



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년08월18일

(11) 등록번호 10-1545429

(24) 등록일자 2015년08월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 61/12 (2006.01) C08L 65/00 (2006.01)

H01L 51/30 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7030162

(22) 출원일자(국제) 2012년04월13일

심사청구일자 2013년11월13일

(85) 번역문제출일자 2013년11월13일

(65) 공개번호 10-2014-0010156

(43) 공개일자 2014년01월23일

(86) 국제출원번호 PCT/US2012/033601

(87) 국제공개번호 WO 2012/142469

국제공개일자 2012년10월18일

(30) 우선권주장

61/517,205 2011년04월15일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

WO2010008672 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

더 유니버시티 오브 시카고

미국 일리노이 60637 시카고 5801 사우스 엘리스 애비뉴

(72) 발명자

유 루평

미국 일리노이주 60601 시카고 #1301 노스 웨스트 쇼어 드라이브 201

손해정

미국 일리노이주 60615 시카고 #702 이스트 하이 드 파크 블러바드 1369

(74) 대리인

특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 39 항

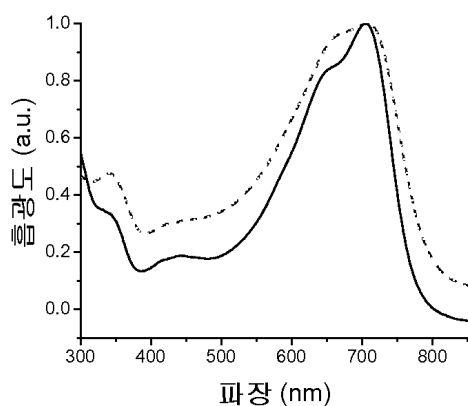
심사관 : 김장강

(54) 발명의 명칭 반도체 폴리머

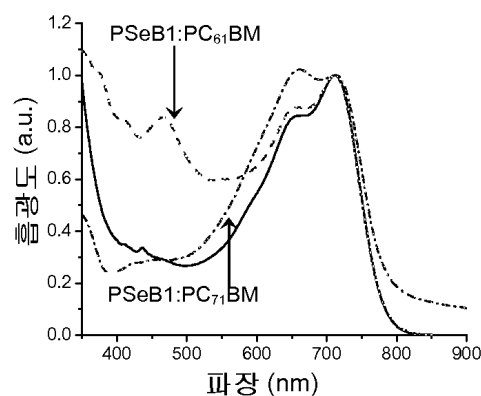
(57) 요약

본 발명은 향상된 태양 변환 효율을 제공하고, 전기-광학 및 전기 소자에서 사용될 수 있는 콘쥬게이트된 단위를 갖는 신규한 반도체 광전지 폴리머에 관한 것이다. 상기 폴리머는 태양 소자에서 증가된 변환 효율을 나타낸다.

대표도 - 도1



a)



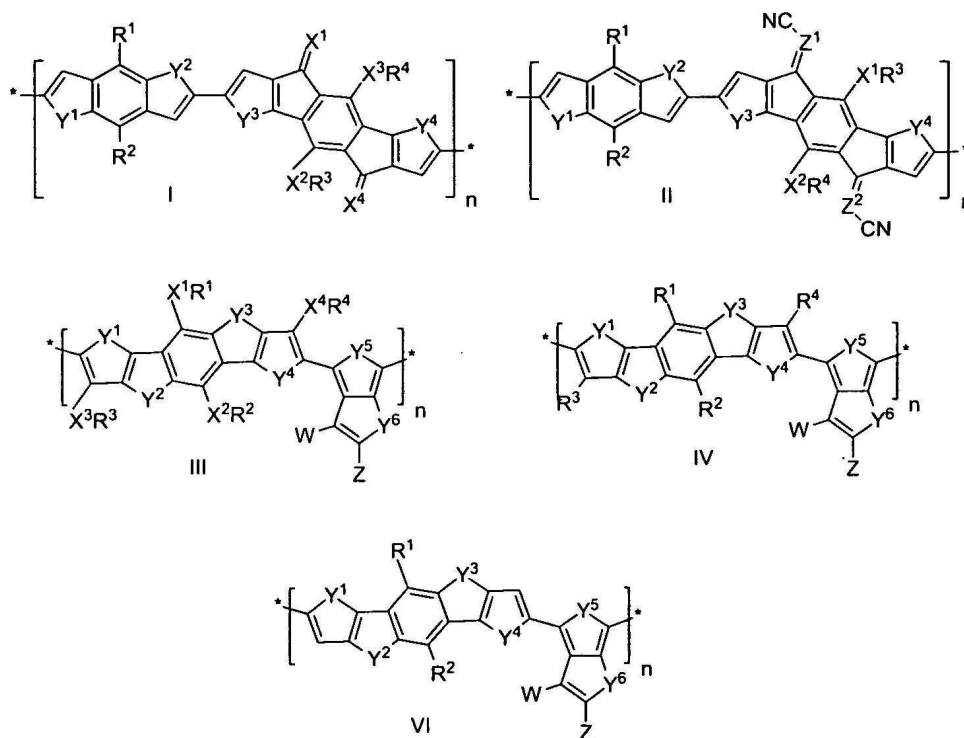
b)

명세서

청구범위

청구항 1

식 (I)-(IV) 및 (VI)로 이루어진 군으로부터 선택되는 식의 반도체 폴리머:



상기 식에서, X^1 , X^2 , X^3 및 X^4 는 독립적으로 O, S, Se, NH 및 CH_2 로 이루어진 군으로부터 선택되고;

R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 독립적으로 H, 알킬, 알콕시, 아릴, 아릴옥시, 헤테로아릴, 헤테로아릴옥시, 가교 가능한 모이어티 및 올리고(에틸렌 글리콜)로 이루어진 군으로부터 선택되며;

Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 및 Y^6 은 독립적으로 O, S, Se 및 아미노로 이루어진 군으로부터 선택되고;

Z는 에스테르, 케톤, 아마이드, 시아노, 알킬, 폴리플루오로알킬, 폴리클로로알킬, 아릴 및 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택되며;

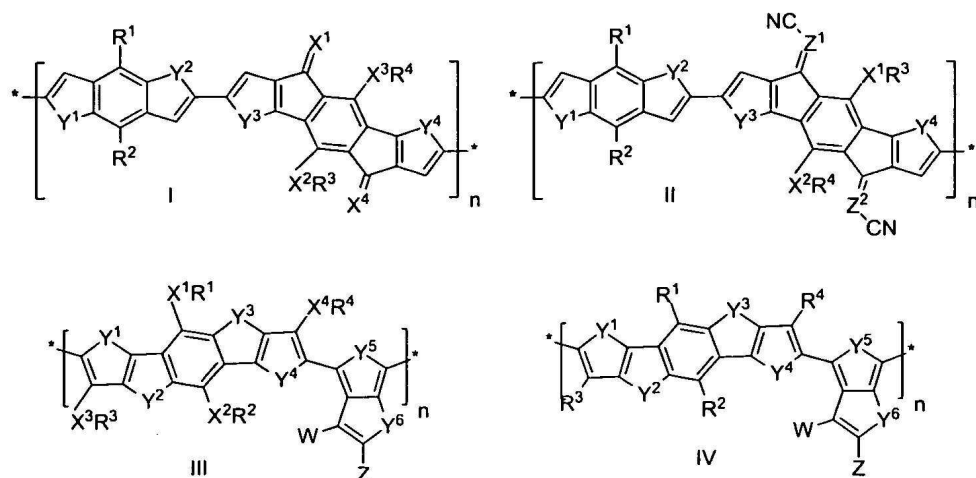
Z^1 및 Z^2 는 독립적으로 CH 및 N으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

W는 H, 할로젠, 시아노, 디시아노비닐 및 트리시아노비닐로 이루어진 군으로부터 선택되며;

n은 0 보다 큰 정수이다.

청구항 2

식 (I)-(IV)로 이루어진 군으로부터 선택되는 식의 반도체 폴리머:



상기 식에서, X^1 , X^2 , X^3 및 X^4 는 독립적으로 O, S, Se, NH 및 CH_2 로 이루어진 군으로부터 선택되고;

R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 독립적으로 H, 알킬, 알콕시, 아릴, 아릴옥시, 헤테로아릴, 헤테로아릴옥시, 가교 가능한 모이어티 및 올리고(에틸렌 글리콜)로 이루어진 군으로부터 선택되며;

Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 및 Y^6 은 독립적으로 O, S, Se 및 아미노로 이루어진 군으로부터 선택되고;

Z는 에스테르, 케톤, 아마이드, 시아노, 알킬, 폴리플루오로알킬, 폴리클로로알킬, 아릴 및 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택되며;

Z^1 및 Z^2 는 독립적으로 CH 및 N으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

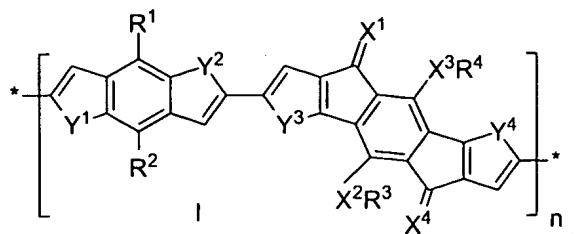
W는 H, 할로젠, 시아노, 디시아노비닐 및 트리시아노비닐로 이루어진 군으로부터 선택되며;

n은 0 보다 큰 정수이다.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

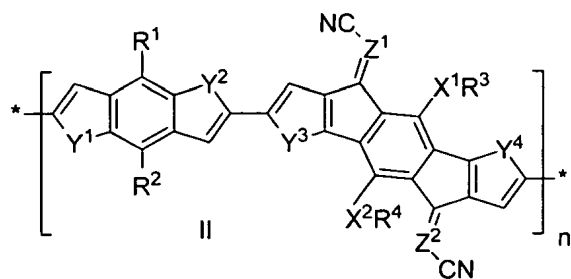
식 (I)의 반도체 폴리머:



청구항 4

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

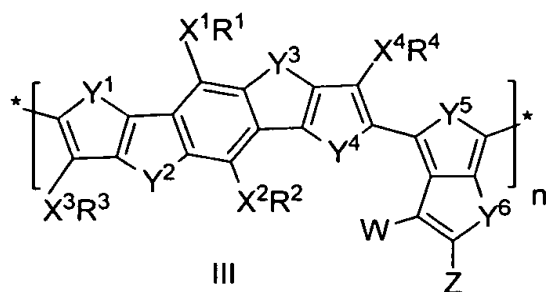
식 (II)의 반도체 폴리머:



청구항 5

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

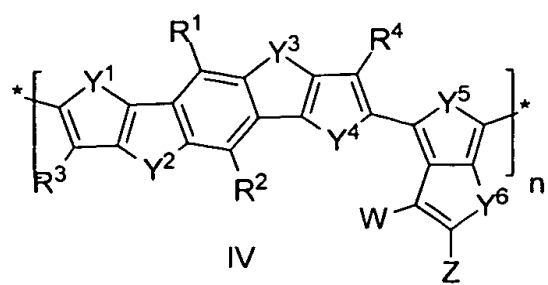
식 (III)의 반도체 폴리머:



청구항 6

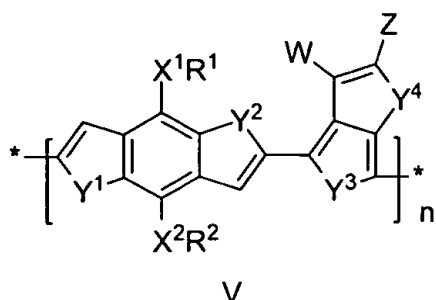
청구항 2에 있어서,

식 (IV)의 반도체 폴리머:



청구항 7

식 (V)의 반도체 폴리머:



상기 식에서, X^1 및 X^2 는 독립적으로 O, S, Se, NH 및 CH_2 로 이루어진 군으로부터 선택되고;

R^1 및 R^2 는 독립적으로 H, 알킬, 알콕시, 아릴, 아릴옥시, 헤테로아릴, 헤테로아릴옥시, 가교 가능한 모이어티 및 올리고(에틸렌 글리콜)로 이루어진 군으로부터 선택되며;

Y^1 및 Y^2 는 독립적으로 O, S, Se 및 아미노로 이루어진 군으로부터 선택되고;

Y^3 및 Y^4 는 독립적으로 O, Se 및 아미노로 이루어진 군으로부터 선택되고;

Z는 에스테르, 케톤, 아마이드, 시아노, 알킬, 폴리플루오로알킬, 폴리클로로알킬, 아릴 및 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택되며;

W는 H, 할로젠, 시아노, 디시아노비닐 및 트리시아노비닐로 이루어진 군으로부터 선택되며;

n은 0 보다 큰 정수이다.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 X^1 및 X^2 는 독립적으로 O, S, NH 및 CH_2 로 이루어진 군으로부터 선택되는 반도체 폴리머.

청구항 9

청구항 7에 있어서,

상기 X^1 및 X^2 는 독립적으로 O인 반도체 폴리머.

청구항 10

청구항 7에 있어서,

상기 R^1 및 R^2 는 독립적으로 알킬인 반도체 폴리머.

청구항 11

청구항 7에 있어서,

상기 R^1 및 R^2 는 독립적으로 C_{1-30} 알킬인 반도체 폴리머.

청구항 12

청구항 7에 있어서,

상기 R^1 과 R^2 는 동일한 반도체 폴리머.

청구항 13

청구항 7에 있어서,

상기 R^1 과 R^2 중 적어도 하나는 2-에틸헥실인 반도체 폴리머.

청구항 14

청구항 7에 있어서,

상기 Y^1 및 Y^2 는 S인 반도체 폴리머.

청구항 15

청구항 7에 있어서,

상기 Y^1 및 Y^2 는 Se인 반도체 폴리머.

청구항 16

청구항 7에 있어서,

상기 Y^3 및 Y^4 는 Se인 반도체 폴리머.

청구항 17

청구항 7에 있어서,

상기 Z는 에스테르인 반도체 폴리머.

청구항 18

청구항 7에 있어서,

상기 Z는 $C(O)OCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$ 인 반도체 폴리머.

청구항 19

청구항 7에 있어서,

상기 W는 H 또는 할로젠인 반도체 폴리머.

청구항 20

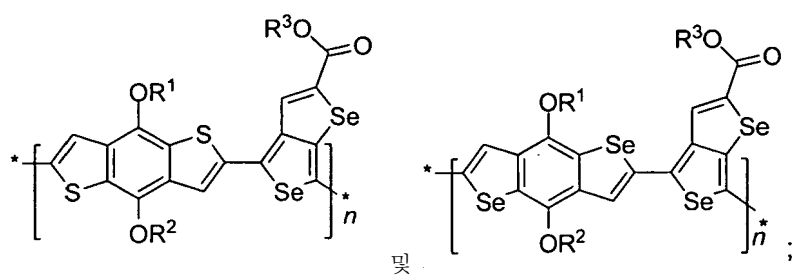
청구항 7에 있어서,

상기 W는 F인 반도체 폴리머.

청구항 21

청구항 7에 있어서,

다음으로 이루어진 군으로부터 선택되는 식인 반도체 폴리머:



상기 식에서, R^3 은 H, 알킬, 알콕시, 아릴, 아릴옥시, 헤테로아릴, 헤테로아릴옥시, 가교 가능한 모이어티 및 올리고(에틸렌 글리콜)로 이루어진 군으로부터 선택된다.

청구항 22

청구항 21에 있어서,

상기 R^1 , R^2 및 R^3 은 독립적으로 알킬인 반도체 폴리머.

청구항 23

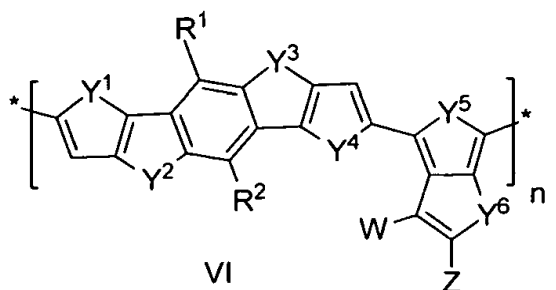
청구항 21 또는 청구항 22에 있어서,

상기 R^1 , R^2 및 R^3 은 독립적으로 2-에틸헥실인 반도체 폴리머.

청구항 24

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

식 (VI)의 반도체 폴리머:



청구항 25

청구항 24에 있어서,

상기 R^1 및 R^2 는 독립적으로 C_{1-30} 알킬인 반도체 폴리머.

청구항 26

청구항 24에 있어서,

상기 R^1 및 R^2 는 독립적으로 2-에틸헥실 또는 2-부틸헥실인 반도체 폴리머.

청구항 27

청구항 24에 있어서,

상기 Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 및 Y^6 은 독립적으로 S인 반도체 폴리머.

청구항 28

청구항 24에 있어서,
상기 W는 할로젠인 반도체 폴리머.

청구항 29

청구항 24에 있어서,
상기 W는 F인 반도체 폴리머.

청구항 30

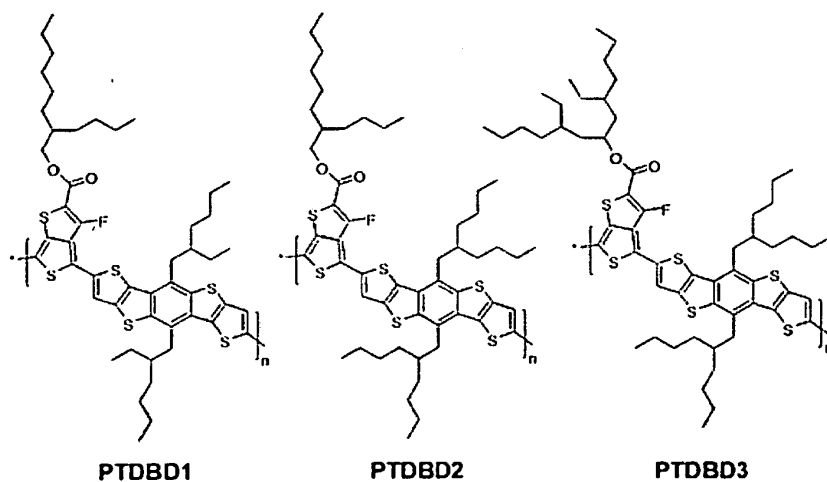
청구항 24에 있어서,
상기 Z는 에스테르인 반도체 폴리머.

청구항 31

청구항 24에 있어서,
상기 Z는 $-C(O)OCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$ 및 $-C(O)OCH_2CH(C_4H_9)C_6H_{13}$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 반도체 폴리머.

청구항 32

청구항 24에 있어서,
식 PTDBD1, PTDBD2 및 PTDBD3으로 이루어진 군으로부터 선택되는 반도체 폴리머:



청구항 33

청구항 1, 2 및 7 중 어느 한 항에 있어서,
폴리머의 수 평균 분자량은 15 내지 25kDa인 반도체 폴리머.

청구항 34

청구항 1, 2 및 7 중 어느 한 항에 있어서,
n은 1 내지 200인 반도체 폴리머.

청구항 35

청구항 1, 2 및 7 중 어느 한 항에 있어서,

다분산 지수는 1.5 내지 3인 반도체 폴리머.

청구항 36

청구항 1, 2 및 7에 기재된 반도체 폴리머 및 전자를 끌어당기는 풀러렌 유도체를 포함하는 조성물.

청구항 37

청구항 36에 있어서,

상기 전자를 끌어당기는 풀러렌 유도체는 [6,6]-페닐-C₆₁-부티르산 메틸 에스테르 및 [6,6]-페닐-C₇₁-부티르산 메틸 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 38

청구항 1, 2 및 7 중 어느 한 항에 기재된, 태양 전지, 광학 소자, 발광 소자, 광전지, 반도체 전지 또는 포토 다이오드의 용도의 반도체 폴리머.

청구항 39

청구항 36 또는 청구항 37에 기재된, 태양 전지, 광학 소자, 발광 소자, 광전지, 반도체 전지 또는 포토다이오드에서의 용도의 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

관련 출원에 대한 상호 참조 및 참조에 의한 병합

[0002]

본 출원은 2011년 4월 15일자의 미국 가출원 제61/517,205호의 우선권을 주장하며, 상기 가출원은 참조에 의해 그 전체가 본 출원에 병합된다.

