한 것이며, 상기 장치는

[0124] a. 하기 구조를 포함하는 1종 이상의 공중합체: 및



[0125]

(식 중에서,

[0126]

i. n은 2 이상의 양의 정수이고,

[0127]

ii.  $n^1$ 은 1, 2, 3 또는 4이고,

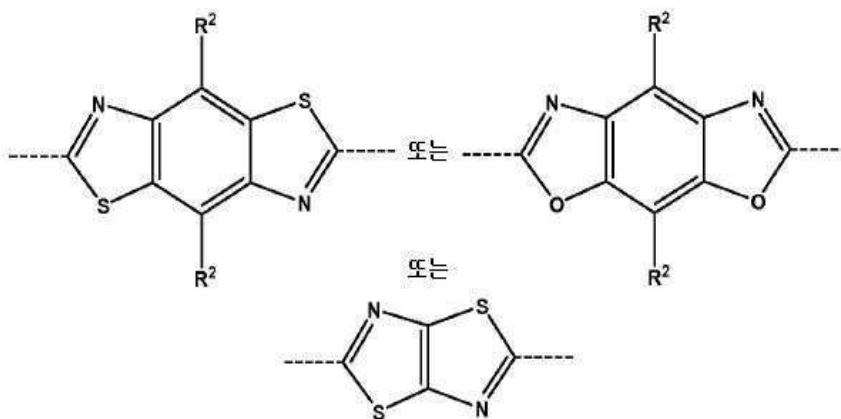
[0128]

iii. 각  $R^1$ 은 수소, 할로젠, 시아노, 및  $C_1-C_{18}$  유기라디칼 중에서 독립적으로 선택되고,

[0129]

iv. A는 하기 구조 중 하나일 수 있음

[0130]



[0131]

(식 중에서, 각  $R^2$ 은 수소, 할로젠, 시아노, 및  $C_1-C_{18}$  유기라디칼 중에서 독립적으로 선택됨)

[0132]

b. 1종 이상의 전자수용체 물질을 함유하는 조성물을 포함한다.

[0133]

[0134] 화학식(IV)의 공중합체에서,  $R^1$  및  $R^2$  기,  $n$  그리고  $n^1$ 의 정의는 전술된 화학식(I)의 공중합체에 대해 제공된 것과 동일할 수 있다.

[0135] 상기 조성물의 전자수용체 물질은, LUMO 에너지 준위가 본원에 기술된 공중합체의 LUMO 에너지 준위보다 적어도 약 0.2 내지 0.6 eV 더 낮고(negative), HOMO 에너지 준위가 상기 공중합체의 HOMO 에너지 준위보다 더 낮은 각종 물질일 수 있다. 많은 구현예에서, 전자수용체 물질은 풀러렌 또는 개질된 풀러렌(예컨대,  $C_{61}$ -페닐-부틸산 메틸 에스테르,  $PC_{61}BM$ , 또는  $C_{71}$ -페닐-부틸산 메틸 에스테르,  $PC_{71}BM$ )일 수 있다. 다른 구현예에 의하면, 상기 전자수용체 물질은 적당한 LUMO 에너지와 HOMO 에너지(LUMO 에너지 준위는 본원에 기술된 공중합체의 LUMO 에너지 준위보다 적어도 약 0.2-0.6 eV 더 낮고, HOMO 에너지 준위는 상기 공중합체의 HOMO 에너지 준위보다 더 낮음)의 다른 반도체성 중합체일 수 있다.

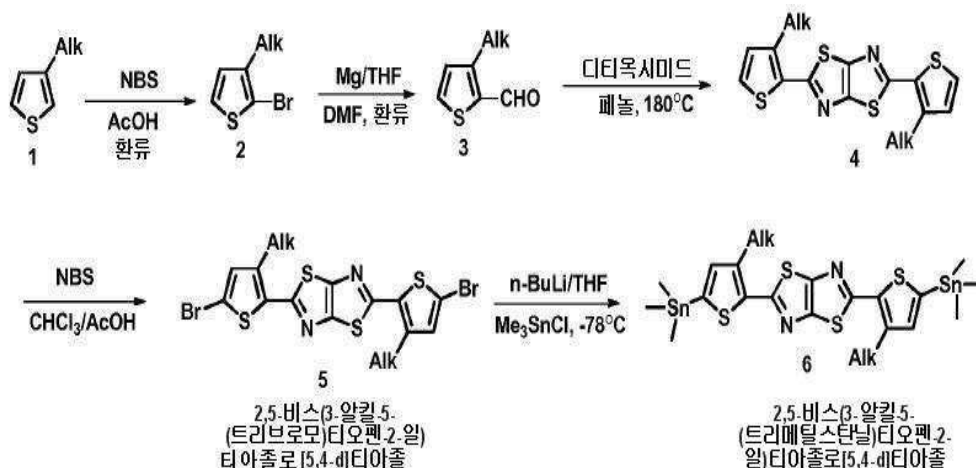
[0136] 화학식(IV)의 구체적인 공중합체의 예들(식 중에서, A는 티아졸로티아졸기이고,  $R^1$ 은 알킬기임(PBTOTT); A는 티아졸로티아졸기이고,  $R^1$ 은 알콕시기임(PBTOxTT))을 실시예 3과 실시예 4에 제공하였다. 화학식(IV)의 공중합체의 한 예(식 중에서, A는 벤조비스티아졸기이고,  $R^1$ 은 알킬기임(PBTOT))을 실시예 5에 제공하였다. 실시예 7에는, 태양전지에 사용되는 활성 흡광 조성물 내의 한 성분으로서 이들 공중합체가 가지는 예상외로 우수한 성능에 대한 자료를 제공하였다.

### [0137] 중합성 올리고머(polymerizable oligomer)의 합성

[0138] 본 발명의 중합체를 합성하는데 요구되는 중합성 공단량체를 제조하기 위한 일반적인 합성 반응식들을 이하 제공하기로 하며, 이러한 일반적인 합성 방법의 특정 예들을 또한 본원의 "실시예" 부분에 제공하였다.

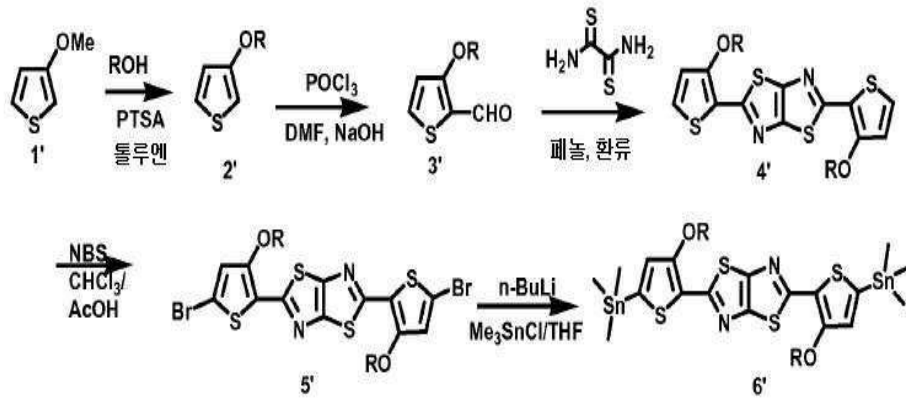
[0139] 바로 아래에는, 2개의 중합성 티오펴논 단위에 결합된, 전자수용체 반복단위의 중합성 형태(version)를 제조하기 위한 일반적인 합성 반응식들을 제공하였다.

### [0140] 중합성 비스(알킬티오펴)티아졸로티아졸의 합성



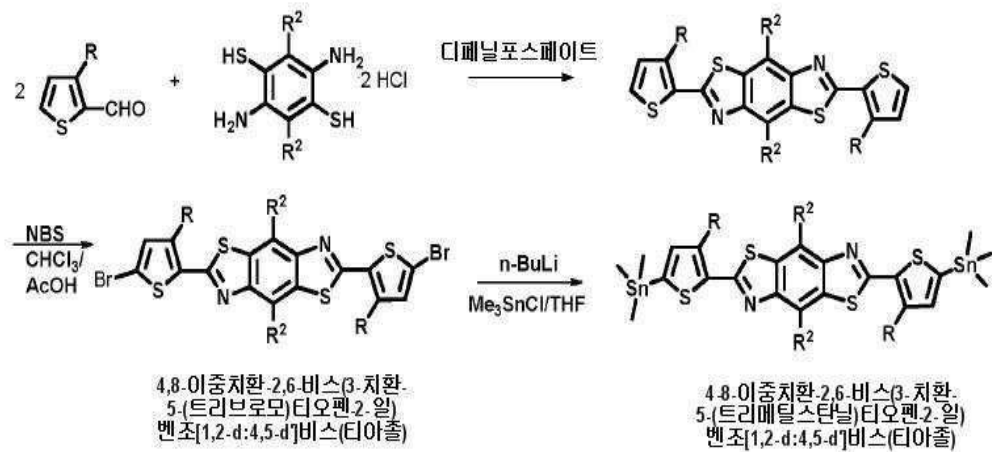
[0141]

[0142] 중합성 비스(알콕시티오펜)티아졸로티아졸의 합성



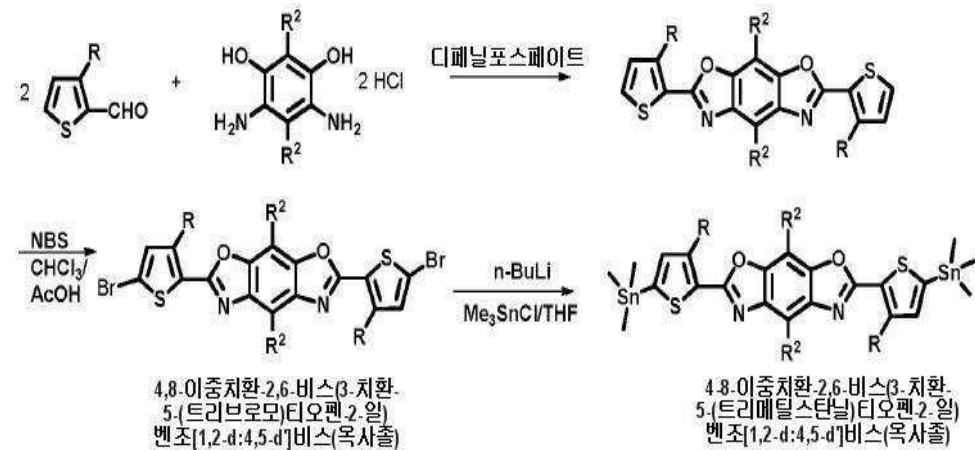
[0143]

[0144] 중합성 비스(알킬티오펜)벤조비스티아졸의 합성



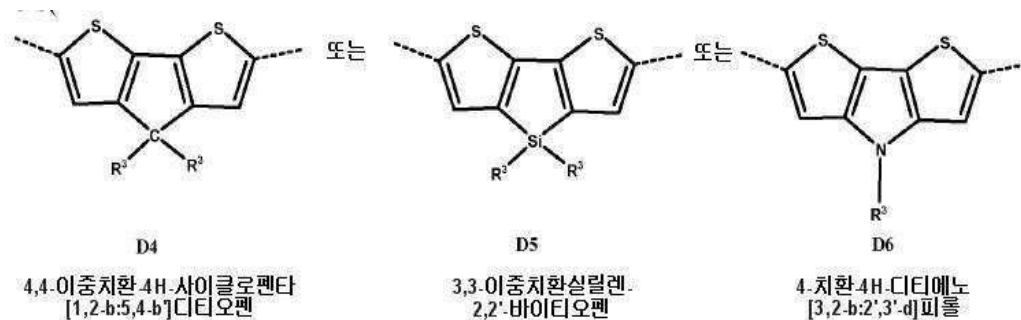
[0145]

[0146] 중합성 비스(알킬티오펜)벤조비스옥사졸의 합성

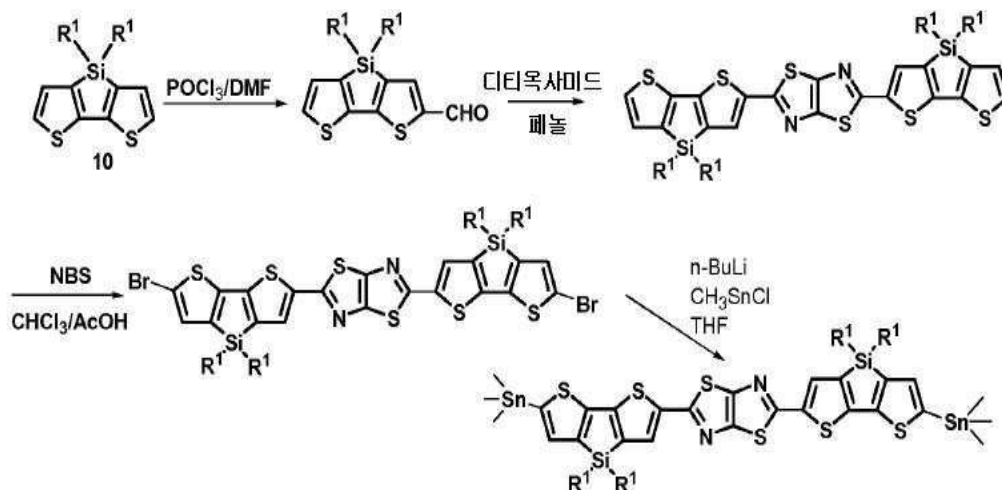


[0147]

[0148] 또한 본 출원인은 하기에 그리고 실시예들에서 예시된 바와 같은 비스(실릴렌-바이티오펜)티아졸로티아졸 소단위를 포함하는 공중합체를 제조하는데 유용한 신규 중합성 단량체의 제조 방법을 발명하였다:

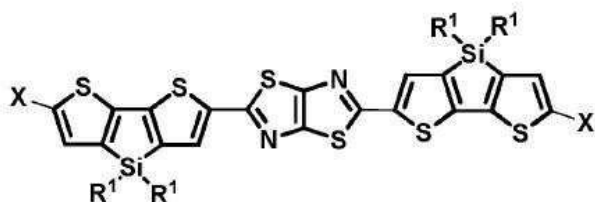


### 중합성 비스(실릴렌-바이티오펜)티아졸로티아졸의 합성



위의 합성 반응식에서 실리콘(규소) 원자에 결합된 R<sup>1</sup>기는 광범위한 유기 치환기일 수 있으며, 당업자에게 명백한 것처럼, 예를 들어 잘 알려진 팔라듐 촉매를 이용한 스즈끼 커플링 방법에서 사용되는 보레이트 에스테르기와 같이 잠재적으로 중합성인 다수의 기를 상기 예시된 비스(실릴렌-바이티오펜)티아졸로티아졸 내 말단 위치들에 도입시킬 수 있다. 그럼에도, 상기 예시된 비스(실릴렌-바이티오펜)티아졸로티아졸이 본원에 기술된 해당 공중합체에 유용한 신규의 자명하지 않은 화합물이라고 믿어진다.

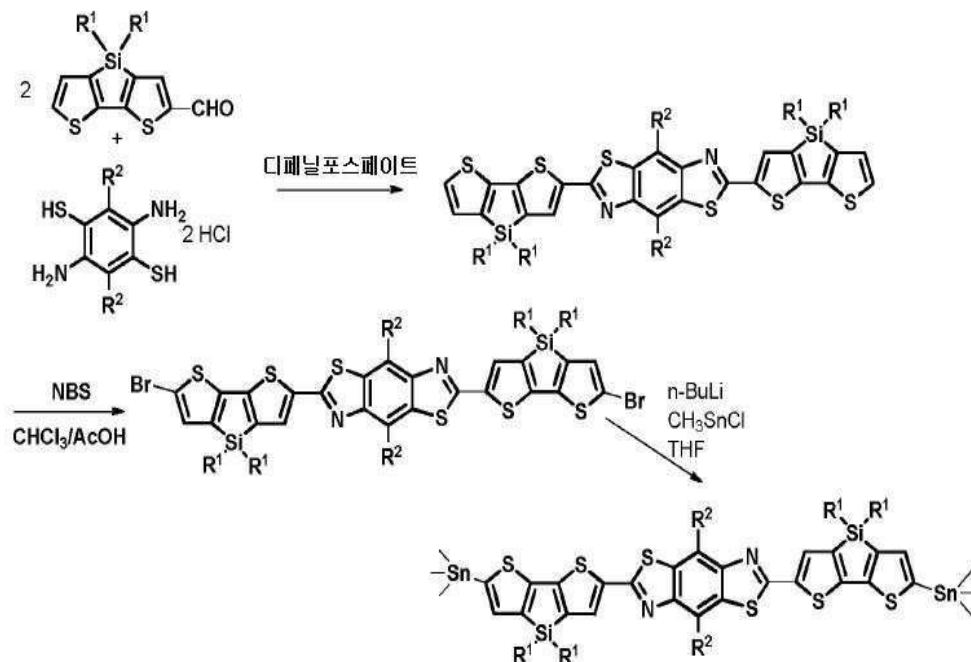
따라서, 일부 구현예에서, 본 발명은 하기 구조를 갖는 올리고머성 비스(실릴렌-바이티오펜)티아졸로티아졸 화합물에 관한 것이다:



식 중에서, 각  $R^1$ 은 선형 또는 분지형  $C_4$ - $C_{12}$  알킬 중에서 독립적으로 선택되고, 각 X는 수소, 할로겐화물,  $SnR_3$ , 및  $-B(OR)_2$  (식 중에서, 각 R은 알킬 및 아릴 중에서 독립적으로 선택되거나, R기들은 함께 산소 원자들을 연결시키는 임의 치환된 알킬렌기를 형성함) 중에서 독립적으로 선택된다.

유사하게, 본 출원인은 아래의 합성 다이어그램에 도시된 바와 같이 중합성 비스(실릴렌-바이티오펜)벤조비스티아졸 화학물의 제조 방법을 발명하였다:

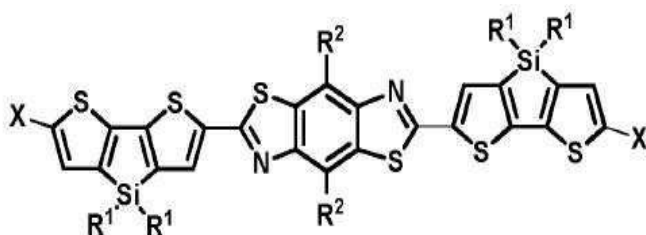
[0157] 중합성 비스(실릴렌-바이티오펜)벤조비스티아졸의 합성



[0158]

[0159] 위의 합성 반응식에서 실리콘 원자에 결합된  $R^1$ 기는 본원에 다른 곳에서 기술된 바와 같이 광범위한 유기 치환기일 수 있으며, 당업자에게 명백한 것처럼, 예를 들어 잘 알려진 팔라듐 촉매를 이용한 스즈키 커플링 방법에서 사용되는 보레이트 에스테르기와 같이 잠재적으로 중합성인 다수의 기를 상기 예시된 비스(실릴렌-바이티오펜)벤조비스티아졸 화합물 내 말단 위치들에 도입시킬 수 있다. 그럼에도, 상기 예시된 비스(실릴렌-바이티오펜)벤조비스티아졸 화합물이 본원에 기술된 해당 공중합체 제조에 유용한 신규의 자명하지 않은 화합물이라고 믿어진다.

[0160] 따라서, 일부 구현예에서, 본 발명은 하기 구조를 갖는 올리고머성 비스(실릴렌-바이티오펜)벤조비스티아졸 화합물에 관한 것이다:

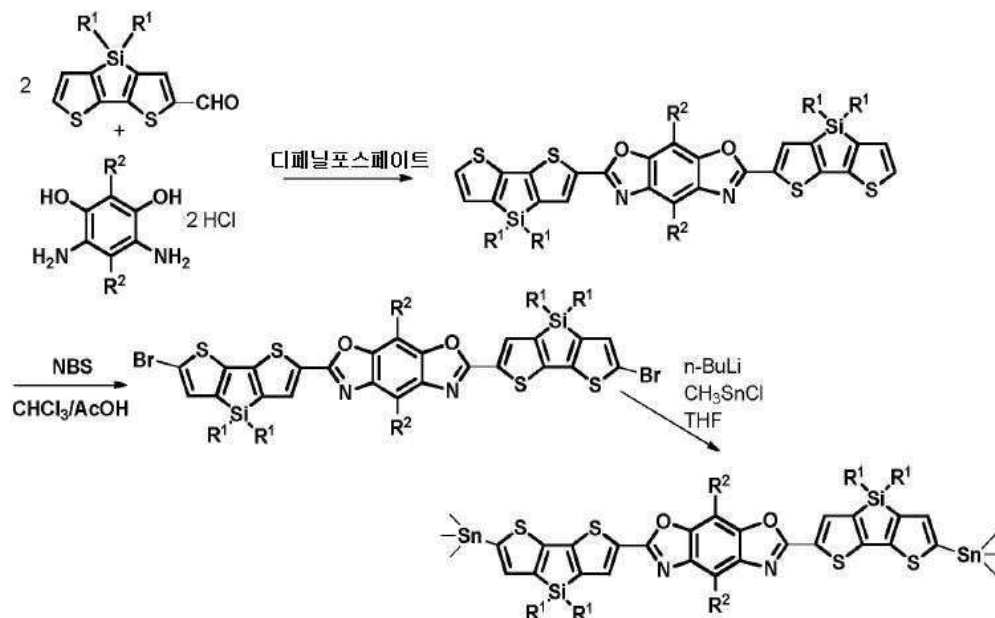


[0161]

[0162] 식 중에서, 각  $R^1$ 은 선형 또는 분지형  $C_4-C_{12}$  알킬 중에서 독립적으로 선택되고, 각  $R^2$ 는 수소, 시아노, 선형 또는 분지형 알킬, 퍼플루오로알킬, 알콕시, 퍼플루오로알콕시, 티오알킬, 퍼플루오로티오알킬, 알킬설폭사이드, 퍼플루오로설폭사이드, 알킬 설폰 및 퍼플루오로알킬 설폰 중에서 독립적으로 선택되며; 각 X는 수소, 할로젠화물,  $SnR_3$ , 및  $-B(OR)_2$  (식 중에서, 각 R은 알킬 및 아릴 중에서 독립적으로 선택되거나, R기들은 함께 산소 원자들을 연결시키는 임의의 치환된 알킬렌기를 형성함) 중에서 독립적으로 선택된다.

[0163] 유사하게, 본 출원인은 아래의 합성 다이어그램에 도시된 바와 같이 중합성 비스(실릴렌-바이티오펜)벤조비스티아졸 화합물의 제조 방법을 발명하였다:

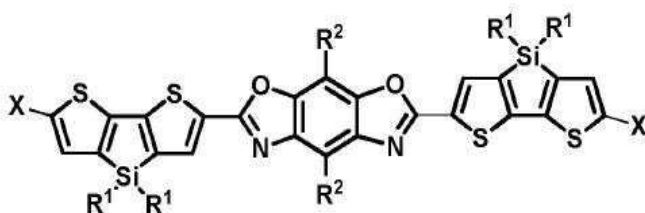
[0164] 중합성 비스(실릴렌-바이티오펜)벤조비스옥사졸의 합성



[0165]

[0166] 위의 합성 반응식에서 실리콘 원자에 결합된  $R^1$ 기는 본원에 다른 곳에서 기술된 바와 같이 광범위한 유기 치환기일 수 있으며, 당업자에게 명백한 것처럼, 예를 들어 잘 알려진 팔라듐 촉매를 이용한 스즈끼 커플링 방법에서 사용되는 보레이트 에스테르기와 같이 잠재적으로 중합성인 다수의 기를 상기 예시된 비스(실릴렌-바이티오펜)벤조비스옥사졸 화합물 내 말단 위치들에 도입시킬 수 있다. 그럼에도, 상기 예시된 비스(실릴렌-바이티오펜)벤조비스옥사졸 화합물이 본원에 기술된 해당 공중합체 제조에 유용한 신규의 자명하지 않은 화합물이라고 믿어진다.

[0167] 따라서, 일부 구현예에서, 본 발명은 하기 구조를 갖는 올리고머성 비스(실릴렌-바이티오펜)벤조비스옥사졸 화합물에 관한 것이다:



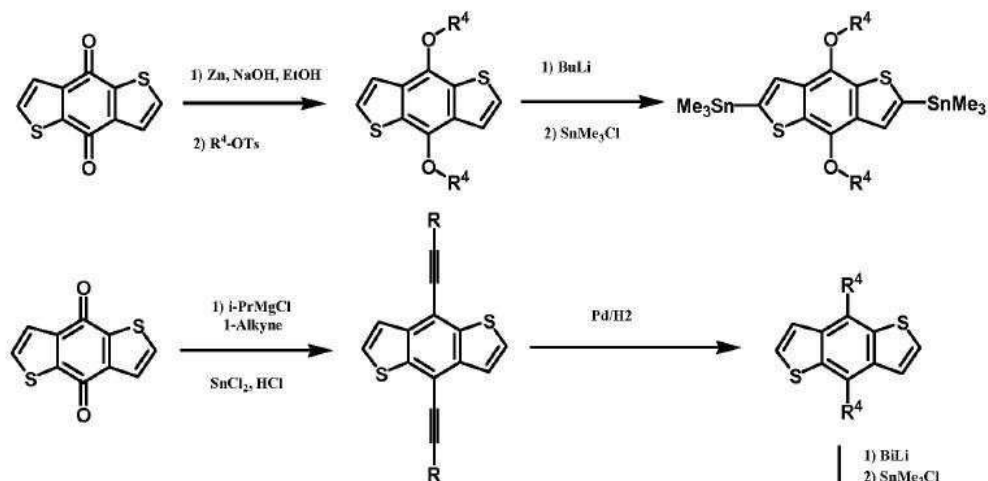
[0168]

[0169] 식 중에서, 각  $R^1$ 은 선형 또는 분지형  $C_4-C_{12}$  알킬 중에서 독립적으로 선택되고, 각  $R^2$ 는 수소, 시아노, 선형 또는 분지형 알킬, 퍼플루오로알킬, 알콕시, 퍼플루오로알콕시, 티오알킬, 퍼플루오로티오알킬, 알킬설폭사이드, 퍼플루오로설폭사이드, 알킬 설펜 및 퍼플루오로알킬 설펜 중에서 독립적으로 선택되며; 각 X는 수소, 할로겐화물,  $SnR_3$ , 및  $-B(-OR)_2$  (식 중에서, 각 R은 알킬 및 아릴 중에서 독립적으로 선택되거나, R기들은 함께 산소 원자들을 연결시키는 임의의 치환된 알킬렌기를 형성함) 중에서 독립적으로 선택된다.

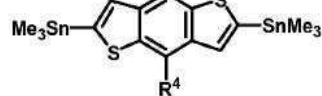
[0170] 중합성 "D" 공단량체의 합성

[0171] 바로 아래에는 "D" 전자공여체 반복단위의 공중합성 단량체 형태를 제조하기 위한 일반적인 합성 반응식을 제공하였으며, 다수의 중합성 화합물이 선행 기술에 알려져 있다.

[0172] 중합성 벤조디티아졸의 합성



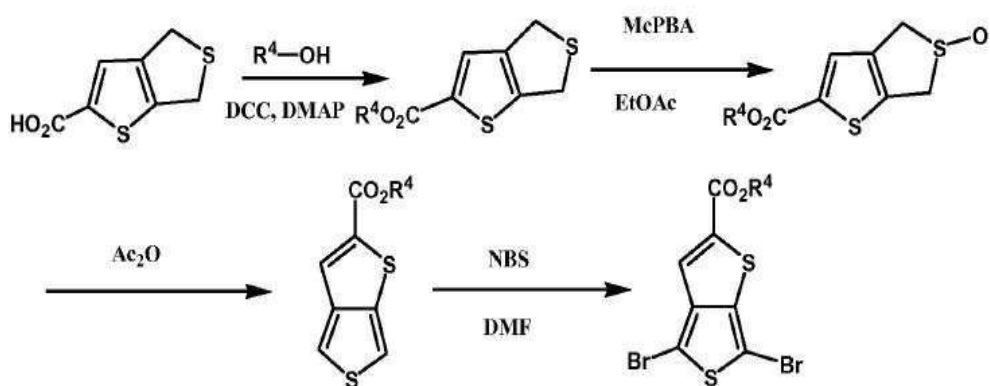
Liang et al JACS 131 7792-7799 2009 참조



4,8-디알킬벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜

[0173]

[0174] 중합성 티에노티오펜 카복실레이트 에스테르의 합성

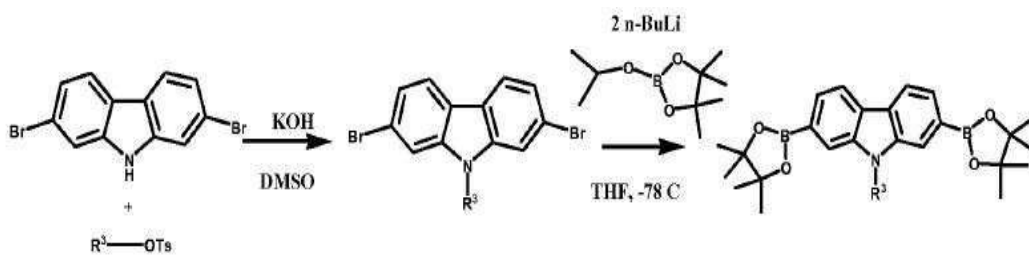


4,6-디브로모티에노[3,4-b]티오펜-2-카복실레이트 에스테르

Liang et al, JACS 131 7792-7799 2009 참조

[0175]

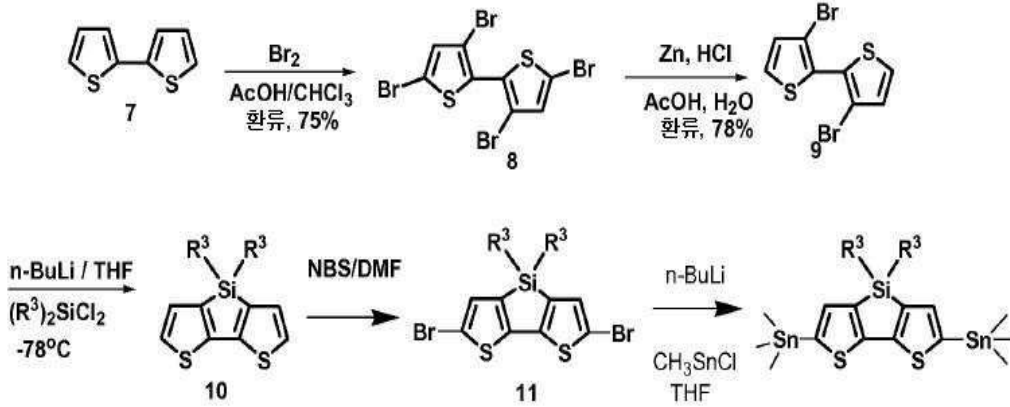
[0176] 중합성 9-치환 카바졸의 합성



Blouin et al, Adv. Mater. 19, 2295-2300 2007 참조

[0177]

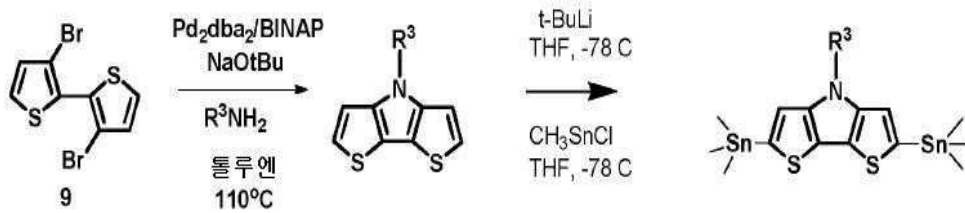
[0178] 중합성 실릴렌-바이티오펜의 합성



Lu et al, JACS 130 7670-7685 2008 참조

[0179]

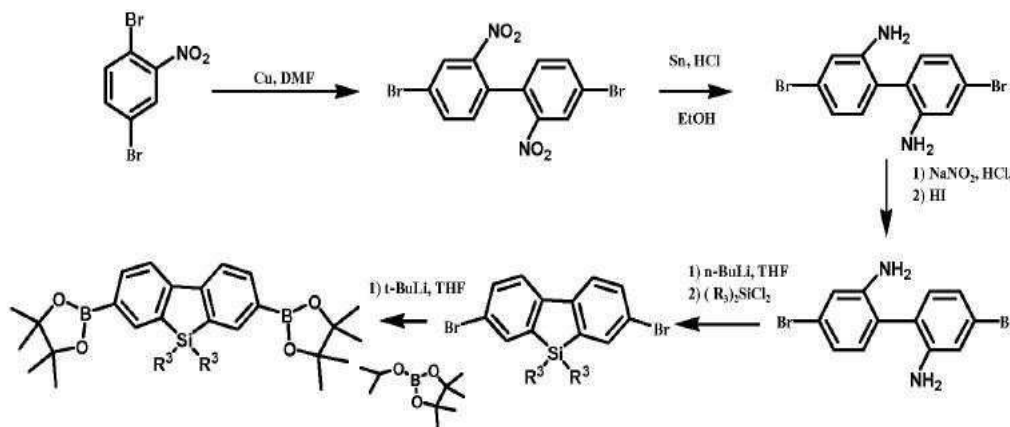
[0180] 중합성 디티에노피롤의 합성



Liu et al, JACS 130, 13167-13176 2008 참조

[0181]

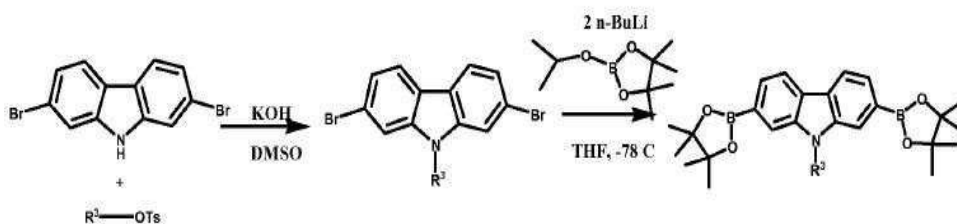
[0182] 중합성 디벤조실롤(dibenzosilole)의 합성



Lu et al, JACS 130, 7670-7685 2008 참조

[0183]

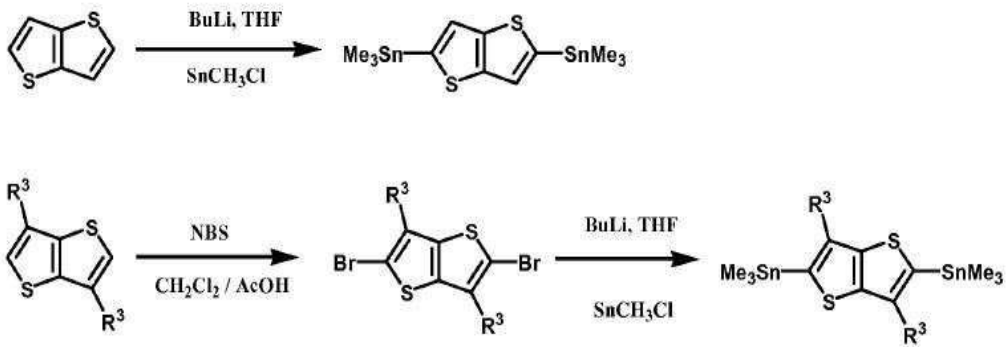
[0184] 중합성 9-치환 카바졸의 합성



Blouin et al, Adv. Mater. 19, 2295-2300 2007 참조

[0185]

[0186] 중합성 티에노티오펜 단량체의 합성

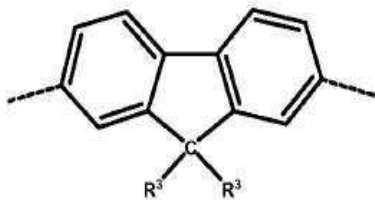


Lee et al, J. Mater. Chem. 4938-4945 2005 참조

[0187]

[0188] 합성 반응식들과 관련하여 앞서 인용된 참조문헌들은 위에 언급한 단량체의 합성 방법에 대해 개시하였으므로 본원에 참조로 통합한다.