[0003]

정부의 라이선스 권한

[0004]

본 발명은 미국 국립 과학 재단 및 공군 과학 연구소에 의해 수여받은 수혜 번호(Grant No.) DMR-1004195 및 FA9550-09-1-0220 하에서 정부의 지원으로 이루어졌다. 정부에서 본 발명에 대한 확실한 권한을 가질 수 있다.

[0005]

기술분야

[0006]

본 발명은 반도체 콘주게이트된 폴리머에 기초하는 반도체 폴리머에 관한 것이다. 본 발명은 또한 전기 광학 및 전기 소자에서의 이들의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0007]

벌크 이질 접합 (bulk heterojunction, BHJ) 폴리머 태양 전지는 대응되는 무기물에 의한 태양 전지와 비교하여, 낮은 제작 비용, 가공의 용이함, 유연성 (flexibility) 및 대(大)면적 소자 제조의 가능성과 같은 많은 이점을 가진다 (Braga *et al.* Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2008, 92, 418). 하지만, 주요 문제점은 이들의 낮은 전력 변환 효율 (power conversion efficiency, PCE)로서, 폴리머 태양 전지가 추가로 더 응용되는 것을 심각하게 저지한다. 최근에 PCE를 향상시키기 위해 다양한 측면으로부터의 많은 노력이 이루어졌다. 예를 들어, 산화 니켈 및 산화 그래핀을 정공 수송층의 후보 물질로서, 뿐만 아니라 BHJ 수용체로부터 어노드로의 전자 누출을 방지하기 위해 통상의 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) (PEDOT) 층 대신에 첨가하였다. 전극과 광활성층의 사이에는 광 반사 물질을 증착하여 내부 양자 효율을 거의 정량적으로 만들었다. 쌍연속 상호침투 네트워크 (bicontinuous interpenetrating network)를 최적화하기 위해, 느리게 성장하는 열 어닐링 및 혼합 용매를 채택하였다. 일반적으로 폴리머의 물리적 특성이 열린 회로 전압 (V_{oc}) 및 단락 회로 전류 밀도 (J_{sc})를 결정하고, PCE는 $P_{out}/P_{in} = V_{oc}J_{sc}FF/P_{in}$ 으로 정의된다. 따라서, 새로운 반도체 폴리머에 대한 연구 및 개발은 다음을 목표로 한다: 1) J_{sc} 를 향상시키기 위해 밴드갭을 낮추는 것; 및 2) V_{oc} 를 향상시키기 위해 최고준위 점유 분자 오비탈(highest occupied molecular orbital, HOMO)의 에너지 레벨을 낮추는 것이다.

[0008]

벌크 이질 접합 (BHJ) 유기 광전지 (OPV)에 있어서의 최근의 급격한 관심은 손쉽고 저비용의 용액 가공 기술

(Thompson, B. C. *et al.* *Angew. Chem., Int. Ed.* 2008, 47, 58-77. Gunes, S. *et al.* *Chem. Rev.* 2007, 107, 1324-1338. Spanggaard, H. *et al.* *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2004, 83, 125-146. Hoppe, H. *et al.* *J. Mater. Res.* 2004, 19, 1924-1945. Brabec, C. J. *et al.* *Adv. Funct. Mater.* 2001, 11, 15-26.)을 통해 유연하고 경량인 태양 전지를 제작하는 가능성에 의해 이끌어진다. 연구 개발을 통해 OPV를 비용면에서 효과적인 제품으로 성숙시키기 위해서는 새로운 물질이 중요하다. 대면적 OPV 태양 전지의 전력 변환 효율 (PCE)은 지속적으로 개선되어야 한다 (G. Dennler, G. *et al.* *J. Adv. Mater.* 2009, 21, 1323-1338. Scharber, M. *et al.* *Adv. Mater.* 2006, 18, 789-794. Coakley, K. M. *et al.* *Chem. Mater.* 2004, 16, 4533-4542.) 새로운 폴리머 설계에 있어서 주요한 도전 중 하나는 공여체-수용체 에너지 레벨 매칭 및 모폴로지와 같은 물리적 특성을 동시에 최적화시키는 것이다 (Cheng, J.-Y. *et al.* *Chem. Rev.* 2009, 109, 5868-5923. Brabec, C. J. *et al.* *J. Chem. Soc. Rev.* 2011, 40, 1185-1199. Bundgaard, E. *et al.* *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2007, 91, 954-985.)

[0009]

이들 파라미터 뿐만 아니라, 밴드갭, 에너지 레벨 및 모폴로지 모두 최적화되었을 때, 커다란 국지적 쌍극자 모멘트를 결합시킴으로써 전하 분리에 중요한 역할을 할 수도 있어 OPV 전지의 성능을 향상시킨다 (Carsten, B. *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 20468-20475.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010]

본 기술 분야에서는 향상된 태양 변환 효율을 나타내는 폴리머 태양 전지에 대한 필요성이 있다.

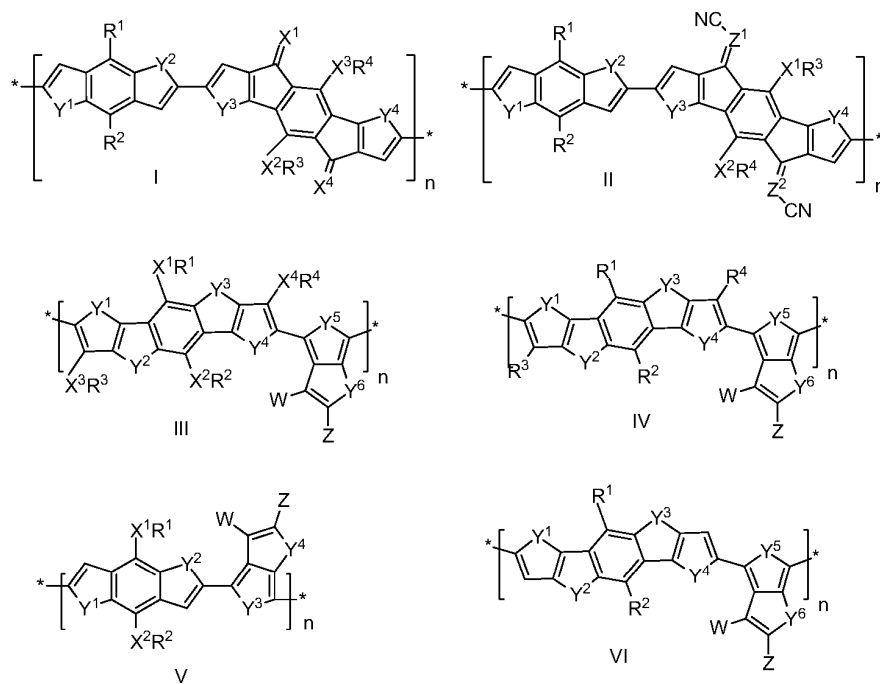
과제의 해결 수단

[0011]

본 발명에는 전기 광학 소자 및 전기 소자에서 사용되는 경우 높은 태양 변환 효율을 나타내는 폴리셀레노렌 유도체를 포함하여 반도체 광전지 유도체가 개시된다. 또한, 전기 광학 소자 및 전기 소자에서 수용체로서의 폴리렌 유도체를 갖는 홀 수송 물질로서 사용되는 반도체 폴리머가 개시된다. 상기 폴리머는 태양 스펙트럼에서 폭넓은 흡수를 위해 낮은 밴드갭을 달성하도록 설계된다.

[0012]

하나의 측면에서, 반도체 폴리머는 다음으로 이루어진 군으로부터 선택되는 식을 갖는다:



[0013]

[0014]

상기 식에서, X¹, X², X³ 및 X⁴는 독립적으로 O, S, Se, NH 및 CH₂로 이루어진 군으로부터 선택되고, R¹, R², R³ 및 R⁴는 독립적으로 H, 알킬, 알콕시, 아릴, 아릴옥시, 헤테로아릴, 헤테로아릴옥시, 가교 가능한 모이어티 및

올리고(에틸렌 글리콜)로 이루어진 군으로부터 선택된다. Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 및 Y^6 은 독립적으로 O, S, Se 및 아미노로 이루어진 군으로부터 선택된다. Z는 에스테르, 케톤, 아마이드, 시아노, 알킬, 폴리플루오로알킬, 폴리클로로알킬, 아릴 및 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택된다. Z^1 및 Z^2 는 독립적으로 CH 및 N으로 이루어진 군으로부터 선택된다. W는 H, 할로젠, 시아노, 디시아노비닐 및 트리시아노비닐로 이루어진 군으로부터 선택된다. n은 0 보다 큰 정수이다.

[0015] 다른 측면에서, 반도체 폴리머는 상기에 정의된 치환체를 갖는 식 I-VI 중 어느 하나의 식을 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1a는 $CHCl_3$ 용액 내 PSeB1 (실선) 및 PSeB2 (파선)의 UV-Vis 스펙트럼을 보여준다. 도 1b는 PSeB1:PC₆₁BM 블렌드 필름 (파선), PSeB1:PC₇₁BM 블렌드 필름 (점선), 및 PSeB2 (실선)의 UV-Vis 스펙트럼을 보여준다.

도 2는 (a) AM 1.5 G 조건 (100 mW cm⁻²) 하에서 폴리머 태양 전지의 전류-전압 특성, (b) 폴리머 태양 전지 (PTB9, 어두운 사각형; PSeB1, 사각형; PSeB2, 삼각형; PSeB3, 별)의 외부 양자 효율 (EQE)을 보여준다.

도 3은 PSeB1의 순환 전압 전류(cyclic voltammetry)의 그래프를 보여준다.

도 4는 전하 분리 역학에서의 쌍극자 효과를 설명하는 모델을 보여준다.

도 5는 PTDBD1 - PTDBD3의 구조를 보여준다.

도 6은 DBD 모노머 및 PTDBD 폴리머의 합성 경로를 보여주며, a) Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃ (또는 NaOH), 톨루엔/에탄올/H₂O, 110°C, 24시간; b) CF₃SO₃H, P₂O₅, 3일; c) 피리딘, 환류, 12시간; d) Br₂, CHCl₃, 6시간; e) *n*-BuLi, THF, -78°C, 25분; f) Me₃SnCl, -78°C, 12시간; g) Pd(PPh₃)₄, 톨루엔/DMF, 120°C, 12시간이다.

도 7은 순수한 (pristine) 폴리머 필름의 흡수 스펙트럼을 보여준다.

도 8은 폴리머/PC₇₁BM (a) 및 폴리머/PC₆₁BM (b)로 구성된 태양 전지의 전류-전압 플롯을 보여준다.

도 9는 PTDBD2 (A) 및 PTDBD3 (B)의 순환 전압 전류(cyclic voltammogram)의 그래프를 보여준다.

도 10은 PTDBD2/PC₇₁BM 태양 전지 소자의 EQE 곡선을 보여준다.

도 11은 PEDOT:PSS의 층을 갖는 Si 기재 상의 순수한 PTDBD2 (a-b) 및 PTDBD3 (c-d) 폴리머의 2D GIWAXS 패턴의, 배경이 차감된 qy 및 qz 라인컷을 보여주고, 이것들은 본 명세서의 도 4에 존재한다. 여기서, 실선은 Pseudo-Voigt 타입 1 피크 함수를 사용하여 피크를 가장 잘 피팅한 것을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 실시형태

[0018] 달리 정의되어 있지 않다면, 본 발명에서 사용되는 모든 기술 및 과학 용어는 본 발명이 속한 기술 분야에서의 당업자가 일반적으로 이해하는 것과 동일한 의미를 가진다. 본 발명의 화합물, 조성물, 방법 및 공정을 설명함에 있어, 다음의 용어는 달리 명시되어 있지 않다면 다음의 의미를 가진다.

[0019] 그 자체 또는 다른 치환체의 일부로서의 "알킬"은 지정된 탄소 원자의 수(즉, C₁₋₈은 1개 내지 8개의 탄소 원자를 의미함)를 갖는 선형, 환형, 분기형, 또는 이들의 조합일 수 있는 탄화수소기를 의미한다. 알킬기의 예는 메틸, 에틸, *n*-프로필, 이소프로필, *n*-부틸, *t*-부틸, 이소부틸, *sec*-부틸, 시클로헥실, 시클로펜틸, (시클로헥실)메틸, 시클로프로필메틸, 바이시클로[2.2.1]헵탄, 바이시클로[2.2.2]옥탄 등을 포함한다. 알킬기는 달리 명시되어 있지 않다면 치환 또는 비치환된 것일 수 있다. 치환 알킬의 예는 할로알킬, 폴리할로알킬, 예컨대 폴리플루오로알킬 및 폴리클로로알킬, 아미노알킬 등을 포함한다. 알킬기는 또한 직쇄 및 분기쇄 알킬을 포함할 수 있다.

[0020] "알콕시"는 -O-알킬을 의미한다. 알콕시기의 예는 메톡시, 에톡시, *n*-프로폭시 등을 포함한다.

[0021] "아릴"은 단일 고리(모노사이클릭) 또는 다수의 고리(바이사이클릭)를 갖는 다불포화 방향족 탄화수소기를 의미하고, 다수의 고리는 함께 결합되거나, 공유 결합으로 연결될 수 있다. 6-10개의 탄소 원자를 갖는 아릴기가 바

람직하며, 이때 이러한 탄소 원자의 수는 예를 들어 C_{6-10} 에 의해 지정될 수 있다. 아킬기의 예는 페닐 및 나프탈렌-1-일, 나프탈렌-2-일, 비페닐 등을 포함한다. 아킬기는 달리 명시되어 있지 않다면 치환 또는 비치환일 수 있다. "아릴옥시"는 -O-아릴을 의미하고; "헤테로아릴옥시"는 -O-헤테로아릴기를 의미한다.

[0022] "아미노"란 용어는 -NRR'를 의미하고, 이때 R 및 R'는 독립적으로 할로젠, 알킬, 아릴, 아랄킬 및 지환족 고리로부터 선택되며, 수소를 제외한 모든 것은 선택적으로 치환된다. R 및 R' 모두 환식 고리 시스템을 형성할 수 있다. 상기 고리 시스템은 5-7원환일 수 있으며, 선택적으로 시클로알킬, 아릴 및 헤테로아릴을 포함하는 다른 고리 그룹과 결합될 수 있다.

[0023] "시아노"는 -CN을 의미한다.

[0024] "에스테르"는 R'C(=O)O-을 의미하고, 이때 R'는 본 발명에서 정의된 수소 원자, 알킬기, 아릴기 및 아릴헤테로 환식 고리이다. "아릴헤테로 환식 고리"는 아릴 고리의 두 개의 인접하는 탄소 원자를 통해 헤테로 환식 고리에 부착된, 본 발명에서 정의된 아릴 고리로 구성되는 바이 또는 트리환식 고리를 의미한다. 대표적인 아릴헤테로 환식 고리는 디히드로인돌, 1,2,3,4-테트라히드로퀴놀린 등을 포함한다.

[0025] "케톤"은 R'C(=O)-을 의미하고, 이때 R'는 수소 원자, 알킬기, 아릴기 및 아릴헤테로 환식 고리이다. 정의만을 위한 목적으로, 본 발명에서 설명된 케톤은 알데히드를 포함한다.

[0026] 그 자체 또는 치환기의 일부로서 "할로" 또는 "할로젠"은 염소, 브롬, 요오드 또는 불소 원자를 의미한다.

[0027] 본 발명에서 사용되는 "헤테로아릴"이란 용어는 적어도 하나의 고리 원자가 S, Se, O 및 N으로부터 선택되고; 0 개, 하나 또는 2개의 고리 원자는 독립적으로 S, Se, O 및 N으로부터 선택되는 추가의 헤테로 원자이며; 나머지 고리 원자는 탄소이고, 이때 N 또는 S 중 둘 중 하나는 고리 내에서 선택적으로 산화될 수 있는 5개 내지 10개의 고리 원자를 갖는 모노-, 바이- 또는 트리-환형 방향족 라디칼 또는 고리를 의미한다. 헤테로아릴은 피리딘, 피라지닐, 피리미디닐, 피롤일, 피라졸일, 이미다졸일, 티아졸일, 옥사졸일, 이소옥사졸일, 티아디아졸일, 옥사디아졸일, 티오펜일, 푸라닐, 퀴놀리닐, 이소퀴놀리닐, 벤즈이미다졸일, 벤조옥사졸일, 퀴놀살리닐 등을 포함하지만, 이것들로 한정되는 것은 아니다. 상기 헤테로방향족 고리는 탄소 또는 헤테로탄소를 통해 화학 구조에 결합될 수 있다.

[0028] "헤테로 원자"는 산소 (O), 질소 (N), 황 (S), 셀레늄 (Se) 및 실리콘 (Si)을 포함하는 것을 의미한다.

[0029] 치환 알킬기로서의 "할로알킬"은 가장 일반적으로 1-3개의 할로젠 원자로 치환된 모노할로알킬 또는 폴리할로알킬을 의미한다. 예로는 1-클로로에틸, 3-브로모프로필, 트리플루오로메틸 등을 포함한다.

[0030] 본 발명에 설명된 폴리머의 광전지 특성은 폴리머 태양 전지로 연구하였다. 본 발명에 설명된 식의 반도체 폴리머를 갖는 간단한 태양 전지를 사용하였다. 어떤 실시형태에서 전력 변환 효율 (PCE)은 6%보다 컸다. 바람직할 수 있는 실시형태에서, 반도체 폴리머는 5%보다 큰 PCE를 얻었다. 상기 PCE는 어떤 바람직한 실시형태에서 6.8%에 도달했다.

[0031] 본 발명에 설명된 폴리머의 의해 나타나는 높은 변환 효율은 효과적인 집광의 결과일 수 있다. 상기 폴리머를 사용한 전지는 거의 전체 가시광선 스펙트럼에서 빛을 흡수한다. 폴리머 모폴로지는 또한 전하 분리 및 전하 수송을 선호한다. 이는 높은 충전율 (fill factor)을 이끌어 낼 수 있다.

[0032] 이론에 의해 한정시키고자 하는 일 없이, 본 발명에 설명된 셀레노펜 폴리머는 두 가지 주요한 개념에 근거한다. 첫째, 공여체/수용체 타입 폴리머의 공여체 모이어티인 확장된 π -콘쥬게이션을 함유하는 벤조디셀레노펜은 커다란 Se 전자 오비탈로 인해 폴리머/풀러렌 블렌드 필름에서의 전하 이동을 증진시키고, 이질 접합 태양 전지 소자에서의 전하 수송을 용이하게 할 것이다.

[0033] 둘째, 특정 실시형태에 있어서 수용체 모이어티인 셀레노셀레노펜은 퀴논형 화합물의 구조를 지지할 수 있어 좁은 폴리머 밴드갭을 유도하여 태양 에너지를 모으는데 효과를 가질 수 있다. 왜냐하면 셀레노셀레노펜 모이어티는 전자가 풍부한 전자를 끌어당기는 기로서, 예컨대 에스테르기 또는 케톤이며, 결과 폴리머를 안정화시키기 위해 도입될 수 있다.

[0034] 다른 측면에서, 본 발명은 또한 폴리머의 빌딩 블록으로서 사다리-타입의 헤테로아센을 포함한다. 사다리-타입 헤테로아센은 큰 효과적인 콘쥬게이션 길이를 갖고, 이론상 동일한 수의 방향족 고리를 갖는 폴리헤테로 방향족 화합물에 비해 보다 좁은 에너지 밴드갭을 보일 것으로 예측된다 (Anthony, J. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 452-483. Morales, Y. R. *J. Phys. Chem. A* 2002, 106, 11283-11308. Anthony, J. E. *Chem. Rev.*

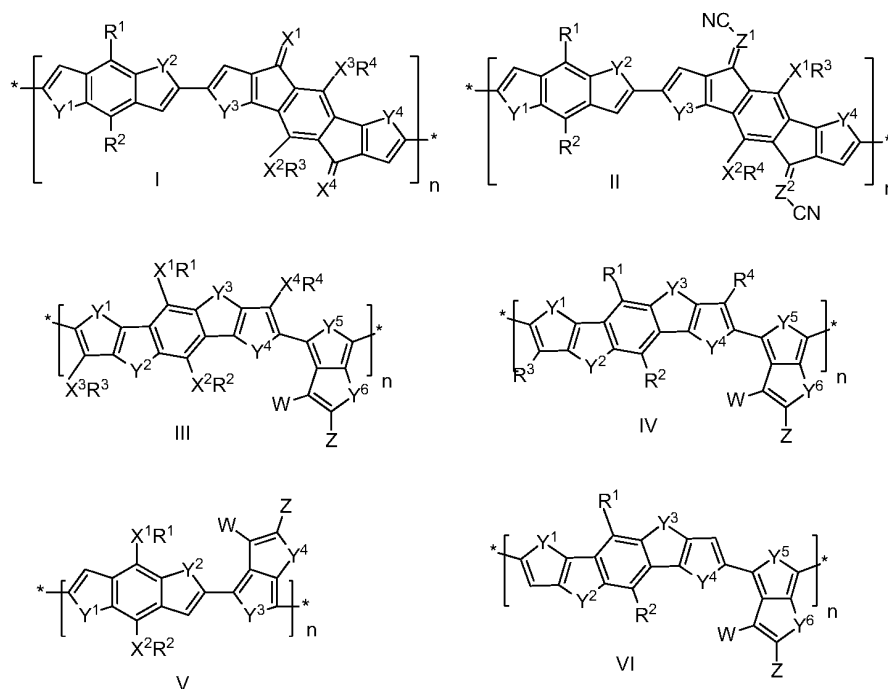
2006, 106, 5028-5048).