[0189] 하기에 나타난 구조를 갖는 중합성 플루오렌-붕소산 에스테르 공단량체는 위스콘신주 밀워키에 소재한 Sigma Aldrich사에서 시판 중이다.

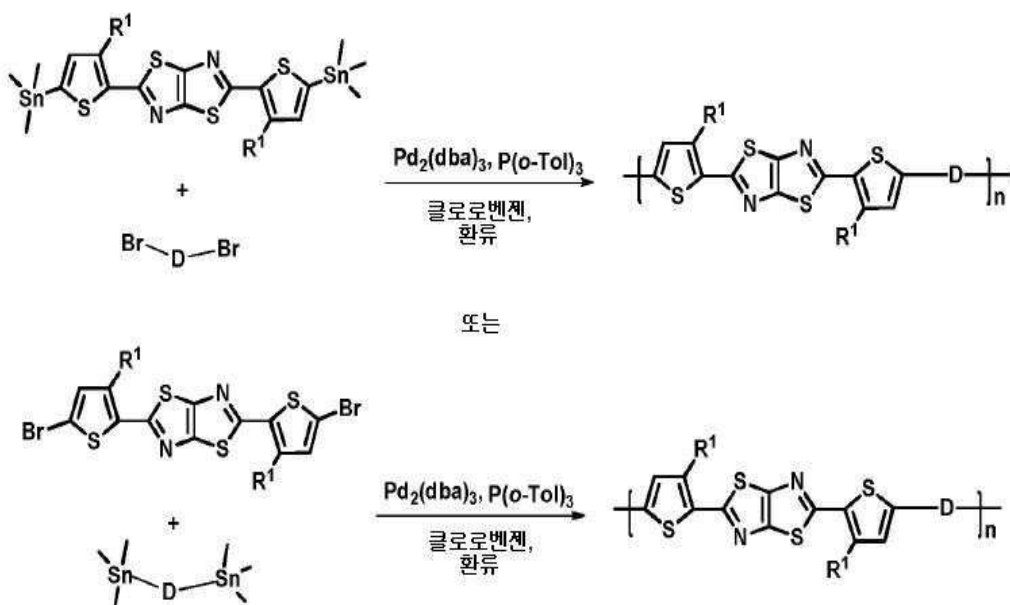


[0190]

[0191] 공여체/수용체 공중합체의 합성

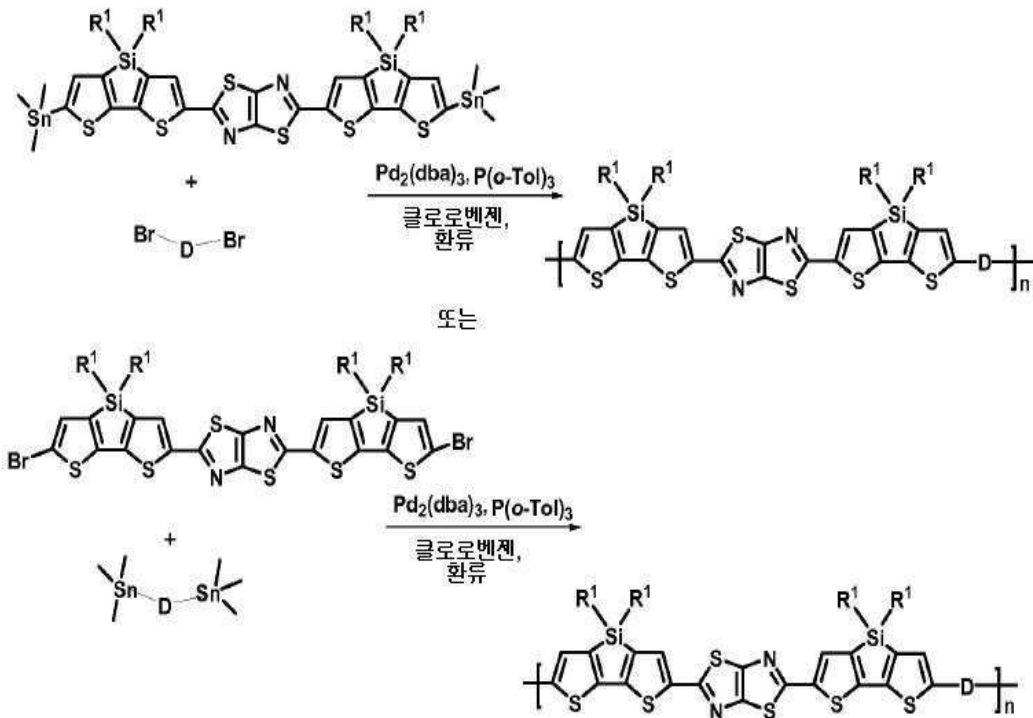
[0192] 하기에 나타난 일반 반응식은 위에 포괄적으로 그 합성과정에서 설명된 공올리고머 및/또는 공단량체의 다양한 공중합 방법을 예시한다. 이러한 방법의 구체적인 예들은 후술되는 실시예 부분에서 제공하기로 한다.

[0193] 티아졸로티아졸/비스티오펜에 기초한 공중합체를 생성하기 위한 공중합 방법



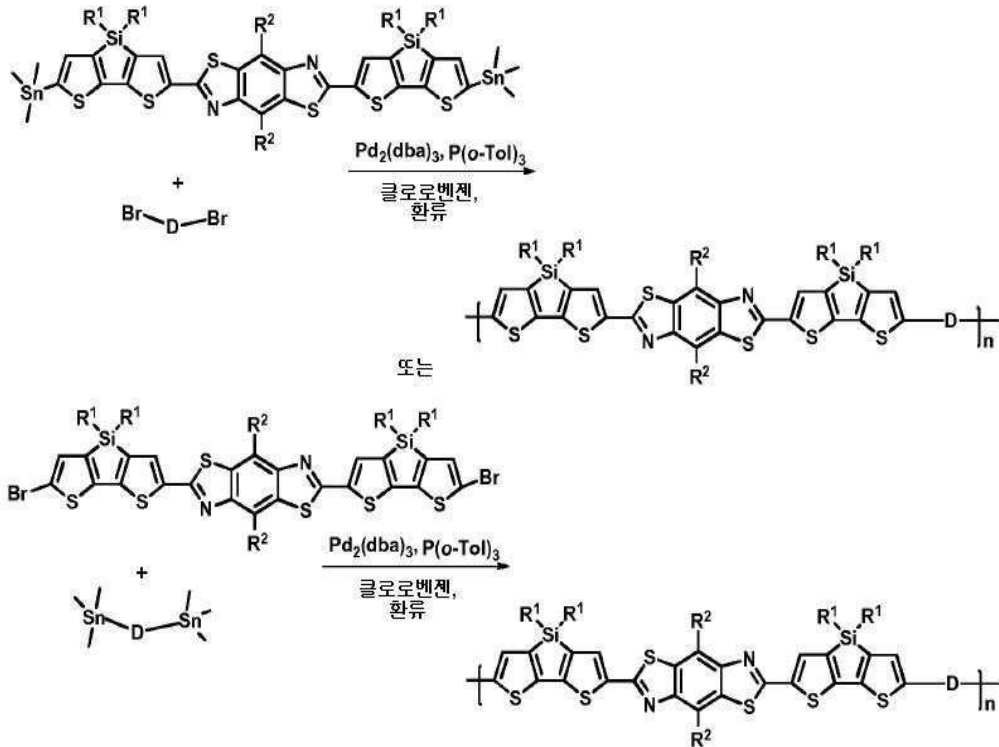
[0194]

[0195] 티아졸로티아졸/실릴렌-비스티오펜에 기초한 공중합체를 생성하기 위한 공중합 방법



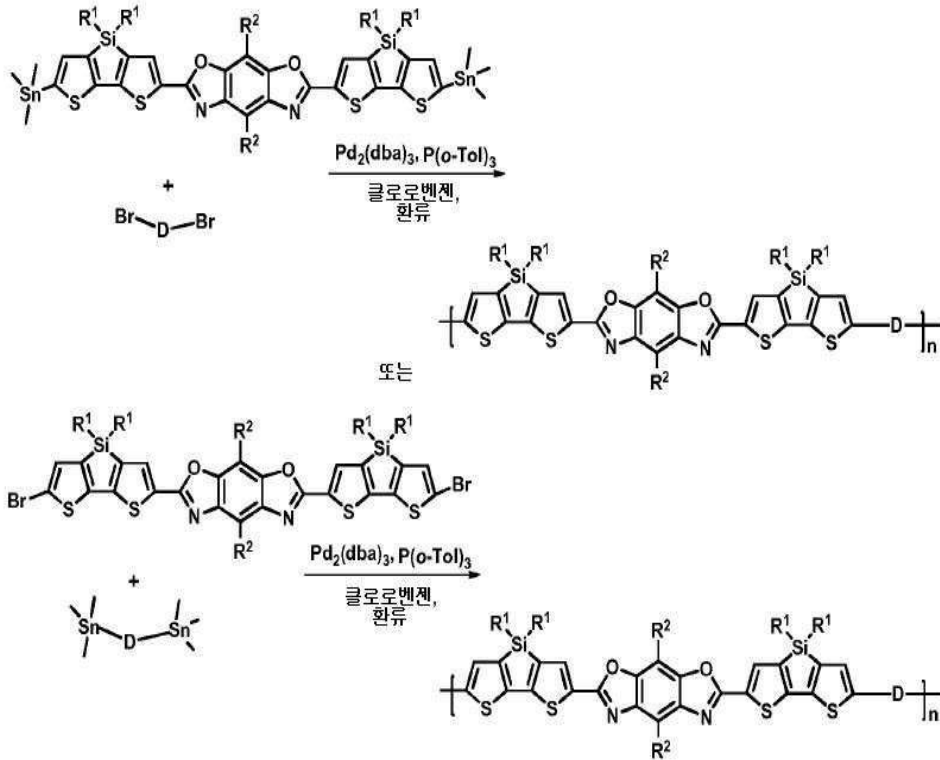
[0196]

[0197] 벤조비스티아졸/실릴렌-바이티오펜에 기초한 공중합체를 생성하기 위한 공중합 방법



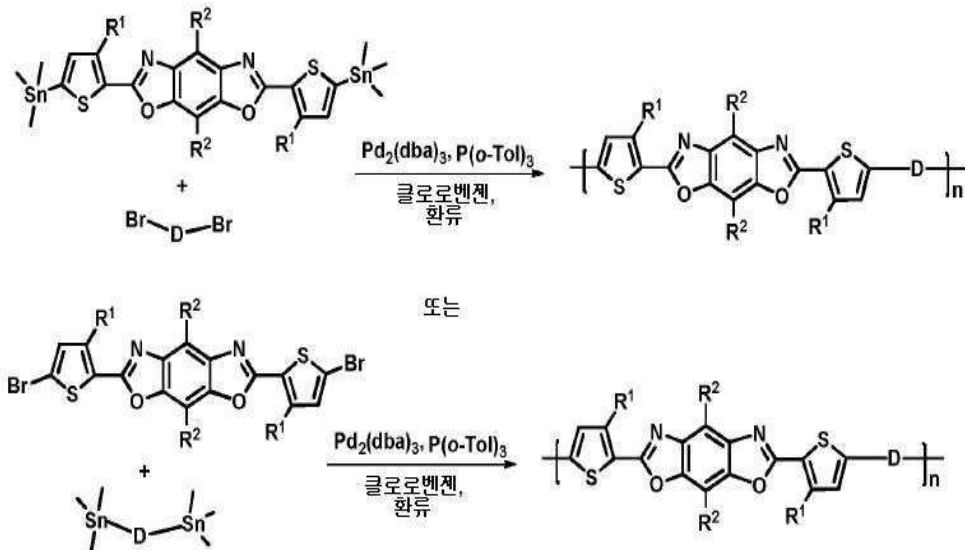
[0198]

[0199] 벤조비스옥사졸/실릴렌-바이티오펜에 기초한 공중합체를 생성하기 위한 공중합 방법

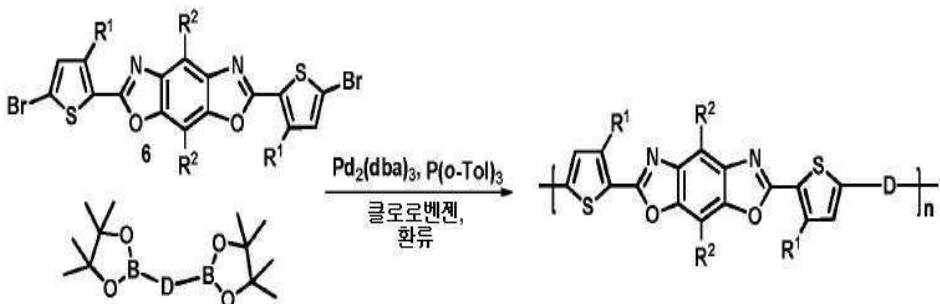


[0200]

[0201] 벤조비스옥사졸에 기초한 공중합체를 생성하기 위한 일반 공중합 방법



[0202]



[0203]

[0204] **본 발명의 공중합체를 포함하는 유기전자장치**

[0205] 본 발명의 일부 양상은 본원에 기술되는 공중합체를 포함하는 신규 유기전자장치에 관한 것으로, 이러한 장치로는 유기발광 다이오드(OLED), 트랜지스터, 및 태양전지가 포함된다. 이들 각각의 최종 용도 적용을 위해서는 본 발명에 의한 공중합체의 막을 기판상에 형성할 필요가 있다. 본 발명에 의한 중합체의 유기 막은, 스핀 코팅법, 캐스팅법, 딥 코팅법, 잉크젯법, 닥터 블레이드 코팅법, 스크린 인쇄법, 및 스프레이 코팅법과 같은 공지된 방법들에 의해 제조될 수 있다. 이러한 방법들을 이용함으로써, 기계적 강도, 인성, 및 막에 균열이 생기지 않게 하는 내구성과 같은 우수한 특성들을 가진 유기 막의 제조가 가능해진다. 따라서, 이러한 유기 막은 광기전력 전지(photovoltaic cell), FET 소자, 및 발광 소자와 같은 유기전자장치에 바람직하게 사용될 수 있다.

[0206] 일반적으로 본 발명에 의한 공중합체의 막은, 상기 공중합체를 디클로로메탄, 테트라하이드로퓨란, 클로로포름, 톨루엔, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 또는 자일렌과 같은 용매에 용해시켜 마련된 코팅액을 기판상에 코팅함으로써 제조된다. 코팅법의 구체적인 예로는 스프레이 코팅법, 스핀 코팅법, 블레이드 코팅법, 딥 코팅법, 캐스트 코팅법, 롤 코팅법, 바(bar) 코팅법, 다이 코팅법, 잉크젯법, 정량도출법 등이 포함된다. 이 점에 관해서, 사용된 중합체의 특성들을 고려하여 적당한 방법과 적당한 용매를 선택한다. 본 발명에 의한 중합체의 막이 그 위에 형성되는 기판으로 사용하기에 적합한 재료로는 유리판, 실리콘판, ITO판, 및 FTO판과 같은 무기성 기판, 및 플라스틱판(예컨대, PET막, 폴리이미드막, 및 폴리스티렌막)과 같은 유기성 기판이 포함되며, 이들 기판은 선택적으로 표면처리될 수 있다. 기판의 표면이 매끄러운 것이 바람직하다.

[0207] 본 발명에 의한 유기 박막 트랜지스터의 유기막과 유기 반도체층의 두께는 특별히 제한받지 않는다. 그러나, 생성되는 막 또는 층이 균일한 두께의 얇은 층(즉, 막 또는 층의 캐리어 수송 특성에 부정적인 영향을 미치는 틈이나 구멍이 상기 막 또는 층에 포함되어 있지 않음)이 되도록 두께를 정한다. 유기 반도체층의 두께는 일반적으로 1 마이크로미터 이하이며, 바람직하게는 5 내지 200nm이다.

[0208] **본 발명의 공중합체를 포함하는 트랜지스터의 제조**

[0209] 통상 본 발명의 유기 박막 트랜지스터는, 본 발명의 공중합체를 포함하는 유기 반도체층이 그 내부에 형성되는 한편, 트랜지스터의 소스 전극, 드레인 전극 및 절연층과도 접촉되는 구성을 가진다.

[0210] 상기 제조된 유기 박막 트랜지스터는 통상 열적으로 어닐링된다. 어닐링은 막이 기판상에 고정되어 있는 동안에 수행되며, 어닐링으로 인해 (이론으로 구속되는 것을 바라지는 않지만) 본 공중합체가 고체 상태에서 적어도 부분적인 자기정렬 및/또는  $\pi$ -적층을 할 수 있는 것으로 여겨진다. 어닐링 온도는 중합체의 특성에 따라 결정되지만, 바람직하게는 실온 내지 300℃이고, 더 바람직하게는 50 내지 300℃이다. 많은 구현예에서, 열적 어닐링은 150℃ 이상에서, 또는 바람직하게는 170℃보다 높은 온도나 200℃보다 높은 온도에서 수행된다. 어닐링 온도가 너무 낮으면, 유기막에 남아있는 유기 용매가 잘 제거될 수 없다. 반대로, 어닐링 온도가 너무 높으면, 유기막이 열분해될 수 있다. 어닐링이 진공에서, 또는 질소, 아르곤 또는 대기 분위기 하에 수행되는 것이 바람직하다. 일부 구현예에서는, 중합체를 용해시킬 수 있는 유기 용매의 증기를 함유한 분위기에서 어닐링을 수행하여, 중합체의 분자 운동을 가속화하고, 이에 따라 양호한 유기 박막을 제조할 수 있게 된다. 어닐링 시간은 중합체의 응집(aggregation) 속도에 따라 적절하게 정해진다.

[0211] 본 발명의 공중합체를 포함하는 유기 박막 트랜지스터에는 절연(유전)층이 사용되며, 이러한 절연층은 게이트 전극 및 중합체를 포함하는 유기 박막 사이에 위치된다. 상기 절연층용으로 다양한 절연재료를 사용할 수 있다. 절연재료의 구체적인 예로는, 실리콘 산화물, 실리콘 질화물, 산화알루미늄, 질화알루미늄, 산화티타늄, 산화탄탈륨, 산화주석, 산화바나듐, 바륨 스트론튬 티타네이트, 바륨 지르코네이트 티타네이트, 납 지르코늄 티타네이트, 납 란타늄 티타네이트, 스트론튬 티타네이트, 바륨 티타네이트, 바륨 마그네슘 플루오라이드, 비스무스 탄탈레이트 니오베이트(bismuth tantalate niobate), 산화하프늄 및 트리옥사이드 이트륨과 같은 무기 절연재료; 예컨대, 폴리이미드, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 페놀, 폴리스티렌, 폴리에스테르, 폴리에틸렌, 폴리페닐렌 설파이드, 비치환 또는 할로젠-원자 치환 폴리파라자일렌, 폴리아크릴로니트릴, 및 시아노에틸풀루란(cyanoethylpullulan)을 비롯한 중합체 재료와 같은 유기 절연재료 등이 포함된다. 이들 재료는 단독으로, 또는 조합으로 사용될 수 있다. 이들 재료 중, 높은 유전상수와 낮은 전도도를 가진 재료를 사용하는 것이 바람직하다.

[0212] 이러한 절연층을 형성하는 적합한 방법에는, CVD법, 플라즈마 CVD법, 플라즈마 중합법 및 기상증착법과 같은 건식 공정; 스프레이 코팅법, 스핀 코팅법, 딥 코팅법, 잉크젯 코팅법, 캐스트 코팅법, 블레이드 코팅법 및 바 코팅법 등과 같은 습식 공정 등이 포함된다.

- [0213] 절연층과 유기 반도체층 사이의 접착력을 향상시키고, 전자수송을 촉진하고, 게이트 전압과 누설전류를 감소시키기 위해, 유기 박막(중간층)을 상기 절연층과 유기 반도체층 사이에 이용할 수 있다. 중간층에 사용되는 재료는 유기 반도체층의 특성에 화학적으로 영향을 끼치지 않는 한 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면 유기 재료의 분자막, 및 중합체의 박막이 사용될 수 있다. 분자막 제조에 사용되는 재료의 구체적인 예로는, 옥타데실트리클로로실란, 옥틸트리클로로실란, 옥틸트리메톡시실란, 헥사메틸디실라잔(HMDS), 및 옥타데실포스포산과 같은 커플링제가 포함된다. 중합체막 제조에 사용되는 중합체의 구체적인 예로는, 상기 절연층용으로 앞서 언급된 중합체들이 포함된다. 이러한 중합체막은 절연층은 물론 중간층으로 기능할 수 있다.
- [0214] 본 발명에 의한 유기 박막 트랜지스터의 전극들(이들테면, 게이트 전극, 소스 전극 및 드레인 전극)의 재료는 전기전도성을 띠는 한 특별히 제한받지 않는다. 이러한 재료의 구체적인 예로는, 백금, 금, 은, 니켈, 크로뮴, 구리, 철, 주석, 안티몬, 납, 탄탈륨, 인듐, 알루미늄, 아연, 텅스텐, 티타늄, 칼슘 및 마그네슘과 같은 금속; 이들 금속의 합금; 산화인듐주석(ITO)과 같은 전기전도성 금속 산화물; 도핑 또는 그와 유사한 방법으로 전기전도도가 향상되는 무기 또는 유기 반도체, 이들테면, 실리콘 단결정, 폴리실리콘, 비정질 실리콘, 게르마늄, 그래파이트, 탄소 나노튜브, 폴리아세틸렌, 폴리파라페닐렌, 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리티오펜비닐렌, 폴리파라페닐렌비닐렌, 및 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT)과 폴리스티렌 설폰산의 착체가 포함된다.
- [0215] 본 발명의 공중합체를 포함하는 태양전지의 제조
- [0216] 먼저 PEDOT 버퍼층을 ITO-코팅된 유리기관(10 Ω/sq. 중국 상하이에 소재한 Shanghai B. Tree Tech. Consult사 제품)의 상부에 1500 rpm으로 60초간 스핀-코팅한 후, 150℃에서 10분 동안 진공압 하에 건조시켜 태양전지를 제조하였다. PEDOT의 두께는 대략 40nm였다.
- [0217] 본 발명의 중합체를 포함하는 태양전지의 활성층은 보통 전술된 중합체들 또는 공중합체들과 전자수용체 물질의 상분리(phase separated) 블렌드인 혼합형 "헤테로접합" 활성층을 포함한다. 전자수용체 물질에는, LUMO 에너지 준위가 본원에 기술된 공중합체의 LUMO 에너지 준위보다 적어도 약 0.2 내지 0.6 eV 더 낮고, HOMO 에너지 준위가 본원에 기술된 공중합체의 HOMO 에너지 준위보다 낮은 다양한 유기재료(소분자, 올리고머, 중합체, 또는 공중합체)가 포함될 수 있다. 많은 구현예에 의하면, 전자수용체 물질은 풀러렌 또는 개질형 풀러렌(예컨대, C<sub>61</sub>-페닐-부틸산 메틸 에스테르, PC<sub>61</sub>BM, 또는 C<sub>71</sub>-페닐-부틸산 메틸 에스테르, PC<sub>71</sub>BM)일 수 있다. 다른 구현예에 의하면, 전자수용체 물질로는, 전자수용 반도체 유기 소분자, 올리고머, 또는 적절한 LUMO 에너지와 HOMO 에너지를 가진 중합체(본원에 기술된 공중합체의 경우보다 LUMO 에너지 준위가 적어도 약 0.2 내지 0.6 eV 더 낮고, HOMO 에너지 준위가 더 낮음)가 포함될 수 있다. 이러한 전자수용체 물질의 예에는, 소분자, 올리고머, 중합체, 또는 고도의 결전자(electron deficient) 관능기를 가진 공중합체, 예를 들면, 나프탈렌 디이미드, 페릴렌 디이미드, 라일렌(rylene), 프탈이미드, 및 전자수용기를 포함하는 관련 유도체가 포함될 수 있다.
- [0218] 본 출원인의 발명에 따른 태양전지의 많은 구현예에서, 본 출원인의 중합체들 또는 공중합체들 중 1종 이상의 용액 또는 분산액, 및 1종 이상의 수용체 물질(예를 들면, 풀러렌 유도체)을 포함하는 조성물을 PEDOT층의 상부에 예를 들면 1000 rpm의 속도로 30초간 스핀코팅하여, 1종 이상의 공중합체와 1종 이상의 전자수용체 물질을 포함하는 층을 형성한다. 일부 구현예에 의하면, 상기 용액 또는 분산액은 고온 용매를 사용하여 적용되며, 공중합체의 증착이 끝나면 바로 진공압 하에서 건조된다.
- [0219] 그런 후에는 코팅된 장치의 전구체를 예컨대 글로브 박스 내 130±10℃의 열판 위에서 10분 동안 어닐링하여 활성층을 형성할 수 있다. 또한 활성층을 대기 중에서 스핀코팅한 후, 열적 어닐링 없이 진공오븐 내에서 건조시켜도 된다. 본 발명의 공중합체와 전자수용체의 혼합물을 용해시키는데 사용되는 용매는 클로로포름, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠 등일 수 있다. 공중합체/풀러렌 블렌드용 용매는 클로로포름, 클로로벤젠, 1,2-디플로로벤젠과 같은 단일 용매이거나; 또는 2 또는 3종의 상이한 용매들의 혼합물일 수 있으며, 이때 제2(제3) 용매는 1,8-디옥소드옥탄, 1,8-디브로모옥탄, 1,8-옥탄디티올 등일 수 있다. 선택적으로는, 막 형성에 대한 지원으로, 용매를 가열하여 중합체 및/또는 전자수용체의 용해도를 증가시킬 수 있다.
- [0220] 열적 어닐링은 본 발명의 중합체, 및 전자수용체 사이에 적어도 부분적 상분리를 유도하여, 광유도 전하분리 위치로 여겨지는 "헤테로접합"을 나노미터 크기로 형성하는 것으로 여겨진다.
- [0221] 중합체-코팅 기관을 포함하는 태양전지 전구체가 냉각되면, 글로브 박스에서 꺼내어 열증발기(BOC Edward, 306) 안에 넣어 캐소드가 증착되도록 하였다. 1.0nm LiF와 80nm 알루미늄층들로 구성된 캐소드를 8x10<sup>-7</sup> torr의 진공압에서 새도우 마스크를 통해 활성층 상부에 순차적으로 증착하였다. 각 기관은 활성영역이 4mm<sup>2</sup>인 태양전지 5개

를 포함하였다.

## [0222] 실시예

[0223] 전술된 다양한 발명을 하기의 구체적인 실시예들에 의해 더 설명하기로 하며, 이들 실시예가 어떤 방식으로든 본 발명의 내용 또는 여기에 첨부된 청구범위의 범주를 제한하는 것으로 간주하여서는 안 된다. 반대로, 본 명세서를 읽은 후에, 당업자는 본 발명의 사상 또는 첨부된 청구범위의 범주를 벗어나지 않으면서 다양한 다른 구현예, 변형예 및 대응예가 있을 수 있다는 것을 분명히 이해해야 한다.

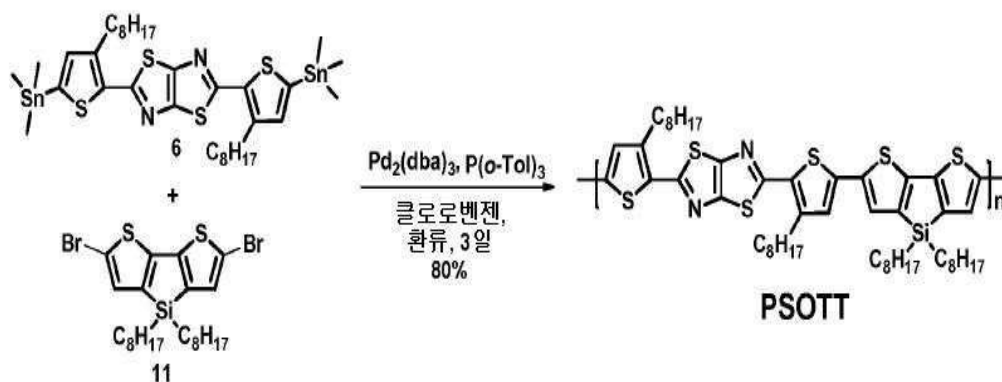
## [0224] 재료

[0225] 모든 시판용 반응물을 Sigma-Aldrich사, Across사, Alfa-Aesar사 및 TCI America Laboratory of chemicals사로부터 구입하였다.

[0226] FR-IR 스펙트럼은 KBr 펠렛들을 구비한 Perkin Elmer 1720 FT-IR 분광광도계를 통해 얻었다. 질량 스펙트럼은 Bruker Esquire LC/Ion Trap 질량 분광분석기 상에 기록되었다.  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼은 300 MHz/500 MHz에서 각각  $\text{CDCl}_3$  또는  $\text{C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$  또는  $\text{CF}_3\text{COOD}$ 를 용매로 사용하여 Bruker AV300/AV500 상에 기록되었다. 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 분석은 60°C 클로로벤젠 중의 폴리스티렌 표준물질에 대해 Polymer Lab 모델 120 겔 투과 크로마토그래프(DRI / 고감도 굴절지수 검출기 및 PL-BV400HT 점도계)를 사용하여 수행되었다. 열중량 분석(TGA)은 10°C/분의 가열속도로 질소 가스 흐름 하에 TA Instruments Q50 TGA를 사용하여 수행되었다. 순환 전압전류 측정은 EG&G Princeton Applied Research Potentiostat/Galvanostat 273A 상에서 이루어졌다. 3-전극 전지를 사용하되, 백금 와이어 전극을 상대전극 및 작동전극 모두로 사용하였다. 은/은 이온(0.1M  $\text{AgNO}_3$  용액에 용해된 은, Bioanalytical System사)을 기준전극으로 사용하였다. 페로센/페로세늄( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ )을 내부 표준물질로 사용하였다.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ 을 기준으로 얻은 전위값은 포화 칼로멜 전극(SCE) 스케일로 전환되었다. 박막 순환 전류전압 측정은 아세토니트릴-함유 0.1M TBAPF<sub>6</sub> 내에서 수행되었다. 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼은 Perkin-Elmer model Lambda 900 자외선/가시광선/근적외선 분광광도계 상에 기록되었다. 광발광(PL) 스펙트럼은 Photon Technology International (PTI)사 모델 QM2001-4 분광형광계를 사용하여 얻었다. X선 회절 측정(XRD)을 위해 중합체의 박막을 새로 세정시킨 유리관상에 드롭-캐스트하였다. Cu K $\alpha$  빔(40 kV, 40 mA;  $\lambda=0.15418\text{nm}$ )을 사용하여 Bruker AXS D8 Focus 회절계 상에서 XRD 패턴을 얻었다.

## [0227] 실시예

폴리[(4,4'-비스(2-옥틸)디티에노[3,2-b: ',3'-d]실롤)2,6-다이일-알트-(2,5-비스(3-옥틸티오펜-2일)티아졸로[5,4-d]티아졸) (PSOTT)의 합성



(1) 2,5-비스(3-옥틸-5-(트리메틸스틸릴-2일)티오펜-2일)티아졸로[5,4-d]티아졸(6)

[0230] 화합물 6과 그의 디브로마이드 전구체를 문헌에 보고된 바와 같이 제조하였다. 관련 합성 방법들의 교시에 대한 개시로 본원에 모두 참조로써 통합된 (a) Osaka, I.; Sauve', G.; Zhang, R.; Kowalewski, T.; McCullough, R. D. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 4160. (b) Osaka, I.; Zhang, R.; Sauve', G.; Smilgies, D-M.; Kowalewski, T.; McCullough, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2521-2529를 참조한다.

[0231] 갈색 고형물(수율: 89%).  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.06 (s, 2H), 3.00 (t, 4H,  $J = 7.8$  Hz), 1.72-1.77

(m, 4H), 1.31-1.48 (m, 20 H), 0.89-0.91 (m, 6H), 0.53 (s, 18 H). EI: M/e 856.5.

[0232] **5,5'-디브로모-디-*n*-옥틸실릴렌-2,2'-바이티오펜(11)**

[0233] 디브로마이드 11과 그의 해당되는 디스테인(distannane) 단량체를 문헌에 보고된 바와 같이 제조하였다. 관련 합성 방법들의 교시에 대한 개시로 본원에 모두 참조로써 통합된 Lu, G.; Usta, H.; Risko, C.; Wang, L.; Facchetti, A.; Ratner, M. A.; and Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7670-7685를 참조한다.

[0234] 황색 액체(수율: 80%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 6.99 (s, 2H), 1.22-1.33 (m, 28H), 0.84-0.89 (m, 6H). EI : M/e 576.04

[0235] **폴리[(4,4'-비스(2-옥틸)디티에노[3,2-*b*:',3'-*d*]실롤)2,6-디일-알트-(2,5-비스(3-옥틸티오펜-2일)티아졸로[5,4-*d*]티아졸) (PSOTT)**

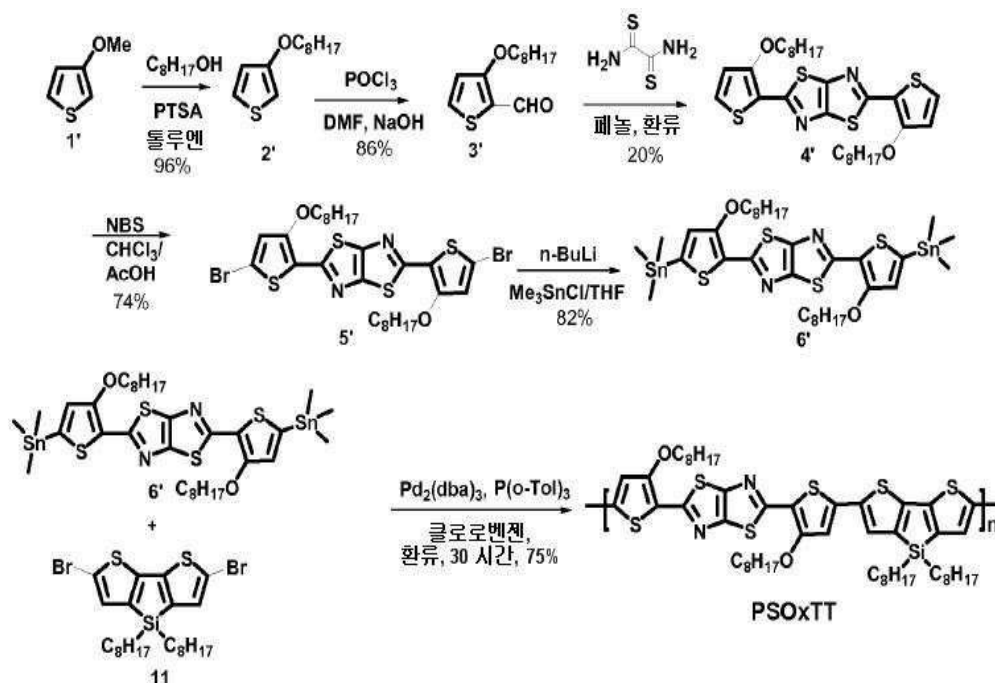
[0236] 출발물질 11(160mg, 0.27mmol) 및 6(238mg, 0.27mmol), 및 무수 클로로벤젠(10mL)에 용해된 촉매 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(5mg, 0.006mmol)과 트리-*o*-톨릴포스핀(7mg, 0.022mmol)을 환류 하에 3일 동안 가열 하였다. 가열 조건을 50℃까지 낮추고; 반응 혼합물을 5mL 염산-함유 200mL 메탄올에 부은 후 5시간 동안 교반 시켰다. 검정색 침전물을 여과법으로 수거하고, 메탄올과 헥산을 사용하여 Soxhlet 추출법으로 추가 정제시켰다. 그런 후에는 잔류물을 클로로포름으로 추출하고, 증발시키고, 건조하여, 금속 외형을 지닌 진한 갈색의 고형물을 얻었다(200mg, 80%). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 6.91 (s, br, 4H), 2.91 (s, br, 4H), 0.88-2.15 (m, 64H).

[0237] 중합체 PSOTT에 대한 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 조사 결과, 수평균분자량은 15.46 kg/mol이었고, 다분산도는 2.26이었다.

[0238] PSOTT의 HOMO 준위 및 LUMO 준위를 첨부된 도 1a 및 도 1b에 도시된 바와 같이 순환 전류전압법(CV)과 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼으로부터 전기화학적으로 측정하였다. 도 1b에서 환원 및 산화 반응의 개시점은 0.69V 및 -1.55V(vs SCE)였고, 이로부터 산출된 중합체의 HOMO 준위와 LUMO 준위는 각각 5.09 eV 및 2.85 eV였다. 도 1a는 희석 클로로포름 용액 중의 PSOTT의 흡수 스펙트럼과, 박막으로서의 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 용액 내에서의 흡수(흡광) 최대점은 584nm인 것으로 밝혀졌다. 유사하게 박막의 흡수 스펙트럼 또한 585nm 및 636nm이 흡수 최대점인 것으로 나타났다. 흡수단으로부터 구해진 광밴드갭은 1.79 eV였다.

[0239] **실시예 2 - 폴리[(4,4'-비스(2-옥틸)디티에노[3,2-*b*:',3'-*d*]실롤)2,6-디일-알트-(2,5-비스(3-옥틸옥시티오펜-2일)티아졸로[5,4-*d*]티아졸) (PSOxTT)의 합성**

[0240] PSOxTT 중합체의 합성에 이르는 합성 경로를 하기에 개략적으로 나타내었다.



[0241]

[0242] 3-옥톡시티오펜(2')

[0243] 3-메톡시티오펜(7.28g, 63.76mmol), 1-옥탄올(20.09mL, 127.53mmol), p-톨루엔설폰산 모노하이드레이트(1.21g, 6.38mmol) 및 60mL 톨루엔의 혼합물을 130℃ 배쓰에서 아르곤 하에 15시간 동안 가열하였다. 디클로로메탄/물을 추출시킨 후, 유기층을 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 위에서 건조하였다. 용매가 증발되면, 잔류물을 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔 3:1 헥산:디클로로메탄)에 의해 정제시켜 무색 고형물 형태의 표제 화합물 2'(13.00g, 96%)를 얻었다. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm): δ 7.18-7.21 (m, 1H), 6.78-6.80 (m, 1H), 6.25-6.26 (m, 1H), 3.97 (t, 2H, 6.6 Hz), 1.76-1.85 (m, 2H), 1.33-1.48 (m, 10H), 0.91-0.95 (m, 3H)

[0244] 2-포르밀-3-옥톡시티오펜(3')

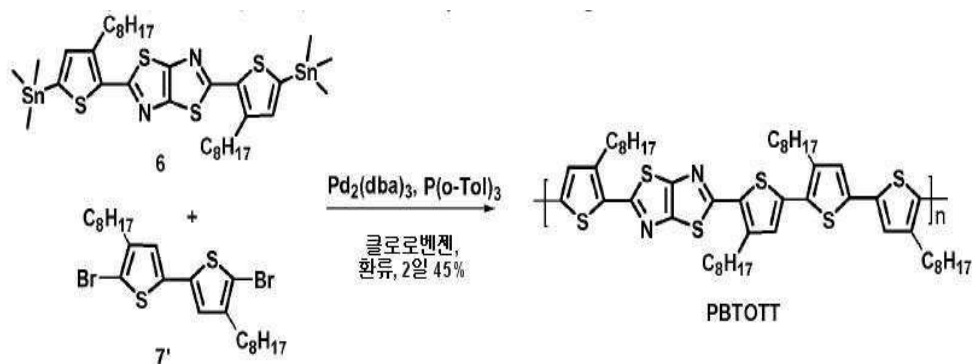
[0245] 100mL 3구 플라스크에서 질소 분위기 하에 0℃에서 교반된 무수 DMF 용액(10mL)에, POCl<sub>3</sub>(0.53mL, 5.76mmol)을 5분 동안 적가하였다. 첨가단계가 끝나면, 반응 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반시켰다. 그런 후에는 2mL DMF에 용해된 3-옥틸옥시티오펜(1.02g, 4.80mmol)을 0℃에서 5분 동안 적가하였다. 이렇게 얻은 용액을 70℃에서 90분 동안 교반시키고나서, 얼음물에 부은 후, 10% NaOH 용액(20mL)으로 서서히 중화시켰다. 생성된 혼합물을 증기배쓰에서 20분 동안 가열하였다. 수용액층을 CHCl<sub>3</sub>(3 x 50mL)으로 추출하고, 이어서 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 위에서 건조시켰다. 용매가 제거되면, 조(crude) 혼합물을 실리카겔 상에서 크로마토그래피(헥산 중에 용해된 10% 에틸 아세테이트)로 처리하여 무색 오일형태의 표제 화합물 3'(1.0g, 86%)를 얻었다. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm): δ 10.01 (s, 1H), 7.62 (d, 1H, 5.4 Hz), 6.84 (d, 1H, 5.4 Hz), 4.15 (t, 2H, 6.6 Hz), 1.76-1.86 (m, 2H), 1.29-1.46 (m, 10H), 0.89 (t, 3H, 6.6 Hz). M/e 240.12.

[0246] 2,5-비스(3-옥틸옥시티오펜-2일)-티아졸로[5,4-d]티아졸(4')

[0247] 환저 플라스크에 디티옉옥사미드(0.21g, 1.77mmol), 0.7g의 페놀, 및 화합물 3'(0.85g, 3.54mmol)를 배합한 후, 오일배쓰에서 45분 동안 환류 온도에서 가열하였다. 조 생성물을 실리카겔 상의 컬럼 크로마토그래피(헥산 중에 용해된 50% CHCl<sub>3</sub>)로 정제시켜 갈색을 띠는 황색 고형물 형태의 표제 화합물 4'(0.2g, 20%)를 얻었다. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm): δ 7.31 (d, 2H, 5.7 Hz), 6.88 (d, 2H, 5.7 Hz), 4.23 (t, 4H, 6.3 Hz), 1.86-1.95 (m, 4H), 1.57 (m, 4H), 1.31-1.35 (m, 16H), 0.88-0.90 (m, 6H). m/e=562.18.

[0248] 2,5-비스(5-브로모-3-옥틸옥시-티오펜-2일)-티아졸로[5,4-d]티아졸(5')

- [0249]  $\text{CHCl}_3/\text{AcOH}$  (8/4 mL)에 화합물 **4'**(0.17g, 30.06mmol)를 용해시켜 얻은 용액에,  $\text{CHCl}_3/\text{AcOH}$  (8/4 mL)에 용해된 NBS(0.12g, 67.5mmol) 용액을 적가하고, 0℃에서 2시간 동안 교반시켰다. 그런 후에는 반응 용액을 실온에서 하룻동안 교반시켰다. 이렇게 얻은 반응 용액을 물로 세척한 후, 무수  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 로 처리하였다. 조 생성물을 실리카겔 상의 컬럼 크로마토그래피(헥산 중에 용해된 40%  $\text{CHCl}_3$ )로 정제시켜 황색 고형물 형태의 표제 화합물 **5'**(0.18g, 82%)를 얻었다.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm):  $\delta$  6.90 (s, 2H), 4.19 (t, 4H, 6.3 Hz), 1.88-1.93 (m, 4H), 1.33-1.58 (m, 20H), 0.90-0.92 (m, 6H).  $m/e = 720.00$
- [0250] **2,5-비스(3-옥틸옥시-5-(트리메틸스탄닐)티오펜-2일)-티아졸로[5,4-d]티아졸(6')**
- [0251] 60mL THF에 화합물 **5'**(0.59g, 0.82mmol)를 용해시켜 얻은 용액에, 헥산(0.82mL, 2.05mmol)에 용해된 n-BuLi의 2.5M 용액을 -78℃에서 적가하였다. 이렇게 얻은 용액을 -78℃에서 2시간 동안 교반시키고, THF에 용해된 트리메틸틴 클로라이드(2.46mL, 2.46mmol)의 1.0M 용액을 한꺼번에 첨가하였다. 용액을 실온까지 데우고, 50mL의 물과 50mL의 에틸아세테이트를 첨가하였다. 유기층을 50mL의 물로 두 번 세척한 후, 무수  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  위에서 건조하였다. 유기층을 증발시키고, 진공건조하여, 황색 고형물(0.6g, 82%의 수율)을 얻었다.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm):  $\delta$  6.91 (s, 2H), 4.24 (t, 4H, 6.3 Hz), 1.90 (m, 4H), 1.58 (m, 4H), 1.31 (m, 16H), 0.89 (m, 6H), 0.41 (s, 18 H).  $m/e = 888.3$ .
- [0252] **폴리[(4,4'-비스(2-옥틸)디티에노[3,2-b:'''',3'-d]실롤)2,6-디일-알트-(2,5-비스(3-옥틸옥시티오펜-2일)티아졸로[5,4-d]티아졸) PS0xTT**
- [0253] 반응물 **6'**(473mg, 0.27mmol)와 **11**(307mg, 0.27mmol), 및 무수 클로로벤젠(20mL)에 용해된 촉매 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(10mg, 0.01mmol)과 트리-*o*-톨릴포스핀(13mg, 0.043mmol)을 환류 하에 30시간 동안 가열하였다. 가열 조건을 50℃까지 낮추고; 반응 혼합물을 5mL 염산-함유 200mL 메탄올에 부은 후 5시간 동안 교반시켰다. 검정색 침전물을 여과법으로 수거하고, 메탄올과 헥산을 사용하여 Soxhlet 추출법으로 추가 정제시켰다. 그런 후에는 잔류물을 클로로포름으로 추출하고, 증발시키고, 건조하여, 진한 갈색의 금속성 고형물을 얻었다(390mg, 75%).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 6.91 (m, 4H), 4.23 (s, 4H), 1.96 (m, 4H), 1.25-1.38 (m, 48H), 0.91 (m, 12H).
- [0254] PS0xTT에 대한 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 조사 결과, 수평균분자량은 24.26 kg/mol이었고, 다분산도는 2.01이었다.
- [0255] 도 2a는 희석 클로로포름 용액 중에 용해된 상태로서의 PS0xTT의 흡수 스펙트럼과, 박막으로서의 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 용액 내에서의 흡수 최대점은 596nm인 것으로 밝혀졌다. 유사하게 박막의 흡수 스펙트럼 또한 604nm 및 649nm에서 흡수 최대점을 나타냈다. 박막의 흡수단으로부터 구해진 광밴드갭은 1.73 eV였다. PS0xTT의 HOMO 준위 및 LUMO 준위를 순환 전류전압법(CV) 결과(도 2b)로부터 추정하였다. 환원 및 산화 반응의 개시점은 0.60V 및 -1.41V(vs SCE)였고, 이로부터 산출된 중합체의 HOMO 준위와 LUMO 준위는 각각 5.0 eV 및 2.99 eV였다.
- [0256] **실시예 3 - 제2 전자공여체 소단위를 포함하지 않은 중합체의 비교예: 폴리(2,5-비스(3-옥틸-5-(3-옥틸티오펜-2-일)티오펜-2-일)티아졸로[5,4-d]티아졸)(PBT0TT)**
- [0257] PS0TT 및 PS0xTT의 소단위들과 유사하되 제2 유형의 전자공여체 소단위(예컨대, PS0TT 및 PS0xTT의 디티에노실롤 소단위)가 부족한, 티아졸로티아졸 및 알킬-치환 티오펜 소단위들을 포함하는 공중합체가 WO 2007/145482에 보고되었다. 이들 중합체가 트랜지스터 제조에 유용한 것으로 증명되었지만, 이들 중합체를 포함하는 어떠한 태양전지도 보고되지 않았다. PS0TT 및 PS0xTT와 비교하기 위해 WO 2007/145482에 기재된 중합체의 대표적인 예(즉, 아래에 기술되는 바와 같은 PBT0TT 및 PBT0xTT)를 하기에 제공하였으며, 태양전지 제조에서의 이들의 용도를 제공하였다.
- [0258] 폴리(2,5-비스(3-옥틸-5-(3-옥틸티오펜-2-일)티오펜-2-일)티아졸로[5,4-d]티아졸)(PBT0TT)의 제조는, 아래에 나타낸 바와 같이, 디스텐엔 단량체 **6**과 디브로모 화합물 **7**를 각각 촉매와 리간드로서의  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  및  $\text{P}(\text{o-Tol})_3$ 과 Stille 커플링 반응시켜 수행되었다.



[0259]

[0260]

[0261]

**폴리(2,5-비스(3-옥틸-5-(3-옥틸티오펜-2-일)티오펜-2-일)티아졸로[5,4-d]티아졸) PBTOTT**

반응물 7' (443mg, 0.47mmol)와 6 (691mg, 0.47mmol), 및 무수 클로로벤젠(20mL)에 용해된 촉매 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (15mg, 0.02mmol)과 트리-*o*-톨릴포스핀(20mg, 0.06mmol)을 환류 하에 2일 동안 가열하였다. 가열 조건을 50℃까지 낮추고; 반응 혼합물을 5mL 염산-함유 200mL 메탄올에 부은 후 5시간 동안 교반시켰다. 검정색 침전물을 여과법으로 수거하고, 메탄올과 헥산을 사용하여 Soxhlet 추출법으로 추가 정제시켰다. 그런 후에는 잔류물을 클로로포름으로 추출하고, 증발시키고, 건조하여, 진한 갈색의 금속성 고형물을 45%의 수율로 얻었다.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 7.03 (s, 4H), 2.96 (m, 4H), 2.83 (m, 4H), 1.25-1.71 (m, 48H), 0.90 (m, 12H).

[0262]

PBTOTT에 대한 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 조사 결과, 수평균분자량은 103.18 kg/mol이었고, 다분산도는 2.76이었다. 도 3a는 희석 클로로포름에 용해된 상태로서의 PBTOTT의 흡수 스펙트럼과, 박막으로서의 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 용액 내에서의 흡수 최대점은 534nm 및 624nm인 것으로 밝혀졌다. 유사하게 박막의 흡수 스펙트럼 또한 534nm 및 564nm에서 흡수 최대점을 나타냈다. 박막의 흡수단로부터 구해진 광밴드갭은 1.82 eV였다.

[0263]

PBTOTT의 HOMO 준위 및 LUMO 준위를 순환 전류전압법(CV) 결과(도 3b)로부터 추정하였다. PBTOTT의 산화과는 가역적이었으며, 산화반응의 개시점은 0.76V(vs SCE)였고, 이로부터 산출된 중합체의 HOMO 준위는 5.16 eV였고, 광밴드갭 값으로부터 얻은 LUMO 준위는 3.36 eV였다.

[0264]

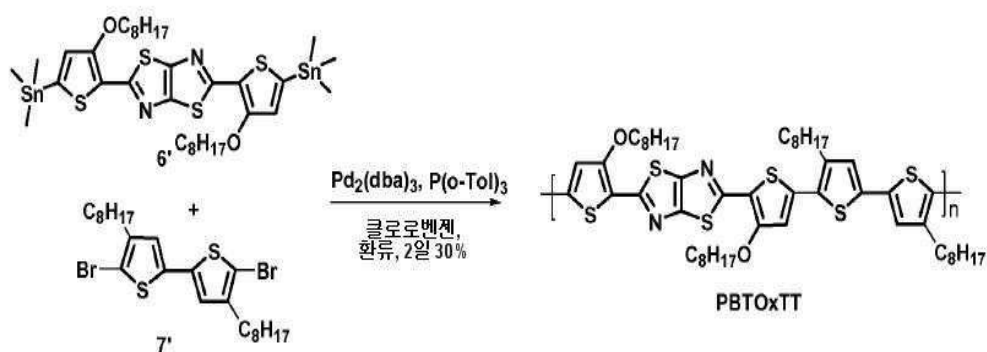
**실시예 4 - 폴리(2,5-비스(3-옥틸옥시-5-(3-옥틸티오펜-2-일)티오펜-2-일)티아졸로[5,4-d]티아졸)(PBTOTxTT)**

[0265]

PBTOTT 소단위들과 유사하되 제2 유형의 전자공여체 소단위(예컨대, PSOTT 및 PSOTxTT의 디티에노실릴 소단위)가 부족한, 티아졸로티아졸 및 알콕시-치환 티오펜 소단위들을 포함하는 다른 비교예 공중합체를 PSOTT 및 PSOTxTT와 비교하고, 태양전지 제조에 있어서 이들의 이전에 미개시된 용도를 기술하였다.

[0266]

PBTOTxTT는, 아래에 나타낸 바와 같이, 디스แทน 단량체 6'와 디브로모 화합물 7'를 무수 클로로벤젠 중에 촉매  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$ ,  $\text{P}(o\text{-Tol})_3$ 과 2일 동안 환류 하에 Stille형 중축합 반응시켜 합성되었다.



[0267]

[0268]

[0269]

**폴리(2,5-비스(3-옥틸옥시-5-(3-옥틸티오펜-2-일)티오펜-2-일)티아졸로[5,4-d]티아졸) PBTOTxTT**

10mL 무수 클로로벤젠에 용해된 6' (257mg, 0.47mmol), 7' (416mg, 0.47mmol), 트리-*o*-톨릴포스핀(11mg, 0.03mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (9mg, 0.01mmol) 용액을 2일 동안 환류시켰다. 50℃까지 냉각

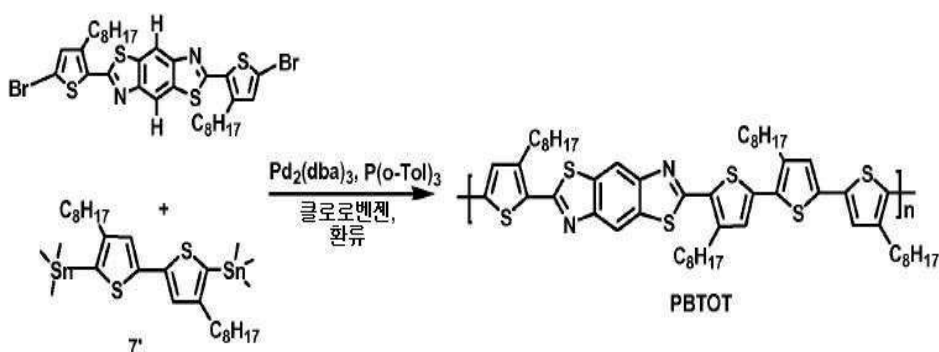
시키고; 반응 혼합물을 5mL HCl-함유 180mL 메탄올에 부은 후 4시간 동안 교반시켰다. 침전된 진한 보라색의 고형물을, 메탄올에 이어 헥산으로 Soxhlet 추출시켰다. 잔류물을 클로로포름으로 추출시켜 진한 보라색/갈색의 금속성 고형물을 30%의 수율로 얻었다.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 6.78-6.91 (m, 4H), 4.21-4.23 (m, 4H), 2.79 (m, 4H), 1.93 (m, 4H), 1.26-1.33 (m, 44H), 0.91 (m, 12H).

[0270] PBTOTTT에 대한 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 조사 결과, 수평균분자량은 56.57 kg/mol이었고, 다분산도는 2.66이었다. 도 4a는 희석 클로로포름 용액에 용해된 상태로서의 PBTOTTT의 흡수 스펙트럼과, 박막으로서의 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 용액 내에서의 흡수 최대점은 524nm인 것으로 밝혀졌다. 유사하게 박막의 흡수 스펙트럼 또한 533nm에서 흡수 최대점을 나타냈다. 박막의 흡수단으로부터 구해진 광밴드갭은 1.80 eV였다.

[0271] PBTOTTT의 HOMO 준위 및 LUMO 준위를 순환 전류전압법(CV) 결과(도 4b)로부터 추정하였다. PBTOTTT의 환원과 및 산화과 모두 가역적이었다. 환원 및 산화 반응의 개시점은 0.51V 및 -1.63V(vs SCE)였고, 이로부터 산출된 중합체의 HOMO 준위와 LUMO 준위는 각각 4.91 eV 및 2.77 eV였다.

#### [0272] 실시예 5 - 폴리(2,6-비스(3-옥틸-5-(3-옥틸티오펜-2-일)티오펜-2-일)벤조[1,2-d;4,5-d']비스티아졸)(PBTOT-1)

[0273] 유럽특허공개 EP 2085401은 벤조비스티아졸 및 티오펜 반복단위를 포함하는 공중합체 종류 및 유기 트랜지스터 제조를 위한 이들의 용도를 개시하였지만, 태양전지 제조에서의 이들 중합체의 용도에 대해서는 교시하거나 제시하지 않았다. 본 발명의 공중합체와 비교하고, 태양전지 제조에 대한 이들의 활용도를 시험하기 위해, 벤조비스티아졸 및 티오펜 반복단위만 포함하는 중합체를 하기에 나타낸 바와 같이 합성하였다.



[0274]

#### [0275] 폴리(2,6-비스(3-옥틸-5-(3-옥틸티오펜-2-일)티오펜-2-일)벤조[1,2-d;4,5-d']비스티아졸)(PBTOT-1)

[0276] 12mL 클로로벤젠에 용해된 2,6-비스(5-브로모-3-옥틸티오펜-2-일)-벤조[1,2-d;4,5-d']비스티아졸(0.300mg, 0.406mmol), 4,4'-디옥틸-5,5'-트리메틸스탄날-2,2'-바이티오펜(0.291mg, 0.406mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(7.4mg, 0.00812mmol), 트리스-*o*-톨릴포스핀(9.89mg, 0.0325mmol)의 혼합물을 84시간 동안 환류시켰다. 이렇게 얻은 반응 용액을 200mL의 5% 염산/메탄올 용액에 붓고, 5시간 동안 교반시켰다. 여과된 고형물을 메탄올과 헥산을 각각 24시간 사용하여 Soxhlet 추출시켰다. PBTOT-1을 클로로포름으로 추출시켜 윤기나는 녹색 고형물을 얻었다(100mg).

[0277]  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.44 (s, 2H),  $\delta$  6.92 (s, br, 4H),  $\delta$  3.01-2.53 (m, 8H), 1.68 (m, 8H),  $\delta$  1.31 (m, 40H),  $\delta$  0.91 (t, 12H). FT-IR (film,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2918, 2845, 1636, 1616, 1465, 1409, 1384, 1303, 1107, 680.

#### [0278] 폴리(2,6-비스(3-옥틸-5-(3-옥틸티오펜-2-일)티오펜-2-일)벤조[1,2-d;4,5-d']비스티아졸)(PBTOT-2)

[0279] PBTOT-2는 PBTOT-1을 제조하는데 사용된 화학 반응과 유사한 화학 반응에 의해 합성되었다. PBTOT-2(140mg)는 클로로포름에 용해되지 않는 분획으로, 이를 오르토-디클로로벤젠에 용해시키고, 메탄올로 침전시켜, 윤기나는 녹색 고형물을 얻었다(140mg).

[0280] 조(crude) 중합체를 메탄올 및 헥산으로 Soxhlet 추출법을 통해 정제시켰다. PBTOT 두 분획을 표 1에 나타낸 바와 같은 용해도 및/또는 분자량에 기초하여 분리시켰다. PBTOT-1을 클로로포름으로 추출시켜 윤기나는 녹색 고형물을 생성하였고, PBTOT-2를 오르토-디클로로벤젠으로 추출시켜 역시 윤기나는 녹색 고형물을 생성하였다. 폴리스티렌 표준물질을 기준으로, 클로로벤젠 용액 중에서 겔-투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 분자량을 측정하

였다. PBTOT-1의 중량평균분자량( $M_w$ )은 15,400이었고, 다분산도 지수(PDI)는 1.91이었다. PBTOT-1은 클로로포름, 클로로벤젠 및 디클로로벤젠과 같은 유기 용매에 가용성이다. 제2 시료인 PBTOT-2는 높은 중량평균 분자량( $M_w = 722,000$ )을 가졌으며, PDI는 1.97이었고, 고온의 오르토-디클로로벤젠 및 1,2,4-트리클로로벤젠에 가용성이다.

표 1

| PBTOT의 분자량, 열적 특성, 광학 특성 및 전기화학적 특성 |        |      |                                     |                          |                            |            |            |                           |
|-------------------------------------|--------|------|-------------------------------------|--------------------------|----------------------------|------------|------------|---------------------------|
| 중합체                                 | $M_w$  | PDI  | $T_m/T_c$<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | $\lambda_{\max}$<br>(nm) | $E_g^{\text{opt}}$<br>(eV) | IP<br>(eV) | EA<br>(eV) | $E_g^{\text{el}}$<br>(eV) |
| PBTOT-1                             | 15400  | 1.91 | 290/265                             | 540                      | 1.97                       | 5.2        | 3.3        | 1.91                      |
| PBTOT-2                             | 722000 | 1.97 | 367/356                             | 551                      | 1.94                       | -          | -          | -                         |

오히려 PBTOT-2의 고분자량은 대부분의 유기 용매에서의 용해도에 제약이 된다. PBTOT-2에 대한 시차 주사 열량 분석(DSC)에 의하면 용융 피크( $T_m$ )가  $367^{\circ}\text{C}$ 이고, 재결정화 온도( $T_c$ )는  $356^{\circ}\text{C}$ 로, PBTOT-1의 경우( $T_m = 290^{\circ}\text{C}$ ,  $T_c = 265^{\circ}\text{C}$ )보다 용융전이가 약간 낮았다. 도 5를 참조한다. PBTOT의 DSC 스캔에서 유리전이온도는 관측되지 않았다. PBTOT의  $T_m$ 은 P3OT의 용융전이온도인  $200\text{--}205^{\circ}\text{C}$ 와 비교하여 크게 증가되었다(Chen, T.-A.; Wu, X.; Rieke, R. D.; *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 233을 참조함).

PBTOT 박막의 정규화 광학 흡수 스펙트럼을 도 6에 나타내었다. PBTOT-1은 540nm에서 최대 흡수( $\lambda_{\max}$ )가 이루어진 반면에, PBTOT-2는 최대 흡수 파장이 551nm이고 600nm에 적색 편이 솔더가 있는 뚜렷한 진동전자 구조를 가지는데, 이는 고체 상태에서의 강한 사슬간 상호작용을 가리킨다. PBTOT-1의 박막을  $150^{\circ}\text{C}$ 에서 어닐링하였을 때, 580nm에서 저에너지 솔더가 나타났으며, 이는 사슬간 상호작용(interchain interaction)이 향상되었음을 가리킨다(도 7).

PBTOT-1의 경우, 희석 오르토-디클로로벤젠 용액 중에서 최대 흡수는 490nm에서 일어났으며, 박막에서의 흡수와 비교하면 약 50nm 청색 편이된 것으로, 이는 고체 상태에서의 평면화가 증가하였고  $\pi$ -적층이 향상되었음을 가리킨다(도 8a). 고온의 희석된 1,2-디클로로벤젠 중의 PBTOT-2는 537nm에서 최대 흡수를 보였다. 박막의 PBTOT 흡수단으로부터의 광밴드갭은 1.94 - 1.97 eV였다. 이들 수치는 P3OT 밴드갭(1.9 eV)보다 약간 높았다. 희석 1,2-디클로로벤젠 용액 중의 PBTOT-1의 광발광(PL) 스펙트럼은 최대 흡수 파장이 573nm인 진동전자 구조를 갖는 반면에, 이러한 용액 중의 PBTOT-2는 630nm에서 최대 흡수를 보였다(도 8b). 고체 상태에서, PBTOT-1 및 PBTOT-2 둘 다는 687 - 690nm의 PL 최대 흡수 파장을 가진 적색 방출을 얻었다(도 4b).