[0035] 이론에 의해 한정시키고자 하는 일 없이, 모델(도 4)에서 나타내는 바와 같이, 광여기시 폴리머의 큰 바닥 상태의 편재된 쌍극자 모멘트는 폴리머에 큰 편재된 쌍극자 변화($\Delta \mu_{ge}(D)$)를 유도하게 되고, 따라서 여기 상태는 크게 극성이 된다. 음의 전하는 양의 전하가 벤조[1,2-*b*:4,5-*b'*]디티오펜 단위 (+)에 남아 있는 동안 PCBM으로의 전하 이동이 일어나는 (곡선 화살표), 전자가 부족한 티에노티오펜 모이어티에 집중된다. 음의 성분과 양의 성분 간의 커다란 분리 정도는 여기자의 쿨롱 결합 에너지를 낮춰 전하 분리/전하 캐리어 수송을 더욱 더 쉽게 만든다. 이는 태양 전지 효율의 증진을 이끌어 낸다.

[0036] 이러한 모델은 새로운 공여체 폴리머의 전력 변환 효율을 증진시키기 위한 두 가지의 접근법을 나타낸다: 1. 편재된 쌍극자 모멘트를 더욱 증진시킨다. 2. 양의 전하의 비편재화를 증진시켜 BDT 단위에서의 콘주게이션 시스템을 확대시킴으로써 전하 밀도를 낮춘다. 두번째 접근법에 근거하여 새로운 폴리머가 설계되고, 이는 전하 비편재화의 정도를 증가시킨다. 폴리머의 빌딩 블록으로서 사다리-타입의 헤테로아센이 선택되었다. 사다리-타입의 헤테로아센은 큰 효과적인 콘주게이션 길이를 갖고, 동일한 수의 방향족 고리를 갖는 폴리헤테로 방향족 화합물에 비해 보다 좁은 에너지 밴드갭을 보일 것이라고 예측된다 (Anthony, J. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 452-483. Morales, Y. R. *J. Phys. Chem. A* 2002, 106, 11283-11308. Anthony, J. E. *Chem. Rev.* 2006, 106, 5028-5048.). 사다리-타입의 헤테로아센 및 3-플루오로티에노[3,4-*b*]티오펜-2-카르복실레이트의 콘주게이트된 코폴리머는 결과적으로 코폴리머의 밴드갭을 낮추는 동시에 상기에 언급된 디자인의 표준을 만족시켜, 태양 전지 효율성의 증진을 유도할 수 있다.

[0037] 이론에 의해 한정시키고자 하는 일 없이, 몇 가지 메커니즘을 상정하였다. 사다리-타입의 헤테로아센 및 3-플루오로티에노[3,4-*b*]티오펜-2-카르복실레이트의 콘주게이트된 코폴리머는 결과적으로 코폴리머의 밴드갭의 낮출 수 있고, 태양 전지 효율성의 증진을 유도할 것이다.

[0038] 본 발명의 반도체 폴리머는 식 (I), (II), (III), (IV), (V) 및 (VI)에 의해 나타낼 수 있다:



[0039]

[0040] 상기 식에서, X^1 , X^2 , X^3 및 X^4 는 독립적으로 O, S, Se, NH 및 CH_2 로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직하게는 X^1 , X^2 , X^3 및 X^4 는 독립적으로 O, S 및 NH로 이루어진 군으로부터 선택된다. R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 독립적으로 H, 알킬, 알콕시, 아릴, 아릴옥시, 헤테로아릴, 헤테로아릴옥시, 가교 가능한 모이어티 및 올리고(에틸렌 글리콜)로 이루어진 군으로부터 선택된다. Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 및 Y^6 은 독립적으로 O, S, Se 및 아미노로 이루어진 군으로부터 선택된다. Z는 에스테르, 케톤, 아마이드, 시아노, 알킬, 폴리플루오로알킬, 폴리클로로알킬, 아릴 및 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택된다. Z^1 및 Z^2 는 독립적으로 CH 및 N으로 이루어진 군으로부터

선택된다. W는 H, 할로젠, 시아노, 디시아노비닐 및 트리시아노비닐로 이루어진 군으로부터 선택된다. n은 0 보다 큰 정수이다.

[0041] 어떤 실시형태에서, 폴리머의 수 평균 분자량은 약 15 내지 약 25kDa이다. 어떤 실시형태에서, n은 약 1 내지 약 200이다. 어떤 실시형태에서, 다분산 지수는 약 1.5 내지 약 3이다.

[0042] 어떤 실시형태에서, 반도체 폴리머는 식 (V)를 갖는다. X^1 및 X^2 는 독립적으로 O, S 및 NH로 이루어진 군으로부터 선택된다. R^1 및 R^2 는 독립적으로 H, 알킬, 알콕시, 아릴, 아릴옥시, 헤테로아릴, 헤테로아릴옥시, 가교 가능한 모이어티 및 올리고(에틸렌 글리콜)로 이루어진 군으로부터 선택된다. Y^1 , Y^2 , Y^3 및 Y^4 는 독립적으로 O, S, Se 및 아미노로 이루어진 군으로부터 선택된다. Z는 에스테르, 케톤, 아마이드, 시아노, 알킬, 폴리플루오로알킬, 폴리클로로알킬, 아릴 및 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택된다. W는 H, 할로젠, 시아노, 디시아노비닐 및 트리시아노비닐로 이루어진 군으로부터 선택된다. n은 0 보다 큰 정수이다.

[0043] 어떤 실시형태에서, 폴리머의 수 평균 분자량은 약 15 내지 약 25kDa이다. 어떤 실시형태에서, n은 약 1 내지 약 200이다. 어떤 실시형태에서, 다분산 지수는 약 1.5 내지 약 3이다.

[0044] 어떤 실시형태에서, X^1 및 X^2 중 하나, 또는 둘 다 O이다.

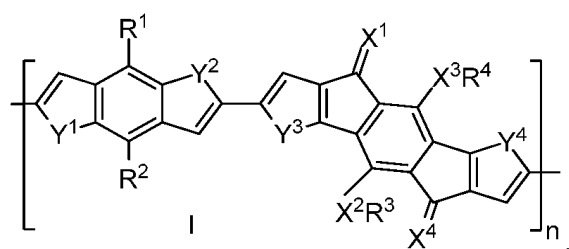
[0045] 어떤 실시형태에서, R^1 및 R^2 는 독립적으로 알킬이다. 어떤 실시형태에서, R^1 및 R^2 는 독립적으로 C_{1-30} 알킬기이다. 어떤 실시형태에서, R^1 및 R^2 는 동일하다. 어떤 실시형태에서, R^1 및 R^2 는 2-에틸헥실이다.

[0046] 어떤 실시형태에서, Y^1 및 Y^2 는 S이다. 어떤 실시형태에서, Y^1 및 Y^2 는 Se이다. 어떤 실시형태에서, Y^3 및 Y^4 는 Se이다.

[0047] 어떤 실시형태에서, Z는 에스테르이다. 어떤 실시형태에서, Z는 C_{1-30} 알킬 에스테르이다. 어떤 실시형태에서, Z는 $-C(O)OCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$ 이다.

[0048] 어떤 실시형태에서, W는 H 또는 할로젠이다. 어떤 실시형태에서, W는 할로젠이다. 어떤 실시형태에서, W는 F이다.

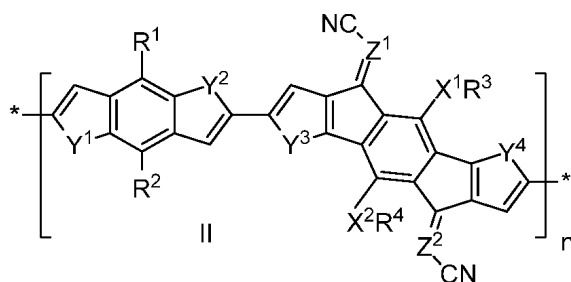
[0049] 어떤 실시형태에서, 폴리머는 식 (I)이다:



[0050]

[0051] 바람직하게는 X^1 , X^2 , X^3 및 X^4 는 독립적으로 O, S 및 NH로 이루어진 군으로부터 선택된다. R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 독립적으로 H, 알킬, 알콕시, 아릴, 아릴옥시, 헤테로아릴, 헤테로아릴옥시, 가교 가능한 모이어티 및 올리고(에틸렌 글리콜)로 이루어진 군으로부터 선택된다. 가교 가능한 기는 공유 화학 결합에 의해 하나의 기와 다른 기를 연결해 주는 임의의 기가 될 수 있다. Y^1 , Y^2 , Y^3 및 Y^4 는 독립적으로 O, S, Se 및 아미노로 이루어진 군으로부터 선택된다. n은 0 보다 큰 정수이다.

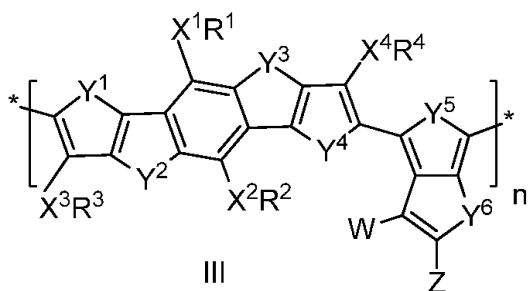
[0052] 어떤 실시형태에서, 폴리머는 식 (II)이다:



[0053]

[0054] 바람직하게는 X^1 및 X^2 는 독립적으로 O, S 및 NH로 이루어진 군으로부터 선택된다. R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 독립적으로 H, 알킬, 알콕시, 아릴, 아릴옥시, 헤테로아릴, 헤테로아릴옥시, 가교 가능한 모이어티 및 올리고(에틸렌 글리콜)로 이루어진 군으로부터 선택된다. Y^1 , Y^2 , Y^3 및 Y^4 는 독립적으로 O, S, Se 및 아미노로 이루어진 군으로부터 선택된다. Z^1 및 Z^2 는 독립적으로 CH 및 N으로 이루어진 군으로부터 선택된다. n 은 0 보다 큰 정수이다.

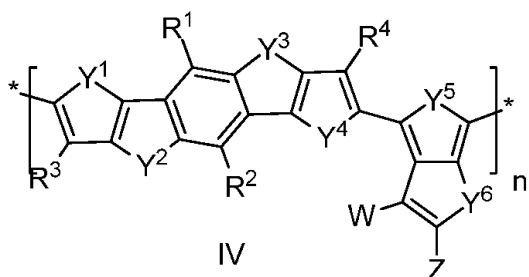
[0055] 어떤 실시형태에서, 폴리머는 식 (III)이다:



[0056]

[0057] 바람직하게는 X^1 , X^2 , X^3 및 X^4 는 독립적으로 O, S 및 NH로 이루어진 군으로부터 선택된다. R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 독립적으로 H, 알킬, 알콕시, 아릴, 아릴옥시, 헤테로아릴, 헤테로아릴옥시, 가교 가능한 모이어티 및 올리고(에틸렌 글리콜)로 이루어진 군으로부터 선택된다. Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 및 Y^6 은 독립적으로 O, S, Se 및 아미노로 이루어진 군으로부터 선택된다. Z 는 에스테르, 케톤, 아마이드, 시아노, 알킬, 폴리플루오로알킬, 폴리클로로알킬, 아릴 및 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택된다. W 는 H, 할로젠, 시아노, 디시아노비닐 및 트리시아노비닐로 이루어진 군으로부터 선택된다. n 은 0 보다 큰 정수이다.

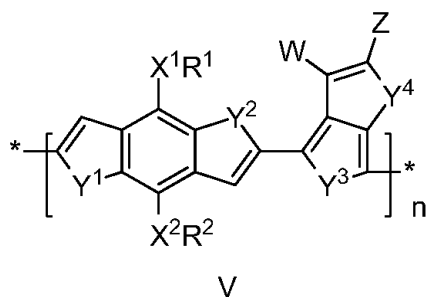
[0058] 어떤 실시형태에서, 폴리머는 식 (IV)이다:



[0059]

[0060] R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 독립적으로 H, 알킬, 알콕시, 아릴, 아릴옥시, 헤테로아릴, 헤테로아릴옥시, 가교 가능한 모이어티 및 올리고(에틸렌 글리콜)로 이루어진 군으로부터 선택된다. Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 및 Y^6 은 독립적으로 O, S, Se 및 아미노로 이루어진 군으로부터 선택된다. Z 는 에스테르, 케톤, 아마이드, 시아노, 알킬, 폴리플루오로알킬, 폴리클로로알킬, 아릴 및 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택된다. W 는 H, 할로젠, 시아노, 디시아노비닐 및 트리시아노비닐로 이루어진 군으로부터 선택된다. n 은 0 보다 큰 정수이다.

[0061] 어떤 실시형태에서, 폴리머는 식 (V)이다:

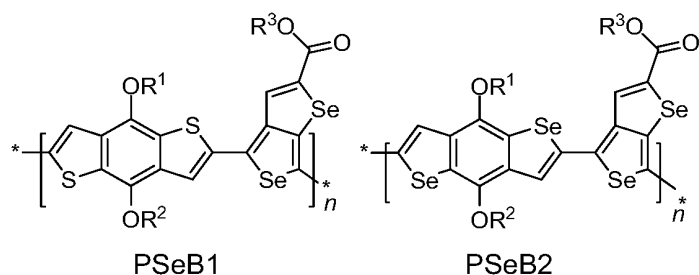


[0062]

[0063] 바람직하게는 X^1 및 X^2 는 독립적으로 O, S 및 NH로 이루어진 군으로부터 선택된다. R^1 및 R^2 는 독립적으로 H, 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 가교 가능한 모이어티 및 올리고(에틸렌 글리콜)로 이루어진 군으로부터 선택된다. Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 및 Y^6 은 독립적으로 O, S, Se 및 아미노로 이루어진 군으로부터 선택된다. W는 H, 할로젠, 시아노, 디시아노비닐 및 트리아노비닐로 이루어진 군으로부터 선택된다. n은 0 보다 큰 정수이다.

[0064]

본 발명 폴리머의 구체적 실시형태를 아래에 보여준다. R^1 , R^2 및 R^3 은 독립적으로 H, 알킬, 알콕시, 아릴, 아릴옥시, 헤테로아릴, 헤테로아릴옥시, 가교 가능한 모이어티 및 올리고(에틸렌 글리콜)로 이루어진 군으로부터 선택된다.



[0065]

[0066] 어떤 실시형태에서, R^1 , R^2 및 R^3 은 독립적으로 알킬이다. 어떤 실시형태에서, R^1 , R^2 및 R^3 은 독립적으로 C_{1-30} 알킬기이다. 어떤 실시형태에서, R^1 , R^2 및 R^3 은 동일하다. 어떤 실시형태에서, R^1 , R^2 및 R^3 은 2-에틸헥실이다.

[0067]

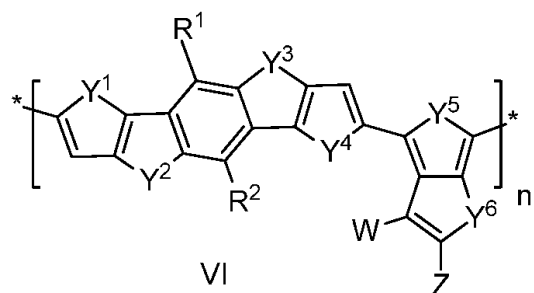
특정 실시형태에서, 전자가 풍부한 Se 헤테로 원자는 폴리머의 밴드 갭을 감소시키는 효과를 가짐으로써 보다 효율적인 집광성 효과를 가능하게 할 수 있다. 또한 전하 이동도를 증가시킬 수 있다. 따라서, 가공 가능한 폴리머를 얻기 위해 상이한 측쇄를 갖는 몇 가지 모노머를 합성하였다. 동시에 다른 티오펜 PTB 계열 폴리머로서, 벤조디티오펜 모이어티 상에 2개의 2-부틸옥틸옥시를 갖는 PTAT-3과 같이 유사한 벌크 측쇄를 갖는 PTB-8 또한 합성하였다(He, Feng; *et al. J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133(10), 3284-3287.)

[0068]

사다리 타입의 큰 아렌인 3,7-디알킬-디티오펜[2,3-d:2',3'-d']벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜(DBD)을 합성하여 콘주게이트된 폴리머에 투입하였다.

[0069]

폴리머는 식 (VI)을 갖는다:



[0070]

- [0071] R^1 및 R^2 는 독립적으로 H, 알킬, 알콕시, 아릴, 아릴옥시, 헤테로아릴, 헤테로아릴옥시, 가교 가능한 모이어티 및 올리고(에틸렌 글리콜)로 이루어진 군으로부터 선택된다. Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 및 Y^6 은 독립적으로 O, S, Se 및 아미노로 이루어진 군으로부터 선택된다. W는 H, 할로젠, 시아노, 디시아노비닐 및 트리시아노비닐로 이루어진 군으로부터 선택된다. Z는 에스테르, 케톤, 아마이드, 시아노, 알킬, 폴리플루오로알킬, 폴리클로로알킬, 아릴 및 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택된다. n은 0 보다 큰 정수이다.
- [0072] 어떤 실시형태에서, 폴리머의 수 평균 분자량은 약 15 내지 약 25kDa이다. 어떤 실시형태에서, n은 약 1 내지 약 200이다. 어떤 실시형태에서, 다분산 지수는 약 1.5 내지 약 3이다.
- [0073] 어떤 실시형태에서, R^1 및 R^2 는 독립적으로 C_{1-30} 알킬이다. 어떤 실시형태에서, R^1 및 R^2 는 독립적으로 2-에틸헥실 또는 2-부틸헥실이다.
- [0074] 어떤 실시형태에서, Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 및 Y^6 은 독립적으로 S이다.
- [0075] 어떤 실시형태에서, W는 할로젠이다. 바람직하게는 W는 F이다.
- [0076] 어떤 실시형태에서, Z는 에스테르이다. 어떤 실시형태에서, Z는 C_{1-30} 알킬 에스테르이다. 어떤 실시형태에서, Z는 $-C(O)OCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$ 이다. 어떤 실시형태에서, Z는 $-C(O)OCH_2CH(C_4H_9)C_6H_{13}$ 이다.
- [0077] 본 발명은 또한 본 명세서에서 설명된 폴리머의 태양 전지, 광학 소자, 발광 소자, 광전지, 반도체 전지 또는 포토다이오드에서의 용도를 포함한다. 어떤 실시형태에서, 폴리머는 식 (I)-(VI)으로부터 선택되는 식을 갖는다.
- [0078] 어떤 실시형태에서, 조성물은 본 명세서에서 설명된 반도체 폴리머 및 전자를 끌어당기는 풀러렌 유도체를 포함한다. 어떤 실시형태에서, 폴리머는 식 (I)-(VI)으로부터 선택되는 식을 갖는다. 어떤 실시형태에서, 전자를 끌어당기는 풀러렌 유도체는 [6,6]-페닐- C_{61} -부티르산 메틸 에스테르 (PC₆₁BM) 또는 [6,6]-페닐- C_{71} -부티르산 메틸 에스테르 (PC₇₁BM)일 수 있다. 이러한 조성물은 태양 전지, 광학 소자, 발광 소자, 광전지, 반도체 전지 또는 포토다이오드에서 사용될 수 있다.
- [0079] 새로운 사다리 타입의 큰 아센인 3,7-디알킬-디티에노[2,3-*d*:2',3'-*d'*]벤조[1,2-*b*:4,5-*b'*]디티오펜(DBD)을 성공적으로 합성하여 콘주게이트된 폴리머에 투입함으로써, 1.7eV 미만의 에너지 밴드 갭을 나타낸다 (도 5). 폴리머의 용해도 및 PC₇₁BM와의 모폴로지적 상용성을 최적화한 후에, 폴리머 BHJ 태양 전지 소자는 7.71%의 PCE를 달성하였으며, 이는 태양 전지 폴리머에 대해 보고된 것들 중 최고의 PCE이다.
- [0080] DBD 모노머에 대한 합성 경로는 도 6에 도시된다. 화합물 **22a-b** 및 **26**은 본 발명에서 설명된다. DBD 모노머는 알킬 4,6-디브로모-3-플루오로티에노[3,4-*b*]티오펜-2-카르복실레이트 (FTT)으로 코폴리머화된다 (Carsten, B. *et al.* *P. Chem. Rev.* 2011, 11 1, 1493-1528.).
- [0081] 초기 폴리머인 PTDBD1 (도 5)는 낮은 용해도를 보여 유기 용매 내에서 처리하는 것이 어렵다. 폴리머의 용해도를 향상시키기 위해, 보다 부피가 큰 알킬 측쇄를 첨가하여 FTT, DBD 단위 또는 이들 둘 다를 조정한다. 결과 폴리머인 PTDBD2 및 PTDBD3 (도 5)은 각각 108.6 및 105.5kDa의 유사한 중량 평균 분자량을 보이고, 다분산 지수는 각각 2.84 및 2.32이다. 열 중량 분석(thermogravimetric analyses, TGA)은 폴리머 둘 다 약 250°C까지 안정함을 나타낸다.
- [0082] PTDBD2 및 PTDBD3은 폴리머 필름에서 450nm 내지 800nm에서 흡수를 보이지만, PTDBD3의 흡수가 더 넓고, 보다 특색이 없다(도 7). 흡수 스펙트럼의 개시($\lambda_{\text{개시}}$)로부터 추정되는 폴리머의 광학 에너지 밴드갭은 1.67-1.68eV이다. 박막의 순환 전압 전류 (CV) 측정으로부터 PTDBD3의 HOMO 에너지 레벨 (-5.30eV)은 PTDBD2의 HOMO 에너지 레벨 (-5.24eV)보다 조금 낮다 (도 9) (Pommerehne, J. *et al.* *J. Adv. Mate.* 1995, 7, 551-554.). PTDBD2는 순수한 (pristine) 폴리머 필름에 대한 공간(space)-전하-제한된 전류 (SCLC) 측정에 의해 결정되는 바와 같이, PTDBD3에 대한 $1.09 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 에 비해 보다 높은 전하 캐리어 이동도 $2.70 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 을 보여준다.
- [0083] 이론에 의해 한정시키고자 하는 일 없이, 이는 PTDBD3의 FTT에서 커다란 비전도성의 비스(2-에틸헥실)메틸기 때문이며, 풀러렌과의 블렌딩에 의해 일반적으로 폴리머 스테킹 모폴로지를 바꾸기는 하지만 폴리머 필름의 효율