PBTOT-1 박막의 순환 전류전압에 의하면, 산화파는 준가역적(quasi-reversible)이었지만, 환원파는 관측되지 않았다(도 9). 최고 준위 점유 분자 오비탈(HOMO) 5.2 eV에 대응되는 산화 전위의 개시점은 0.80V(vs. SCE)였다. 광밴드와 관계식  $\text{LUMO} = \text{HOMO} - E_g^{\text{opt}}$  (표 1)을 이용하여 대강 추정된 최저 준위 비점유 분자 오비탈(LUMO)는 3.3 eV였다. PBTOT의 HOMO 준위는 P3OT의 HOMO 준위(4.9 eV)보다 0.3 eV 낮았다. 이는 명백하게 전자-결핍 벤조비스티아졸 부분을 P3OT 주쇄에 혼입시킨 결과이다. PBTOT의 HOMO/LUMO 에너지 준위는 PBTOT가 안정적인 정공 수송 물질임을 암시한다. PBTOT는 P3OT와 P3HT보다 산화적으로 더 안정적이다. 비록 벤조비스티아졸 단위가 광 밴드갭에 끼치는 영향이 미비한 것으로만 보이지만, 분명히 HOMO 및 LUMO 준위는 0.3 eV 만큼 이동하였다.

#### 모폴로지(결정 형태) 및 분자 패킹(분자간의 상호작용)

PBTOT의 고체-상태 모폴로지와 분자 조직을 조사하기 위해, 1,2-디클로로벤젠 용액으로부터 유리기관상에 드롭-캐스트한 후 진공 오븐( $60^{\circ}\text{C}$ ) 내에서 밤새 건조시킨 박막을 X선 회절 분석하였다. PBTOT-2막의 XRD 스펙트럼을 도 10a에 도시하였다. 회절 피크들이  $2\theta = 5.66^{\circ}(100)$ ,  $11.1^{\circ}(200)$  및  $16.4^{\circ}(300)$ 에서 관측되었으며, 이는 PBTOT-2막의 높은 결정화도를 가리킨다.

PBTOT-1막의 XRD 스펙트럼 또한  $2\theta = 5.58^{\circ}(100)$  및  $11.1^{\circ}(200)$ 에서 피크를 가지는 등 비슷한 모습을 보였다(도 10c).  $5.66^{\circ}$ 에서의 회절 피크는 라멜라 층간  $d_{100}$  간격(interlayer lamellar  $d_{100}$ -spacing)  $15.6\text{\AA}$ 에 상응하는 것으로, 이는 P3OT의 라멜라 층간  $d_{100}$  간격( $20.1\text{\AA}$ )보다 훨씬 작다[Chen, T.-A.; Wu, X.; Rieke, R. D.; *J.*

*Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 233을 참조함]. 또한, PBTOT의 라멜라 층간  $d_{100}$  간격은 P3HT의 라멜라 층간  $d_{100}$  간격(16.3Å)보다 훨씬 작다. 알킬-사슬-치환 중합체의 경우 두 가지 일반적인 패킹 모드, 즉 인터디지테이션 패킹(interdigitatation packing) 및 단대단 패킹(end-to-end packing)이 있다는 것이 알려져 있다. 이론으로 구속되는 것을 바라지는 않지만, 층간 거리 관측값은 PBTOT의 알킬 사슬이 도 10b에 도시된 바와 같이 서로 맞물려 있음(interdigitate)을 암시한다.

[0289] 어닐링 없이 유리기판상에 스핀-코팅된 PBTOT 박막의 모폴로지를 원자력 현미경(AFM)으로 또한 조사하였다. AFM 이미지를 통해 드러난 노출(nodule)과 유사한 구조가 표면 모폴로지에서도 관측되었다(도 11).

[0290] **실시예 6 - 본 발명의 공중합체를 사용하는 트랜지스터**

[0291] **트랜지스터의 제조**

[0292] 전하 캐리어 이동도 및 다른 전기 매개변수를 평가하기 위해 실시예 1 - 5의 공중합체를 포함하는 박막 트랜지스터를 제조한 후 시험하였다. 박막 트랜지스터를 종래의 하면-접촉, 하면-게이트 구조로 제조하였다. 고농도로 실리콘 이산화물이 도핑된 실리콘 기판 상부( $t_{ox}$ =200 또는 300nm)에, 크로뮴 접촉 박막과 함께 금 전극을 패터닝 하였다. 장치의 채널 폭은 400 또는 800  $\mu$ m로 하였고, 길이는 20 또는 40  $\mu$ m로 하였다. 실리콘 이산화물의 표면을 옥틸트리클로로실란(OTS8)로 세정 및 처리하였다. 소수성으로 개질된 산화물 상에 중합체를 1,2-디클로로벤젠(ODCB) 중의 용액으로부터 방사하였다. 그런 후에는 박막을 비활성 분위기 하에 200℃에서 10분 동안 어닐링 하였다. 초기에는 장치를 질소로 충전된 건조 상자 내에서 시험하였다. 안정성 시험을 위해, 장치를 대기 중에서 보관 및 시험하였다. 포화 영역에서의 금속-산화물-반도체 전계효과 트랜지스터에 대한 표준 방정식:  $I_{ds}=(\mu C_o W/2L)(V_g-V_t)^2$ 를 이용하여 전기 매개변수를 산출하였다.

[0293] 도 12 내지 도 15의 그래프 데이터로 나타낸 바와 같이, PSOTT, PSOxTT, PBTOTT 및 PBTOxTT는 전형적인 p형 특성들을 나타내었다. 이들 측정 결과를 표 2에 수치로 제공하였다.

**표 2**

[0294]

| 비활성 조건 하에서 일련의 신규 중합체 반도체가 나타내는 전기 매개변수 |                                                    |                                       |              |                                 |
|-----------------------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------------------|--------------|---------------------------------|
|                                         | 평균 이동도<br>( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) <sup>a</sup> | 최대 이동도<br>( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) | $I_{on/off}$ | 평균 $V_t(\text{V})$ <sup>a</sup> |
| PSOTT                                   | $9.9 \times 10^{-3}$                               | 0.010                                 | $> 10^6$     | -13.4                           |
| PSOxTT                                  | 0.081                                              | 0.087                                 | $> 10^5$     | -16.0                           |
| PBTOTT                                  | 0.028                                              | 0.033                                 | $> 10^5$     | 4.7                             |
| PBTOxTT                                 | 0.016                                              | 0.023                                 | $> 10^5$     | -18.2                           |

[0295] <sup>a</sup> 6 내지 8개 장치들의 평균

[0296] 어닐링 온도를 150℃에서 200℃로 높임으로써 PSOTT의 평균 정공 이동도는  $3.6 \times 10^{-3}$ 에서  $9.9 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 로 2 - 3배 증가되었다. PSOTT 트랜지스터의 최대 이동도는 0.01  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ 이었다(도 12). 이에 따라, 남은 연구 동안 어닐링 온도를 200℃에 고정시켰다.

[0297] (PSOTT 티아졸로티아졸-실릴렌-바이티오펜 공중합체 내의 알킬티오펜 단위와 비교하여 알콕시티오펜 단위를 갖는) PSOxTT의 경우, 정공 이동도가 평균 0.081  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ 로 증가하였고, 최대 WJDRHD 이동도는 0.087  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ 이었다(도 13). 제2 유형의 전자수용 반복단위가 함유되어 있지 않은, PBTOTT 및 PBTOxTT를 포함하는 박막 트랜지스터 또한 p형 전하수송을 나타냈지만, 이들의 정공 이동도는 0.016 - 0.033  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  범위로, PSOxTT에 대해 측정된 이동도의 대략 25-30%였다.

[0298] PSOTT, PSOxTT, PBTOTT 및 PBTOxTT의 평균 문턱전압( $V_t$ )은 각각 -13.4V, -16.0V, 4.7V 및 -18.2V였다. 이들 네 가지 중합체에 대한 전류변조량이 높았다. 이들 장치에서 on/off비가  $10^5$  보다 높았다. 전기 매개변수들을 표 2

에 요약하였다. 다른 중합체들보다 PBTOT가 디클로로벤젠에서 덜 가용성이었다는 것을 주목해야 한다. 용해도가 제한됨에 따라, 다른 것들과 비교하여 박막이 비균질하게 되며, 문턱전압은 양의 값을 가지게 된다.

[0299] 대기 중에서 PSOT트 박막 트랜지스터의 이동도 안정성 및  $V_t$  안정성을 또한 추적하여 도 16에 작성하였다. 장치가 대기에 노출된 후에 이동도는 초기에 약 20% 정도 떨어졌다. 장치를 대기 중에 48일 동안 보관하였을 때, 이동도는 약간 감소되었다. 대기 중에서의 이동도 변화는 연구 기간 동안에 12% 미만의 차이를 보였다. 문턱전압은 더 급격하게 영향받는 경향이 있었다. 비록 초기의  $V_t$  변화는 무시해도 될 정도였지만, 평균 문턱전압은 -13V에서 11V로 양의 값으로 이동되었다. 장치가 대기 중에 더 노출됨에 따라  $V_t$ 의 이동은 감소되었다.

[0300] **PBTOT를 포함하는 트랜지스터**

[0301] OFET를 실리콘(게이트) 기판과 실리콘 이산화물(유전체) 기판의 상부, 및 패터닝된 금 소스/드레인 전극의 상부에 종래의 하면-접촉 및 하면-게이트 구조로 제조한 후, PBTOT의 전하수송 특성을 조사하였다. PBTOT OFET(후술되는 태양전지들도 포함)의 전형적인 출력 및 전달 특성을 도 17에 나타내었으며, 그 결과들을 표 3에 요약하였다.

**표 3**

[0302]

| PBTOT에 기초한 OFET 및 태양전지의 전기 매개변수 |                                        |                                |              |                                                |                 |      |        |
|---------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------|--------------|------------------------------------------------|-----------------|------|--------|
| 중합체                             | $\mu_h$<br>( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) | $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ | $V_t$<br>(V) | $J_{\text{sc}}$<br>( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) | $V_{\text{oc}}$ | FF   | PCE(%) |
| PBTOT-1                         | 0.002                                  | $> 10^5$                       | -19          | 7.08                                           | 0.66            | 0.45 | 2.1    |
| PBTOT-2                         | 0.01                                   | $> 10^6$                       | -5.2         | -                                              | -               | -    | -      |

[0303] 고분자량의 PBTOT-2를 포함하는 트랜지스터의 평균 정공 이동도( $\mu_h$ )는  $0.009 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , 최대 정공 이동도는  $0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 로 관측되었다.  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ 비는  $10^6$ 보다 높았으며, 문턱전압( $V_t$ )은 -5.2V였다(표 3).

[0304] 흡수 스펙트럼과 XRD 패턴에서 드러난 바와 같이, PBTOT의 고결정성은 박막에서 전하수송이 원활하게 되도록 한다. 저분자량 분획(PBTOT-1)의 정공 이동도는  $0.002 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ 비는  $10^5$ , 문턱전압은 -19V였다. 따라서, 분자량이 8 kDa에서 366 kDa로 증가되었을 때 정공 이동도는 5배 증가되었다. 고분자량 중합체에 있어서 전하 캐리어 이동도가 개선되고, OFET 성능이 전체적으로 나아졌다는 것은, 어느 정도는, 사슬 말단부에서 생기는 결합들이 줄어들었고, 사슬간 상호작용이 향상되었기 때문인 것으로 보인다. 놀랍게도, PBTOT-2의 정공 이동도 관측값  $0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 은 규칙적인(regioregular) P3OT 박막의 정공 이동도로 보고된  $(2.0 - 13.0) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 보다 훨씬 높다(Babel, A.; Jenekhe, S. A. *Synth. Met.* **2005**, *148*, 169. (b) Zen, A.; Saphiannikova, M.; Neher, D.; Asawapirom, U.; Scherf, U. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 781를 참조함).

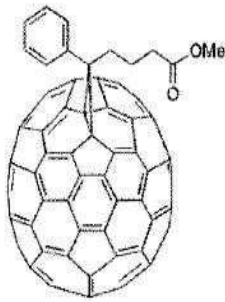
[0305] 대기 조건 하에서의 PBTOT-2 장치는 팔목할만한 대기 안정성을 나타냈다(도 18). 대기 중에 있는 PBTOT-2 OFET의 평균 정공 이동도는  $0.007 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 였으며, 이는 111일 동안 변하지 않고 유지되었다. 마찬가지로, on/off비와 문턱전압이 각각  $10^6$  및 -12V로 매우 양호한 조건에 유지되었다.

[0306] **실시예 7 - 본 발명의 공중합체를 포함하는 태양전지**

[0307] 본원에 기술되는 중합체를 포함하는 광전력 전지를 이하 개략적으로 설명한 바와 같이 제조하였다: 먼저 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜(PEDOT)) 버퍼층을 산화인듐주석(ITO)로 코팅된 유리기판( $10 \text{ } \Omega/\square$ , 중국 상하이에 소재한 Shanghai B. Tree Tech. Consult사)의 상부에 4500 rpm으로 40초간 스핀코팅한 후, 진공압 하에 10분 동안  $150^\circ\text{C}$ 에서 어닐링하여 태양전지를 제조하였다. PEDOT의 두께는 대략 40nm였다.

[0308] 입수된 상태 그대로의 [6,6]-페닐- $\text{C}_{71}$ -부틸산 메틸 에스테르(PC<sub>71</sub>BM)(American Dye Source사로부터 구입함) 및 본원에 기술된 중합체를 개별 예에서 표시된 비율로 용매 중에 혼합한 후, 이를 사용하여 글로브 박스 내에서 활성층을 스핀-코팅하였다. 생성되는 "스핀-코팅된 상태의" 막을 막 숙성용 밀폐된 페트리디쉬(살레)에 넣은 후 열판 상에서 어닐링하거나, 또는 열적 어닐링용 열판 위에 직접 놓거나, 또는 실온에서 진공압 하에

건조하였다. 그런 후에는, 스핀코팅된 막을 포함하는 기판을 열증발기 안에 넣어 캐소드가 증착되도록 하였다. 1.0nm LiF와 100nm 알루미늄층들로 구성된 캐소드를  $8.10^{-7}$  torr의 진공압에서 새도우 마스크를 통해 활성층 상부에 순차적으로 증착시켰다. 각 기판은 활성영역이  $4.00 \text{ mm}^2$ 인 픽셀 5개를 포함하였다.



**PC<sub>71</sub>BM**

[0309]

[0310] Alpha-Step 500 조면계(profilometer)(캘리포니아주 산호세에 소재한 KLA-Tencor사 제품) 상에서 막의 두께를 측정하였다. 태양전지 장치의 전류-전압 특성을 HP4155A 반도체 매개변수 분석기(도쿄에 소재한 Yokogawa Hewlett-Packard사 제품)로 측정하였다. 국립재생에너지 연구소(NREL)에서 보정된 Si 광다이오드를 사용하여, 여과 Xe 램프로부터 공급되는 AM1.5 태양광의 세기를 보정하였다. 모든 특성 평가 단계들은 실험실 대기 조건 하에서 수행되었다. 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼은 Perkin-Elmer model Lambda 900 자외선/가시광선/근적외선 분광광도계 상에 기록되었다. 중합체/폴리렌 막의 흡수 스펙트럼은 태양전지 장치로부터 직접 측정되었다.

[0311] **PSOTT를 포함하는 태양전지**

[0312] PSOTT:PC<sub>71</sub>BM 블렌드로부터  $4.0 \text{ mm}^2$  영역의 광기전력 전지를 제조하여, 대기 중에서  $100 \text{ mW/cm}^2$  AM1.5 태양광 하에 시험하였다. PSOTT:PC<sub>71</sub>BM의 활성층을  $100^\circ\text{C}$  고온 용액으로부터 스핀-코팅하였다. 스핀-코팅이 끝나는 즉시, 막을 실온에서 진공압 하에 건조하였다. 스핀코팅시, o-디클로로벤젠(ODCB)과 1,8-옥탄디티올(ODT)(ODCB:ODT = 100:2.5 v:v)의 혼합물을 용매로 사용하였다. 블렌드막의 흡수 특성 및 태양전지의 전류밀도-전압 특성을 도 19에 나타내었다. 블렌드막 내 중합체의 흡수 특성은, 585nm에 주피크가 있고, 636nm에 진동전자 솔더를 갖는 초기(원래) 막의 흡수 특성(도 1a)과 유사하였으며, 이는 블렌드 내 중합체의 유사한 구조를 가리킨다.

[0313] 1:2 조성을 가진 PSOTT:PC<sub>71</sub>BM 블렌드는 1:1 조성을 가진 해당 블렌드보다 더 좋은 성능을 나타내었다. 1:2 블렌드 조성물로부터 달성된 단락 전류밀도( $J_{sc}$ ), 개로전압( $V_{oc}$ ), 및 곡선 인자( $FF$ )는 각각  $11.8 \text{ mA/cm}^2$ ,  $0.66V$ , 및  $0.58$ 이었으며, 이로써 전력 변환 효율(PCE)은  $4.5\%$ 였다.  $J_{sc} = 9.88 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{oc} = 0.66V$ , 및  $FF = 0.59$ 인 1:1 조성물로부터 얻어지는 PCE는  $3.87\%$ 였다. PC<sub>71</sub>BM 성분 덕분에 개선된 흡수 파장 범위  $380 - 560\text{nm}$ (도 19a)는 1:2 블렌드막에서의 높아진 효율성의 이유가 될 수 있다.

[0314] **PSOxTT를 포함하는 태양전지 - 막 두께 의존도**

[0315] PSOxTT를 공여체 성분으로, 그리고 PC<sub>71</sub>BM을 수용체 성분으로 사용하여(1:2 중량비), 활성층의 두께가 상이한 3개의 장치(장치 a1 - a3)를 제조하였다. 이들 세 장치의 흡수 스펙트럼과 J-V 곡선을 도 20a 및 도 20b에 제공하였다. 두께가 가장 얇은 장치 a1은 각각  $J_{sc} = 7.47 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{oc} = 0.58V$ ,  $FF = 0.48$ , 및  $PCE = 2.10\%$ 로 가장 우수한 성능을 나타내었다(표 4).

**표 4**

[0316]

| PSOxTT:PC <sub>71</sub> BM 태양전지의 광기전력 전지 성능 |                            |           |         |                                |              |    |          |
|---------------------------------------------|----------------------------|-----------|---------|--------------------------------|--------------|----|----------|
| 장치                                          | PSOxTT:PC <sub>71</sub> BM | 막 가공처리 조건 | 두께 (nm) | $J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | $V_{oc}$ (V) | FF | PCE* (%) |

|       |     |                       |     |      |      |      |                |
|-------|-----|-----------------------|-----|------|------|------|----------------|
| 장치 a1 | 1:2 | 무(no)숙성,<br>180℃, 어닐링 | 60  | 7.47 | 0.58 | 0.48 | 2.06<br>(2.10) |
| 장치 a2 | 1:2 | 무숙성,<br>180℃, 어닐링     | 75  | 6.51 | 0.56 | 0.46 | 1.68<br>(1.84) |
| 장치 a3 | 1:2 | 무숙성,<br>180℃, 어닐링     | 110 | 5.94 | 0.56 | 0.46 | 1.50<br>(1.85) |
| 장치 a4 | 1:2 | 50분 숙성, 18<br>0℃, 어닐링 | 110 | 1.09 | 0.56 | 0.26 | 0.17<br>(0.35) |
| 장치 b1 | 1:1 | 40분 숙성,<br>무(no)어닐링   | 60  | 6.14 | 0.61 | 0.49 | 1.86<br>(1.93) |
| 장치 b2 | 1:1 | 25분 숙성, 12<br>0℃, 어닐링 | 60  | 6.50 | 0.61 | 0.50 | 1.97<br>(2.09) |
| 장치 b3 | 1:1 | 15분 숙성, 18<br>0℃, 어닐링 | 60  | 6.72 | 0.57 | 0.46 | 1.78<br>(1.98) |
| 장치 b4 | 1:1 | 무숙성,<br>180℃, 어닐링     | 60  | 7.20 | 0.57 | 0.55 | 2.28<br>(2.46) |

[0317] \* 괄호 안의 숫자는 측정된 5개의 태양전지들 중 가장 높은 값임.

#### [0318] 조성물 의존도

[0319] 동일한 조건 하에, PS0xTT:PC<sub>71</sub>BM비를 1:2(장치 a3) 및 1:1(장치 b4)로 하여 제조하였다. 1:1 조성물이 1:2 조성물보다 좋은 성능을 나타내었다. 장치 b4로부터 각각  $J_{sc} = 7.20 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{oc} = 0.57V$ ,  $FF = 0.55$ , 및  $PCE = 2.46\%$ 가 관측되었다.

#### [0320] 막의 숙성시간 및 어닐링 효과

[0321] 동일한 조건 하에서 스핀코팅하되, 상이한 조건 하에서 건조된(표 4) PS0xTT:PC<sub>71</sub>BM = 1:1로 4개의 장치(장치 b1 내지 b4)를 제조하였으며, 이들의 성능을 표 4와 도 21b에 나타내었다. 가장 높은 효율성은 숙성 과정을 거치지 않은 장치(전력 변환 효율이 2.46%)를 통해 얻어졌다. 비슷한 결과가 1:2 조성물에서도 관측되었는데(표 4, 장치 a1과 장치 a4), 이는 막의 숙성(느린 건조)이 PS0xTT 광기전력 성능에 부정적인 영향을 미친다는 것을 가리킨다. 이는 열적 어닐링으로 인해 광기전력 성능이 상당히 개선된 P3HT 태양전지의 거동과는 상이한 것이다.

#### [0322] PBTOT를 포함하는 태양전지

[0323] CHCl<sub>3</sub>을 용매로 사용하여 제조된 PBTOT:PC<sub>71</sub>BM (1:1) 벌크 헤테로접합 태양전지의 전력 변환 효율은 1.66%로 관측되었다. 암흑 및 100 mW/cm<sup>2</sup> AM1.5 태양광 하에서의 J-V 곡선을 도 22에 나타내었다. 본 장치에서는 각각  $J_{sc} = 6.17 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{oc} = 0.66V$ , 및  $FF = 0.41$ 이 관측되었다.

[0324] 고분자량으로 인해, PBTOT는 실온에서 오르토-디클로로벤젠에 불용성이며, 고온의 ODCB 용액으로 만들어진 장치는 막을 건조하는 동안 발생하는 중합체 응집으로 인해 단락되었으므로, 고온 ODCB 용액으로 만들어진 이들 장치에서는 전류가 전혀 관측되지 않았다.

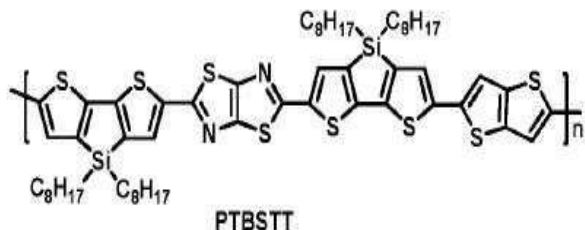
#### [0325] PBTOT-1을 포함하는 태양전지

[0326] ITO/PEDOT:PSS/블렌드/LiF/Al 층구조를 가진 광다이오드 내에, PBTOT-1 및 PC<sub>71</sub>BM의 블렌드에 기초한 벌크 헤테로접합(BHJ) 태양전지를 구성하였다. 암흑 및 100 mW/cm<sup>2</sup> AM1.5 태양광 하에서 PBTOT-1:PC<sub>71</sub>BM (1:1) 블렌드 태양전지 나타내는 전류-밀도-전압 특성을 도 21b에 제공하였다. 단락 전류밀도( $J_{sc}$ ), 개로전압( $V_{oc}$ ), 곡선 인자( $FF$ ), 및 전력 변환 효율(PCE)을 비롯한, 관련 광기전력 매개변수는 위에 제공된 표 3에 요약되어 있다. 상당히 큰 광전류(7.08 mA/cm<sup>2</sup>)와 양호한 개로전압(0.66V)을 조합하여 PCE 2.1%를 얻었다.

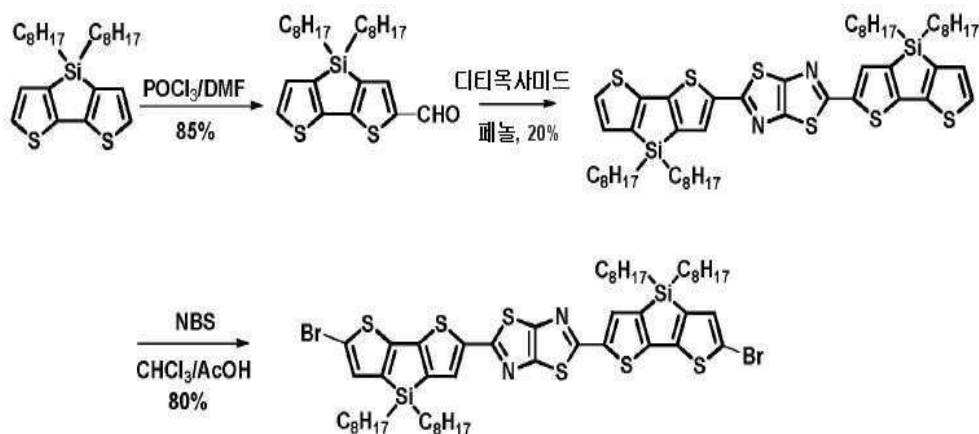
[0327] 고분자량 시료인 PBTOT-2는 BHJ 장치 제조를 위한 합리적인 막 두께(60-100nm)를 얻기에 충분히 1,2-디클로로벤

젠에 용해되지 않았다.

**실시예 8 - 화학식(IIb)의 공중합체 PTBSTT의 합성**



중합성 티아졸로티아졸/실릴렌-바이티오펜 전구체의 합성:



**5-포르밀(formyl)-3,3'-n-옥틸실릴렌-2,2'-바이티오펜**

100mL 3구 RB 플라스크에서 질소 분위기 하에 0℃에서 교반된 무수 DMF 용액(35mL)에, POCl<sub>3</sub>(1.03mL, 31.27mmol)을 5분 동안 적가하였다. 첨가단계가 끝나면, 반응 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반시켰다. 그런 후에는 10mL DMF에 용해된 디티에노실릴(3.91g, 26.06mmol)을 0℃에서 5분 동안 적가하였다. 이렇게 얻은 용액을 70℃에서 90분 동안 교반시키고나서, 얼음물에 부은 후, 10% NaOH 용액(20mL)으로 서서히 중화시켰다. 생성된 혼합물을 증기배스에서 20분 동안 가열하였다. 수용액층을 CHCl<sub>3</sub>(3 x 100mL)으로 추출하고, 이어서 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 위에서 건조시켰다. 용매가 제거되면, 조(crude) 혼합물을 실리카겔 상에서 크로마토그래피(헥산 중에 용해된 10% 에틸아세테이트)로 처리하여 갈색 오일형태의 5-포르밀-3,3'-n-옥틸실릴렌-2,2'-바이티오펜(1.0g, 85%)를 얻었다. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm): δ 9.87 (s, 1H), 7.71 (s, 1H), 7.40 (d, 1H, 4.8 Hz), 7.12 (d, 1H, 4.8 Hz), 1.12-1.37 (m, 24H), 0.84-0.96 (m, 10H). M/e 446.78.

**2,5-비스-(7,7-디옥틸-7H-3,4-디티아-7-실라-사이클로펜타[a]펜탈렌-2-일)-티아졸로[5,4-d]티아졸 (2,5-Bis-(7,7-dioctyl-7H-3,4-dithia-7-sila-cyclopenta[a]pentalen-2-yl)-thiazolo[5,4-d]thiazole)**

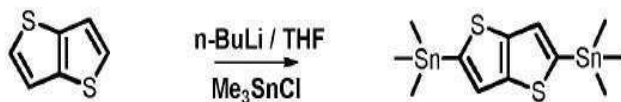
디티옥사미드(0.43g, 3.58mmol), 1.35g의 페놀, 및 5-포르밀-3,3'-n-옥틸실릴렌-2,2'-바이티오펜(3.20g, 7.17mmol)을 환저 플라스크에서 배합한 후, 오일배스에서 45분 동안 환류 온도에서 가열하였다. 조 생성물을 실리카겔 상의 컬럼 크로마토그래피(헥산 중에 용해된 5% 에틸아세테이트)로 정제시켜 적색 고형물 형태의 2,5-비스-(7,7-디옥틸-7H-3,4-디티아-7-실라-사이클로펜타[a]펜탈렌-2-일)-티아졸로[5,4-d]티아졸(0.2g, 20%)를 얻었다. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm): δ 7.52 (s, 2H), 7.31 (d, 2H, 4.8 Hz), 7.09 (d, 2H, 4.8 Hz), 1.27-1.40 (m, 48H), 0.84-0.97 (m, 20H). m/e=975.72.

**2,5-비스(5-브로모-7,7-디옥틸-7H-3,4-디티아-7-실라-사이클로펜타[a]펜탈렌-2-일)-티아졸로[5,4-d]티아졸**

CHCl<sub>3</sub>/AcOH (70/35 mL)에 2,5-비스-(7,7-디옥틸-7H-3,4-디티아-7-실라-사이클로펜타[a]펜탈렌-2-일)-티아졸로[5,4-d]티아졸(2.33g, 2.39mmol)를 용해시켜 얻은 용액에, CHCl<sub>3</sub>/AcOH (70/35 mL)에 용해된 NBS(0.94g,

5.25mmol) 용액을 적가하고, 0℃에서 2시간 동안 교반시켰다. 그런 후에는 반응 용액을 실온에서 하룻동안 교반시켰다. 이렇게 얻은 반응 용액을 물로 세척한 후, 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 처리하였다. 조 생성물을 실리카겔 상의 컬럼 크로마토그래피(헥산 중에 용해된 40% CHCl<sub>3</sub>)로 정제시켜 적색 고형물 형태의 **디브로모 화합물**(2.16g, 80%)를 얻었다. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm): δ 7.50 (s, 2H), 7.05 (s, 2H), 1.23-1.34 (m, 48H), 0.84-0.96 (m, 20H).

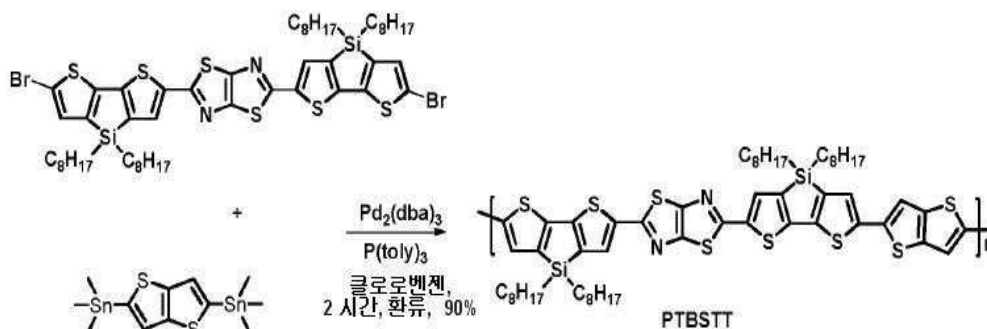
[0338] **2,5-비스(트리메틸스탄닐)티에노[3,2-b]티오펜 (9)**



[0339]

[0340] 60mL THF에 티에노[3,2-b]티오펜(1.2g, 8.56mmol)을 용해시켜 얻은 용액에, 헥산(7.25mL, 18.0mmol)에 용해된 n-BuLi의 2.5M 용액을 질소 하에 -50℃에서 적가하였다. 이렇게 얻은 용액을 -50℃에서 2시간 동안 교반시키고, THF에 용해된 트리메틸틴 클로라이드(18.9mL, 18.8mmol)의 1.0M 용액을 한꺼번에 첨가하였다. -50℃에서 2시간 동안의 교반이 끝나면, 용액을 실온까지 데우고, 24시간 동안 교반시켰다. 생성된 혼합물을 탈이온수 및 100mL CHCl<sub>3</sub>에 부었다. 유기층을 50mL의 물로 두 번 세척한 후, 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 위에서 건조하였다. 유기층을 증발시키고, 진공건조하여, 갈색 고형물을 얻었다. 그런 후에는, 고형물을 Et<sub>2</sub>O로부터 재결정화에 의해 정제시켜 무색 결정을 얻었다(0.6g, 82%의 수율)을 얻었다. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm): δ 7.26 (s, 2H), 0.48 (s, 18 H).

[0341] **폴리[(티에노[3,2-b]티오펜)-2,5-디일-알트-(2,5-비스(4,4'-비스(2-옥틸)디티에노[3,2-b:1',3'-d]실롤)2,6-디일)티아졸[4,4-d]티아졸 (PTBSTT)의 합성**



[0342]

[0343] 디브로모 화합물인 2,5-비스(5-브로모-7,7-디옥틸-7H-3,4-디티아-7-실라-사이클로펜타[a]펜탈렌-2-일)-티아졸로 [5,4-d]티아졸(600mg, 0.53mmol)과 디틴(ditin) 화합물인 2,5-비스(트리메틸스탄닐)티에노[3,2-b]티오펜 (247mg, 0.53mmol), 및 무수 클로로벤젠(40mL)에 용해된 촉매 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(9.6mg, 0.01mmol)과 트리-*o*-톨릴포스핀(13mg, 0.042mmol)을 환류 하에 2시간 동안 가열하였다. 가열 조건을 50℃까지 낮추고; 반응 혼합물을 7.5mL 염산-함유 300mL 메탄올에 부은 후 12시간 동안 교반시켰다. 갈색 침전물을 여과 방법으로 수거하고, 메탄올과 헥산을 사용하여 Soxhlet 추출법으로 추가 정제시켜, 진한 갈색의 금속성 고형물 (560mg, 90%)을 얻었다.

[0344]

중합체 PTBSTT는 실온에서 CHCl<sub>3</sub>에 용해되지 않지만, 고온에서는 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 및 1,2,4-트리클로로벤젠에 약간 용해된다. 희석 *o*-디클로로벤젠 용액 중에 용해된 상태로서의 PTBSTT의 흡수 스펙트럼과, 박막으로서의 흡수 스펙트럼을 도 25에 나타내었다. 용액 내에서 PTBSTT의 흡수 스펙트럼은 599nm에서 흡수 최대점을, 649nm에서 솔더를 가졌다. 유사하게 박막의 흡수 스펙트럼은 599nm 및 649nm에서 흡수 최대점을 나타냈다. 649nm가 피크라는 것은 용액 및 고체 상태 모두에서 분자간 상호작용이 강했음을 암시한다. 649nm에서의 흡수 피크는 PTBSTT 분자들의 강한  $\pi$ - $\pi$  상호작용에 따른 결과이다. 박막의 흡수단으로부터 구해진 광밴드갭은 1.75 eV였다(도 25).

[0345] **PTBSTT 박막 트랜지스터의 제조 및 특성 평가**

[0346]

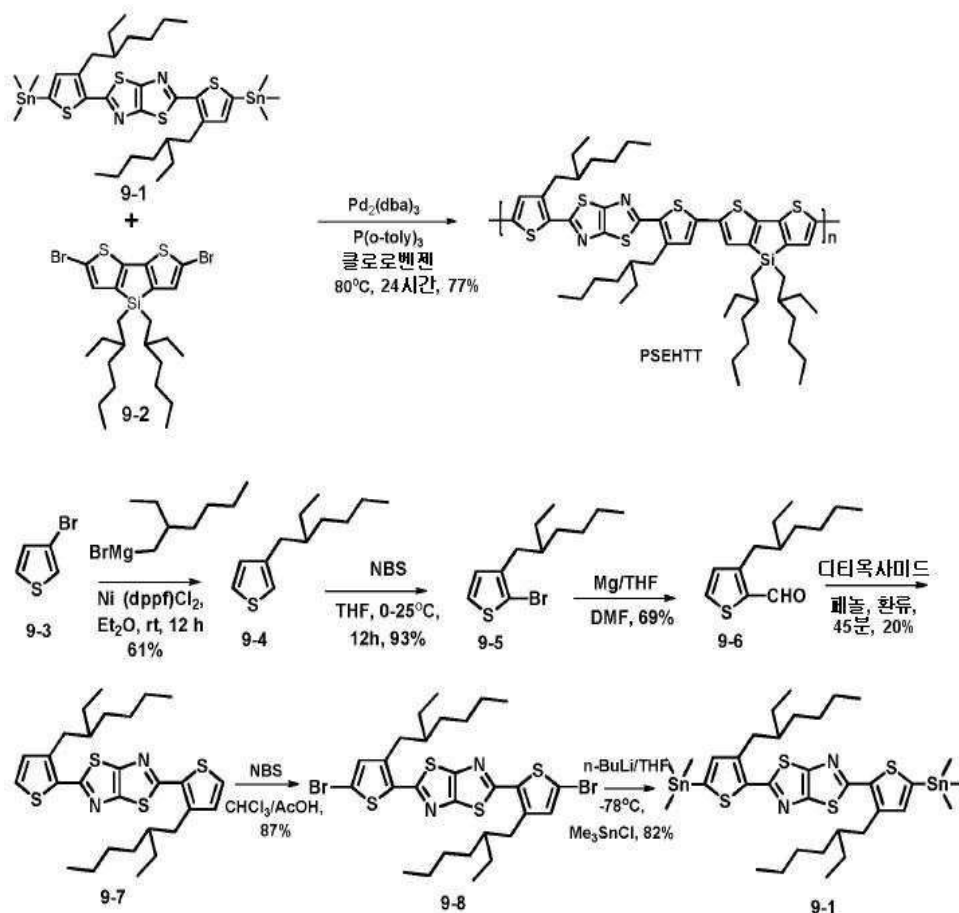
PTBSTT를 유기 반도체로서 활용하는 박막 OFET를 종래의 하면-접촉, 하면-게이트 구조로 제조하였다. 고농도로 실리콘 이산화물이 도핑된 실리콘 기판 상부( $t_{\text{ox}}=200$  또는  $300\text{nm}$ )에, 크로뮴 접착 박막과 함께 금 전극을 패터닝 하였다. 장치의 채널 폭은  $400$  또는  $800\mu\text{m}$ 로 하였고, 길이는  $20$  또는  $40\mu\text{m}$ 로 하였다. 실리콘 이산화물의 표면을 옥틸트리클로로실란(OTS8)로 세정 및 처리하였다. 소수성으로 개질된 산화물 상에 PTBSTT 중합체를 1,2,4-트리클로로벤젠(TCB) 중의 용액으로부터 방사하고, 이렇게 생성된 박막(OFET)을 비활성 분위기 하에  $200^\circ\text{C}$ 에서  $10$  분 동안 어닐링하였다. 질소로 충전된 건조 상자 내에서 장치를 시험하였다. 포화 영역에서의 금속-산화물-반도체 전계효과 트랜지스터에 대한 표준 방정식:  $I_{\text{ds}}=(\mu C_0 W/2L)(V_g-V_t)^2$ 를 이용하여 전기 매개변수를 산출하였다.

[0347]

OFET의 출력 및 전달 특성을 도 26a 및 도 26b에 나타내었다. PTSBTT OFET는 전류변조가 큰 ( $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} > 10^5$ ) p-채널 특성을 나타내었다. PTSBTT의 최대 정공 이동도는  $0.024\text{ cm}^2/\text{Vs}$ (도 2)였고, 평균 정공 이동도는  $0.018\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 였다. PTSBTT의 평균 문턱전압( $V_t$ )은  $-6.4\text{V}$ 였다.

[0348]

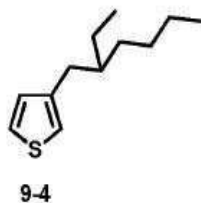
**실시예 9 - 화학식(Ia)의 공중합체의 합성 - 폴리[(4,4'-비스(3-(2-에틸-헥실)디티에노[3,2-b:'''',3'-d]실롤)-2,6-디일-알트-(2,5-비스(3-(2-에틸-헥실)티오펜-2일)티아졸로[5,4-d]티아졸 (PSEHTT)**



[0349]

[0350]

3-(2-에틸-헥실)-티오펜 (9-4):



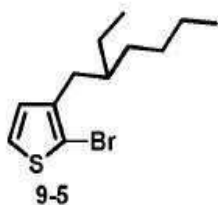
[0351]

[0352]

300mL 플라스크에 있는 마그네슘 조각들(turning)(3.0g, 0.12mol), 무수 THF(20mL) 및 소량의 요오드로 된 혼합물에, 무수 THF(35mL)에 용해된 2-에틸헥실브로마이드(23.5g, 0.12mol)의 용액을  $0^\circ\text{C}$ 에서 질소 하에 서서히

첨가시켰다. 1시간 동안 환류시킨 후에, 용액을 500mL 플라스크에 마련되어 있는 3-브로모티오펜(15g, 0.09mol, (9-3)), Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>(0.51g, 0.001mmol) 및 무수 THF(35mL)로 된 혼합물에 0℃에서 적가하였다. 혼합물을 실온에서 밤새 교반시킨 후, 차가운 HCl 수용액(2N)을 상기 혼합물에 부음으로써 반응을 급냉(quench)시켰다. 이렇게 얻은 생성물을 CHCl<sub>3</sub>으로 추출한 후, 무수 Mg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 위에서 건조하였다. 이러한 조 생성물을, 용리액으로서 헥산을 사용하는 컬럼 크로마토그래피에 의해 추가 정제시켜 투명한 액체 형태의 표제 화합물(9-4)을 얻었다(11g, 61%). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm): 7.20-7.22 (m, 1H), 6.88-6.90 (m, 2H), 2.56 (d, 2H, J = 6.9 Hz), 1.49-1.57 (m, 1H), 1.24-1.33 (m, 8H), 0.86-0.89 (m, 6H).

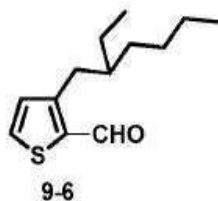
[0353] **2-브로모-3-(2-에틸-헥실)-티오펜 (9-5):**



[0354]

[0355] 150mL의 THF 용액(9-4)(5.3g, 26.9mmol)에, N-브로모숙신이미드(4.8g, 26.9mmol)을 0℃에서 여러 분량으로 첨가하고, 이렇게 얻은 혼합물을 밤새 0℃에서 교반시켰다. 유기 분획을 물과 CHCl<sub>3</sub>으로 추출한 후, NaHCO<sub>3</sub> 수용액으로 세척하고, 무수 Mg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 위에서 건조하였다. 이러한 조 생성물을, 용리액으로서 헥산을 사용하는 컬럼 크로마토그래피에 의해 추가 정제시켜 무색 액체 형태의 표제 화합물(9-5)을 얻었다(6.9g, 93%). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm): 7.18 (d, 1H, J = 5.7 Hz), 6.76 (d, 1H, J = 5.7 Hz), 2.50 (d, 2H, J = 7.2 Hz), 1.55-1.62 (m, 1H), 1.25-1.34 (m, 8H), 0.85-0.90 (m, 6H).

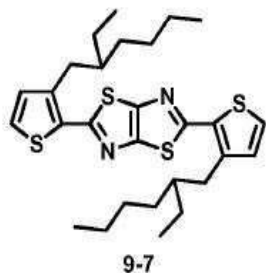
[0356] **3-(2-에틸-헥실)-티오펜-2-카발데하이드 (9-6):**



[0357]

[0358] 300mL 플라스크에 있는 마그네슘 조각들(0.61g, 25.1mol), 무수 THF(20mL) 및 소량의 요오드로 된 혼합물에, 무수 THF(35mL)에 용해된 브로모티오펜(9-5)(6.58g, 23.9mol)의 용액을 0℃에서 질소 하에 서서히 첨가시켰다. 1시간 동안 환류시킨 후에, 반응 혼합물을 250mL 플라스크로 실온에서 질소 하에 옮겼다. 상기 반응 혼합물에 DMF(3.24mL, 41.9mmol)를 적가하였다. 혼합물을 실온에서 밤새 교반시킨 후, 차가운 HCl 수용액(2N)을 상기 혼합물에 부음으로써 반응을 급냉시켰다. 이렇게 얻은 생성물을 CHCl<sub>3</sub>으로 추출한 후, 무수 Mg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 위에서 건조하였다. 이러한 조 생성물을, 용리액으로서 헥산/CHCl<sub>3</sub>(2:1)을 사용하는 컬럼 크로마토그래피에 의해 추가 정제시켜 무색 오일 형태의 표제 화합물(9-6)을 얻었다(3.7g, 69%). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm): 10.03 (s, 1H), 7.64 (d, 1H, J = 5.1 Hz), 6.98 (d, 1H, J = 5.1 Hz), 2.89 (d, 2H, J = 7.2 Hz), 1.56-1.64 (m, 1H), 1.27-1.37 (m, 8H), 0.86-0.91 (m, 6H).

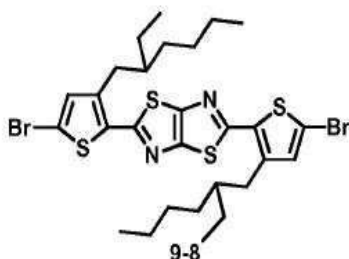
[0359] 2,5-비스-[3-(2-에틸-헥실)-티오펜-2일]-티아졸로[5,4-d]티아졸(9-7):



[0360]

[0361] 환저 플라스크에 디티오옥사미드(0.95g, 7.90mmol), 2.97g의 페놀, 및 화합물 (9-6)(3.54g, 15.79mmol)를 배합한 후, 오일배스에서 45분 동안 환류 온도에서 가열하였다. 조 생성물을 실리카겔 상의 컬럼 크로마토그래피(헥산 중에 용해된 50% CHCl<sub>3</sub>)로 정제시켜 황색 고형물 형태의 표제 화합물 (9-7)(0.85g, 20%)를 얻었다. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm): 7.35 (d, 2H, J = 5.1 Hz), 6.95 (d, 2H, J = 5.1 Hz), 2.93 (d, 2H, J = 7.2 Hz), 1.75-1.77 (m, 2H), 1.27-1.43 (m, 18 H), 0.85-0.92 (m, 12 H). (ESI mode): Found M+1, 531.3. requires 530.8.

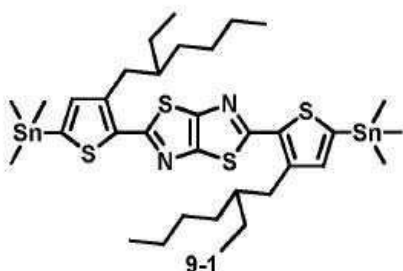
[0362] 2,5-비스-[5-브로모-3-(2-에틸-헥실)-티오펜-2일]-티아졸로[5,4-d]티아졸 (9-8):



[0363]

[0364] CHCl<sub>3</sub>/AcOH (20/10 mL)에 화합물 (9-7)(0.71g, 1.34mmol)를 용해시켜 얻은 용액에, CHCl<sub>3</sub>/AcOH (20/10 mL)에 용해된 NBS(0.53g, 2.95mmol) 용액을 적가하고, 0℃에서 2시간 동안 교반시켰다. 그런 후에는 반응 용액을 실온에서 24시간 동안 교반시켰다. 이렇게 얻은 반응 용액을 물로 세척한 후, 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 처리하였다. 조 생성물을 실리카겔 상의 컬럼 크로마토그래피(헥산 중에 용해된 40% CHCl<sub>3</sub>)로 정제시켜 황색 고형물 형태의 표제 화합물 (9-8)(0.80g, 87%)를 얻었다. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm): 6.91 (s, 2H), 2.84 (d, 2H, J = 7.5 Hz), 1.73 (bs, 2H), 1.29-1.43 (m, 18H), 0.87-0.98 (m, 12 H). (ESI mode): Found M+1, 688.9. requires 688.7.

[0365] 2,5-비스-[3-(2-에틸-헥실)-5-트리메틸스탄닐-티오펜-2일]-티아졸로[5,4-d]티아졸 (9-1):

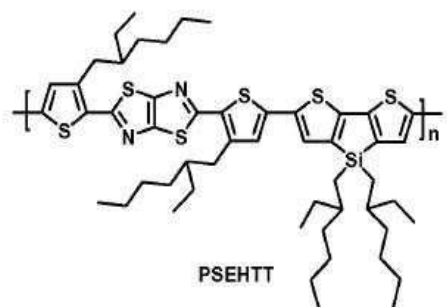


[0366]

[0367] 40mL THF에 화합물 (9-8)(0.62g, 0.9mmol)을 용해시켜 얻은 용액에, 헥산(0.89mL, 2.23mmol)에 용해된 n-BuLi의 2.5M 용액을 -78℃에서 적가하였다. 이렇게 얻은 용액을 -78℃에서 2시간 동안 교반시키고, THF에 용해된 트리메틸틴 클로라이드(2.67mL, 2.68mmol)의 1.0M 용액을 한꺼번에 첨가하였다. 용액을 실온까지 데우고, 50mL의 물과 50mL의 에틸아세테이트를 첨가하였다. 유기층을 50mL의 물로 두 번 세척한 후, 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 위에서 건조하였다. 유기층을 증발시키고, 진공건조하여, 황색 고형물(0.62g, 82%의 수율)을 얻었다. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>,

300 MHz, ppm): 6.99 (s, 2H), 2.93 (d, 4H, J = 7.2 Hz), 1.77 (bs, 2H), 1.26-1.37 (m, 16H), 0.87-0.91 (m, 12H), 0.41 (s, 18H). (ESI mode): Found M+1, 889.3, requires 888.5.

[0368] 폴리[(4,4'-비스(3-(2-에틸-헥실)디티에노[3,2-b: ',3'-d]실롤)-2,6-디일-알트-(2,5-비스(3-(2-에틸-헥실)티오펜-2일)티아졸로[5,4-d]티아졸) (PSEHTT):



[0369]

[0370] 디스탄닐 화합물(9-1)(0.63g, 0.73mmol)과 디브로모 화합물(9-2)(421mg, 0.73mmol)과 무수 클로로벤젠(53mL)에 용해된 촉매 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐(0)(13mg, 0.02mmol)과 트리-*o*-톨릴포스핀(7mg, 0.06mmol)을 하룻동안 80℃에서 가열하였다. 그런 후에는 가열 조건을 50℃까지 낮추었다. 반응 혼합물을 5mL 염산-함유 200mL 메탄올에 부은 후 5시간 동안 교반시켰다. 검정색 침전물을 여과법으로 수거하고, 메탄올, 헥산 및 디클로로메탄을 사용하여 Soxhlet 추출법으로 추가 정제시켜 진한 갈색 고형물 PSEHTT(530mg, 77%)를 얻었다. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm): 6.50-7.45 (bs, 4H), 2.83 (bs, 4H), 0.4-2.1(m, 64H).

[0371] PSEHTT에 대한 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 조사 결과, 수평균분자량(Mn)은 33.9 kg/mol이었고, 다분산도(PDI)는 3.94였다. PSEHTT는 실온에서 클로로포름, 클로로벤젠 및 디클로로벤젠과 같은 일반적인 유기 용매에 높은 가용성을 가진다. 예를 들어, PSEHTT는 실온에서 1,2-디클로로벤젠에 10 mg/mL로 용해될 수 있다. 도 27은 희석 클로로포름 용액 중에 용해된 상태로서의 PSEHTT의 흡수 스펙트럼과, 박막으로서의 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 용액 내에서의 흡수 최대점은 582nm 및 623nm인 것으로 밝혀졌다. 박막의 흡수 스펙트럼에서는 흡수 최대점이 579nm이고, 솔더가 624nm인 것으로 나타났다. 박막의 흡수단으로부터 구해진 광밴드갭은 1.82 eV였다. PSEHTT의 HOMO 준위를 순환 전류전압법(CV) 결과(미도시됨)로부터 추정하였다. 산화 반응의 개시점은 0.65V(vs SCE)였고, 이로부터 산출된 중합체의 HOMO 준위는 5.05 eV였다.

[0372] PSEHTT를 포함하는 트랜지스터

[0373] OFET를 실리콘(게이트) 기판과 실리콘 이산화물(유전체) 기판의 상부, 및 패터닝된 금 소스/드레인 전극 상부에 종래의 하면-접촉 및 하면-게이트 구조로 제조한 후, PBTOT의 전하수송 특성을 조사하였다. PBTOT OFET의 전형적인 출력 및 전달 특성을 도 28a와 도 28b에 나타내었다.

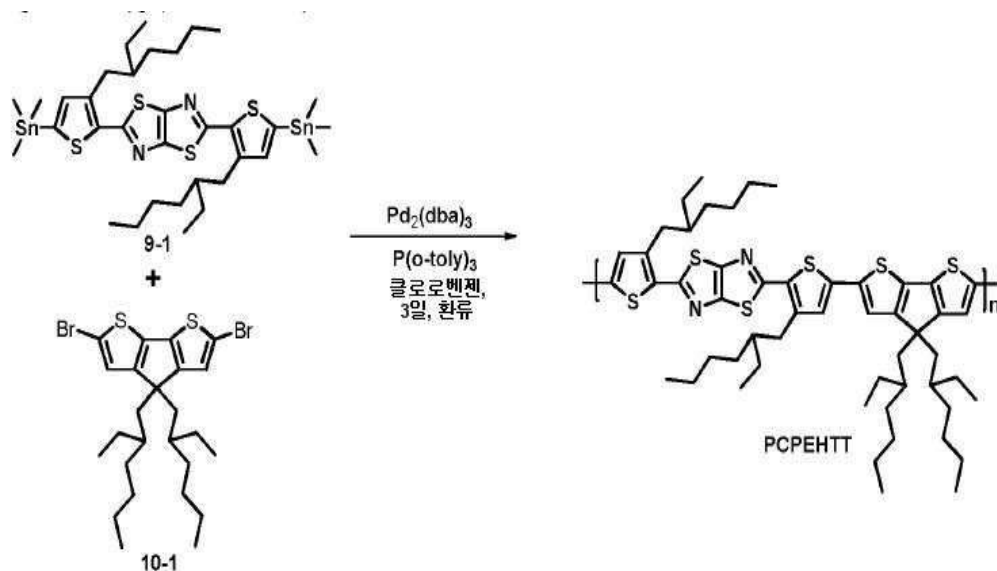
[0374] PSEHTT를 포함하는 트랜지스터의 평균 정공 이동도( $\mu_h$ )는 0.016 cm<sup>2</sup>/Vs인 것으로 관측되었다. I<sub>on</sub>/I<sub>off</sub>비는 10<sup>5</sup>보다 높았으며, 문턱전압(V<sub>t</sub>)은 -4.0V였다.

[0375] PSEHTT를 포함하는 태양전지

[0376] 실시예 7에 개략적으로 설명된 바와 같이 PSEHTT:PC<sub>71</sub>BM (1:2) 블렌드로 광기전력 전지를 제조하였다. 고온 용액의 PSEHTT:PC<sub>71</sub>BM 블렌드로부터 막을 스핀-코팅하였으며, 이때 용매는 *o*-디클로로벤젠(ODCB)과 1,8-옥탄디티올(ODT)의 혼합물이었다. 이들 블렌드막을 진공압 하에 일정 시간 동안 실온에서 건조하였다. 유리/ITO/PEDOT 기판상에서 관측된 PSEHTT:PC<sub>71</sub>BM (1:2) 블렌드막의 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼을 도 29a에 나타내었다. 100 mW/cm<sup>2</sup> AM1.5 태양광 및 암흑 하에서 PSEHTT:PC<sub>71</sub>BM (1:2) 태양전지 장치의 전류밀도-전압 곡선을 도 29b에 나타내었다. PSEHTT:PC<sub>71</sub>BM 태양전지의 경우, 전류밀도 12.60 mA/cm<sup>2</sup>, 개로전압 0.65V, 및 곡선 인자 0.61과 함께 전력 변환 효율 5.03%를 달성하였다.

[0377] 실시예 10 - 화학식(Ia)의 공중합체의 합성- 폴리[(4,4'-비스(3-(2-에틸-헥실)-4H-사이클로펜타[2,1-

*b;3,4-b'*]디티오펜)-2,6-디알-알트-(2,5-비스(3-(2-에틸-헥실)티오펜-2일)티아졸로[5,4-d]티아졸)] (PCPEHTT)



[0378]

[0379]

진술된 디스탄닐 화합물(9-1)(0.61g, 0.71mmol)과 디브로모 화합물(10-1)(0.40mg, 0.71mmol)과 무수 클로로벤젠(50mL)에 용해된 촉매 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐(0)(13mg, 0.014mmol)과 트리-*o*-톨릴포스핀(17mg, 0.06mmol)을 3일 동안 환류 온도에서 가열하였다. 그런 후에는 가열 조건을 50℃까지 낮추었다. 반응 혼합물을 5mL 염산-함유 200mL 메탄올에 부은 후 5시간 동안 교반시켰다. 검정색 침전물을 여과법으로 수거하고, 메탄올 및 헥산을 사용하여 Soxhlet 추출법으로 추가 정제시켜 PCPEHTT(170mg, 27%)를 얻었다.

[0380]

PCPEHTT는 실온에서 클로로포름, 클로로벤젠 및 디클로로벤젠과 같은 일반적인 유기 용매에 높은 가용성을 가진다. 도 30a는 희석 클로로포름 용액 중에 용해된 상태로서의 PCPEHTT의 흡수 스펙트럼과, 박막으로서의 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 용액 내에서의 흡수 최대점은 562nm인 것으로 밝혀졌다. 박막의 흡수 스펙트럼에서는 흡수 최대점이 568nm인 것으로 나타났다. 박막의 흡수단으로부터 구해진 광밴드갭은 1.85 eV였다. PCPEHTT의 HOMO 준위를 순환 전류전압법(CV) 결과(도 30b)로부터 추정하였다. 산화 반응의 개시점은 0.61V(vs SCE)였고, 이로부터 산출된 중합체의 HOMO 준위는 5.01 eV였다.

[0381]

PCPEHTT를 포함하는 트랜지스터

[0382]

OFET를 실리콘(게이트) 기판 및 실리콘 이산화물(유전체,  $t_{\text{ox}}=200$  또는 300nm) 기판 상부와, 패터닝된 금 소스/드레인 전극의 상부에 종래의 하면-접촉 및 하면-게이트 구조로 제조한 후, PCPEHTT의 전하수송 특성을 조사하였다. 장치의 채널 폭은 400 또는 800  $\mu\text{m}$ 로 하였고, 길이는 20 또는 40  $\mu\text{m}$ 로 하였다. 실리콘 이산화물의 표면을 옥틸트리클로로실란(OTS8)으로 세정 및 처리하였다. 소수성으로 개질된 산화물 상에 중합체를 1,2-디클로로벤젠(ODCB) 중의 용액으로부터 방사하였다. 이렇게 생성된 박막을 비활성 분위기 하에 200℃에서 10분 동안 어닐링하였다. 질소로 충전된 건조 상자 내에서 장치를 시험하였다. 포화 영역에서의 금속-산화물-반도체 전계효과 트랜지스터에 대한 표준 방정식:  $I_{\text{ds}}=(\mu C_{\text{o}}W/2L)(V_{\text{g}}-V_{\text{t}})^2$ 를 이용하여 전기 매개변수를 산출하였다. PCPEHTT OFET의 전형적인 출력 및 전달 특성을 도 31a 및 도 31b에 나타내었다.

[0383]

PCPEHTT를 포함하는 트랜지스터의 평균 정공 이동도( $\mu_{\text{h}}$ )는 0.0033  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ 인 것으로 관측되었다.  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ 비는  $10^4$ 보다 높았으며, 문턱전압( $V_{\text{t}}$ )은 -21.8V였다.

[0384]

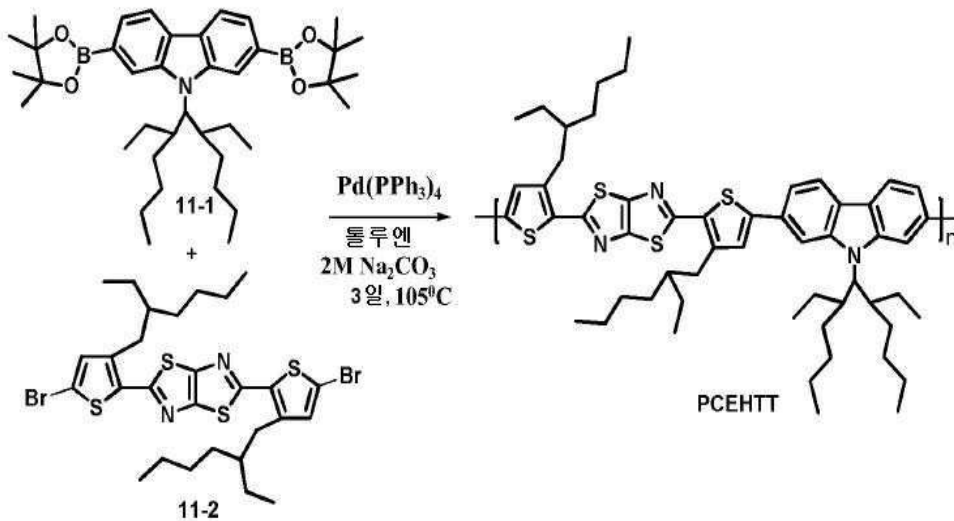
PCPEHTT를 포함하는 태양전지

[0385]

실시예 7에 개략적으로 설명된 바와 같이 PCPEHTT:PC<sub>71</sub>BM (1:2) 블렌드로부터 광기전력 전지를 제조하였다. 유리/ITO/PEDOT 기판상에서 관측된 PCPEHTT:PC<sub>71</sub>BM (1:2) 블렌드막의 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼을 도 32a에 나타내었다. 100  $\text{mW}/\text{cm}^2$  AM1.5 태양광 및 암흑 하에서 PCPEHTT:PC<sub>71</sub>BM (1:2) 태양전지 장치의 전류밀도-전압 곡선을 도 32b에 나타내었다. PCPEHTT:PC<sub>71</sub>BM (1:2) 태양전지의 경우, 전류밀도( $J_{\text{sc}}$ ), 개로전압( $V_{\text{oc}}$ ), 및 곡선 인자

(FF)가 각각  $6.90 \text{ mA/cm}^2$ , 0.785V 및 0.47이 되어, 전력 변환 효율 2.56%를 달성하였다

[0386] 실시예 11 - 화학식(Ia)의 공중합체의 합성 - 폴리[(9-[3-에틸-1-(2-에틸-헥실)-헵틸]-9H-카바졸)-2,7-디일-알트-(2,5-비스(3-(2-에틸 헥실)티오펜-2일)티아졸로[5,4-d]티아졸)] (PCEHTT):



[0387]

[0388] 3구 플라스크에 카바졸 디브로닉 디에스테르(carbazole diboronate diester) 11-1(0.5g, 0.76mmol), 디브로모 화합물 11-2(0.52g, 0.76mmol), Aliquat 336(70mg), 및 톨루엔(28mL)을 투입하였다. 상기 두 단량체가 용해된 후, 2M 탄산나트륨 수용액(10mL)을 첨가하였다. 그런 후에는 응축기가 구비된 플라스크를 진공처리한 후 여러 번 질소로 충전시켜 남아있는 미량의 공기를 제거하였다. 이어서, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (O)(Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)(18mg, 0.015mmol)을 첨가하였으며, 이렇게 얻은 혼합물을 아르곤 하에 105°C에서 72시간 동안 교반시켰다. 반응 혼합물을 실온까지 냉각시키고, 유기층을 분리하여, 물로 세척한 후, 메탄올에 침전시켰다. 공중합체 시료를 여과시키고, 과량의 메탄올로 세척하고, 건조한 후, 아세톤을 사용하여 Soxhlet 추출법으로 2일 동안 정제시켜 진한 갈색의 고형물(375mg, 57%)을 얻었다. 분자량을 낮추기 위해, 클로로포름을 사용하여 Soxhlet 추출법으로 공중합체를 추가 정제시켜 진한 갈색의 고형물(106mg)을 얻었다.

[0389] PCEHTT는 실온에서 클로로포름, 클로로벤젠 및 디클로로벤젠과 같은 많은 일반적인 유기 용매에 용해될 수 있다. 용액 내에서의 가시광선 흡수 최대점은 506nm인 것으로 밝혀졌다. 박막의 흡수 스펙트럼은 적색 편이되었고, 흡수 최대점은 519-660nm로 광범위하였다. 박막의 흡수단으로부터 구해진 광밴드갭은 1.84 eV였다.

[0390] **박막 트랜지스터의 제조 및 특성 평가**

[0391] PCEHTT에 기초한 트랜지스터를 실리콘(게이트) 기판 및 실리콘 이산화물(유전체,  $t_{\text{ox}}=200\text{-}300\text{nm}$ ) 기판 상부와, 패터닝된 금 소스/드레인 전극의 상부에 종래의 하면-접촉 및 하면-게이트 구조로 제조한 후 시험하였다. 장치의 채널 폭은 400-1000  $\mu\text{m}$ 로 하였고, 길이는 20-100  $\mu\text{m}$ 로 하였다. 실리콘 이산화물의 표면을 옥틸트리클로로실란(OTS8)으로 세정 및 처리하였다. 중합체 용액을 기판 위로 방사하였다. 그런 후에는 박막을 비활성 분위기 하에 200°C에서 10분 동안 어닐링하였다. 질소로 충전된 건조 상자 내에서 장치를 시험하였다. 포화 영역에서의 금속-산화물-반도체 전계효과 트랜지스터에 대한 표준 방정식:  $I_{\text{ds}}=(\mu C_{\text{o}}W/2L)(V_{\text{g}}-V_{\text{t}})^2$ 를 이용하여 전기 매개변수를 산출하였다. PCEHTT OFET의 전형적인 출력 및 전달 특성을 도 33a 및 도 33b에 나타내었다.

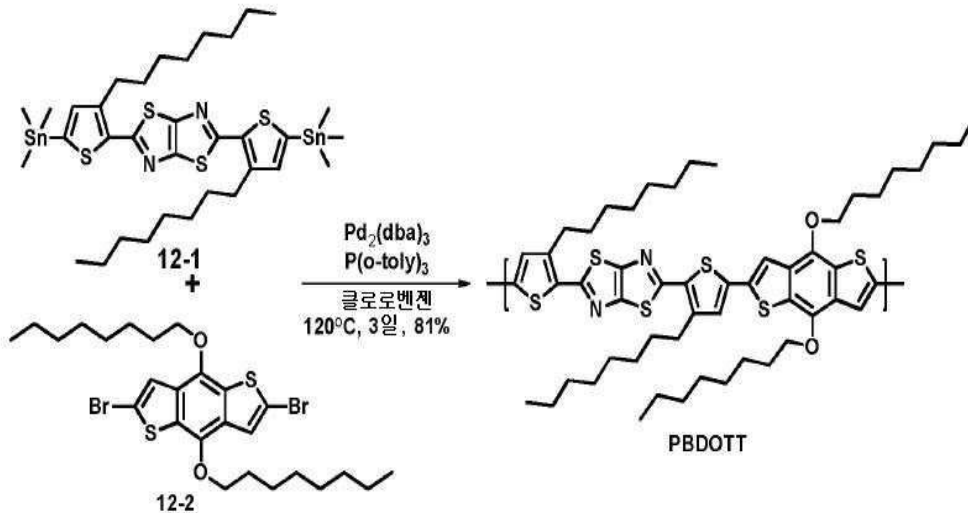
[0392] PCEHTT는 전류변조가 큰 ( $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} > 10^4$ ) p-채널 특성을 나타내었다. PCEHTT의 최대 정공 이동도는 0.0022  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ 였고, 평균 정공 이동도는 0.0018  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ 였다. PCEHTT의 평균 문턱전압( $V_{\text{t}}$ )은 -24.0V였다.