적인 전하 캐리어 수송을 방해할 수 있다.

[0084]

PTDBD2 및 PTDBD3의 광전지 특성을 특징짓기 위하여, 태양 전지 소자를 (ITO/PEDOT:PSS/폴리머:PCBMs/Ca/Al) 구조로 제조한다. 폴리머 태양 전지의 활성 층을 형성하는데 사용되는 PTDBD2 및 PTDBD3의 최적화된 폴리머/PC₇₁BM 비는 각각 1:1.2 및 1:1.3이다. 폴리머/PC₆₁BM 태양 전지에 동일한 비가 사용된다. 폴리머 활성 층은 클로로벤젠(CB)/3% (v/v) 1,8-디이오도옥탄 (DIO) 공용매의 용액으로 스핀 코팅된다. $J-V$ 곡선은 도 8에 보고되며, 소자 성능은 표 1에 요약된다. PTDBD2에 기초하는 태양 전지는 PC₇₁BM이 수용체 물질로 사용되는 경우 가장 최고인 7.71%의 PCE를 보여준다. 도 10의 외부 양자 효율 (EQE) 스펙트럼은 PTDBD2/PC₇₁BM 소자의 EQE가 450nm 내지 700nm에서 60%에 가깝다는 것을 보여준다. 소자의 $J-V$ 곡선에서, 단락 전류 밀도 (J_{sc})는 13.7mA/cm² 까지 도달하고, 열린 회로 전압 (V_{oc})은 869mV 및 충전율 (FF)은 64.8%이다. PTDBD3/PCBM 비를 제외하고는 동일한 제작 조건을 이용하여 제조된 PTDBD3/PC₇₁BM에 기초하는 태양 전지 소자는 이론에 의해 한정되는 일 없이 아마도 보다 낮은 HOMO 값으로 인해 882mV의 향상된 V_{oc} 를 나타낸다. 하지만, PTDBD3은 10mA/cm²의 보다 낮은 J_{sc} 를 달성하며, 이의 FF 값인 52.1%와 조합되어 결과적으로 PCE 값은 4.92%가 된다. 소자를 PC₆₁BM를 사용하여 제작하는 경우, PTDBD2는 또한 보다 높은 J_{sc} 및 FF 값을 갖는 뛰어난 태양 전지 성능을 보여준다. PTDBD3로부터 PTDBD2의 향상된 광전류는 이론에 의해 한정되는 일 없이 PTDBD2의 보다 높은 전하 캐리어 이동도 때문이다.

[0085]

표 1은 PTDBD2 및 PTDBD3의 폴리머 태양 전지의 성능이다.

표 1

폴리머/PCBM (w/w)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	PCE (%)
PTDBD2/ PC ₇₁ BM (1:1.2)	13.7	869	64.8	7.71
PTDBD3/ PC ₇₁ BM (1:1.3)	10.7	882	52.1	4.92
PTDBD2/ PC ₆₁ BM (1:1.2)	9.72	869	63.0	5.32
PTDBD3/ PC ₆₁ BM (1:1.3)	7.54	873	59.4	3.91

[0086]

[0087]

투과 전자 현미경 (TEM) 연구는 PTDBD3에 비해 PTDBD2의 증진된 소자 성능이 폴리머의 FTT 단위의 상이한 알킬 측쇄로부터 기인하는 폴리머/PCBM 블렌드 필름의 모폴로지 변화와 관련 있을 수 있음을 가리킨다. PC₇₁BM 또는 PC₆₁BM와 블렌드되는 PTDBD3 필름은 응집된 PCBM 클러스터를 암시하는 ~100nm 치수를 갖는 더 크고 더 어두운 특색을 나타내는 반면, PTDBD2의 블렌드 필름은 균일하고 크기가 대략 10~15nm인 미세한 특색을 보인다. 소자에서 보다 작은 도메인은 더 큰 폴리머-PCBM 계면 면적을 가능하게 하여, 전하 캐리어가 효율적으로 생성되도록 하고, 결과적으로 PTDBD2 태양 전지에서 보다 높은 광전류의 결과가 나올 것임이 상정된다. 콘쥬게이트된 폴리머에 도입되는 부피가 큰 측쇄는 PCBM 분자를 갖는 폴리머의 혼화성을 감소시키는 경향이 있어, 폴리머와 PCBM 분자간의 커다란 상 분리를 유도한다 (He, F. et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 3284-3287.).

[0088]

블렌드 필름에서의 나노스케일 모폴로지 및 분자의 순서에 좀더 통찰력을 얻기 위해, 스침각 입사 광각 산란 (GIWAXS: Grazing Incidence Small-Angle X-ray Scattering)을 적용하여 이들 시스템을 조사한다. 순수한 PTDBD2 및 PTDBD3 폴리머의 2D GIWAXS 패턴은, 폴리머 백본의 주기적인 얇은 층상에 상응하는 $q \sim 0.35-0.45 \text{ \AA}^{-1}$ 에서 고리와 같은 산란, 및 폴리머 백본의 π -스태킹에 상응하는 대략 $q \sim 1.6 \text{ \AA}^{-1}$ 에서 비평면(out-of-plane) 산란을 나타낸다. PTDBD2의 경우, 얇은 층상 공간이 15.4Å ($q_y = 0.408 \text{ \AA}^{-1}$)이고, π -스태킹 거리는 4.0Å ($q_z = 1.55 \text{ \AA}^{-1}$)이다. PTDBD3의 경우, 얇은 층상 공간이 17.3Å ($q_y = 0.364 \text{ \AA}^{-1}$)이고, π -스태킹 거리가 3.9Å ($q_z =$

1.62 \AA^{-1})이다 (도 11). 비평면에서만 관찰되는 π -스태킹 산란은 PTDBD2 및 PTDBD3 폴리머 체인은 보다 임의의 방향으로기는 하지만, 우선적으로 비평면 필름을 쌓는다는 것을 암시한다.

[0089]

PC₇₁BM와의 블렌드시 PTDBD2 및 PTDBD3 둘 다 그들의 구조적 특징은 유지하지만, 백분의 얇은 층상과 관련된 피크의 반값 전폭(full width at half maximum, FWHM)은 PTDBD2의 경우 0.132 \AA^{-1} 에서 0.110 \AA^{-1} 으로, PTDBD3의 경우 0.061 \AA^{-1} 에서 0.042 \AA^{-1} 으로 각각 좁아진다. 이는 PC₇₁BM와의 혼합 결과 폴리머 둘 다에서의 보다 높은 정도의 결정도를 가리키며, 이는 OPV 소자의 전하 수송에 도움이 된다. 폴리머 또는 PC₇₁BM로부터의 확산 산란 외에도 선명하고 순수한 PC₇₁BM 결정에 기인하는 몇 개의 날카로운 산란 스팟이 폴리머/PC₇₁BM 블렌드 필름의 2D GIWAXS 패턴에서 검출되며, 이는 폴리머/PC₇₁BM 블렌드상에는 부유하는 PC₇₁BM이 있다는 것을 증명한다. 이들 산란 스팟은 정의에 의해 한정되는 일 없이 폴리머/PC₆₁BM 블렌드에서는 거의 관찰되지 않기 때문에, 이들 부유하는 PC₇₁BM 결정은 폴리머/PC₇₁BM 블렌드상으로부터 광여기된 전자를 빼내 전자를 전극으로 수송할 수 있어, 그에 따라 저하 분리 및 수송을 촉진시키는 것이 가능하다 (Clarke, T. M. *et al. Chem. Rev.* 2010, 110, 6736. Deibel, C. *et al. J. IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 2010, 16, 1517.). 또한, PTDBD2/PC₇₁BM 필름의 폴리머 백분 피크의 FWHM가 PTDBD3/PC₇₁BM 필름보다 2배 더 크기 때문에, PTDBD2의 결정성이 훨씬 낮음을 암시한다. 이러한 PTDBD2의 낮은 정도의 결정도는 폴리머/PC₇₁BM 블렌드상 내의 분자 수준에서 더욱 우수한 혼화성을 유도해 낼 수 있으며, 이는 TEM 관찰에 의해 확인된다. 종합해 보면, 이론에 의해 한정되는 일 없이, 이들 구조적 그리고 모폴로지적 특성 - PTDBD2의 PCBM와의 우수한 혼화성, PCBM에서 유도되는 결정도 및 선명하고 순수한 부유된 PCBM 결정 - 은 PC₇₁BM와 블렌드되었을 때 PTDBD2 폴리머의 뛰어난 OPV 성능에 대한 원인이 된다.

[0090]

사다리 타입의 DBD 유도체를 함유하는 새로운 반도체 폴리머 계열은 π -콘주게이션 시스템을 확장시켜 양의 전하 밀도 및 결합 에너지를 낮추는 사상에 근거하여 합성한다. 폴리머의 측쇄 알킬 체인의 최적의 구조는 PCBM 분자를 갖는 폴리머 체인의 상용성을 향상시켜, 폴리머/PCBM 블렌드 필름의 모폴로지를 향상시키고 함께 블렌드 필름에서의 폴리머 체인의 결정도 증진도 수반된다. 결과적으로 태양 전지 효율은 7.71%까지 증진된다. 이러한 결과는 사다리 타입의 DBD를 함유하는 코폴리머는 높은 성능의 유기 태양 전지를 포함할 수 있음을 나타낸다.

[0091]

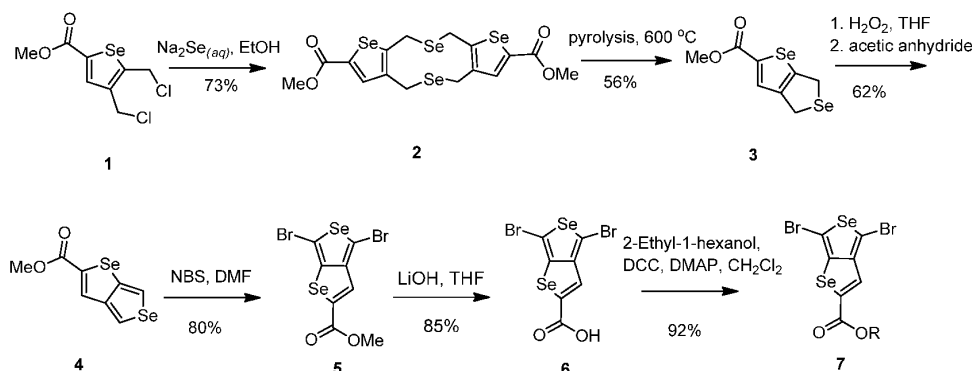
달리 명시되어 있지 않다면, 모든 화학 약품은 알드리치로부터 구입하였으며, 추가 정제 없이 사용하였다. 모든 반응은 달리 명시되어 있지 않다면, 질소 분위기 하에서 수행하였다. 테트라히드로푸란 (THF) 및 디에틸 에테르 (Et₂O)는 나트륨 및 벤조페논 상에서 증류하였다. 알킬 4,6-디브로모-3-플루오로티오펜[3,4-6]티오펜-2-카르복실레이트는 문헌에 보고되어 있다 (Liang, Y. Y. *et al. J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 7792-7799.). ¹H NMR 및 ¹³C NMR 스펙트럼은 각각 Bruker DRX-400 또는 DRX-500 상에서 400 또는 500 MHz에서 기록되었다. 화학적 이동은 낮은 진동수에서 높은 진동수까지 백만분율 (parts per million: ppm)으로 기록되고, 잔여 용액의 공명에 참조된다. 다중도를 나타내는 표준 축약형은 다음과 같다: s = 1중선, d = 2중선, t = 3중선, m = 다중선, q = 4중선, 및 b = 폭넓음. MALDI-TOF 질량 스펙트럼은 매트릭스로서 테트라시아노퀴노디메탄(TCNQ)와 337nm 질소 레이저를 사용하는 Bruker Reflex II-TOF 질량 분광기 상에서 기록하였다. EI 질량 분광 분석은 Varian Saturn 2000 GC/MS 질량 분광기로 수행하였다. 폴리머의 분자량 및 분포는 Waters 510 HPLC 펌프, Waters 410 시차 굴절계 및 Waters 486 조정 가능한 흡광도 검출기가 장착된 Waters Associates 액체 크로마토그래피와 GPC를 사용하여 결정하였다. THF를 용리액으로서 사용하였고, 표준물질로서 폴리스티렌을 사용하였다. 광학 흡수 스펙트럼은 Shimadzu UV-2401PC 분광기를 사용하여 얻었다. 폴리머의 박막은 클로로벤젠 내 그들의 용액으로 스핀 코팅하였고, 필름 흡수 스펙트럼을 측정하였다.

[0092]

에틸헥실 4,6-디브로모셀레노로[3,4-b]티오펜 카르복실레이트 모노머 7의 합성에 사용되는 접근법은 보고되어진 변경된 방법을 기초로 한다(도식 1). 셀레늄 나트륨은 염기성 수용액 내 셀레늄 분말의 혼합물에 수소화 붕소 나트륨을 천천히 첨가함으로써 제조하였다. 결과로 얻은 무색의 수성 Na₂Se 용액을 2,3-비스클로로메틸-5-카르보메톡시셀레노펜 1의 에탄올성 용액에 30분에 걸쳐 적가하여 생성물로만 2의 다이머를 73%의 수율로 제조하였다. 그 구조는 ¹H NMR에 의해 입증되었고, 질량 스펙트럼은 592에서 정확한 분자 이온 및 296에서 기본 피크를 보였다. 3의 형성은 이들 유형의 고리화에 전형적인 보다 빠른 속도로 Na₂Se 용액을 첨가하였기 때문에 관찰되지 않았다. 보고되어진 방법을 따르면 주요 생성물 (~70%)로는 2가 형성되고, 소수 생성물 (~10%)로는 3이 형성될

것이다. 화합물 3이 핵심 출발 물질이기 때문에, 화합물 3의 수율을 증가시킬 필요가 요망된다. 따라서, 극성 용매 (에탄올, 물 및 THF) 내 NaHSe 또는 Na₂Se의 사용을 포함시키거나, 시약이 첨가되는 온도 및 첨가 방법을 변경시키는 몇 가지 다른 실험 조건을 사용하였고, 그 결과는 단독 생성물 또는 주요 생성물로서 2가 형성되고, 소수 생성물로서 3이 형성된다. 벤젠 유사체인 다이머 2는 상응하는 디하이드로벤조셀레노펜으로 정량적 수율로 열적 또는 광화학적으로 변환될 수 있다고 보고되어 왔다. 이는 2가 라디칼 중간체가 5원 고리 중의 2개가 되는 분자내 유리한 고리화에 의해 형성될 수 있다. 따라서, 감압 하에서 다이머 2의 급속 열분해 (pyrolysis)에 의해 우수한 수율 (56%)로 디하이드로셀레노셀레노펜 3으로 변환된다. 처음 2 단계의 전체적 수율은 이전에 보고된 접근법(10-12%) 보다 약 4배의 값인 41%이다. 모든 스펙트럼 분석에 의한 데이터는 보고된 메틸 4,6-디하이드로셀레노[3,4-b]셀레노펜-2-카르복실레이트 (3)에 대한 것들에 따른 것이었다. H₂O₂를 사용하여 산화에 의해 N-셀레옥사이드를 생성시키고, 이것을 차가운 아세트산 무수물로 조심스럽게 처리하는 방향족화에 의해 상응하는 메틸 셀레노로[3,4-b]티오펜 카르복실레이트 4가 생성된다. 냉각하지 않고 아세트산 무수물을 첨가하면 즉각적인 자발적 발열 반응이 일어남으로 인해 출발 물질 일부의 분해를 유도할 것이다. NBS를 사용하여 브로마화시킴으로써 메틸 4,6-디브로모셀레노로[3,4-b]티오펜 카르복실레이트 5를 생성시키고, 염기 조건 하에서 가수분해하면 4,6-디브로모셀레노로[3,4-b]티오펜 카르복시산 6이 생성된다. 폴리머의 용해도를 증진시키기 위해, 카르복시산 6은 DCC 및 DMAP을 사용하여 분기형 2-에틸-1-헥산올에 의해 에스테르화함으로써, 상응하는 에틸헥실 4,6-디브로모셀레노로[3,4-b]티오펜 카르복실레이트 7 모노머가 높은 수율로 생성되었다 (88%).