[0393] **PCEHTT 태양전지의 제조 및 시험**

[0394] PCEHTT를 공여체 성분으로, 그리고 PC<sub>71</sub>BM을 수용체 성분으로 사용하여 태양전지를 제조하였다. 이들 태양전지는, PCEHTT:PC<sub>71</sub>BM 블렌드(1:2 중량비) 활성층을 PEDOT:PSS로 코팅된 ITO 기판상에 스핀-코팅한 후,

1nm LiF와 100nm 알루미늄으로 구성된 캐소드를 열증발기 내에서 증착시킴으로써 만들었다. PCEHTT:PC<sub>71</sub>BM 블렌드 용액은, 6mg/ml PCEHTT 클로로포름 용액을 60mg/ml PC<sub>71</sub>BM ODCB 용액과 교반 하에 혼합시켜 마련하였다. 활성층의 스핀-코팅은 글로브 박스 내에서 수행되었으며, 막을 10분 동안 180℃에서 어닐링하였다. 태양전지의 활성 영역은 9 mm<sup>2</sup>였다. 암흑 및 태양광 하에서 측정된 PCEHTT:PC<sub>71</sub>BM (1:2 중량비) 태양전지들의 전류밀도-전압 (J-V) 곡선을 도 34에 나타내었다. 본 태양전지의 경우, 전류밀도(J<sub>sc</sub>), 개로전압(V<sub>oc</sub>), 및 곡선 인자(FF)가 각각 5.96 mA/cm<sup>2</sup>, 0.68V 및 0.42가 되어, 피크 전력 변환 효율(PCE) 1.70%을 달성하였다.

[0395] **실시예 12 - 화학식(Ia)의 공중합체의 합성 - 폴리(3-옥틸옥시티오펜-2-일)벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜-2,6-디일-알트-(2,5-비스(3-옥틸티오펜-2일)티아졸로[5,4-d]티아졸) (PBDOTT)**



[0396]

[0397] **합성 과정**

[0398] 디스탈닐 화합물 12-1(0.5g, 0.58mmol)과 디브로모 화합물 12-2(0.35mg, 0.58mmol)과 무수 클로로벤젠(40mL)에 용해된 촉매 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐(0)(11mg, 0.06mmol)과 트리-*o*-톨릴포스핀(14mg, 0.12mmol)을 3 일 동안 120℃에서 가열하였다. 그런 후에는 가열 조건을 50℃까지 낮추었다. 반응 혼합물을 5mL 염산-함유 200mL 메탄올에 부은 후 5시간 동안 교반시켰다. 갈색 침전물을 여과법으로 수거하고, 메탄올 및 헥산을 사용하여 Soxhlet 추출법으로 추가 정제시켰다.

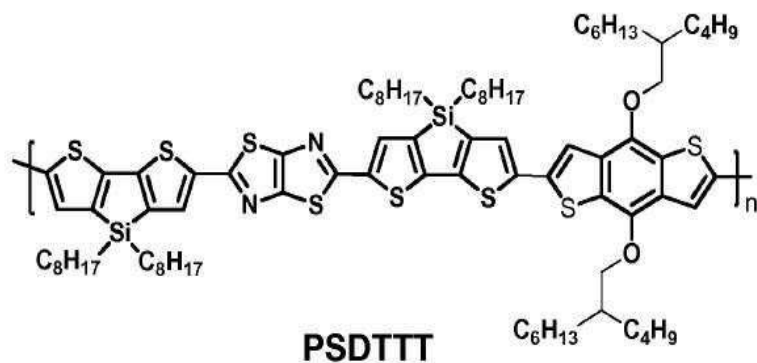
[0399] PBDOTT는 심지어 고온(60-180℃)에서도 클로로포름, 클로로벤젠 및 디클로로벤젠과 같은 유기 용매에 용해되지 않는다. PBDOTT는 매우 높은 온도(200℃)에서 1,2,4-트리클로로벤젠에 일부 용해될 수 있다. 1,2,4-트리클로로 벤젠(약 10<sup>-5</sup> M)용액 내에서의 흡수 최대점은 542nm 및 587nm인 것으로 밝혀졌다. 박막의 흡수 스펙트럼에서는 흡수 최대점이 538nm 및 583nm인 것으로 나타났다. 박막의 흡수단으로부터 구해진 광밴드갭은 1.91 eV였다.

[0400] **박막 트랜지스터의 제조 및 특성 평가**

[0401] PBDOTT에 기초한 트랜지스터를 실리콘(게이트) 기판 및 실리콘 이산화물(유전체, t<sub>ox</sub>=200-300nm) 기판 상부와, 패터닝된 금 소스/드레인 전극의 상부에 종래의 하면-접촉 및 하면-게이트 구조로 제조한 후 시험하였다. 장치의 채널 폭은 400-1000 μm로 하였고, 길이는 20-100 μm로 하였다. 실리콘 이산화물의 표면을 옥틸트리클로로실란(OTS8)으로 세정 및 처리하였다. 중합체 용액을 기판 위로 방사하였다. 그런 후에는 박막을 비활성 분위기 하에 200℃에서 10분 동안 어닐링하였다. 절소로 충전된 건조 상자 내에서 장치를 시험하였다. 포화 영역에서의 금속-산화물-반도체 전계효과 트랜지스터에 대한 표준 방정식:  $I_{ds} = (\mu C_o W / 2L)(V_g - V_t)^2$ 를 이용하여 전기 매개변수를 산출하였다. PBDOTT는 전류변조가 큰 ( $I_{on}/I_{off} > 10^4$ ) p-채널 특성을 나타내었다. PBDOTT의 최대 정공 이동도는 0.00026 cm<sup>2</sup>/Vs였고, 평균 정공 이동도는 0.00026 cm<sup>2</sup>/Vs였다. PBDOTT의 평균 문턱전압(V<sub>t</sub>)은 -3.4V였다.

[0402] **실시예 13 - 화학식(Ib)의 공중합체의 합성 - 폴리[(4,8-디(2-부틸옥틸옥시)벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜-2,6'-**

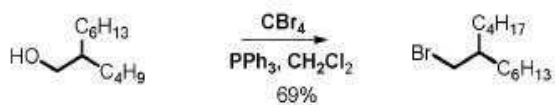
디일-알트-(2,5-비스(4,4'-비스(2-옥틸)디티에노[3,2-b:''',3'-d]실롤-2,6-디일)티아졸로[4,4-d]티아졸]  
(PSDTTT)



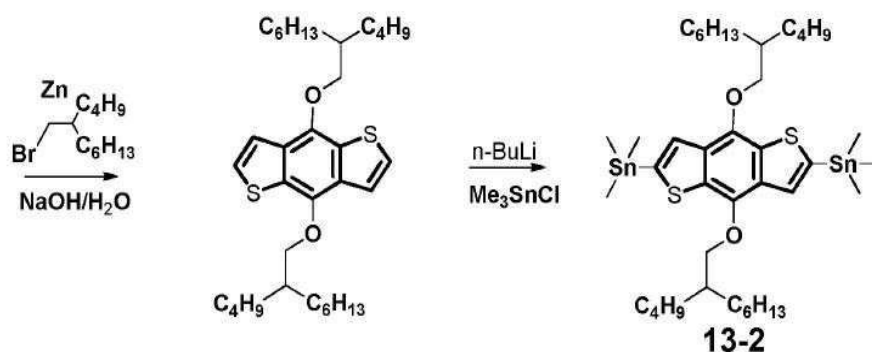
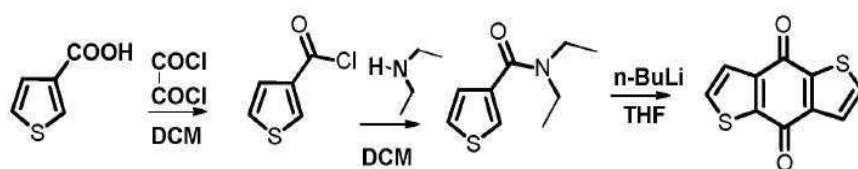
[0403]

[0404] 공단량체 13-2의 합성

[0405] 하기에 나타낸 공단량체 13-2의 합성은 문헌 Huo, L.; Hou, J.; Chen, H. Y.; Zhang, S.; Jiang, Y.; Chen, T. L.; Yang, Y. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6564에 보고되었으며, 그 전체가 본원에 참조로써 통합되었다.

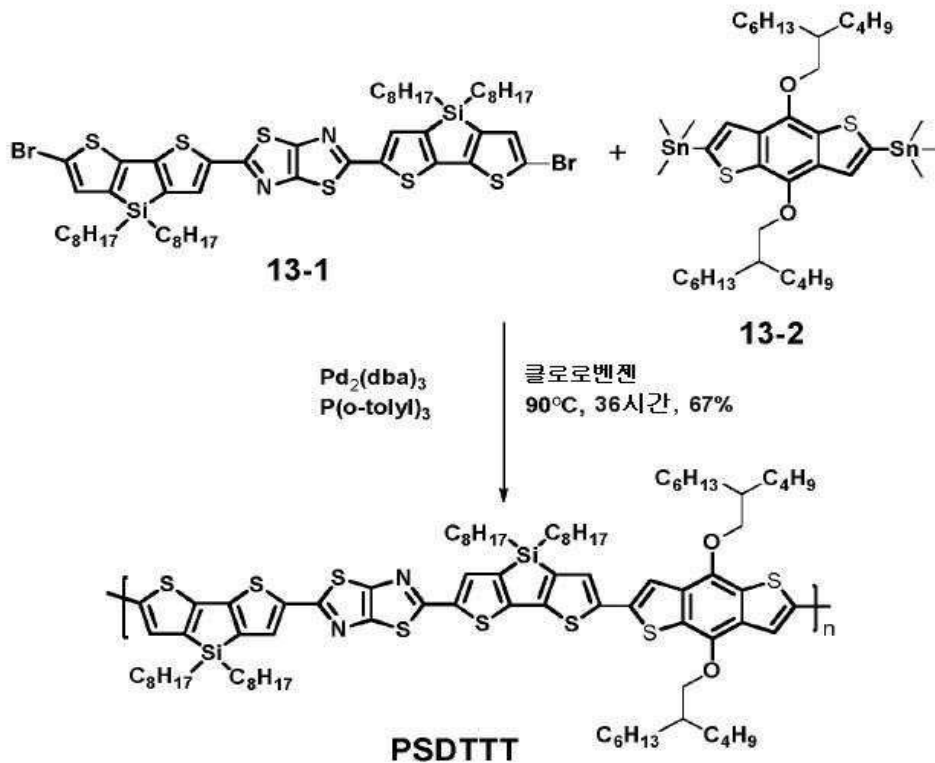


[0406]



[0407]

[0408] 폴리[(4,8-디(2-부틸옥틸옥시)벤조[1,2-b;d,4-b]디티오펜)-2,6'-디일-알트-(2,5-비스(4,4'-비스(2-옥틸)디티에노[3,2-b:''',3'-d]실롤-2,6-디일)티아졸로[4,4-d]티아졸] (PSDTTT) 중합체의 합성



[0409]

[0410]

디스탈닐 화합물 2(0.26g, 0.30mmol)과 디브로모 화합물 1(0.33mg, 0.30mmol)과 무수 클로로벤젠(23mL)에 용해된 촉매 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(5mg, 0.06mmol)과 트리-*o*-톨릴포스핀(7mg, 0.2mmol)을 36시간 동안  $80^\circ\text{C}$ 에서 가열하였다. 그런 후에는 가열 조건을  $50^\circ\text{C}$ 까지 낮추었다. 반응 혼합물을 5mL 염산-함유 200mL 메탄올에 부은 후 5시간 동안 교반시켰다. 갈색 침전물을 여과법으로 수거하고, 메탄올 및 헥산을 사용하여 Soxhlet 추출법으로 추가 정제시켰다. PSDTTT는 실온에서 클로로포름, 클로로벤젠 및 디클로로벤젠과 같은 일반적인 유기 용매에 용해될 수 있다.

[0411]

PSDTTT는 가시광선 영역에서의 폭넓은 흡수와 함께 월등한 막형성 특성과 기계적 강도를 지니고 있다. 도 34는 희석된 클로로포름(약  $10^{-5}\text{M}$ ) 중에 용해된 상태로서의 PSDTTT의 흡수 스펙트럼과, 박막으로서의 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 용액 내에서의 흡수 최대점은 571nm 및 614nm인 것으로 밝혀졌다. 윤기나는 금속 박막의 흡수 스펙트럼에서는 흡수 최대점이 576nm 및 618nm인 것으로 나타났다. 박막의 흡수단으로부터 구해진 광밴드갭은 1.77 eV였다.

[0412]

**PSDTTT를 포함하는 트랜지스터**

[0413]

PSDTTT에 기초한 트랜지스터를 실리콘(게이트) 기판 및 실리콘 이산화물(유전체,  $t_{\text{ox}}=200\text{-}300\text{nm}$ ) 기판 상부와, 패터닝된 금 소스/드레인 전극의 상부에 종래의 하면-접촉 및 하면-게이트 구조로 제조한 후 시험하였다. 장치의 채널 폭은  $400\text{-}1000\text{ }\mu\text{m}$ 로 하였고, 길이는  $20\text{-}100\text{ }\mu\text{m}$ 로 하였다. 실리콘 이산화물의 표면을 옥틸트리클로로실란(OTS8)으로 세정 및 처리하였다. 중합체 용액을 기판 위로 방사하였다. 그런 후에는 박막을 비활성 분위기 하에  $200^\circ\text{C}$ 에서 10분 동안 어닐링하였다. 질소로 충전된 건조 상자 내에서 장치를 시험하였다. 포화 영역에서의 금속-산화물-반도체 전계효과 트랜지스터에 대한 표준 방정식:  $I_{\text{ds}}=(\mu C_0 W/2L)(V_g-V_t)^2$ 를 이용하여 전기 매개변수를 산출하였다. PSDTTT OFET의 전형적인 출력 및 전달 특성을 도 35a와 도 35b에 나타내었다. PSDTTT는 전류변조가 큰 ( $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} > 10^4$ ) p-채널 특성을 나타내었다. PSDTTT의 최대 정공 이동도는  $0.0088\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 였고, 평균 정공 이동도는  $0.0085\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 였다. PSDTTT의 평균 문턱전압( $V_t$ )은  $-23.3\text{V}$ 였다.

[0414]

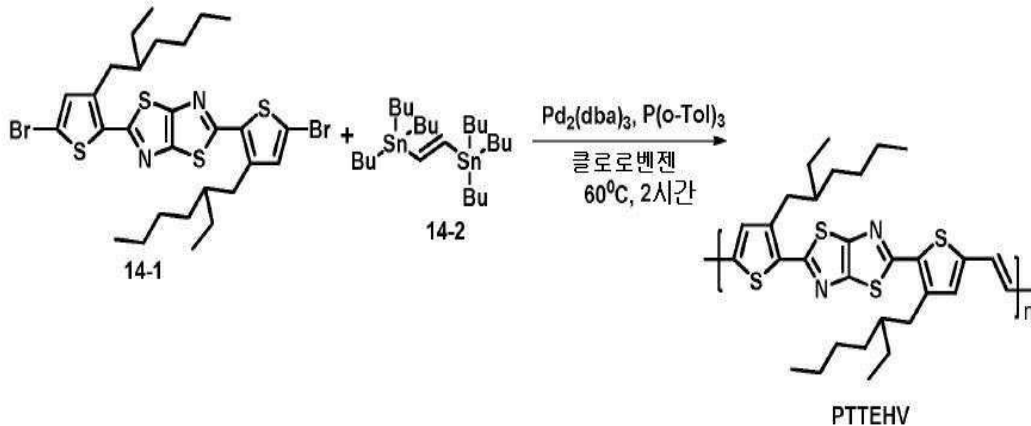
**PSDTTT 태양전지의 제조 및 시험**

[0415]

풀러렌 유도체인 PC<sub>71</sub>BM을 수용체 성분으로 사용하여 벌크 헤테로접합 태양전지를 제조하여, PSDTTT의 광기전력 특성을 평가하였다. PSDTTT:PC<sub>71</sub>BM (1:2 중량비) 블렌드 용액은, ODCB 중의 6mg/ml PSDTTT 용액을 ODCB 중의

60mg/ml PC<sub>71</sub>BM 용액과 교반 하에 혼합시켜 마련하였다. 태양전지는, PSDTTT:PC<sub>71</sub>BM 블렌드(1:2 중량비) (활성) 층을 PEDOT:PSS로 코팅된 ITO 기판상에 스핀-코팅한 후, 1nm LiF와 100nm 알루미늄으로 구성된 캐소드를 열증발기 내에서 증착시킴으로써 만들었다. 활성층의 스핀-코팅은 글로브 박스 내에서 수행되었으며, 막을 10분 동안 180℃에서 어닐링하였다. 태양전지의 활성 영역은 9 mm<sup>2</sup>였다. 암흑 및 태양광 하에서 측정된 PSDTTT:PC<sub>71</sub>BM (1:2 중량비) 태양전지들의 전류밀도-전압(J-V) 곡선을 도 36에 나타내었다. 본 태양전지의 경우, 전류밀도(J<sub>sc</sub>), 개로전압(V<sub>oc</sub>), 및 곡선 인자(FF)가 각각 9.47 mA/cm<sup>2</sup>, 0.73V 및 0.62가 되어, 피크 전력 변환 효율(PCE) 4.3%를 달성하였다.

[0416] 실시예 14 - 폴리(2,5-비스(3-(2-에틸-헥실)티오펜-2일)티아졸로[5,4-d]티아졸)비닐렌](PTTEHV)의 합성



[0417]

[0418] PTTEHV의 합성

[0419] 디틴(ditin) 화합물 14-2(426mg, 0.7mmol)과 디브로모 화합물 14-1(0.48mg, 0.7mmol)과 무수 클로로벤젠(40mL)에 용해된 촉매 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐(0)(13mg, 0.01mmol)과 트리-*o*-톨릴포스핀(17mg, 0.05mmol)을 2시간 동안 60℃에서 가열하였다. 그런 후에는 가열 조건을 50℃까지 낮추었다. 반응 혼합물을 7.5mL 염산-함유 300mL 메탄올에 부은 후 5시간 동안 교반시켰다. 갈색 침전물을 여과법으로 수거하고, 메탄올, 헥산, 디클로로메탄 및 클로로포름을 사용하여 Soxhlet 추출법으로 추가 정제시켰다. 클로로포름 분획을 증발시켜 진한 갈색 고형물(115mg, 38%)을 얻었다.

[0420] PTTEHV는 실온에서 클로로포름에 용해될 수 있으며, 100℃에서는 클로로벤젠 및 디클로로벤젠에 용해될 수 있다. 희석된 CHCl<sub>3</sub>(약 10<sup>-5</sup>M) 용액 내에서의 흡수 최대점은 536nm인 것으로 밝혀졌다. 박막의 흡수 스펙트럼은 적색 편이되었고, 흡수 최대점은 579nm 및 629nm로 광범위하였다. 막의 흡수단으로부터 구해진 광밴드갭은 1.80 eV였다. PTTEHV의 HOMO 준위를 순환 전류전압법(CV) 결과로부터 추정하였다. 산화 반응 및 환원 반응의 개시점은 1.0V 및 -0.87V(vs SCE)였고, 이로부터 산출된 중합체의 HOMO 준위 및 LUMO 준위는 5.4 eV 및 3.5 eV였다. 중합체 PTTEHV의 전기화학적 밴드갭은 1.87 eV였다.

[0421] PTTEHV를 포함하는 트랜지스터

[0422] PTTEHV에 기초한 트랜지스터를 실리콘(게이트) 기판 및 실리콘 이산화물(유전체, t<sub>ox</sub>=200-300nm) 기판 상부와, 패터닝된 금 소스/드레인 전극의 상부에 종래의 하면-접촉 및 하면-게이트 구조로 제조한 후 시험하였다. 장치의 채널 폭은 400-1000 μm로 하였고, 길이는 20-100 μm로 하였다. 실리콘 이산화물의 표면을 옥틸트리클로로실란(OTS8)으로 세정 및 처리하였다. 중합체 용액을 기판 위로 방사하였다. 그런 후에는 박막을 비활성 분위기 하에 200℃에서 10분 동안 어닐링하였다. 질소로 충전된 건조 상자 내에서 장치를 시험하였다. 포화 영역에서의 금속-산화물-반도체 전계효과 트랜지스터에 대한 표준 방정식: I<sub>ds</sub>=(μC<sub>o</sub>W/2L)(V<sub>g</sub>-V<sub>t</sub>)<sup>2</sup>를 이용하여 전기 매개변수를 산출하였다. PTTEHV OFET의 전형적인 출력 및 전달 특성을 도 38a와 도 38b에 나타내었다. PTTEHV는 전류변조가 큰 (I<sub>on</sub>/I<sub>off</sub> > 10<sup>4</sup>) p-채널 특성을 나타내었다. PTTEHV의 최대 정공 이동도는 0.0087cm<sup>2</sup>/Vs였고, 평균 정공 이동도는 0.0078 cm<sup>2</sup>/Vs였다. PTTEHV의 평균 문턱전압(V<sub>t</sub>)은 -19.0V였다.

[0423] **PTTEHV 태양전지의 제조 및 시험**

[0424] PTTEHV를 공여체 성분으로, PC<sub>71</sub>BM을 수용체 성분으로 사용하여 태양전지를 제조하였다. PEDOT:PSS로 코팅된 ITO 기판상에 클로로포름 중의 PTTEHV:PC<sub>71</sub>BM (1:2 중량비) 블렌드 용액을 스핀-코팅하여 태양전지의 활성층을 형성하였다. 1nm LiF와 100nm 알루미늄으로 구성된 캐소드를 열증발기 내에서 증착시킴으로써 태양전지 장치를 완성하였다. 활성층의 스핀-코팅은 글로브 박스 내에서 수행되었으며, 막을 10분 동안 180℃에서 어닐링하였다. 태양전지의 활성 영역은 9 mm<sup>2</sup>였다.

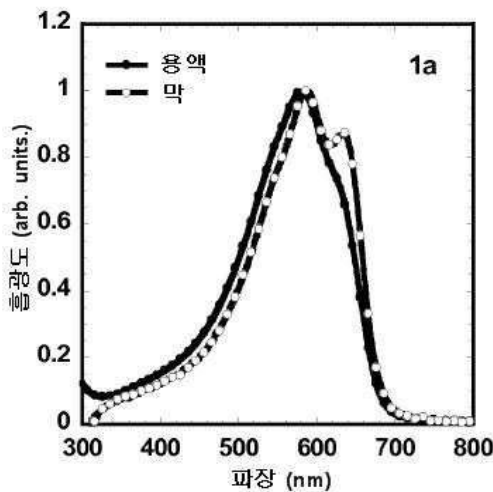
[0425] 도 39a는 유리/ITO/PEDOT 기판상에서 PTTEHV:PC<sub>71</sub>BM (1:2) 블렌드 막들의 광학 흡수 스펙트럼을 나타내고, 도 39b는 100 mW/cm<sup>2</sup> AM1.5 태양광 및 암흑 하에서 측정된 PTTEHV:PC<sub>71</sub>BM (1:2) 태양전지 장치의 전류밀도-전압 곡선을 나타낸다. PTTEHV:PC<sub>71</sub>BM (1:2) 벌크 헤테로접합 태양전지의 경우, 4.31 mA/cm<sup>2</sup>의 J<sub>sc</sub>, 0.63V의 V<sub>oc</sub> 및 0.32의 FF와 함께, 0.87%의 전력 변환 효율 성능이 관측되었다.

[0426] **결론**

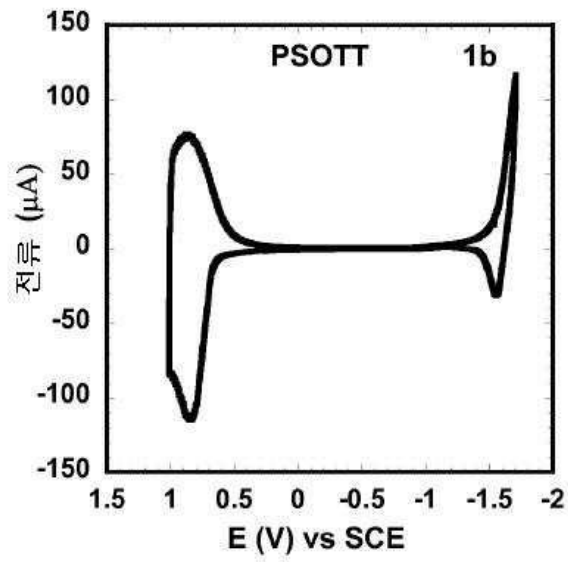
[0427] 상기 명세서, 실시예 및 데이터는 본 발명의 다양한 조성물과 장치의 제조 및 사용, 그리고 이들의 제조 및 사용 방법에 대한 바람직한 기술사항을 제공한다. 이들 설명과 관련하여, 당업자라면 본원에 개시 및 청구된 발명의 많은 추가적인 구현예를 고안할 수 있다는 점이 자명하며, 이들 구현예는 본원에 개시 및 청구된 발명의 범주 내에 속한다. 이하 첨부된 청구범위는 이러한 구현예의 일부를 밝힌다.

**도면**

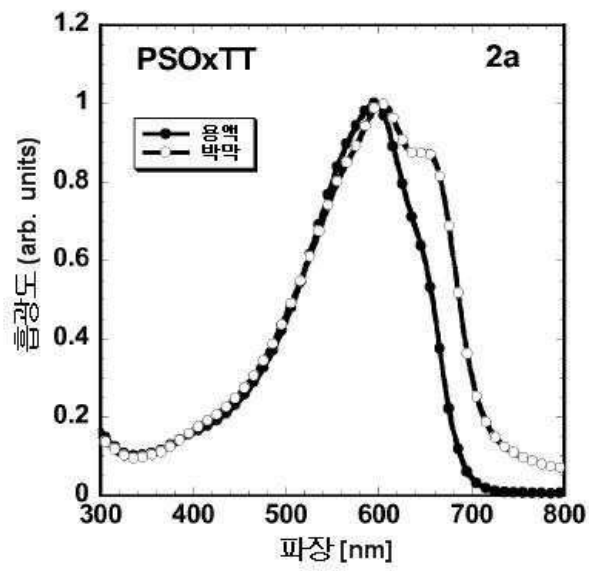
**도면1a**



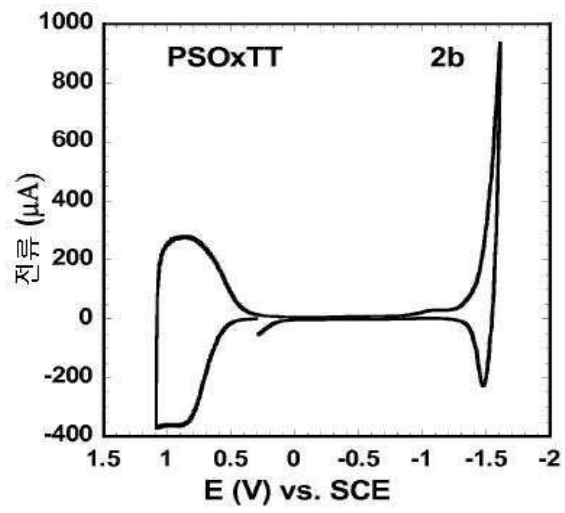
도면1b



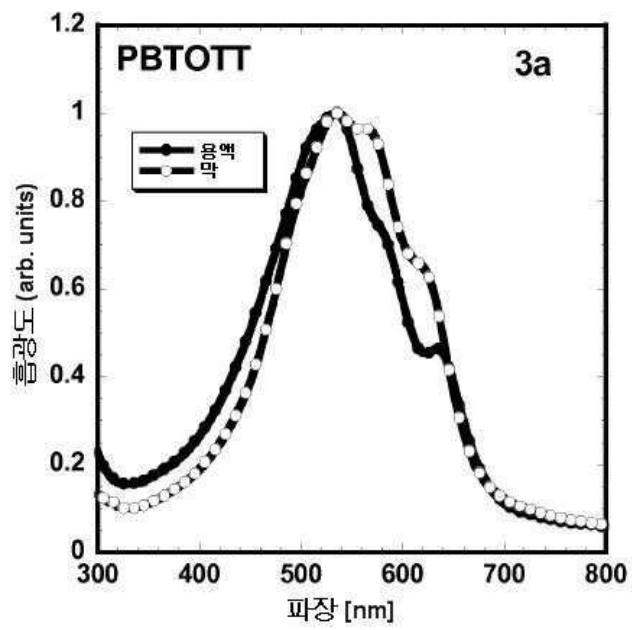
도면2a



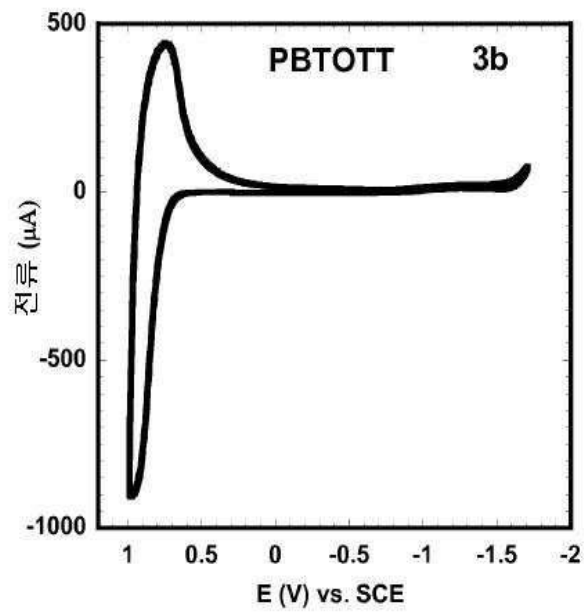
도면2b



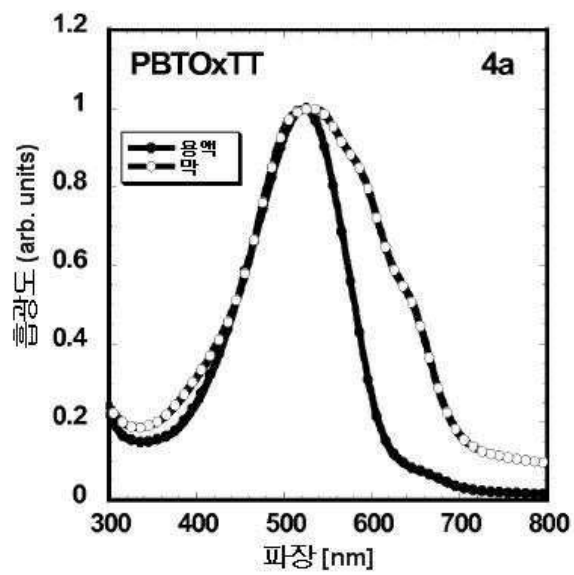
도면3a



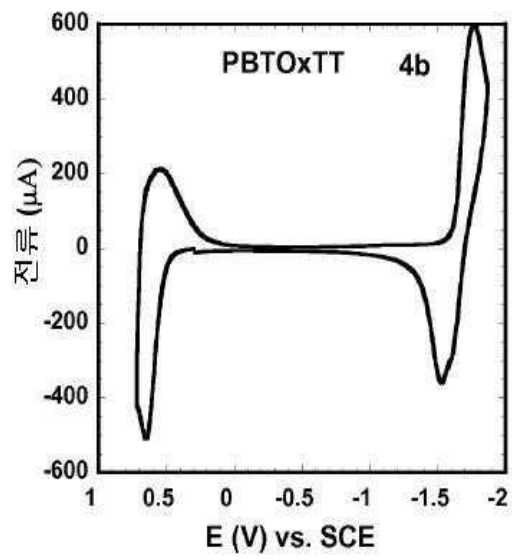
도면3b



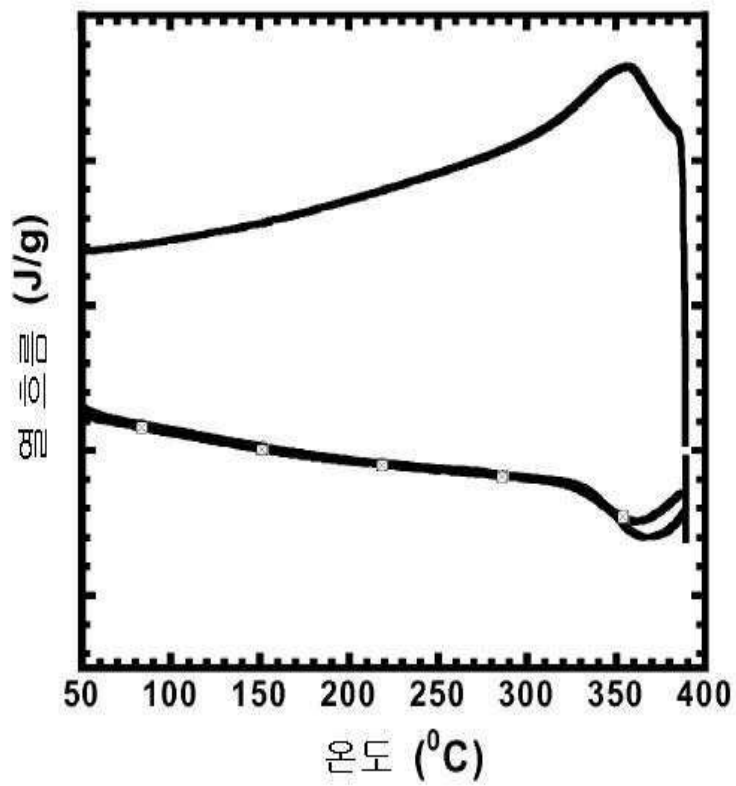
도면4a



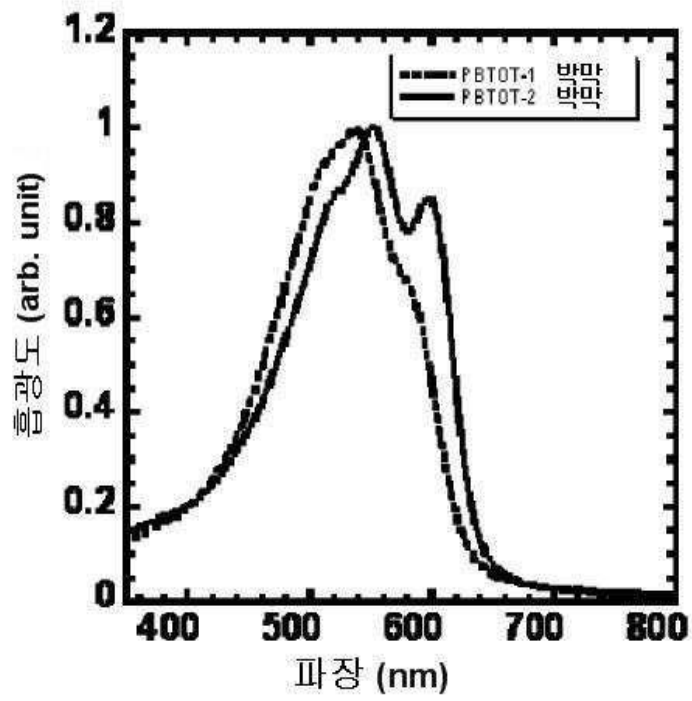
도면4b



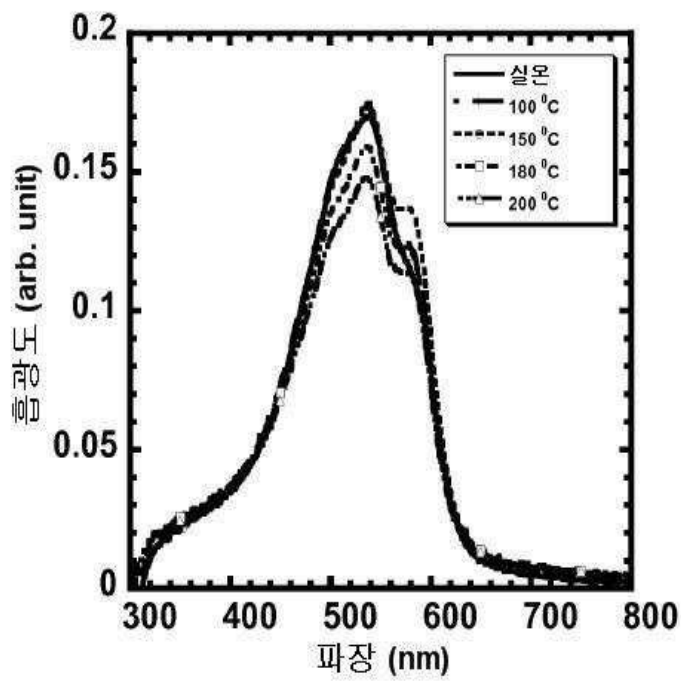
도면5



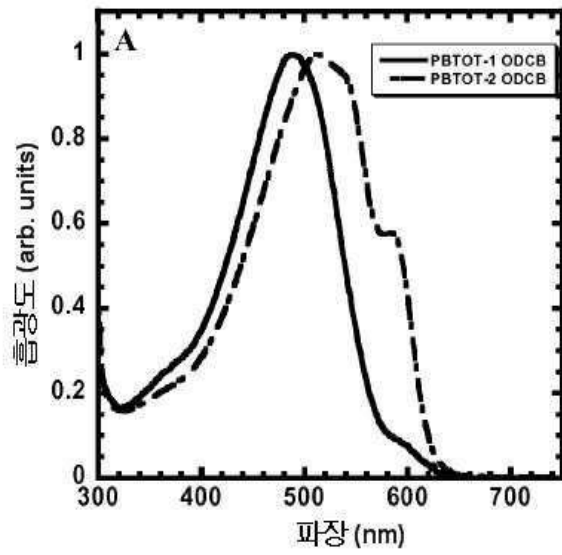
도면6



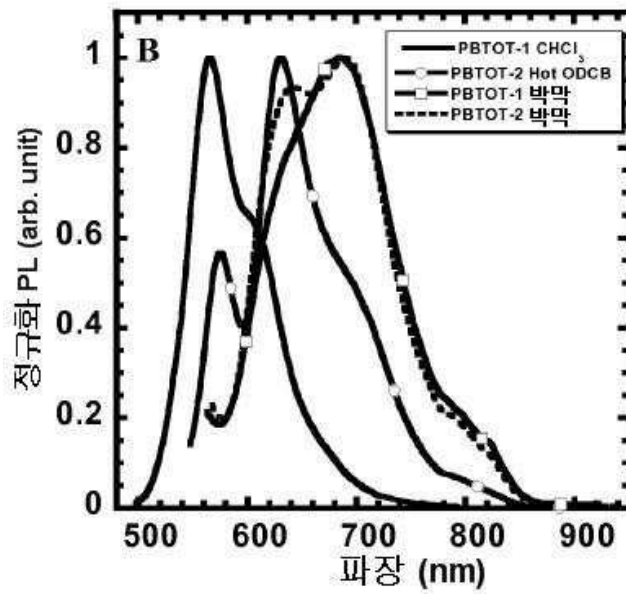
도면7



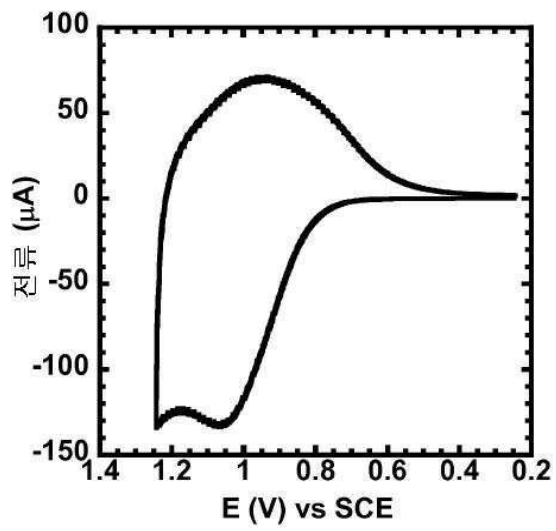
도면8a



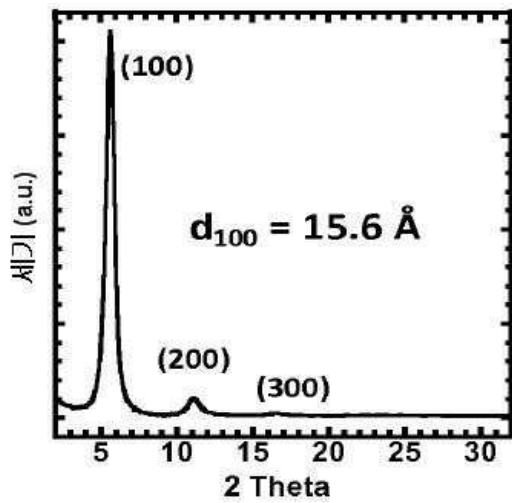
도면8b



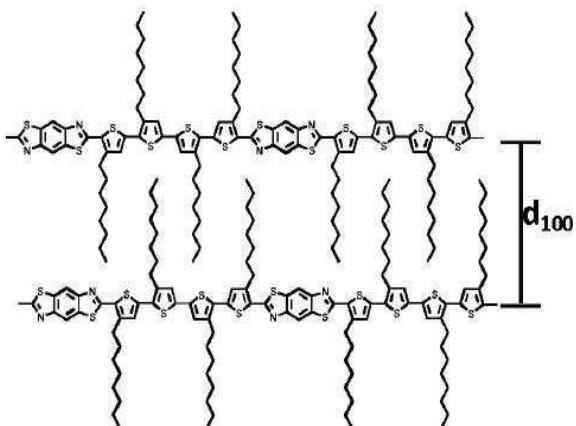
도면9



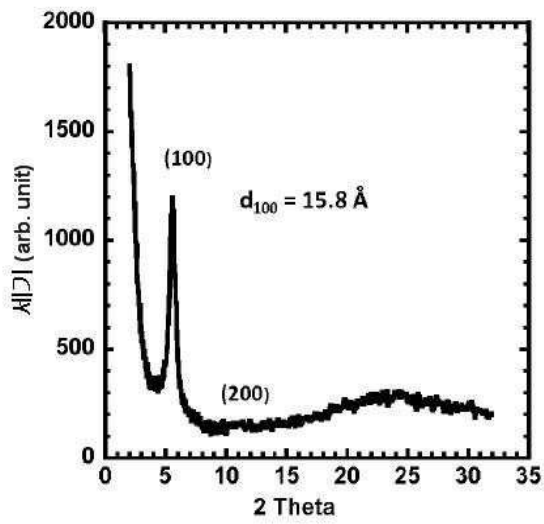
도면10a



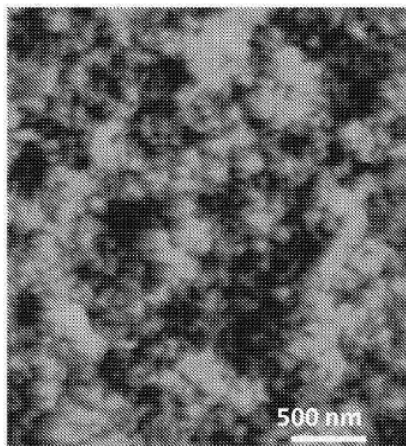
도면10b



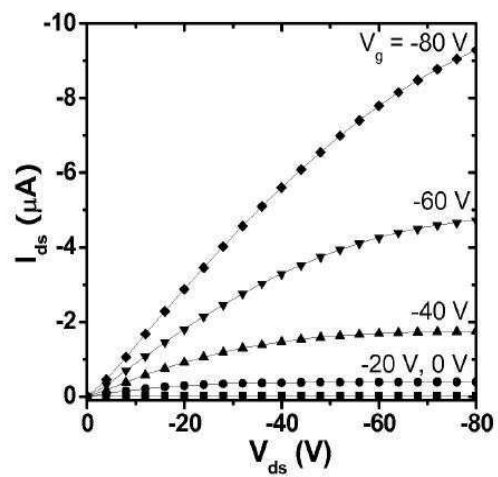
도면10c



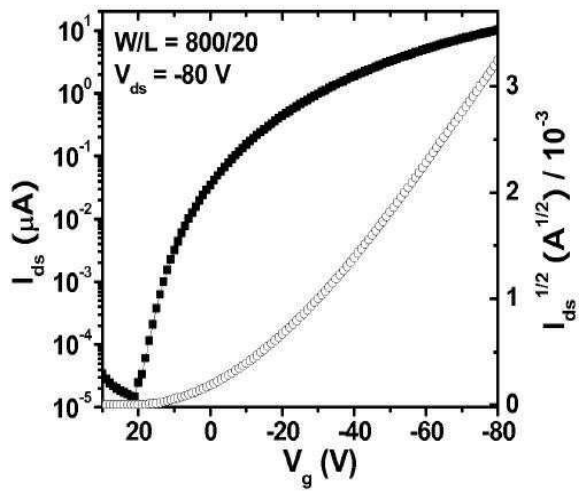
도면11



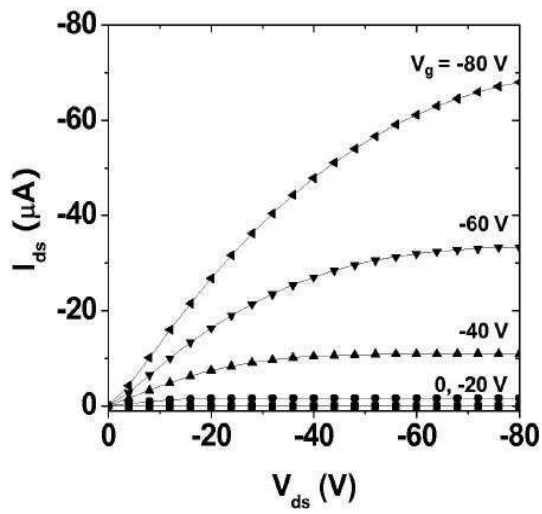
도면12a



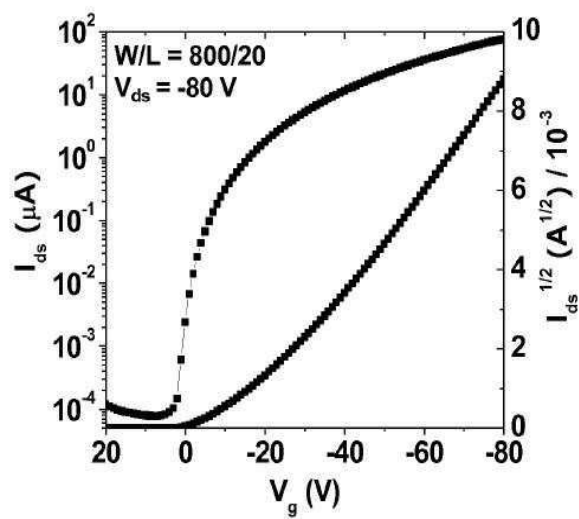
도면12b



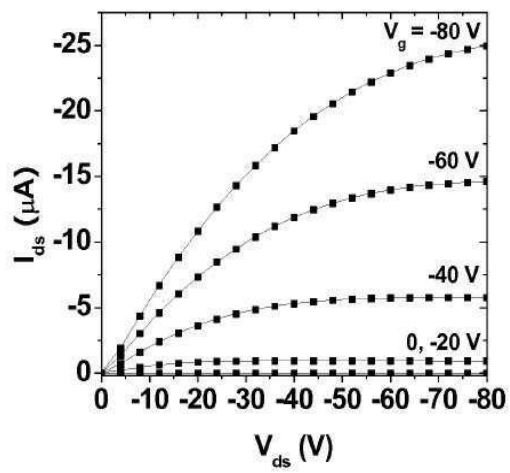
도면13a



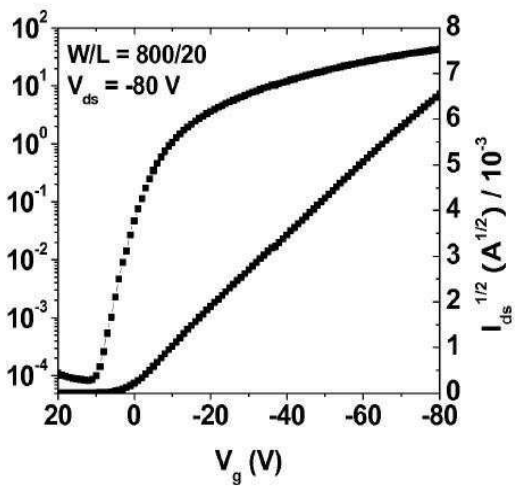
도면13b



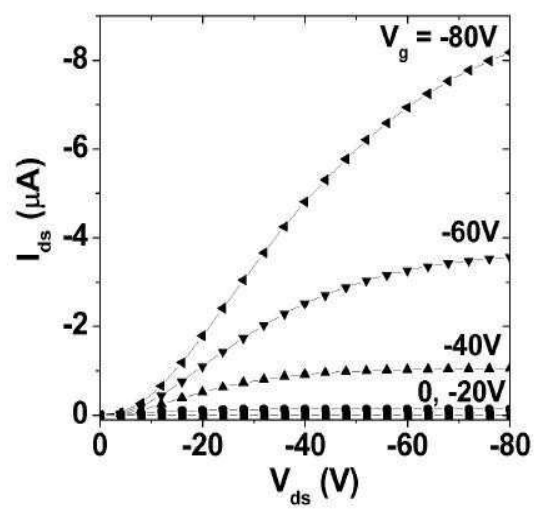
도면14a



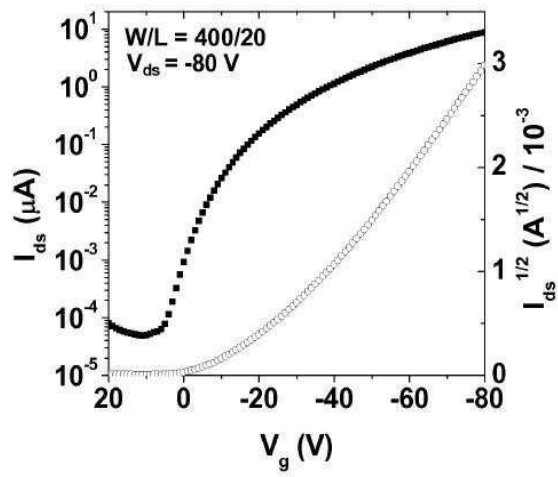
도면14b



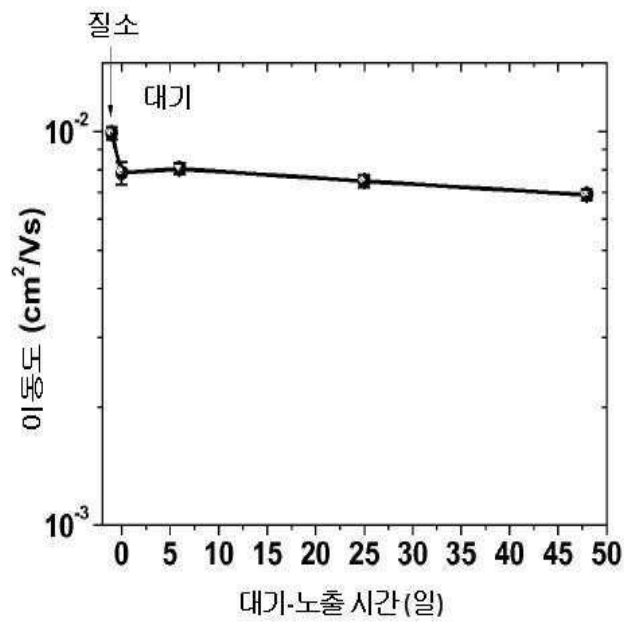
도면15a



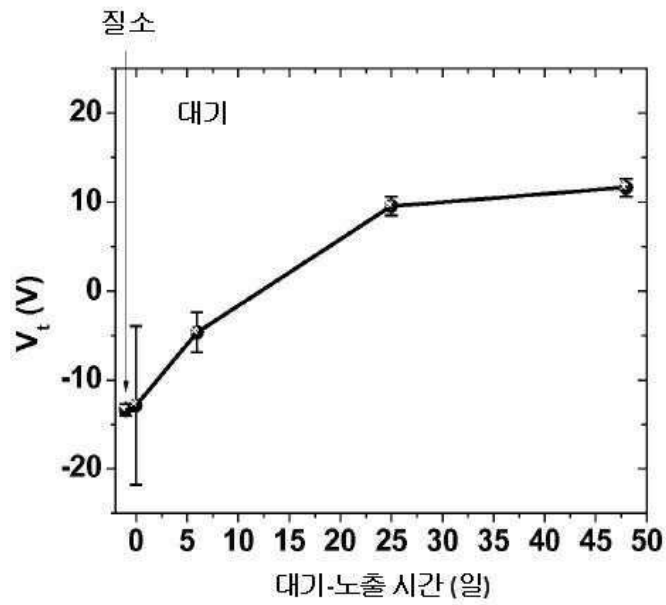
도면15b



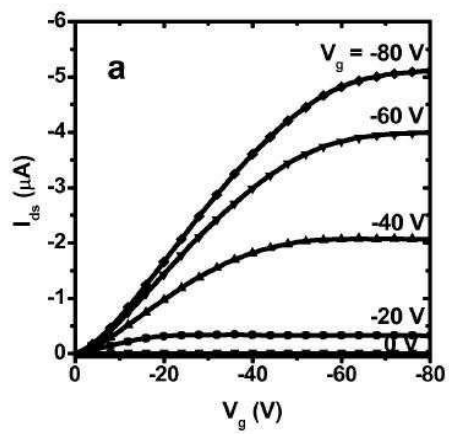
도면16a



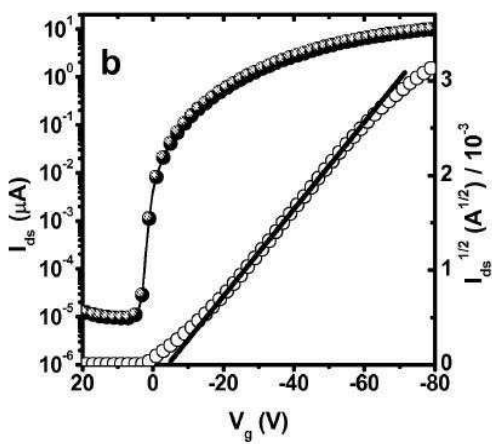
도면16b



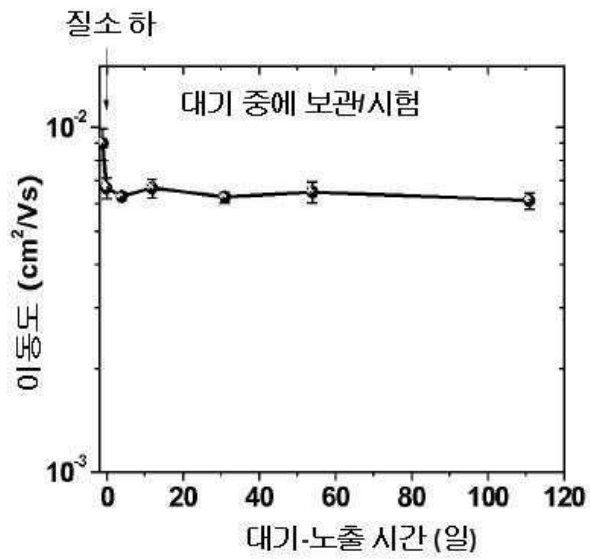
도면17a



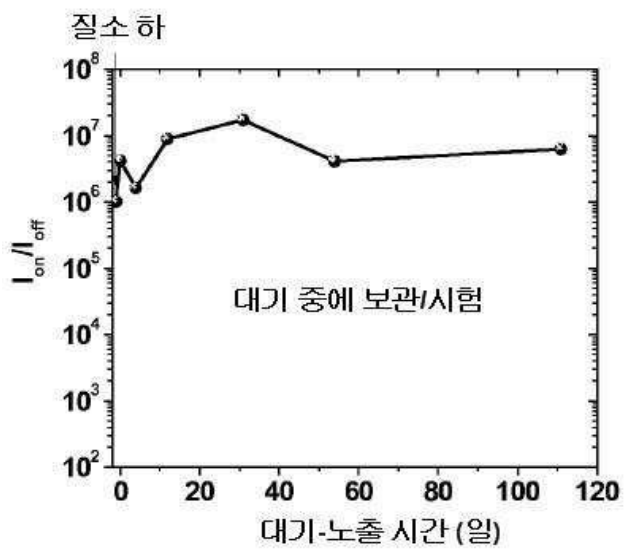
도면17b



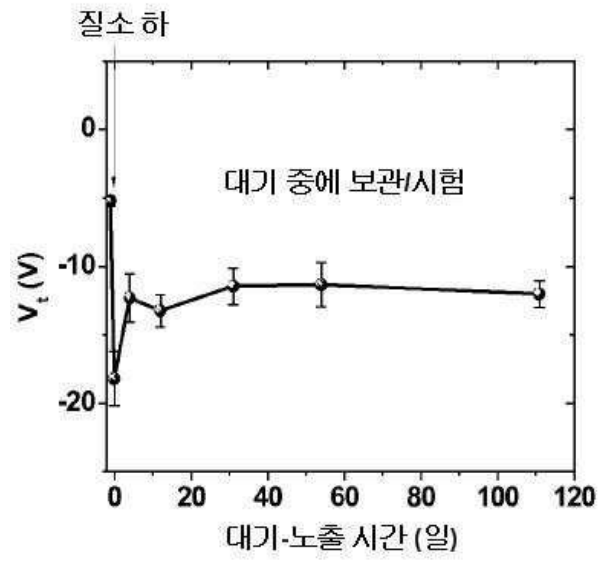
도면18a



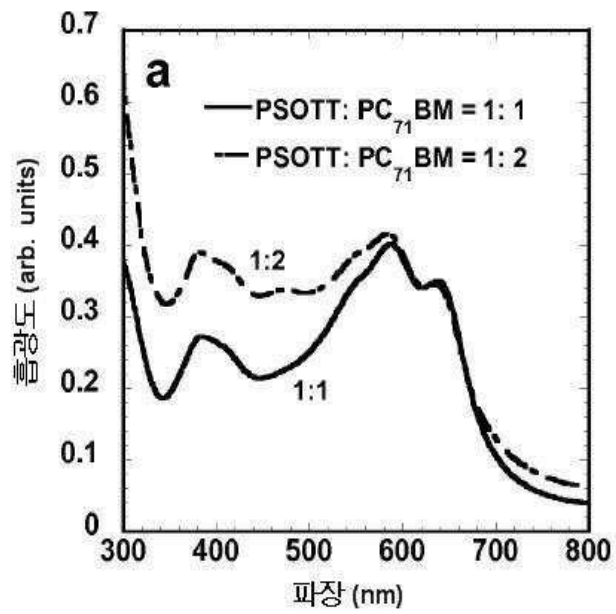
도면18b



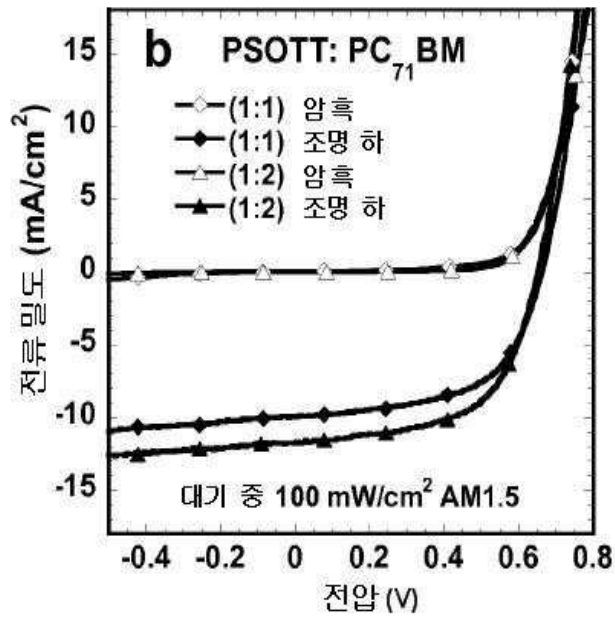
도면18c