도식 1



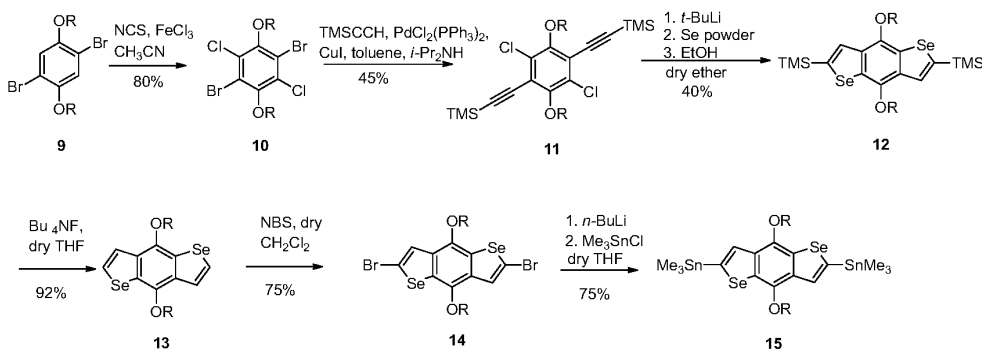
R = 2-에틸헥실

4,8-비스(알콕시)벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜 (BDT)의 합성을 위한 편리한 접근법은 핵심 출발 물질로서 티오펜 유도체를 필요로 한다(Yu *et al.* Science 1995, 270, 1 89.; Brabec *et al.* Adv. Funct. Mater. 2001, 11, 15.; Shaheen *et al.* Appl. Phys. Lett. 2001, 78, 84.; Li *et al.* Nat. Mater. 2005, 4, 864.; Thompson *et al.* Angew. Chem. Int. Edit. 2008, 47, 58. Yu, G.; Heeger, A. J. J. Appl. Phys. 1995, 78, 4510). 셀레노펜 유도체의 이용 가능성이 제한되어 있기 때문에, 중앙 벤젠이 출발 물질이고, 셀레노펜 고리는 분자내 고리화에 의해 생성되는 합성 접근법에 따른다(Wang *et al.* Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 33307.; Peet *et al.* Nat. Mater. 2007, 6, 497.; Muhlbacher *et al.* Adv. Mater. 2006, 18, 2884.; Zou *et al.* J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 5330.; Piliego *et al.* J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 7595).

4,8-비스(알콕시)벤조[1,2-b:4,5-b']디셀레노펜 (BDSe)을 제조하기 위하여, 중앙 벤젠은 도식 2에 나타낸 바와 같은 합성 접근법의 초기 단계에서 알콕시기를 가져야만 한다. 따라서, 4,8-비스(2-에틸헥실)벤조[1,2-b:4,5-b']디셀레노펜의 합성을 위한 출발 물질은 1,4-디브로모-3,6-비스(2-에틸헥실)벤젠 9로부터 출발된다. 화합물 9는 촉매인 FeCl₃의 존재 하에서 N-클로로숙신아미드 (NCS)를 사용하여 염소화함으로써 1,4-디브로모-2,5-디클로로-3,6-비스(2-에틸헥실)벤젠 10을 우수한 수율로 생성시켰다(Liang *et al.* J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 56.; Liang *et al.* J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 7792.; Chen *et al.* Nat. Photonics. 2009, 3, 649.; Liang *et al.* Adv. Mater. 2010, 22, E135.; Liang *et al.* Acc. Chem. Res. 2010, 43, 1227). 팔라듐 촉매를 이용한 소노가시라(Sonogashira) 커플링에 의해 10과 트리메틸실릴아세틸렌을 반응시킴으로써 1,4-디브로모-2,5-비스(2-트리메틸실릴아세틸렌)-3,6-비스(2-에틸헥실)벤젠 11을 적절한 수율 (45%)로 생성시켰다. 화합물 11을 *t*-부틸 리튬과 처리한 다음, 원소 셀레늄을 첨가하고 나서, 에탄올로 퀀치함으로써 원하는 BDSe 핵 12를 적절한 수율로 생성시켰다 (40%). 이러한 고리화는 아세틸렌과 셀레늄화물 음이온 중간체 사이의 분자내 고리화 반응에 의

해 일어났다 (Wang *et al. Appl. Phys. Lett.* 2008, 92, 33307.; Peet *et al. Nat. Mater.* 2007, 6, 497.; Muhlbacher *et al. Adv. Mater.* 2006, 18, 2884.; Zou *et al. J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 5330.; Piliego *et al. J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 7595). **12**의 ^1H NMR은 방향족 영역에서 단 하나의 단일선인 7.88pm에서 공명화된 셀레노펜 프로톤이 있는 것을 보여줬다. 화합물 **12**는 테트라부틸암모늄 플루오라이드로의 처리에 의해 디실릴레이션되어 **13**을 우수한 수율로 생성시킨다 (92%). **13**을 *n*- 또는 *t*-부틸 리튬으로 처리하면 시간을 연장 하더라도 뚜렷한 반응이 나타나지 않았다. 원하는 모노머에 도달하기 위해, **13**은 바람직하게는 먼저 NBS로 브롬화되어 **14**를 생성시키고, 이는 리튬-할로젠 하에서 *n*-부틸 리튬과 교환할 것이다. SnMe_3Cl 으로 쿼칭하여 타겟인 **15**를 생성시켰다. Pd 촉매에 의한 슈틸레 (Stille) 중축합을 통한 모노머의 중합은 폴리머 PSeB1 및 PSeB2를 우수한 수율로 제공했다.

도식 2



R = 2-에틸헥실

수 평균 분자량 및 중량 평균 분자량은 겔 투과 크로마토그래피에 의해 각각 9.2kg/mol 및 15.4kg/mol이고, 다분산도는 각각 1.68 및 2.68이다. 열 중량 분석 (TGA)은 폴리머가 200°C까지 안정함을 나타낸다. 폴리머 밴드갭에 대한 추정치는 전자 흡수 스펙트럼에 의해 증명되었다. 클로로포름 용액 내 PSeB1 및 PSeB2의 UV-Vis 스펙트럼은 각각 703 및 707nm에서 최대 흡수를 보였다 (PTB1~692nm). 고체 폴리머 필름의 흡수는 폴리머 둘 다 713nm로 약간 적색 이동했다. 스펙트럼의 시작으로부터 추정하면, 1.60eV의 광학 밴드 갭이 얻어졌다. 유리 상태의 탄소 전극 상의 PSeB1 박막의 전기 화학적 거동은 순환 전압 전류 (cyclic voltammetry)에 의해 조사하였다. 도 1b에 도시된 바와 같이, 준 가역 (quasi-reversible) 특성이 두 물질의 환원 및 산화에 대해 관찰되었다. 프론티어 분자 오비탈의 에너지 레벨은 방정식 $E_{\text{LUMO}} = -(4.71 + E_{\text{red}})$, $\text{HHOMO} = -(4.71 + E_{\text{ox}})$ 를 이용하여 시작 포인트로부터 추론할 수 있다. 계산된 LUMO 및 HOMO 에너지 레벨은 PSeB1이 각각 -3.27eV 및 -5.05eV인 반면, PSeB2은 각각 -3.26eV 및 -5.04eV이다. 두 가지 폴리머에 대하여 1.78eV의 밴드 갭이 얻어졌다.

BHJ 폴리머 태양 전지는 ITO/PEDOT:PSS/폴리머:폴러렌/Ca/Al의 소자 구조로 만들어진다. 활성 층은 PC₆₁BM 및 PC₇₁BM에 대해 폴리머를 각각 1:1 및 1:1.2의 중량비로 사용하여 스핀 주조하였다. 필름 두께의 범위는 100~110 nm이다.

도 2는 PSeB1에 대하여 상이한 용매 가공 조건으로 1.5G 조사 하에 기록되는 광전류 밀도 vs 전압의 플롯을 보여준다. 상응하는 물리적 파라미터는 표 2에 정리했다. 용매 클로로벤젠 (CB) 및 *o*-디클로로벤젠 (DCB)으로부터 제조되는 PSeB1/PC₆₁BM의 블렌드 필름을 조사하였다. CB를 사용하여 얻어진 V_{oc} 및 J_{sc} 는 둘 다 DCB로 얻어진 것들보다 훨씬 크고, 이는 CB가 이러한 시스템에 우수한 용매임을 나타낸다. CB 및 DCB에 1,8-디이오도옥탄 (DIO, 2% v/v)을 첨가함으로써 충진율 (FF)을 -41%에서 -54%로 효과적으로 증진시키고, 5.33% (Entry 4)의 높은 PCE를 이끌어 낸다. DIO는 V_{oc} (Entry 3, 4: 626에서 624mV) 및 J_{sc} (15.21에서 15.89mA/cm²)를 변화시키는 것에 대한 분명한 효과는 갖지 않는다. J_{sc} 가 15.89mA/cm²인 것은 분명히 폴리머 태양 전지 중에서 가장 최고라고 언급할 가치가 있다. PC₇₁BM은 PC₆₁BM과 유사한 전기적 특성을 유지하면서 가시광선 영역에서 흡수가 뛰어나기 때문에, 활성 층은 PSeB1:PC₇₁BM을 1:1.2의 중량 비로 사용하여 제조된다. 필름 두께는 또한 대략 100~110nm이다. 16.77mA/cm²의 놀랄만하게 높은 J_{sc} 가 얻어졌다. 소자는 V_{oc} 618mV, FF 55% 및 PCE 5.70%를 가진다.

[0104] 표 2는 PSeB1 및 PSeB2를 갖는 소자의 태양 전지 파라미터이다.

표 2

Entry	용매	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	PCE (%)
1 ^a	DCB	483	11.34	0.41	2.25
2 ^a	DCB/DIO	521	11.9	0.53	3.26
3 ^a	CB	626	15.21	0.43	4.11
4 ^a	CB/DIO	624	15.89	0.54	5.33
5 ^b	CB/DIO	618	16.77	0.55	5.70
6 ^c	CB/DIO	621	15.7	0.67	6.56
7 ^c	DCB/DIO	628	13.3	0.58	4.82

^a 1:1 PSeB1/PC₆₁BM. ^b 1:1.2 PSeB1/PC₇₁BM. ^c 1:1.2 PSeB2/PC₇₁BM.

[0105]

[0106]

PSeB1과 유사하게, CB 내에서 주조된 PSeB2를 갖는 BHJ 태양 전지는 DCB로부터 얻은 것들에 비해 뛰어난 성능을 가졌다. 첨가제로서 DIO를 갖는 DCB는 V_{oc} 628mV, J_{sc} 13.3mA/cm², FF 58% 및 PCE 4.82%를 이끌어 냈다. DCB가 CB로 대체되었을 경우에는 PSeB1에서 발견된 것과 유사하게 J_{sc} 가 15.7mA/cm²로 증가하였다. 하지만, FF는 67%로 증가한 반면, V_{oc} 는 비교적 변화되지 않고 그대로였다. 이것은 PSeB1과 극명하게 대조적인 것으로, DCB에서 CB로 바꿨을 때 FF는 고정적이고 V_{oc} 및 J_{sc} 의 증가를 나타냈다. 이들 최적의 조건 하에서, PSeB2는 PSeB1에 의해 나타내어지는 5.70%보다 상당히 높은 PCE 6.56%를 제공했다.

[0107]

최적화된 조건 하에서 PSeB1 및 PSeB2 둘 다에 대한 EQE는 거의 동일한 것으로 측정되고, 발견되었다 (도 2b). 둘 다 645nm에서 최대값을 가지며, 넓은 범위의 파장 (350-800nm)에 걸쳐 이어졌다. 폴리머 둘 다에 대한 최대 EQE는 PSeB1 및 PSeB2에 대해 각각 63% 및 61%이다. 미량의 PSeB2는 PSeB1과 비교하여 약간 적색 이동하였는데, 이는 PSeB2의 흡광도가 적색 이동성이기 때문이다 (도 1). 이것은 PSeB2가 PSeB1에 비해 보다 넓은 범위의 에너지를 얻는 것을 가능하게 한다.

[0108]

블렌드 필름을 연구하기 위해 투과 전자 현미경 (TEM)으로 수행하였다. DIO 첨가제 없이 CB로부터 주조된 PSeB1/PC₇₁BM 필름은 거친 모폴로지를 나타냈으며, 이는 응집된 폴리머와 풀러렌의 각각의 커다란 도메인이 형성되었음을 가리킨다. CB/DIO로부터 주조된 PSeB1/PC₇₁BM 필름은 균일하고 미세한 특색을 나타냈으며, 이는 나노스케일의 상 분리 및 효과적인 공여체-수용체 상호작용을 갖는 결과를 가리킨다. 이러한 특징적인 특색은 전하 분리를 용이하게 한다. PSeB1의 정공 이동도는 공간 전하 제한 전류 (SCLC) 방법에 의해 결정하였으며, $\sim 2.9 \times 10^{-4}$ cm²/V·s인 것으로 측정되었다. 이러한 값은 이전에 설명된 PTB 폴리머의 동일 레벨에 해당하는 것으로, 블렌드에서의 평형 캐리어 이동도를 형성하는데 충분하고, 높은 충전율을 이끌어낸다. CB/DIO로부터 주조된 PSeB2/PC₇₁BM 필름은 구조상으로는 PSeB1과 유사함에도 불구하고 놀랍게도 거친 모폴로지를 보인다. 사실상, CB/DIO로부터 주조된 PSeB2/PC₇₁BM 필름의 모폴로지는 DIO 첨가제 없이 CB로부터 주조된 PSeB1/PC₇₁BM 필름의 모폴로지에 가깝다. 하지만, CB/DIO로부터 주조된 PSeB2/PC₇₁BM 필름은 상당히 높은 PCE를 나타냈고, 이는 티오펜 PTB 계열의 폴리머를 관찰한 것과는 극명히 대조적인 것이다.

[0109]

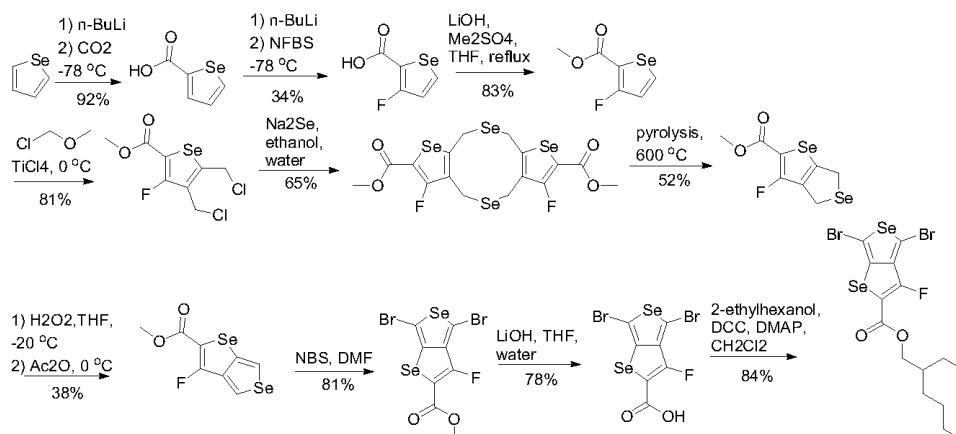
본 발명에서는 반도체 폴리머인 폴리셀레노페노[3,4-b]셀레노펜-co-벤조디티오펜 (PSeB1) 및 폴리셀레노페노[3,4-b]셀레노펜-co-벤조디셀레노펜 (PSeB2)를 합성하였다. 광전지 연구는 PSeB2가 BHJ 태양 전지로서 적용하기 위한 가장 유망한 물질임을 가리킨다. 6.56%라는 뛰어난 PCE는 PC₇₁BM과 블렌드되었을 때 달성되었다. 하지만, AFM 연구는 좋지 못한 필름 모폴로지를 나타냈는데, 이는 이러한 폴리머를 갖는 것이 훨씬 높은 PCE가 가능하다는 것을 가리킨다.

[0110]

본 명세서에서 셀레노셀레노펜 모노머는 선택적으로 불소화됨으로써 PCE를 증가시킨다. 이러한 시스템은 불소 치환을 사용하여 PCE를 증가시킨다. 티에노티오펜의 불소화는 PCE에 대한 효과를 갖는다는 것을 보여졌다. 불소화된 셀레노펜 폴리머의 합성은 도식 3에 나타난다.

[0111]

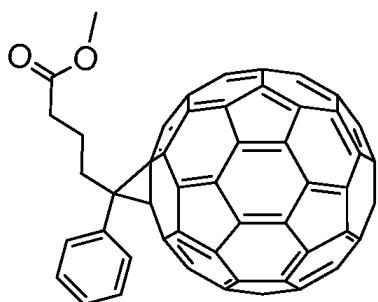
도식 3



[0112]

[0113]

본 발명은 또한 한정되는 것은 아니지만, buckminsterfullerene ("풀러렌") 유도체를 포함하는 전자 수용성 물질 및 반도체 폴리머의 조성물을 포함한다. 어떤 전자 수용성 풀러렌은 여기에 설명된 반도체 폴리머와 함께 사용될 수 있다. 이러한 풀러렌은 C60 내지 C90일 수 있다. 바람직한 실시형태에서 풀러렌은 C61, C71, C81 또는 C91일 수 있다. 풀러렌은 다음의 식을 갖는 [6,6]-페닐-C61-부티르산 메틸 에스테르(PC61BM)일 수 있다.



[0114]

[0115]

폴리머 및 풀러렌은 혼합물로서 블렌드될 수 있다. 하나의 실시형태에서, 콘주게이트는 아래에 도시된 풀러렌과 결합될 수 있다.

[0116]

본 발명의 하나의 실시형태는 태양 전지, 광학 소자, 발광 소자, 광전지, 반도체 전지 또는 포토다이오드와 같은 소자에서 여기에 설명된 반도체 폴리머 및 콘주게이트의 용도를 포함한다. 본 발명의 다른 실시형태는 여기에 설명된 반도체 폴리머의 콘주게이트의 태양 전지, 광학 소자, 발광 소자, 광전지, 반도체 전지, 포토다이오드 또는 폴리머성 전계 효과 트랜지스터에서의 용도를 포함한다.

[0117]

본 발명에 개시된 반도체 폴리머를 기재에 포함시키는 방법은 본 발명에 개시된 하나 또는 그 이상의 폴리머를 풀러렌 유도체와 함께 용매에 용해시키는 단계 및 상기 결과 복합물을 기재 상에 적용하는 단계를 포함한다.

[0118]

하나 또는 그 이상의 폴리머는 풀러렌 유도체와 함께 예를 들어, 1,2-디클로로벤젠, 클로로벤젠, 클로로포름 또는 톨루엔에 용해될 수 있다. 폴리머는 약 5 내지 약 20mg/mL, 또는 그 안에서의 임의의 조합 또는 부조합의 범위의 농도일 수 있다.

[0119]

다음, 폴리머/풀러렌 복합물은 기재 상에 적용될 수 있다. 본 기술 분야에서 알려진 인듐 주석 옥사이드 (ITO) 코팅된 유리나 같은 적합한 기재가 사용될 수 있다. 상기 복합물을 층 도포 또는 캐스팅에 적합한 어떤 여러 가지의 방법을 사용하여 기재 상에 적용할 수 있다. 스핀 코팅은 기재 상에 복합물 블렌드의 박층 또는 박막을 적용하는데 사용할 수 있다. 복합물 블렌드의 층은 약 80nm 내지 약 150nm 두께일 수 있다. 층 두께는 적용되는 복합물 블렌드 및 기재에 따라 달라질 것이다. 따라서, 본 발명에서는 풀러렌 유도체를 갖는 본 발명에 개시된 반도체 폴리머를 포함하는 광전지 필름이 개시된다.

[0120]

본 발명에 개시된 반도체 폴리머는 교호하는 테트라티에노안트라센 및 티에노[3,4-b]티오펜 단위를 가질 수 있

다. 이들 폴리머의 물리적 성질은 광전지에 적용을 위해 미세하게 조정될 수 있다. 폴리머의 HOMO 에너지 레벨은 알콕시 측쇄를 치환하여 전자를 덜 공여하는 알킬 체인으로 하거나, 또는 폴리머 백본에 전자를 끌어당기는 불소를 도입함으로써 낮출 수 있어, 폴리머 태양 전지에 대한 Voc 증가를 유도한다. 측쇄 및 치환기는 모두 폴리머 태양 전지 성능에 영향을 주는 폴리머의 흡수 및 정공 이동도 뿐만 아니라, 폴리렌과의 혼화성에도 영향을 준다. 혼합 용매로부터 제조된 필름은 미세하게 분포된 폴리머/폴리렌 상호 침입 네트워크 및 상당히 증진된 태양 전지 변환 효율을 나타낸다. 5.6%를 넘는 전력 변환 효율은 혼합 용매로부터 제조된 불소화된 PTAT-3/PC₆₁BM 복합 필름에 기초하는 태양 전지를 통해 달성될 수 있다.

[0121]

본 명세서 전반에서 다양한 표시는 본 발명의 바람직한 실시형태 및 대체 가능한 실시형태에 대하여 주어진 것이다. 하지만 이들 중 어떤 하나로 한정되는 것은 아님을 알아야 한다. 따라서, 상기한 상세한 설명은 한정을 했다고보다는 예시한 것으로 간주하고자 하며, 모든 등가물을 포함하여 첨부된 청구범위는 본 발명의 사상 및 범위를 한정하고자 하는 것임을 알아야 한다.