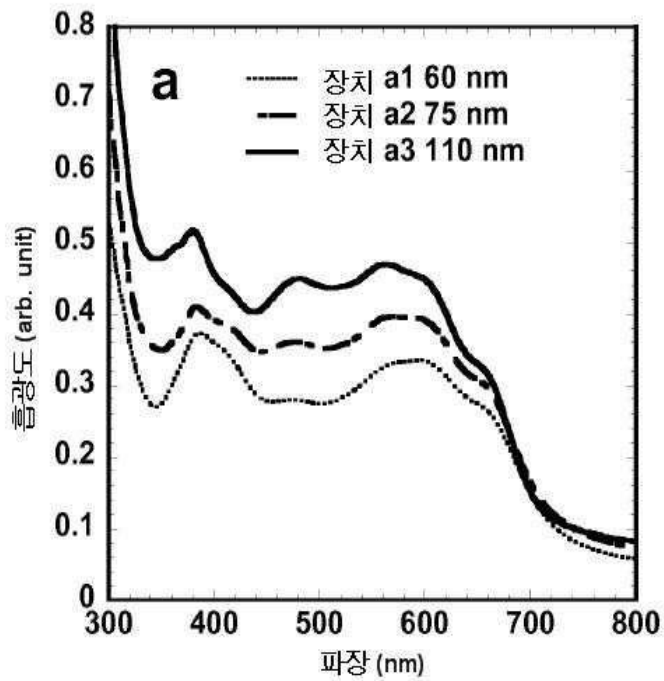
도면19a



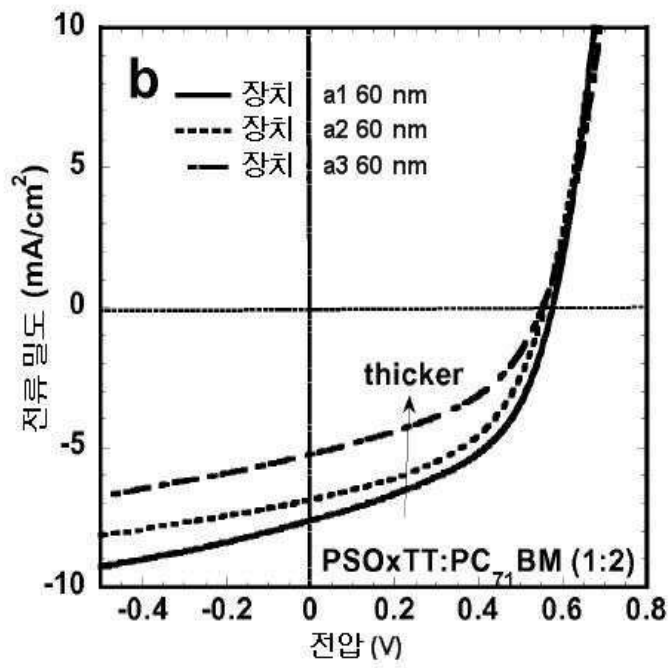
도면19b



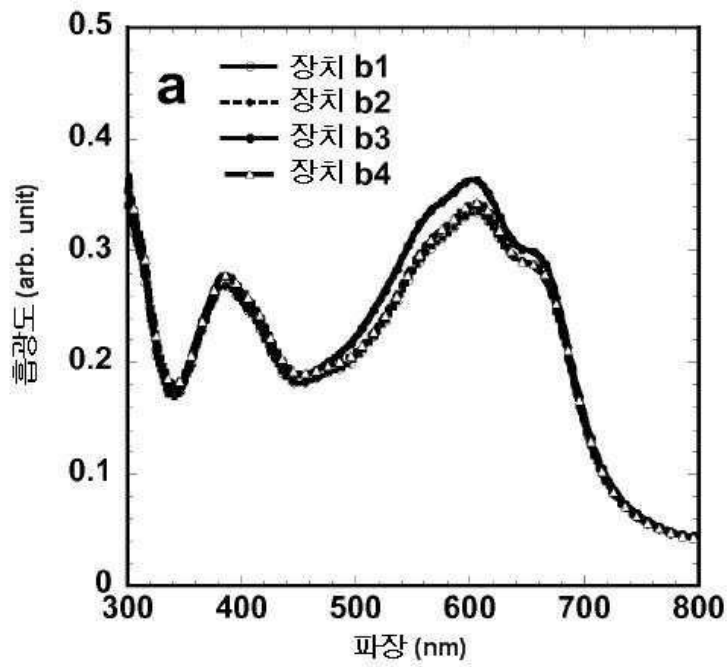
도면20a



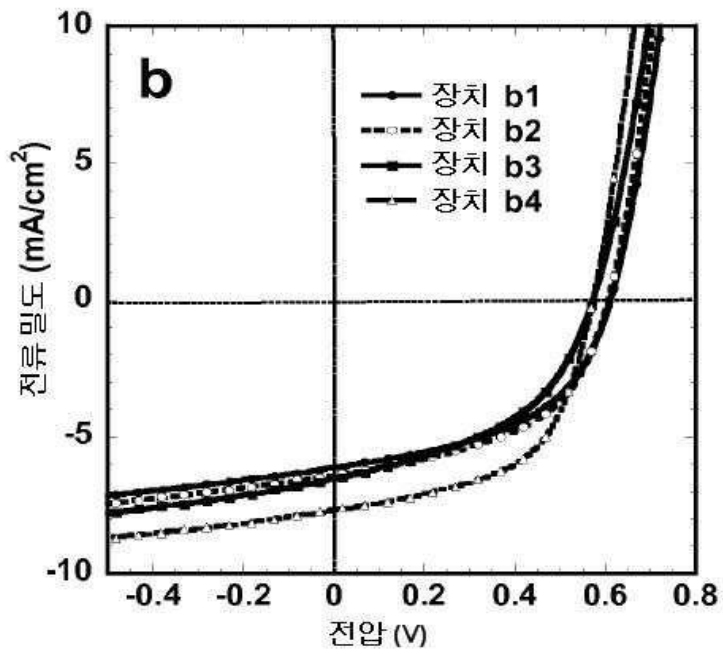
도면20b



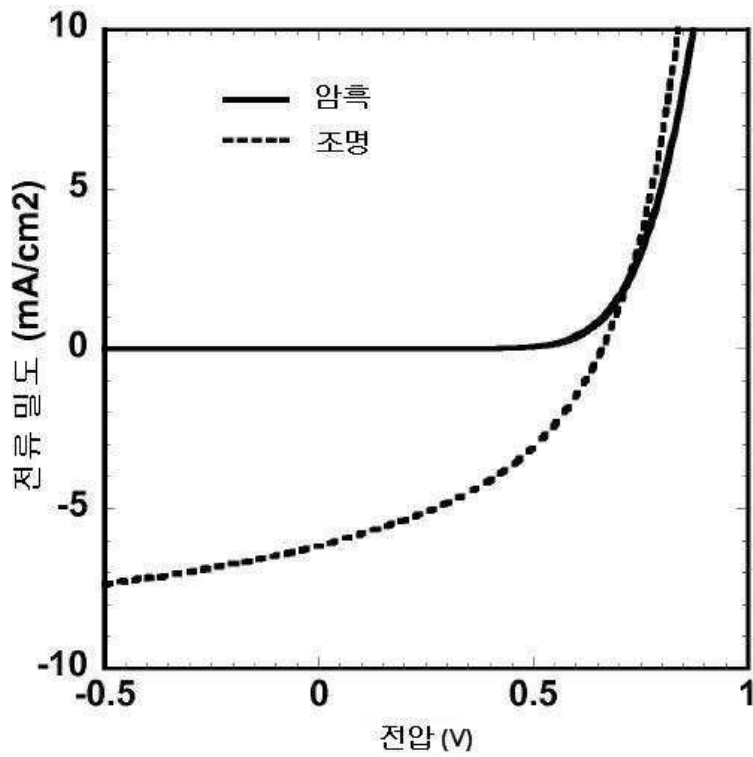
도면21a



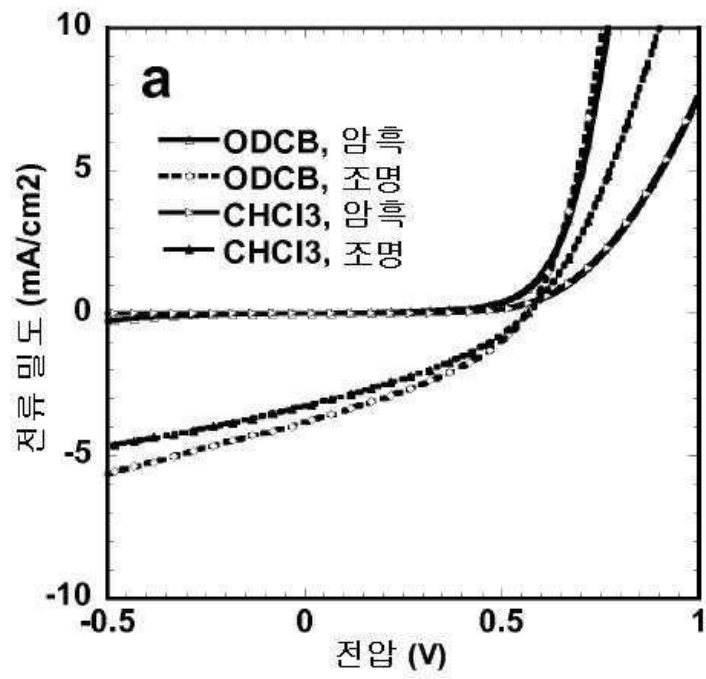
도면21b



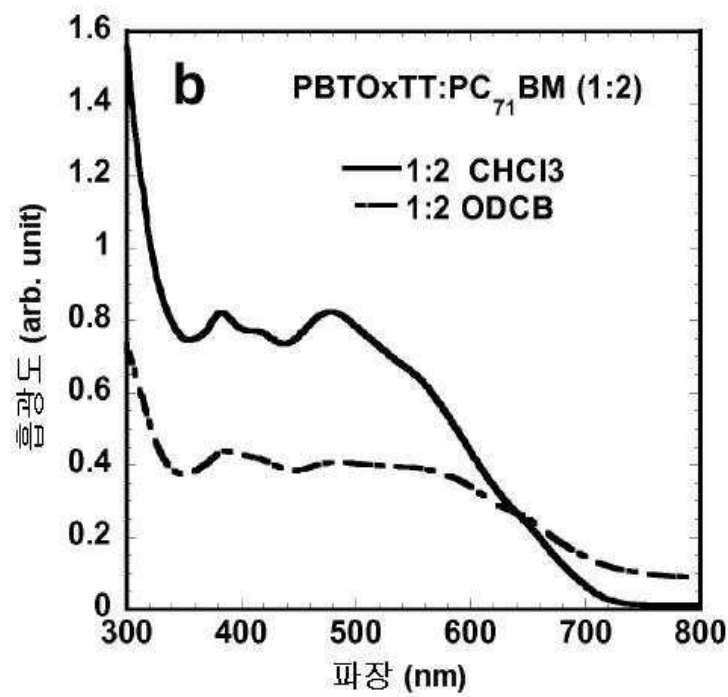
도면22



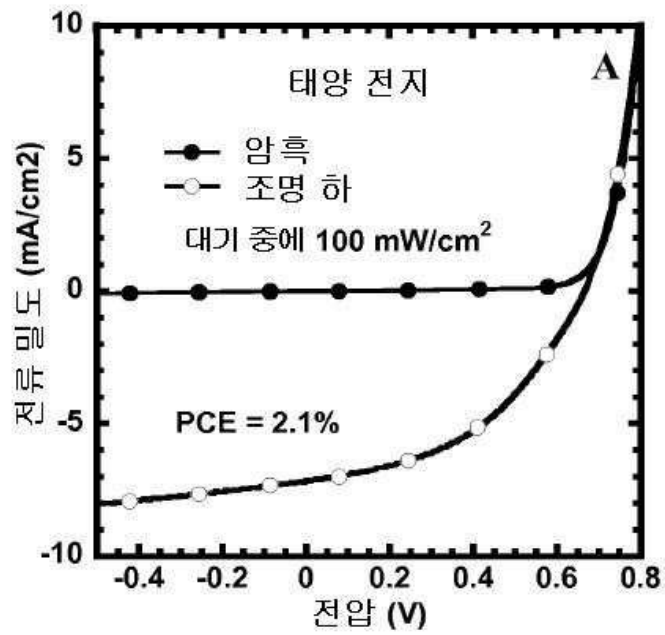
도면23a



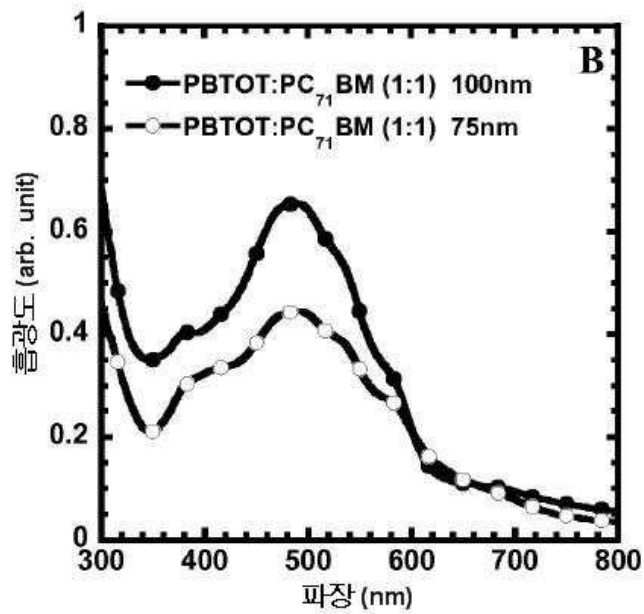
도면23b



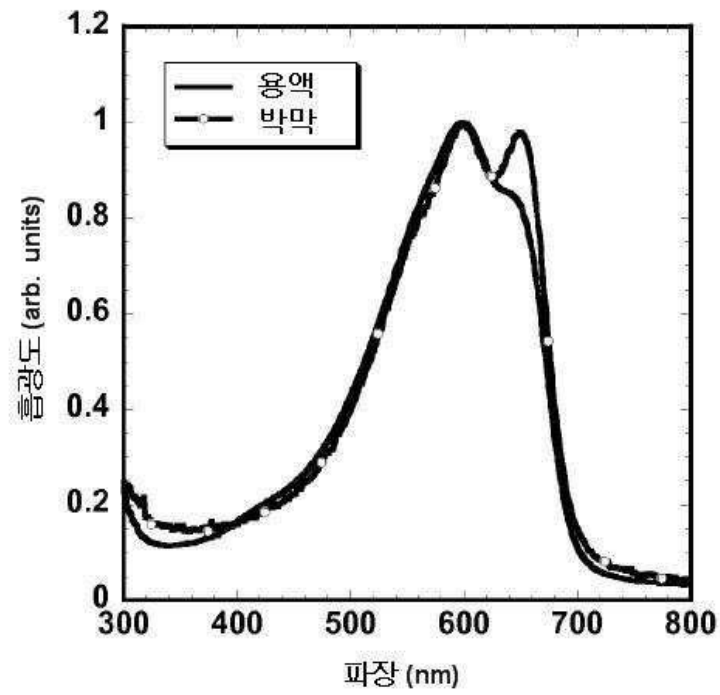
도면24a



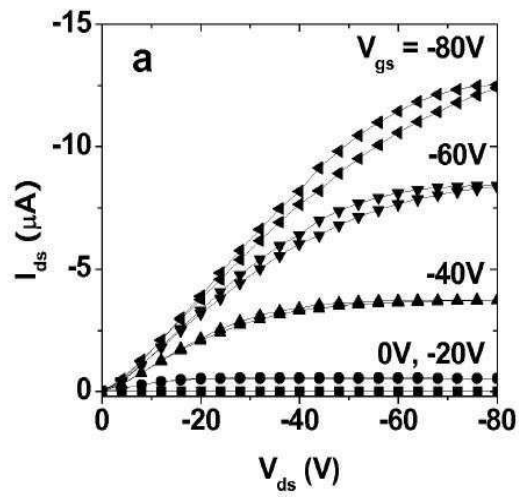
도면24b



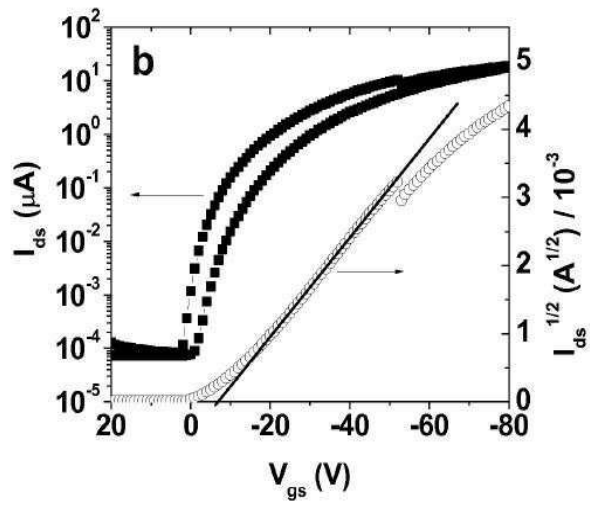
도면25



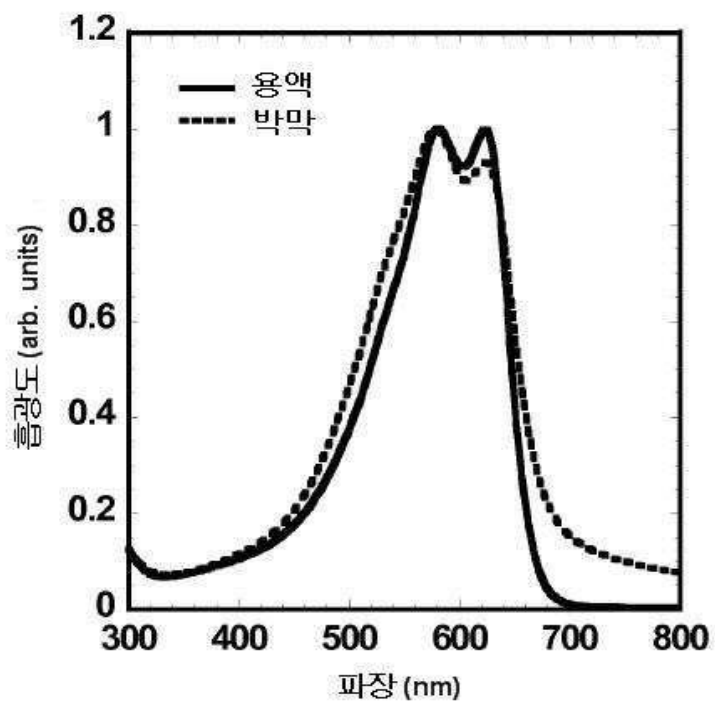
도면26a



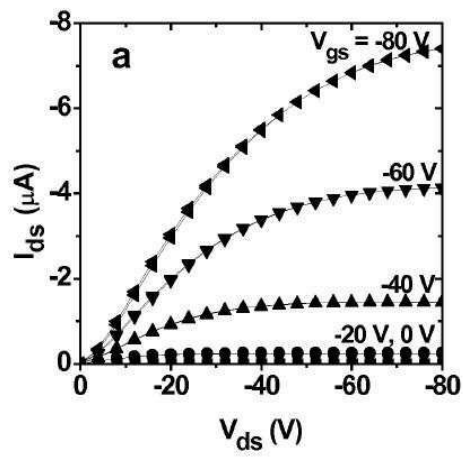
도면26b



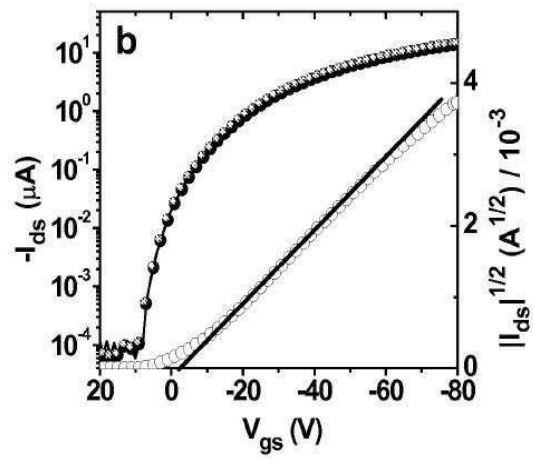
도면27



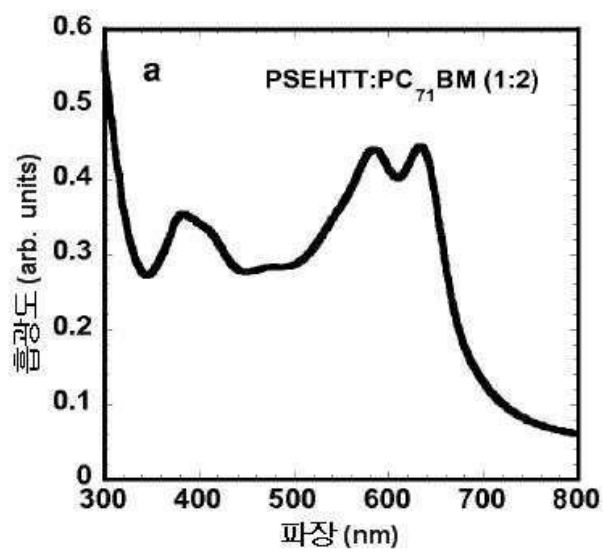
도면28a



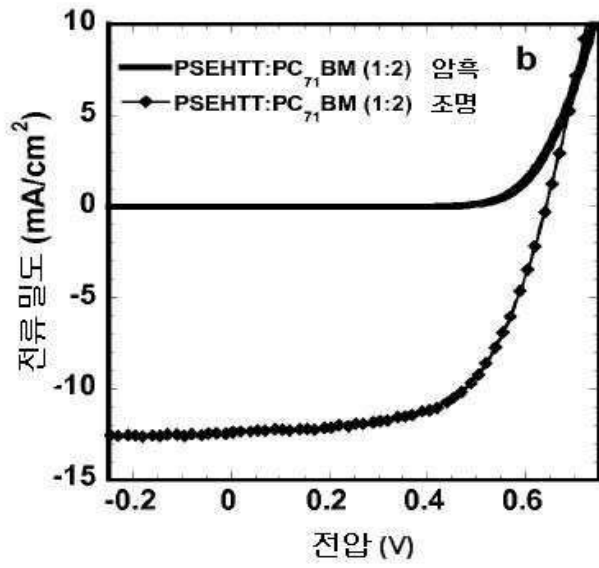
도면28b



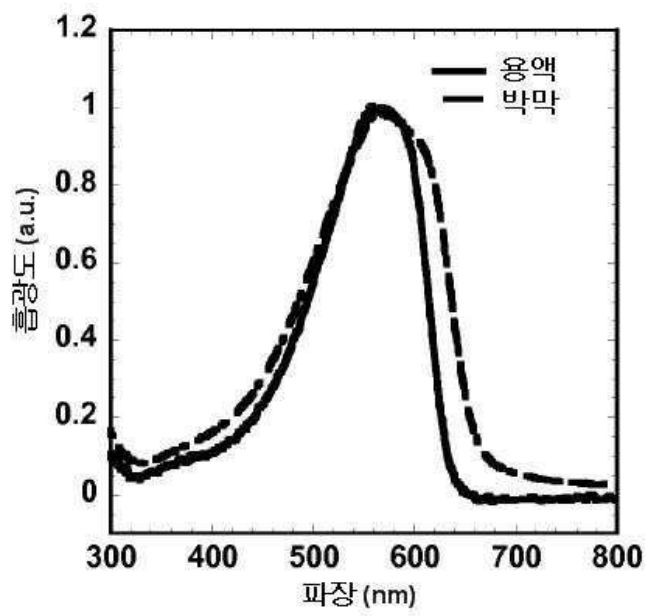
도면29a



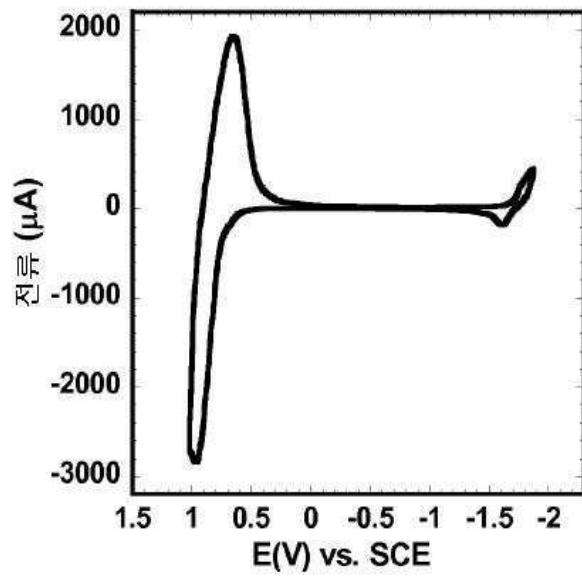
도면29b



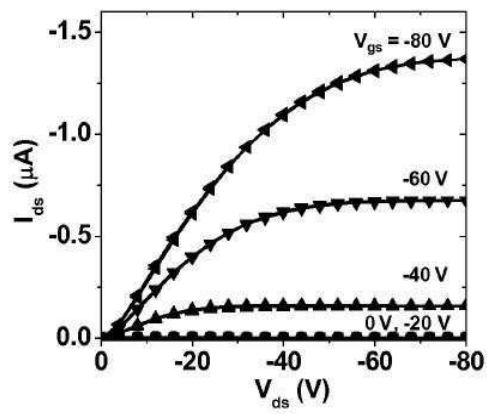
도면30a



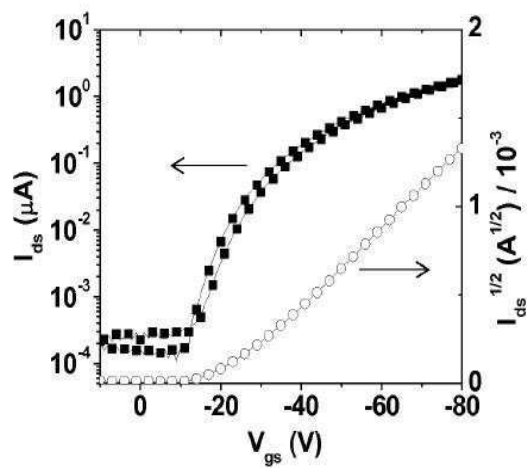
도면30b



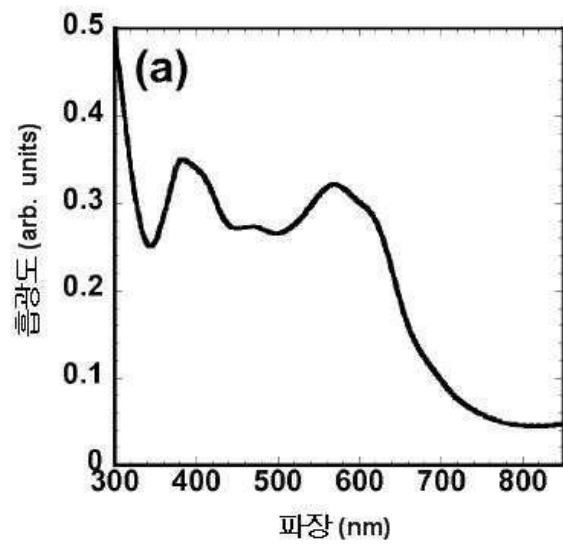
도면31a



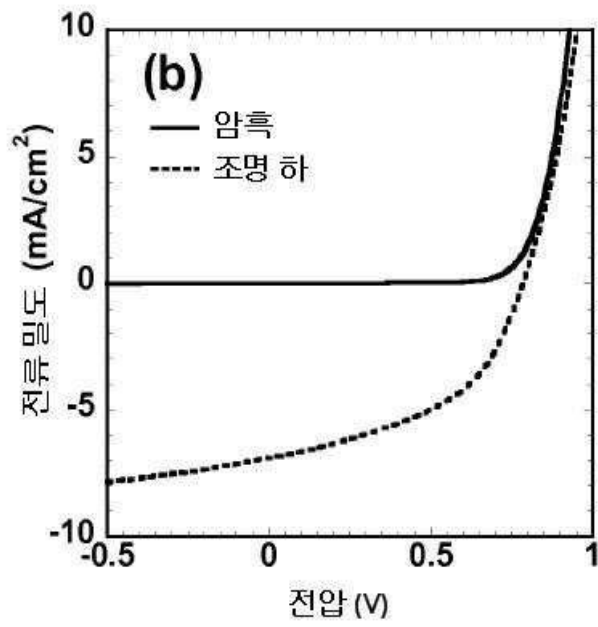
도면31b



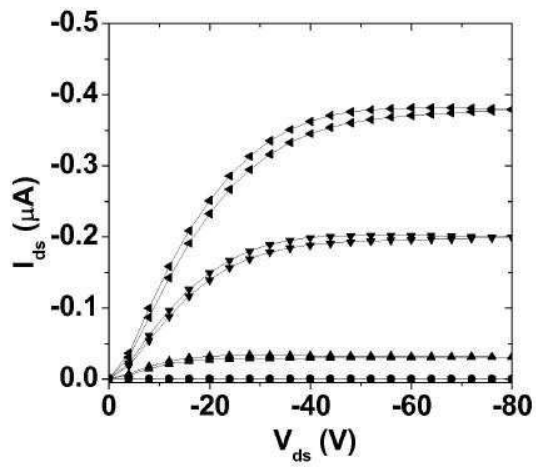
도면32a



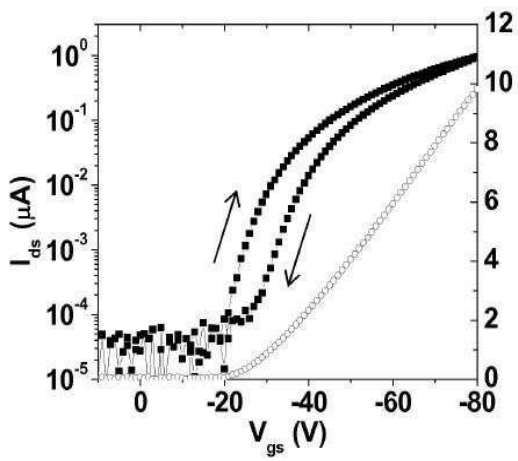
도면32b



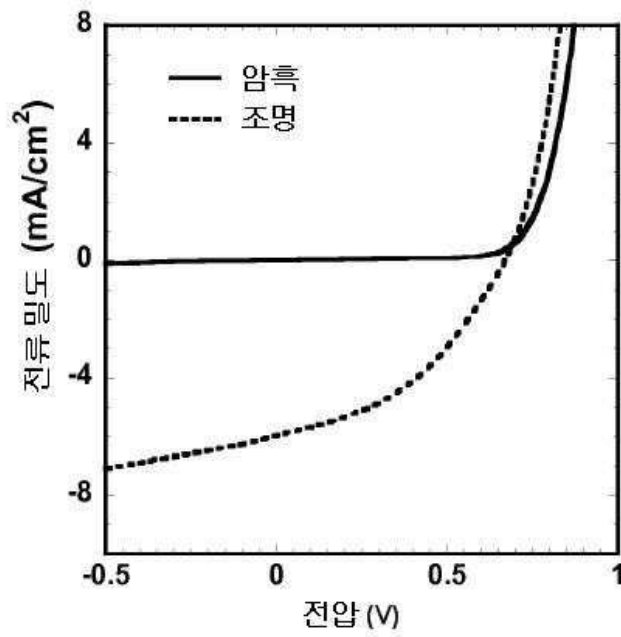
도면33a



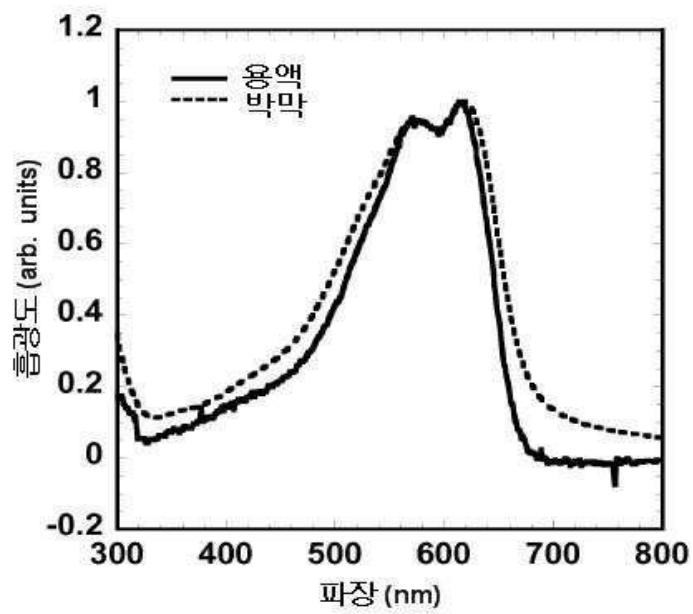
도면33b



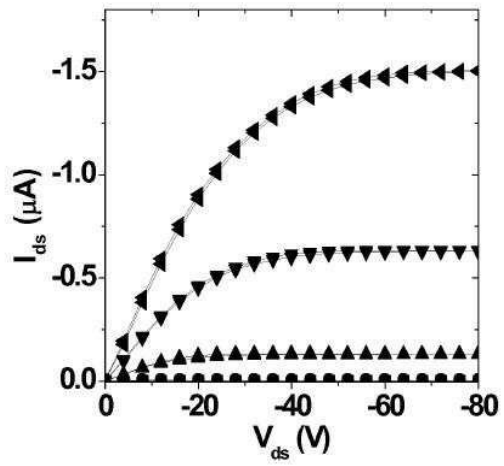
도면34



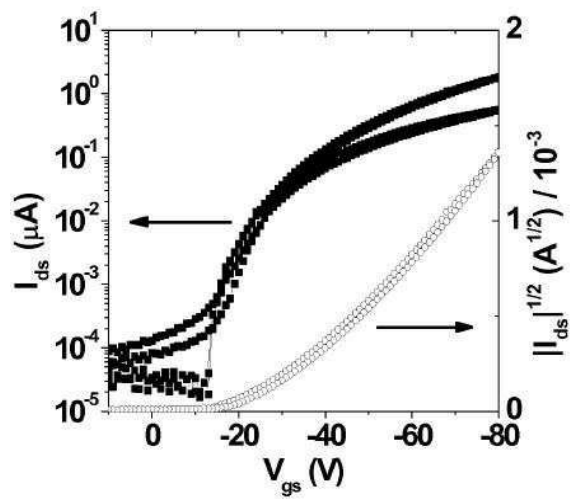
도면35



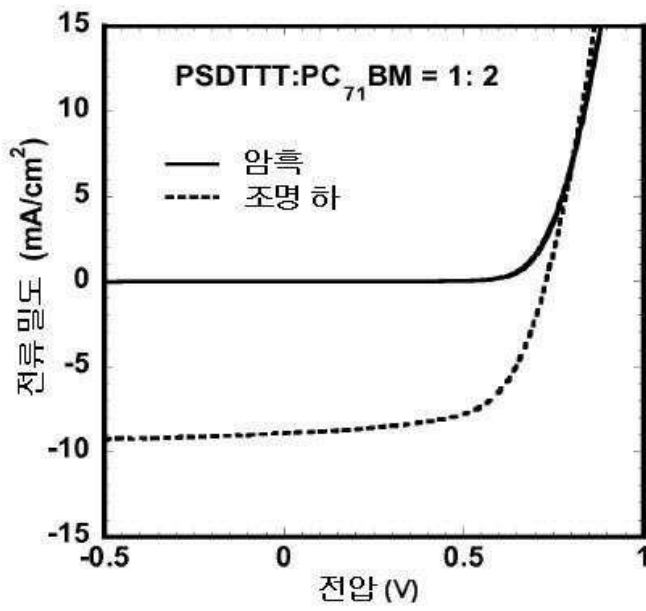
도면36a



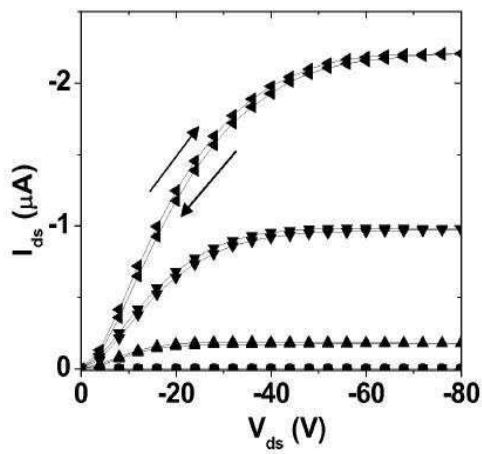
도면36b



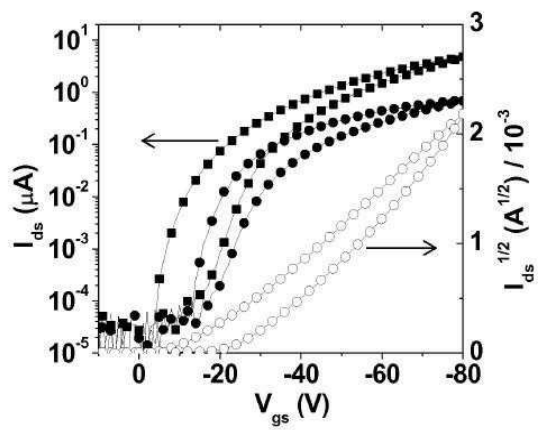
도면37



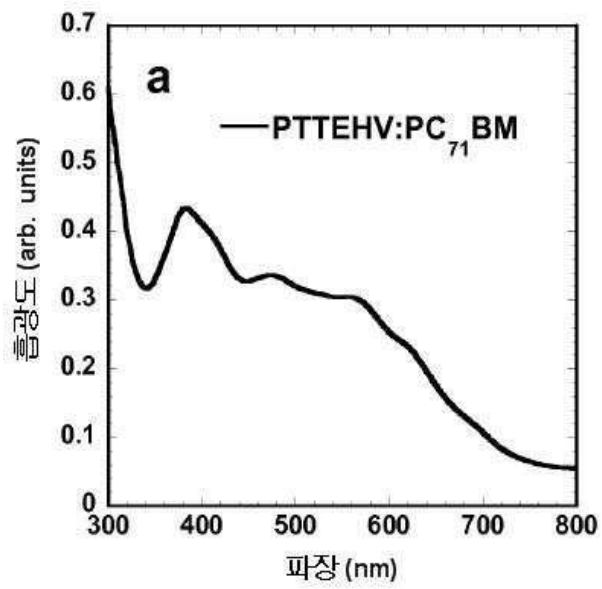
도면38a



도면38b



도면39a



도면39b