[0122]

실시예

[0123]

다이머 (2). 셀레늄 금속 (1.65g, 21.0mmol)을 60mL 물 내 수산화 나트륨 (1.93g, 48.3mmol) 용액에 부유시켰다. 수소화 붕소 나트륨 (1.79g, 48.3mmol)을 20mL의 물에 용해시켜 질소 분위기 하에서 셀레늄 부유액에 천천히 첨가하였다. 반응은 수소 가스가 강력하게 발생하는 발열 반응이었다. 결과로 얻은 혼합물을 실온에서 4시간 동안 더 교반하였다. 셀렌화 나트륨의 무색 용액을 200mL 탈기된 에탄올 내 메틸 2,3-비스클로로메틸셀레노펜-5-카르복실레이트 **1** (5.00g, 17.4mmol) 용액에 첨가하였다. 첨가 완료 후, 결과로 얻은 혼합물을 2시간 동안 더 교반하였다. 용매를 제거하고, 고체 잔여물을 100mL의 물로 30분 동안 교반하였다. 그런 다음, 혼합물을 여과하여 다음 단계를 위한 충분히 순수한 **2**를 얻었다 (3.76g, 73%). 피리딘/물로부터 재결정에 의해 순수한 샘플을 얻었다. ¹H NMR (CDCl₃): δ 3.27 (4H, s), 3.78 (4H, s), 3.85 (6H, s), 8.05 (2H, s). MS (EI): 계산 결과, 591.8; 측정 결과 [M+1]⁺, 592.8.

[0124]

메틸 4,6-디히드로셀레노[3,4-b]셀레노펜-2-카르복실레이트 (3): 한쪽 끝이 밀폐된 파이렉스 튜브(길이 40cm, 직경 2cm)를 사용하여 열분해하였다. 샘플 **2** (0.25g, 0.425mmol)를 튜브의 밀폐된 끝에 넣었다. 열린 끝은 진공 시스템에 연결하였다. 샘플이 있는 밀폐된 끝을 전기 로(~600°C에서 예열)에 넣었다. 열분해가 즉시 일어나 (약 2분) 화합물 **3**이 유리 튜브의 냉각 부분에 응축되었다 (로 외부에서). 유기 생성물을 CH₂Cl₂에 용해시키고, 농축하고, 실리카 겔 상에서 CH₂Cl₂/헥산 = 1 : 1로 사용하여 크로마토그래피로 분석함으로써 노란색 고체인 순수한 **3**을 0.14g (56%) 생성시켰다. ¹H NMR (CDCl₃): δ 3.85 (3H, s), 4.08 (2H, m), 4.29 (2H, m), 7.73 (1H, s). MS (EI): 계산 결과, 295.9; 측정 결과 [M+1]⁺, 296.7.

[0125]

메틸 셀레노[3,4-b]셀레노펜-2-카르복실레이트 (4): -20°C에서 냉각된 7mL 드라이 THF 내 0.90g (3.06mmol)의 **3** 용액에, 3mL 드라이 THF 내 0.62g (5.3mmol)의 30% H₂O₂ 용액을 교반하면서 첨가하였다. -20°C에서 밤새도록 교반한 다음, 무색 고체를 여과하여 없애 0.66g의 셀렌옥사이드를 얻었다. 여과물을 진공에서 농축하고, 여과하여 추가로 0.12g의 셀렌옥사이드를 얻었다 (81%). 셀렌옥사이드를 차가운 Ac₂O (15mL)로 처리한 결과, 자발적 발열 반응이 일어났고, 용액은 어둡게 되었다. 실온에서 1시간 동안 교반한 후에, Ac₂O를 물로 가수분해하고, 그 혼합물을 CH₂Cl₂로 추출하고, 유기 추출물은 차가운 포화 NaHCO₃와 물로 조심스럽게 세정하고, MgSO₄ 상에서 건조하고, 농축하였다. CH₂Cl₂를 사용하여 실리카 겔 상에서의 컬럼 크로마토그래피로 0.55g의 **4** (62%)를 얻었다. ¹H NMR (CDCl₃): δ 3.90 (3H, s), 7.83 (1H, s), 7.95 (1H, dd, J= 2.3, 0.85Hz), 8.44 (1H, d, J=2.4Hz). MS (EI): 계산 결과, 293.9; 측정 결과 [M+1], 294.9.

[0126]

메틸 4,6-디브로모셀레노[3,4-b]셀레노펜-2-카르복실레이트 (5): 3mL DMF 내 0.34g (6.0mmol)의 **4** 용액에, 3mL DMF 내 NBS (0.52g, 15.0mmol) 용액을 어둡게 하고 질소 보호 하에서 첨가하고, 24시간 동안 교반하였다. 상기 반응 혼합물을 얼음 물 베스에서 포화 아황산 나트륨에 붓고, 디클로로메탄으로 추출하였다. 유기 상을 모으고, 황산 나트륨에 의해 건조시켰다. 용매를 제거하고, 디클로로메탄/헥산 (1:1)을 사용하여 실리카 겔 상에서 칼럼

정제하여 얻은 노란색 고체의 표제의 화합물 **5** 0.42g (80%)을 생성시켰다. ^1H NMR (CDCl_3): δ 3.90 (3H, s), 7.75 (1H, s). MS (EI): 계산 결과, 449.7; 측정 결과 $[\text{M}+1]^+$, 450.7.

[0127]

4,6-디브로모셀레노[3,4-b]셀레노펜-2-카르복시산 (6): 15mL THF 내 0.41g (0.91mmol)의 **5** 용액에 3mL H_2O 내 LiOH H_2O (0.12g, 2.86mmol)의 용액을 첨가하였다. 결과로 얻은 혼합물을 실온 N_2 하에서 4시간 동안 교반한 다음, 얼음 H_2O 에 붓고 나서 1N HCl 용액에서 산성화하였다. 노란색 고체를 여과하고, 차가운 물로 세정한 다음, 건조하여 0.34g의 **8** (85%)을 얻었다: ^1H NMR (DMSO): δ 7.65 (1H, s), 13.80 (1H, s). MS (EI): 계산 결과, 435.7; 측정 결과 $[\text{M}+1]^+$, 434.7.

[0128]

2-에틸헥실 4,6-디브로모셀레노[3,4-b]셀레노펜-2-카르복실레이트 (7): 0.34g (0.78mmol)의 **6**, 0.21g (1.02mmol)의 DCC, 20mg (0.16mmol)의 DMAP를 5mL CH_2Cl_2 가 들어 있는 10mL 둥근 바닥 플라스크에 첨가하였다. 0.75g (10.0mmol)의 2-에틸헥산-1-올을 상기 플라스크에 첨가한 다음, N_2 보호 하에서 20시간 동안 계속 교반하였다. 반응 혼합물을 30mL 물에 붓고, CH_2Cl_2 로 추출하였다. 반응 혼합물을 실리카 겔 상에서 헥산/ CH_2Cl_2 = 5 : 1로 사용하여 크로마토그래피로 직접 분석하여 얻은 노란색 고체인 순수한 표제의 화합물을 0.37g (88%) 생성시켰다. ^1H NMR (CDCl_3): δ 0.90-0.96 (6H, m), 1.32-1.46 (8H, m), 1.66-1.75 (1H, m), 4.22 (2H, m), 7.75 (1H, s). MS (EI): 계산 결과, 547.8; 측정 결과 $[\text{M}+2]^+$, 549.8.

[0129]

PSeBI의 합성.

[0130]

2-에틸헥실 4,6-디브로모셀레노[3,4-b]셀레노펜-2-카르복실레이트 (7) (0.238mg, 0.432mmol)을 25mL 둥근 바닥 플라스크에 칭량하여 넣었다. 2,6-비스(트리메틸주석)-4,8-비스(2-에틸헥실옥시)벤조[1,2-*b*:4,5-*b'*]디티오펜 (8) (334mg, 0.432mmol) 및 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (30mg)를 첨가하였다. 플라스크를 연속 3번 사이클로 진공으로 한 다음, 아르곤으로 다시 채웠다. 그런 다음, 무수 DMF (2mL) 및 무수 톨루엔 (8mL)을 시린지를 통해 첨가하였다. 질소 보호 하 120°C에서 12시간 동안 중합을 수행하였다. 미가공 생성물을 메탄올에 침전시키고 여과에 의해 모았다. 침전물을 클로로포름에 용해시키고, 셀라이트로 여과시켜 금속 촉매를 제거하였다. 헥산에 침전시키고 진공에서 12시간 건조시켜 최종 폴리머를 325mg (92%) 생성시켰다: ^1H NMR (CDCl_3) δ 0.80-2.40 (45H, br), 3.90-4.70 (6H, br), 7.00-7.90 (2H, br). GPC: M_w (15×10^3 g/mol), PDI (1.68).

[0131]

2,5-디브로모-3,6-디클로로-1,4-디에틸헥실옥시벤젠 (10).

[0132]

CH_3CN (10mL) 내 2,5-디브로모-1,4-디에틸헥실옥시벤젠 (8.60gm, 17.4mmol)의 혼합물에 NCS (7.00gm, 52.2mmol) 및 무수 FeCl_3 (0.85gm, 5.22mmol)을 첨가하였다 (Z. N. Bao, *et al.* 1995, *J. Am. Chem. Soc.* 117, 12426.). 결과로 얻은 혼합물을 55°C에서 가열하고 밤새도록 교반하였다. 반응 혼합물을 H_2O (100mL)로 처리한 다음, 헥산 ($2 \times 100\text{mL}$)으로 추출하였다. 조합된 유기 추출물을 무수 MgSO_4 상에서 건조하고, 진공에서 농축시켜 오일성 잔여물을 얻고, 칼럼 크로마토그래피 (헥산: CH_2Cl_2 , 95:5)에 의해 정제하여 무색 오일을 얻었다 (7.8gm, 80%). ^1H NMR (CDCl_3): δ 3.87 (m, 4H), 1.81 (m, 2H), 1.31-1.64 (m, 12H), 0.97 (t, J = 7.5Hz, 6H), 0.92 (t, J = 7.5Hz, 6H). MS (EI): 계산 결과, 561.2; 측정 결과 $[\text{M}+1]^+$, 562.2.

[0133]

2,5-디클로로-3,6-비스(2-트리메틸실릴에틸닐)-1,4-디에틸헥실옥시벤젠 (11). 트리메틸실릴아세틸렌 (3.1mL, 21.43mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (400mg, 0.6mmol) 및 CuI (235mg, 0.79mmol)를 디이소프로필아민 (25mL) 및 톨루엔 (55mL) 내 2,5-디브로모-3,6-디클로로-1,4-디에틸헥실옥시벤젠 (10) (4.00g, 7.14mmol)의 탈기된 용액에 연속하여 첨가하였다. 결과로 얻은 혼합물을 48시간 동안 환류한 다음, 물 (150mL)로 희석하고, 헥산 ($2 \times 80\text{mL}$)으로 추출하였다. 추출물을 물 ($2 \times 80\text{mL}$)로 세정하고, 건조시켰다(MgSO_4). 용매를 증발시킴으로써 오일성 잔여물을 얻었고, 이를 칼럼 크로마토그래피 (헥산: CH_2Cl_2 , 98:2)로 정제하여 오렌지-빨강색의 고체를 얻었다(1.90gm, 45%). ^1H -NMR(CDCl_3): δ 3.87 (m, 4H), 1.81 (m, 2H), 1.31-1.64 (m, 12H), 0.97 (t, J = 7.5Hz, 6H), 0.92

(t, J = 7.5Hz, 6H). MS (EI): 계산 결과. 595.8; 측정 결과 $[M+1]^+$, 596.8.

[0134] **2,6-비스(트리메틸실릴)-4,8-비스(2-에틸헥실옥시)벤조[1,2-*b*:4,5-*b'*]디셀레노펜 (12).**

[0135] -78℃에서 에테르 (20mL) 내 **11** (1.0g, 1.67mmol)의 용액에 *t*BuLi (1.7M, 4.0mL, 7.5mmol)의 펜탄 용액에 첨가하였다. 결과로 얻은 혼합물을 30분 동안 동일 온도에서 교반한 다음, 점차 실온으로 따뜻하게 했다. 그런 다음, 셀레늄 분말 (0.27g, 3.34mmol)을 한쪽 부분에 첨가하고, 결과로 얻은 혼합물을 30분 동안 교반하였다. 에탄올 (30mL) 첨가 후, 혼합물을 2시간 동안 더 교반하고, 물 (50mL)을 첨가한 다음, 클로로포름 (3×30mL)으로 추출하였다. 추출물을 MgSO₄ (무수) 상에서 건조하고, 진공에서 농축하였다. 잔여물을 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 (헥산:CH₂Cl₂, 98:2)에 의해 정제하여 무색의 미세 결정을 얻었다 (0.45g, 40%): ¹H-NMR(CDCl₃): δ 7.88 (s, 2H), 4.12 (d, J = 5.3Hz, 4H), 1.78 (m, 2H), 1.35-1.70 (m, 12H), 1.03 (t, J = 7.4Hz, 6H), 0.94 (t, J = 6.9Hz, 6H), 0.38 (s, 18H). MS (EI) 계산 결과. 684.9 측정 결과 $[M+1]^+$ 685.9.

[0136] **4,8-비스(2-에틸헥실옥시)벤조[1,2-*b*:4,5-*b'*]디셀레노펜 (13).**

[0137] THF (10mL) 내 2,6-비스(트리메틸실릴)-4,8-비스(2-에틸헥실옥시)벤조[1,2-*b*:4,5-*b'*]디셀레노펜 (**11**) (0.29g, 0.423mmol)의 용액에 1.3mL의 테트라부틸암모늄 클로라이드 (THF 내 1M 용액)을 첨가하였다. 결과로 얻은 용액을 3시간 동안 실온에서 교반하고, 물(40mL)을 첨가한 다음, 클로로포름 (2×40mL)로 추출하였다. 추출물을 MgSO₄ (무수) 상에서 건조하고, 진공에서 농축하였다. 잔여물을 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 (헥산:CH₂Cl₂, 98:2)에 의해 정제하여 노란색의 오일을 얻었다 (0.21g, 92%). ¹H-NMR(CDCl₃): δ 7.90 (d, J = 5.9Hz, 2H), 7.73 (d, J = 5.9Hz, 2H), 4.12 (d, J = 5.5Hz, 4H), 1.80 (m, 2H), 1.35-1.70 (m, 12H), 1.03 (t, J = 4.9Hz, 6H), 0.94 (t, J = 4.8Hz, 6H). MS (EI) 계산 결과. 540.5, 측정 결과 $[M+1]^+$ 541.5.

[0138] **2,6-디브로모-4,8-비스(2-에틸헥실옥시)벤조[1,2-*b*:4,5-*b'*]디셀레노펜 (14).**

[0139] 빛으로부터 차단시키고 N₂ 하에서, 화합물 **13** (1.08g, 2.0mmol)을 드라이 CH₂Cl₂ (35mL)에 용해하였다. NBS (0.906g, 5.09mmol)를 한쪽 부분에 첨가하고, 혼합물을 1시간 동안 또는 TLC가 완전한 반응을 나타낼 때까지 교반하였다. 혼합물을 헥산으로 희석하고, H₂O 및 소금물로 세정하였다. 유기 층을 건조하고, 용매를 증발시켰다. 잔여물을 칼럼을 통해 헥산으로 녹여서 분리하여 오렌지색 오일인 순수한 **5**를 생성시켰다 (1.05g, 75%). ¹H-NMR(CDCl₃): δ 7.68 (s, 2H), 4.07, (d, J = 5.5Hz, 4H), 1.80 (m, 2H), 1.35-1.70 (m, 12H), 1.03 (t, J = 4.9Hz, 6H), 0.94 (t, J = 4.8Hz, 6H). MS (EI) 계산 결과. 698.3 측정 결과 $[M+1]^+$ 699.3.

[0140] **2,6-비스(트리메틸주석)-4,8-비스(2-에틸헥실옥시)벤조[1,2-*b*:4,5-*b'*]디셀레노펜 (15).**

[0141] 빛으로부터 차단시키고 N₂ 하에서, 화합물 **14** (0.8g, 1.14mmol)를 새롭게 증류한 THF (30mL)에 용해하였다. 용액을 -78℃로 냉각하고, 헥산 내 2.5M *n*-BuLi (1.14mL)을 적가하였다. 15분 동안 교반한 다음, 혼합물을 천천히 실온으로 따뜻하게 하였으며, 그 시간 동안 용액은 흐릿해졌다. 여기에 헥산 내 1M SnMe₃Cl (1.075mL)을 적가하고, 실온에서 12시간 동안 교반되도록 하였다. 혼합물을 H₂O에다 붓고, 헥산으로 추출하였다. 유기 층을 H₂O로 3회 추출하고, 건조하여 천천히 결정화되는 오렌지색 오일을 얻었다. 잔여물을 이소프로판올로부터 재결정하여 약간 오렌지빛이 나는 바늘 모양의 타겟 모노머를 생성시켰다(0.74g, 75%). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 7.86 (s, 2H), 4.12 (d, J = 5.5Hz, 4H), 1.80 (m, 2H), 1.35-1.70 (m, 12H), 1.03 (t, J = 4.9Hz, 6H), 0.94 (t, J = 4.8Hz, 6H), 0.44 (s, 12H). MS (EI) 계산 결과. 866.1 측정 결과 $[M+1]^+$ 866.2

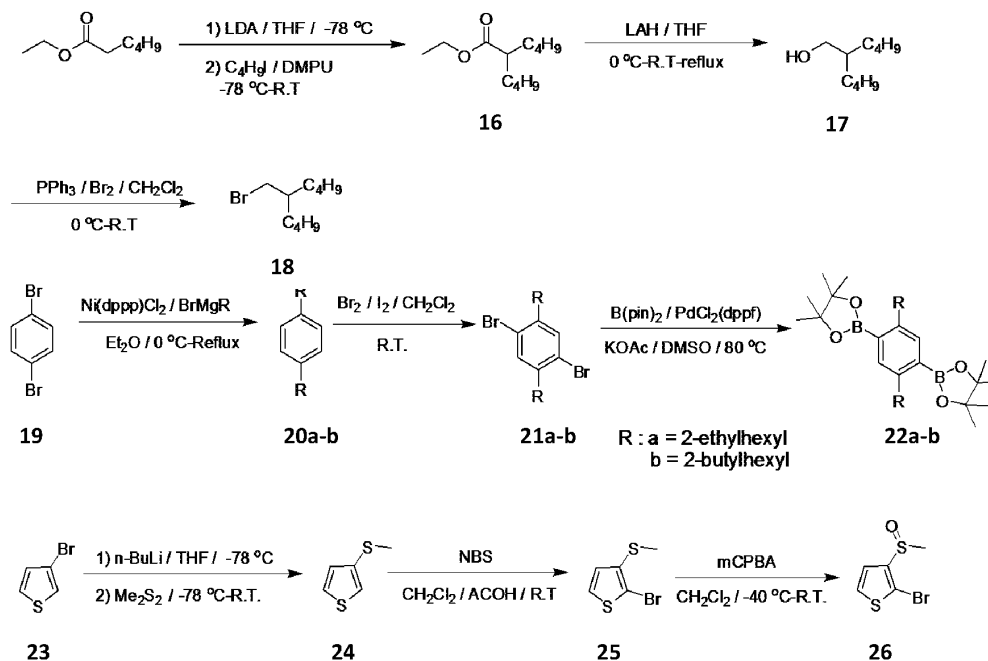
[0142] **PSeB2의 합성.**

[0143] 화합물 **7** (0.095g, 0.173mmol)을 10mL 둥근 바닥 플라스크에 칭량하여 넣었다. 화합물 **15** (0.15g, 0.173mmol) 및 Pd(PPh₃)₄ (0.012g, 0.0103mmol)를 첨가하였다. 플라스크를 연속 3번 사이클로 진공으로 한 다음, 아르곤으로 다시 채웠다. 그런 다음, 무수 DMF (1mL) 및 무수 톨루엔 (3mL)을 시린지를 통해 첨가하였다. 질소 보호 하 120℃에서 12시간 동안 중합을 수행하였다. 미가공 생성물을 메탄올에 침전시키고 여과에 의해 모았다. 침전물을 클로로포름에 용해시키고, 셀라이트로 여과시켜 금속 촉매를 제거하였다. 헥산에 침전시키고 진공에서 12시

간 건조시켜 최종 폴리머를 0.11g (45%) 생성시켰다: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.90–7.00 (2H, br), 4.70–3.90 (6H, br), 2.40–0.80 (45H, br). GPC: M_w ($41 \times 10^3 \text{ g/mol}$), PDI (2.68).

[0144]

도식 4. 화합물 20a-b 및 26의 합성 경로.



[0145]

[0146]

에틸 2-부틸헥사노에이트 (16)

[0147]

디이소프로필아민 (45.5g, 450mmol)을 무수 THF 150mL에 용해하고, 질소 보호 하 아세트니트릴/드라이 아이스 베스에서 -40℃로 냉각하였다. 2.5M n-부틸리튬 (n-BuLi)/헥산 용액 (126mL, 315mmol)을 교반하면서 첨가하였다. 첨가 후, 혼합물을 30분 동안 얼음 물 베스에 두고, 아세톤/드라이 아이스 베스에서 -78℃로 냉각하고, 에틸헥사노에이트 (43.3g, 300mmol)를 적가하였다. 반응 혼합물을 동일한 온도에서 1시간 동안 교반한 다음, 1,3-디메틸-3,4,5,6-테트라히드로-2(1H)-피리미딘논 (DMPU) (11.5g, 90mmol) 내 이오도부탄 (60.7g, 330mmol)을 적가하였다. 결과로 얻은 용액을 -40℃까지 따뜻하게 하고, 2시간 동안 교반하고, 밤새도록 실온에 두었다. 반응 혼합물을 포화 NH₄Cl 수용액으로 퀀치하고, 회전 증발을 통해 농축하였다. 플라스크에다 200mL의 Et₂O 및 200mL의 물을 첨가하였다. 2N HCl 수용액을 사용하여 혼합물을 산성화한 후에, 유기 층을 분리하고, 10% (v/v) HCl 수용액 (150mL×2)으로 세정하고, 회전 증발을 통해 농축하였다. 결과로 얻은 노란색의 조 오일을 진공 증류를 통해 정제하였다. 화합물 16을 무색 오일로 모았다 (45.0g, 75%). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 0.86–0.90 (6H, m), 1.07–1.62 (12H, m), 1.25 (3H, t), 2.27–2.32 (1H, m), 4.12 (2H, q). MS (EI): 계산 결과, 200.3; 측정 결과 $M+H^+$, 201.2.

[0148]

2-부틸헥산을 (17)

[0149]

화합물 16 (54.1g, 270mmol)을 무수 THF (450mL)에 용해하고, 질소 보호 하 얼음/물 베스에서 냉각하였다. 리튬 알루미늄 하이드라이드 (LAH) (15.3g, 404mmol)를 소량씩 반응 플라스크에 첨가하였다. 반응 용액의 온도를 실온으로 증가시킨 다음, 밤새도록 환류하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고, 얼음/물 용액에 매우 천천히 부었다. 2N HCl 수용액을 사용하여 용액을 산성화하고, Et₂O (150mL×3)으로 추출한 다음, 회전 증발을 통해 농축하였다. 결과로 얻은 조 오일을 진공 증류를 통해 정제하였다. 화합물 17을 무색 오일로 모았다 (32.6g, 76.2%). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 0.87–0.92 (6H, m), 1.17–1.42 (12H, m), 1.40–1.50 (1H, m), 3.53 (2H, d). MS (EI): 계산 결과, 158.3; 측정 결과 $M+H^+$, 159.2.

[0150] 2-부틸헥실브로마이드 (18)

[0151] 아르곤 보호 하 실온에서 브롬 (61.4g, 384mmol)을 트리페닐포스핀 (100.7g, 384mmol) 및 450mL 디클로로메탄의 용액에 첨가하였다. 다음, 2-부틸헥산을 (60.8g, 384mmol)을 별도의 깔대기를 통해 50분에 걸쳐 적가하고, 반응 용액을 실온에서 밤새도록 계속 교반하였다. 디클로로메탄을 증발시키고, 농축물을 펜탄 세정을 통해 여과하였다. 여과물을 회전 증발을 통해 농축하고, 결과로 얻은 노랑색의 조 오일은 진공 증류를 통해 정제하였다. 표제의 화합물을 무색 오일로 모았다 (70.8g, 83.3%). ^1H NMR (CDCl_3): δ 0.89-0.92 (6H, m), 1.21-1.45 (12H, m), 1.54-1.67 (1H, m), 3.45 (2H, d).

[0152] 1,4-디-2-에틸헥실벤젠 (20a)

[0153] 질소 가스 주입구가 부착된 환류 콘덴서를 구비한 500mL 2목 플라스크에 10.1g (0.422mol)의 마그네슘 터닝을 넣었다. 반응 혼합물을 진공 하에서 3분 동안 가열한 다음, 실온으로 냉각하고, 200mL의 드라이 Et_2O 을 채운 다음, 50mL의 드라이 에테르 내 54.3g (0.281mol)의 2-에틸헥실 브로마이드를 적가하였다. 용액을 3시간 동안 환류하고, 실온으로 냉각시켰다. 제조된 2-에틸헥실마그네슘 브로마이드 용액을, 얼음으로 냉각되고 교반되고 있는 혼합물인 드라이 에테르 (300mL) 내 1,4-디브로모벤젠 (24.5g, 0.104mol) 및 $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ (0.564g, 1.04mmol)에 1시간에 걸쳐 적가하였다. 냉각 배스를 제거하고 온도를 실온으로 증가시켰다. 다음, 반응 용액을 밤새도록 환류하고, 0°C로 냉각하고, 물 (50mL)로 천천히 퀴치하고, 이어서 2N HCl (300mL)로 처리하였다. 유기 층을 분리한 다음, 유기 층을 물 (300mL)로 2회 세정하고, 무수 황산 나트륨으로 건조하고, 진공에서 증발시켰다. 칼럼 크로마토그래피 (실리카 겔, 헥산)로 순수한 화합물 **20a**를 생성시켰다 (18.2g, 58%). ^1H NMR (CDCl_3): δ 0.84-0.92 (12H, m), 1.25-1.35 (16H, m), 1.50-1.58 (2H, m), 2.50 (4H, d), 7.04 (4H, s). MS (EI): 계산 결과, 302.5; 측정 결과 M^+ , 302.3.

[0154] **1,4-디-2-부틸헥실벤젠 (20b)**는 1,4-디브로모벤젠 (24g, 0.102mol) 및 2-부틸헥실브로마이드 (54.1g, 0.245mol)을 사용하여 **20a**에서와 동일한 순서에 따라 합성하였다 (18.3g, 50%). ^1H NMR (CDCl_3): δ 0.84-0.92 (12H, m), 1.23-1.34 (24H, m), 1.54-1.65 (2H, m), 2.49 (4H, d), 7.03 (4H, s). MS (EI): 계산 결과, 358.6; 측정 결과 M^+ , 358.2.

[0155] 1,4-디브로모-2,5-비스(2-에틸헥실)벤젠 (21a)

[0156] 촉매 작용을 하는 요오드를 **20a** (17.9g, 59.3mmol)의 진한 CH_2Cl_2 용액에 첨가하였다. 빛을 없애기 위해 알루미늄 포일로 플라스크 전체를 싼 다음, 브롬 (47.4g, 0.297mol)을 적가하였다. 반응물을 1일간 교반하고, 200mL의 CH_2Cl_2 를 첨가하였다. 과잉의 브롬은 수성의 아황산 수소 나트륨으로 퀴치하고, 유기 부분을 분리하였다. 유기 부분을 수성의 탄산수소 나트륨으로 세정하고, 무수 황산 나트륨으로 건조하였다. 용매를 제거하고, 실리카 겔 상에서 헥산을 사용해 칼럼 정제하여 타겟 생성물을 생성시켰다 (26.2g, 96%). ^1H NMR (CDCl_3): δ 0.81-0.91 (12H, m), 1.23-1.35 (16H, m), 1.64-1.75 (2H, m), 2.57 (4H, d), 7.31 (4H, s). MS (EI): 계산 결과, 460.3; 측정 결과 M^+ , 460.0.

[0157] **1,4-디브로모-2,5-비스(2-부틸헥실)벤젠 (21b)**는 **20b** (16.6g, 46.3mmol)를 사용하여 **21a**에서와 동일한 순서에 따라 합성하였다 (22.7g, 95%). ^1H NMR (CDCl_3): δ 0.85-0.91 (12H, m), 1.21-1.31 (24H, m), 1.65-1.75 (2H, m), 2.57 (4H, d), 7.31 (4H, s). MS (EI): 계산 결과 516.4; 측정 결과 M^+ , 516.2.

[0158] 2,2'-(2,5-비스(2-에틸헥실)-1,4-페닐렌)비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로레인) (22a).

[0159] 250mL의 DMSO 내 **21a** (26.1g, 56.8mmol), 비스(피나콜라토)-디보론 (34.5g, 0.136mol), $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ (2.5g, 6mol%) 및 칼륨 아세테이트 (33.4g, 0.341mol)으로 채운 플라스크를 질소 분위기 하 80°C에서 밤새도록 교반하였다. 냉각 후, 용액을 진공 하에서 농축하고, 150mL의 CH_2Cl_2 로 희석하고, 물과 소금물로 세정하고, 건조하고 (무수 Na_2SO_4), 용액을 증발시켰다. 조 생성물을 칼럼 크로마토그래피 (실리카 겔, 헥산/ EtOAc =20/1)를 통해 정제하였다 (9.4g, 30%). ^1H NMR (CDCl_3): δ 0.86-0.90 (12H, m), 1.15-1.31 (16H, m), 1.33 (24H, s), 1.49-

1.57 (2H, m), 2.77 (4H, d), 7.48 (4H, s). MS (EI): 계산 결과, 554.5; 측정 결과 M^+ , 554.9.

[0160] **2,2'-(2,5-비스(2-부틸헥실)-1,4-페닐렌)비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로레인) (22b)**는 **21b** (10.4g, 20.2mmol)를 사용하여 **22a**와 같이 동일한 순서에 따라 합성하였다 (3.1g, 25%). ^1H NMR (CDCl_3): δ 0.83-0.90 (12H, m), 1.17-1.33 (24H, m), 1.34 (24H, s), 1.67-1.78 (2H, m), 2.78 (4H, d), 7.48 (4H, s). MS (EI): 계산 결과, 610.6; 측정 결과 M^+ , 610.9.

[0161] **3-메틸티오티오펜 (24)**.

[0162] 3-브로모티오피오펜 (8.7g, 53.4mmol)을 아르곤 분위기 하에서 드라이 에테르 (200mL)에 용해하고, 그 용액을 -78°C 로 냉각하였다. 헥산 (21.5mL, 53.8mmol) 내 2.5M n-BuLi의 용액을 적가하고, 반응 혼합물을 -78°C 에서 추가 20분간 교반하였다. 다음, 디메틸디설파이드 (12.5g, 0.133mol)를 적가하고, 반응 혼합물을 실온으로 데우기 전에 30분 동안 교반하였다. 다음, 혼합물을 밤새도록 교반하였다. 반응 용액을 포화 염화 암모늄 용액으로 킁치하였다. 분리된 유기 상을 물 ($2 \times 150\text{mL}$)로 세정하고, 건조하였다. 용매는 회전 증발을 통해 제거하고, 결과로 얻은 노란색의 조 오일은 진공 증류를 통해 정제하였다 (3.5g, 50%) ^1H NMR (CDCl_3): δ 2.52 (3H, s), 6.97 (1H, q), 7.0 (1H, q), 7.32 (1H, q). MS (EI): 계산 결과, 130.2; 측정 결과 M^+ , 129.8.

[0163] **2-브로모-3-메틸티오티오펜 (25)**

[0164] 질소 분위기 하 0°C 에서 아세트산 (50mL) 및 CH_2Cl_2 (50mL) 내 화합물 **24** (6.69g, 51.34mmol)의 교반 용액에 N-브로모숙신아미드(NBS) (9.14g, 51.34mmol)을 조금씩 첨가하였다. 결과로 얻은 반응 혼합물을 실온까지 데우고 밤새도록 교반하였다. 용매는 진공 하에서 증발시킨 다음, CH_2Cl_2 (150mL) 및 물 (150mL)을 첨가하였다. 유기 상을 분리하고, 물 ($2 \times 150\text{mL}$)로 세정하였다. 유기 추출물은 무수 황산 나트륨으로 건조하고, 진공에서 증발시켰다. 칼럼 크로마토그래피 (실리카 겔, 헥산)로 순수한 화합물 **25**를 생성시켰다 (5.37g, 50%). ^1H NMR (CDCl_3): δ 2.43 (3H, s), 6.89 (1H, d), 7.25 (1H, d). MS (EI): 계산 결과, 209.1; 측정 결과 M^+ , 209.9.

[0165] **2-브로모-3-메틸설파피닐티오피오펜 (26)**

[0166] CH_2Cl_2 (100mL) 내 화합물 **25** (3.64g, 17.4mmol)의 용액에 -40°C 에서 CH_2Cl_2 (50mL) 내 3-클로로페벤조산 (3g, 17.4mmol)을 적가하고, 결과로 얻은 용액을 실온에서 밤새도록 교반하였다. 반응 혼합물을 수성의 Na_2CO_3 로 세정하고, 무수 황산 나트륨으로 건조하고, 진공에서 증발시켰다. 칼럼 크로마토그래피 (실리카 겔, 헥산/EtOAc (1/2))로 순수한 화합물 **26**를 생성시켰다 (2.74g, 70%). ^1H NMR (CDCl_3): δ 2.82 (3H, s), 7.35 (1H, d), 7.43 (1H, d). MS (EI): 계산 결과, 225.1; 측정 결과 M^+ , 210.1 = 생성물-16).

[0167] **27a**.

[0168] 화합물 **22a** (3.09g, 5.57mmol), 화합물 **26** (3.01g, 13.4mmol), 2M 수성의 K_2CO_3 (11g, 40mL) 및 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (644mg, 10mol%)을 아르곤 분위기 하에서 톨루엔/에탄올 (60/15mL)에 혼합하였다. 혼합물을 110°C 에서 24시간 동안 가열한 다음 냉각하였다. 용액은 진공에서 농축하고, CH_2Cl_2 (150mL) 및 물 (150mL)을 첨가하였다. 유기 층은 물과 소금물로 세정하고, 건조 (무수 Na_2SO_4)한 다음, 용매는 증발시켰다. 조 생성물을 칼럼 크로마토그래피 (실리카 겔, 헥산/THF=10/1)를 통해 정제하였다 (2.4g, 73%). ^1H NMR (CDCl_3): δ 0.69-0.83 (12H, m), 1.11-1.26 (16H, m), 1.30-1.45 (2H, m), 2.40-2.64 (4H, m), 2.71 (2H, s), 2.81 (4H, s), 7.29 (2H, d), 7.50-7.60 (4H, m). MS (MALDI-TOF): 계산 결과, 591.0; 측정 결과 M^+ , 587.3.

[0169] **27b**.

[0170] 화합물 **22b** (1.75g, 2.87mmol), 화합물 **26** (1.55g, 6.88mmol), 2M 수성의 NaOH (1.68g, 21mL) 및 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (332mg, 10mol%)을 아르곤 분위기 하에서 톨루엔/에탄올 (34/10mL)에 혼합했다. 혼합물을 110°C 에서 24시간 동안 가열하고 나서 냉각했다. 용액을 진공에서 농축하고, CH_2Cl_2 (100mL) 및 물 (100mL)을 첨가했다. 유기 층은

물과 소금물로 세정하고, 건조 (무수 Na_2SO_4)한 다음, 용매는 증발시켰다. 조 생성물을 칼럼 크로마토그래피 (실리카 겔, 헥산/THF=20/1)를 통해 정제하였다 (1.2g, 65%). ^1H NMR (CDCl_3): δ 0.71-0.85 (12H, m), 1.13-1.28 (24H, m), 1.40-1.53 (2H, m), 2.38-2.61 (4H, m), 2.69 (2H, s), 2.78 (4H, s), 7.31 (2H, d), 7.50-7.60 (4H, m). MS (MALDI-TOF): 계산 결과, 647.1 ; 측정 결과 M^+ , 646.3.

[0171] **29a.**

[0172] 플라스크에 화합물 **27a** (6.9g, 11.7mmol), 오산화 인 (627mg, 4.42mmol) 및 트리플루오로메탄설폰산 (150mL)을 채웠다. 혼합물을 실온에서 3일간 교반한 다음, 얼음 물 (1L)에 부었다. 갈색의 침전물을 흡인 여과에 의해 모으고, 진공 하에서 건조하였다. 조 화합물을 피리딘 (200mL)에 용해하고, 140℃에서 밤새도록 가열하였다. 반응 용액을 실온으로 냉각하고, 진공에서 농축하고 나서, 150mL의 CH_2Cl_2 및 150mL의 2N 수성 HCl을 첨가하였다. 추출된 유기 상은 2N 수성의 HCl ($3 \times 150\text{mL}$)로 세정하고, 무수 황산 나트륨으로 건조하고, 진공에서 증발시켰다. 칼럼 크로마토그래피 (실리카 겔, 헥산)로 순수한 화합물 **29a**를 생성시켰다 (2.47g, 40%). ^1H NMR (CDCl_3): δ 0.81-0.92 (12H, m), 1.20-1.59 (16H, m), 2.17-2.21 (2H, m), 3.21-3.31 (4H, m), 7.36 (2H, d), 7.56 (2H, d). MS (MALDI-TOF): 계산 결과, 526.9; 측정 결과 M^+ , 527.0.

[0173] **29b**는 **27b** (1.9g, 2.93mmol)를 사용하여 **29a**에서와 동일한 순서에 따라 합성하였다 (0.34g, 20%). ^1H NMR (CDCl_3): δ 0.82-0.94 (12H, m), 1.20-1.61 (24H, m), 2.15-2.22 (2H, m), 3.19-3.30 (4H, m), 7.34 (2H, d), 7.53 (2H, d). MS (MALDI-TOF): 계산 결과, 583.0; 측정 결과 M^+ , 583.2.

[0174] **30a**

[0175] 화합물 **29a** (0.266g, 0.505mmol)를 4mL의 CHCl_3 에 용해하였다. 0.5mL CHCl_3 내 브롬 (0.052mL, 1.01mmol) 용액을 상기 반응 용액에 적가하였다. 결과로 얻은 혼합물을 실온에서 6시간 동안 교반하였다. 얼음 물 베스에서 용액을 포화 아황산 나트륨 용액에 붓고, 디클로로메탄으로 추출하였다. 유기 추출물은 무수 황산 나트륨으로 건조하고, 진공에서 증발시켰다. 실리카 겔 상에서 헥산 및 디클로로메탄 혼합 용리액을 사용한 칼럼 크로마토그래피를 통해 화합물 **30a**를 생성시켰다 (0.286g, 83%). ^1H NMR (CDCl_3): δ 0.82 (6H, t), 0.82-0.89 (6H, t), 1.21-1.55 (16H, m), 2.10-2.13 (2H, m), 3.13 (4H, q), 7.35 (2H, s). MS (MALDI-TOF): 계산 결과, 684.7; 측정 결과 M^+ , 685.6.

[0176] **30b**는 **29b** (0.33g, 0.566mmol)를 사용하여 **30a**에서와 동일한 순서에 따라 합성하였다 (0.31g, 74%). ^1H NMR (CDCl_3): δ 0.79 (12H, t), 1.18-1.51 (24H, m), 2.12-2.22 (2H, m), 3.13 (4H, d), 7.36 (2H, s). MS (MALDI-TOF): 계산 결과, 740.8; 측정 결과 M^+ , 741.6.

[0177] **31a**

[0178] 화합물 **30a** (0.3g, 0.43mmol)를 10mL의 무수 THF에 용해하고, 질소 보호 하 아세톤/드라이 아이스 베스에서 -78℃로 냉각하였다. 2.5M n-BuLi/헥산 용액 (0.35mL, 0.88mmol)을 교반하면서 첨가하였다. 첨가 후, 혼합물을 드라이 아이스 베스에서 25분간 그대로 두고, 트리메틸주석 클로라이드 용액 (1.12mL, 1.12mmol, 1M 용액)을 적가하고, 혼합물을 실온에서 밤새도록 교반하였다. 혼합물을 20mL의 물로 퀴치하고, 디에틸 에테르로 추출하였다. 유기 상을 무수 황산 나트륨으로 건조하고, 진공에서 증발시켰다. CH_2Cl_2 및 이소프로판올로부터 잔여물을 재결정하여 화합물 **31a**를 생성시켰다 (0.22g, 60%). ^1H NMR (CDCl_3): δ 0.49 (18H, s), 0.86-0.94 (12H, m), 1.25-1.61 (16H, m), 2.15-2.29 (2H, m), 3.23-3.32 (4H, m), 7.41 (2H, s).

[0179] **31b**는 **30b** (0.31g, 0.42mmol)를 사용하여 **31a**에서와 동일한 순서에 따라 합성하였다 (336mg, 88%). ^1H NMR (CDCl_3): δ 0.46 (18H, s), 0.80 (12H, t), 1.18-1.50 (24H, m), 2.20-2.28 (2H, m), 3.26 (4H, d), 7.38 (2H, s).

[0180] **폴리머 합성**

- [0181] **PTDBD2**
- [0182] 2-부틸옥틸 4,6-디브로모티에노[3,4-*b*]티에노-2-카르복실레이트 (32.7mg, 0.062mmol)를 10mL 둥근 바닥 플라스크에 칭량하여 넣었다. **31b** (56.3mg, 0.062mmol) 및 Pd(PPh₃)₄ (3mg)을 첨가하였다. 플라스크를 연속 5번 사이클로 진공으로 한 다음, 아르곤으로 다시 채웠다. 그런 다음, 무수 DMF (0.4mL) 및 무수 톨루엔 (1.6mL)을 시린지를 통해 첨가하였다. 질소 보호 하 120℃에서 12시간 동안 중합을 수행하였다. 미가공 생성물을 메탄올에 침전시키고 여과에 의해 모았다. 폴리머를 헥산, 메탄올, 클로로포름 및 클로로벤젠으로 속슬렛 추출하여 정제하였다. 클로로벤젠 부분으로부터 결과 고체를 밤새도록 진공에서 건조한 후에 얻었다 (30mg, 50%). ¹H NMR (CDCl₂CDCl₂): δ 0.50-2.10 (6H, br), 2.50-2.90 (4H, br), 4.0-4.50 (2H, br), 7.20-7.70 (2H, br). GPC: Mw (108.6×10³ g/mol), PDI (2.82).
- [0183] **PTDBD3**는 각각의 모노머를 사용하여 **PTDBD2**에서와 동일한 순서에 따라 합성하였다. 폴리머의 ¹H NMR 및 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 데이터는 아래에 열거한다.
- [0184] ¹H NMR (CDCl₂CDCl₂): δ 0.40-2.20 (72H, br), 2.50-2.90 (4H, br), 4.0-4.40 (1H, br), 7.20-7.70 (2H, br). GPC: Mw (105.5×10³ g/mol), PDI (2.34).
- [0185] **소자 제작**
- [0186] 폴리머 PSeB1 및 PSeB2와 풀러렌 수용체를 PTB1 농도가 10mg/ml인 용매에 80℃에서 5시간 동안 함께 용해하였다. ITO-코팅 유리 기재를 초음파 하에서 10 내지 30분 동안 각각 물, 아세톤 및 이소프로필 알코올에서 단계적으로 세정한 뒤에, 오븐에서 5시간 동안 건조하였다. 이어서, ITO를 오존으로 세정하였다. PEDOT (폴리(에틸렌디옥시티오펜)):PSS (폴리(스티렌설포네이트)) (Baytron P VP A1 4083)의 박층 (~30nm)을 ITO 기재 상에 스핀 코팅하였다. 120℃에서 ~20분 동안 베이킹한 후, 기재를 질소가 채워진 글로브 박스 (< 0.1ppm O₂ 및 H₂O)로 이동시켰다. 다음, 추가의 특별한 처리를 하지 않은 ITO/PEDOT:PSS 기재 상에 블랜드 용액으로 800-1000rpm으로 약 100nm 두께의 폴리머/PCBM 복합 층을 스핀 주조하였다. 그런 다음, 필름을 동일한 글로브 박스 내에 위치하는 열 증발기에 보냈다. 25nm Ca층 및 80nm Al층을 차례로 2×10⁻⁶Tor의 진공에서 증착하였다. 효과적인 면적은 0.095cm²인 것으로 측정되었다.
- [0187] **계측 (Instrumentation)**
- [0188] **UV-Vis 흡수 및 순환 전압 전류**
- [0189] 광학 흡수 스펙트럼은 시마즈 UV-2401 PC 분광 광도계에 의해 수행하였다. 순환 전압 전류 (CV)은 폴리머의 전기 화학적 특성을 연구하는데 사용하였다. 유리 탄소 전극 상에 코팅된 폴리머 박막은 스캔 속도 100mVs⁻¹로 0.10M의 테트라부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트 (Bu₄NPF₆) 아세트니트릴 용액에서 연구하였다. 교정 (calibration)을 위해, 페로센/페로세늄 (Fc/Fc⁺)의 산화 환원 포텐셜을 동일한 조건 하에서 측정하였으며, 0.1V에서 Ag/Ag⁺ 전극에 위치시켰다. Fc/Fc⁺의 산화 환원 포텐셜은 진공에 대해 -4.80eV의 절대 에너지 레벨을 갖는다고 가정하였다 (G. Dennler, G.; *et al.*, *Adv. Mater.* 2009, 21, 1323-1338. Scharber, M.; *et al.*, *Adv. Mater.* 2006, 18, 789-794. Coakley, K. M.; *et al.*, *Chem. Mater.* 2004, 16, 4533-4542.)
- [0190] 다음, 최고준위 점유 분자 오비탈 (HOMO) 및 최저준위 미점유 분자 오비탈 (LUMO)의 에너지 레벨은 다음의 방정식에 따라 계산하였다:
- [0191] $E_{\text{HOMO}} = -(\phi_{\text{ox}} + 4.74)\text{eV}$; $E_{\text{LUMO}} = -(\phi_{\text{red}} + 4.74)\text{eV}$
- [0192] 여기서, ϕ_{ox} 는 CV 데이터로부터 두번째로 스캔한 시작 산화 포텐셜이다.
- [0193] **정공 이동도**
- [0194] 정공 이동도는 문헌에 설명된 유사한 방법에 따라서, ITO/PEDOT:PSS/폴리머/Al의 다이오드 구성을 사용하여, 0-6V 범위에서 전류-전압 전류를 취하고, 공간 전하가 제한된 형태로 결과를 피팅함으로써 측정하였고, 이때 상기

공간 전하 제한 전류 (SCLC)는 $J = 9 \epsilon_0 \epsilon_r \mu V^2 / 8L^3$ 로 설명된다. 여기서, ϵ_0 는 자유 공간의 유전율, ϵ_r 는 폴리머의 유전 상수, μ 는 정공 이동도, V 는 소자 전체에 대한 전압 강하($V = V_{app1} - V_r - V_{bi}$, V_{app1} : 소자에 적용된 전압; V_r : 전극 전체에 대한 접촉 저항 및 직렬 저항으로 인한 전압 강하; V_{bi} : 2개의 전극의 일 함수 차이로 인한 내장 전압), L 은 폴리머 필름의 두께이다. 소자의 저항은 블랭크 구성 ITO/PEDOT:PSS/Al을 사용하여 측정하였으며, 약 10-20 Ω 으로 측정되었다. V_{bi} 는 2.5V 초과 전압에서 $J^{0.5}$ vs V_{app1} 플롯의 최고의 피트로부터 추정하였으며, 약 1.5V인 것으로 측정되었다. 유전 상수 ϵ_r 은 분석을 통해 콘주게이트된 폴리머에 대한 전형적인 값인 3인 것으로 추정되었다. 폴리머 필름의 두께는 AFM을 사용하여 측정하였다.

[0195]

태양 전지 제작 및 전류-전압 측정

[0196]

3% (v/v) 1,8-디이오도옥탄을 최적의 중량 비로 가지거나 또는 가지지 않는 클로로벤젠 (CB)에 폴리머를 PCBM와 함께 용해하였다. 폴리머 농도는 10mg/mL였다. ITO-코팅된 유리 기재 (15 Ω /sq)를 초음파 하에서 세제, 물, 아세톤 및 이소프로필 알코올로 각 15분 동안 단계적으로 세정하고 나서, 진공 하 80 $^{\circ}$ C에서 1분 동안 오븐에서 건조하였다. 다음, 자외선 오존으로 20분 동안 처리한 다음, PEDOT:PSS의 박층을 ITO 표면에 4000rpm으로 스핀 코팅하였다. 진공 하에서 45분 동안 80 $^{\circ}$ C에서 베이킹한 다음, 활성 층 코팅 및 전극 형성을 위해 기재를 질소가 채워진 글로브 박스 (< 0.1ppm O_2 및 H_2O)에 보냈다. 다음, 이 기재 상에 블렌드 용액으로 폴리머/PCBM 복합 층을 스핀 주조하였다. 스핀 코팅 속도는 1200rpm이었다. 다음, 필름을 동일한 글로브 박스에 위치하는 열 증발기에 보냈다. 2×10^{-6} torr의 진공 압력 하에서 20nm Ca층 및 60nm Al층을 차례로 증착하였다. 필름의 효과적인 면적은 0.0314cm 2 인 것으로 측정되었다.

[0197]

전류 밀도-전압 (J-V) 곡선은 질소가 채워진 글로브 박스 내에서 Keithley 2420 소오스-측정 단위를 사용하여 측정하였다. 광전류는 Newport Thermal Oriel Sol3A Class AAA Solar Simulators 450W 솔라 시뮬레이터 (Model: 94023A, 2in. \times 2in. 빔 크기) 하 100mW/cm 2 에서 AM 1.5G 조명 하에서 측정하였다. 소자 제작에 사용된 조건은 재현 가능성을 보장하기 위해 반복하였다. 외부 양자 효율 (EQE) 측정은 Newport Oriel IQE 200 system을 사용하여 수행하였다.

[0198]

스침각 입사 광각 X-ray 산란 (GIWAXS)

[0199]

GIWAXS 측정은 파장 $\lambda = 1.6868 \text{ \AA}$ 및, 빔 크기 -100 μ m (h) 및 50 μ m (v)을 갖는 x-레이를 사용하여 Argonne National Laboratory의 Advanced Photon Source (APS)에서 8ID-E 빔라인에서 수행하였다. OPV 소자의 것들과 비교되는 결과를 만들기 위하여, 측정을 위한 샘플은 태양 전지 소자 제작에 사용되는 조건과 동일한 조건 하에서 T:PSS 개질된 Si 기재에 제조하였다. 2-D PILATUS 1M-F 검출기를 사용하여 산란 패턴을 캡처하였으며, 검출기는 샘플로부터 208.7mm에 위치시켰다. 전형적인 GISAXS 패턴이 PTDBD 폴리머 또는 PTDBD:PCBM 블렌드의 임계각 위 및 실리콘 기재의 임계각 아래에서 입사각 0.20 $^{\circ}$ 로 주어졌다. 결과적으로 박막의 전체 구조가 검출될 수 있다. 또한, q_y 라인컷은 반사 빔 중심에 걸쳐 있는 라인컷으로부터 얻었고, q_z 라인컷은 0(zero)인 반사된 빔 중심을 이용하여 $q_y = 0 \text{ \AA}^{-1}$ 에서의 라인컷에 의해 달성되었다. 이들 라인컷의 배경은 지수 함수를 피팅하여 추정하였고, 산란 피크의 파라미터는 Pseudo-Voigt 타입 1 피크 함수를 사용하여 가장 잘 피팅한 것을 통해 얻었다.

[0200]

투과 전자 현미경 (TEM) 측정

[0201]

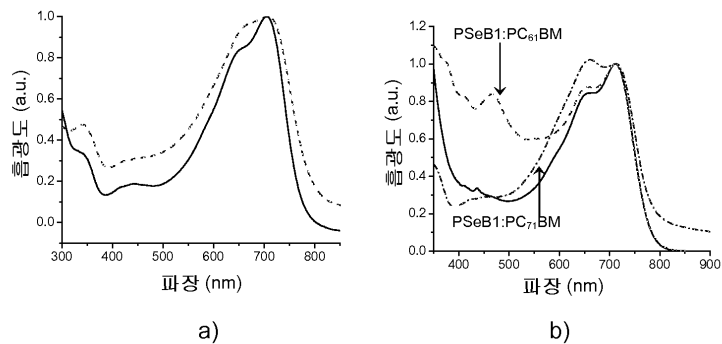
TEM 측정은 Gatan CCD 디지털 마이크로그래프의 300KV에서 El Tecnai F30 상에서 수행하였다. TEM을 위한 폴리머/PCBM 필름은 PEDOT:PSS 코팅된 ITO 기재 상에 소자 제작을 위해 준비한 것들과 동일한 조건으로 제조하였다. 샘플을 물에 침지하고, 물 표면으로 떠오르는 활성 층을 TEM 그리드에 옮겼다.

[0202]

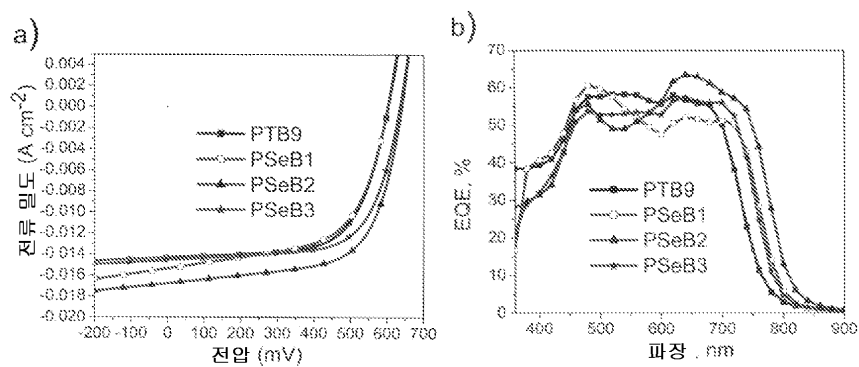
본 발명에 대한 다수의 변경과 다른 실시형태는 본 발명이 속하는 기술 분야의 당업자가 전술한 상세한 설명에서 제시된 교시의 이익을 가진다는 점을 염두에 둘 것이다. 본 발명의 범위 또는 사상을 벗어나지 않고 본 발명을 변화시키거나 변경시키는 것은 본 기술 분야의 당업자에게 명백할 것이다. 따라서, 본 발명은 개시된 특징의 실시형태로 한정되는 것이 아니라, 첨부된 청구항의 범위 내에서 변경 및 다른 실시형태를 포함시키고자 하는 것임을 알아야 한다. 본 명세서에서는 특정 용어가 사용되었지만, 이것들은 제한하기 위한 것이 아니라 일반적인 이고 설명적인 관점에서 사용된 것이다.

도면

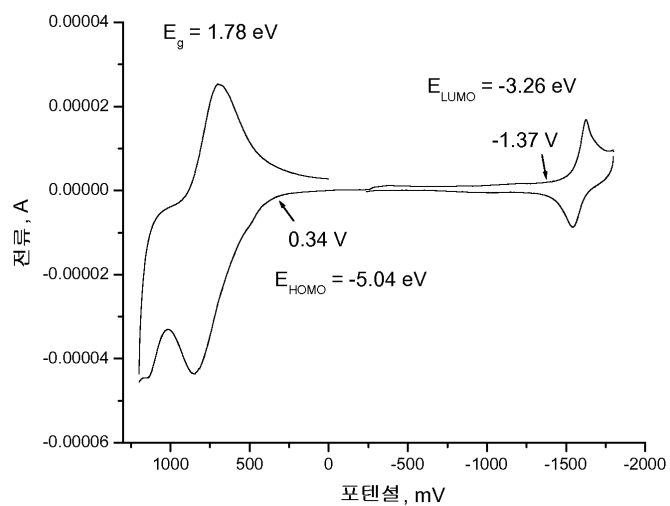
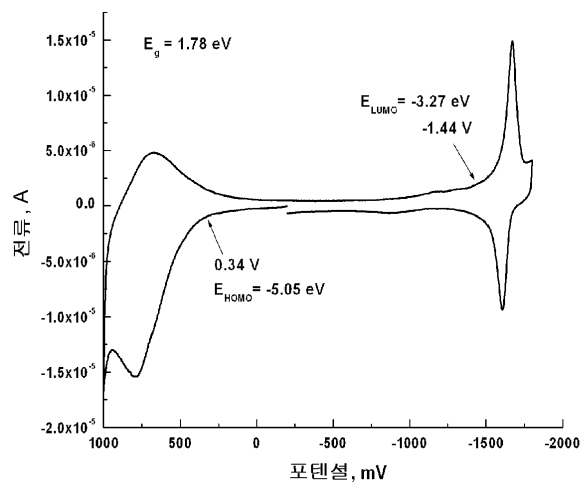
도면1



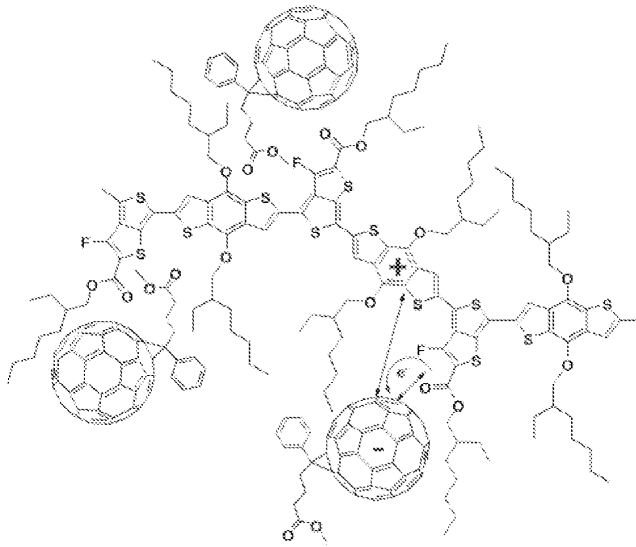
도면2



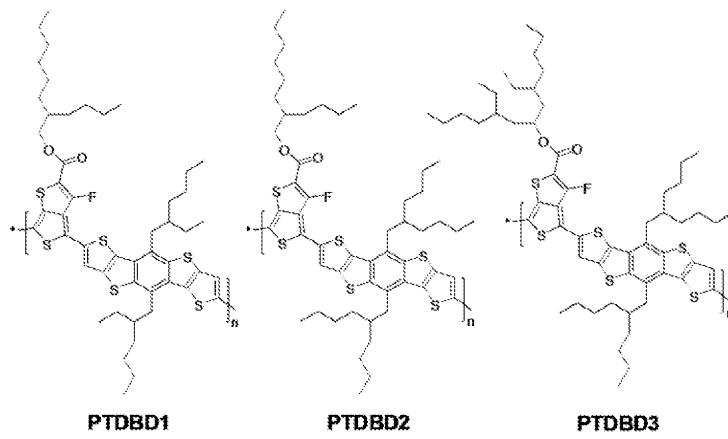
도면3



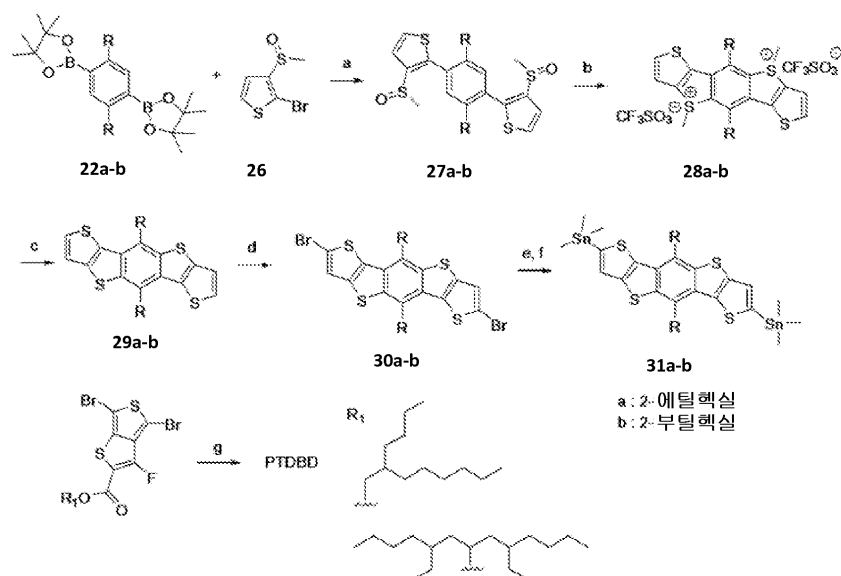
도면4



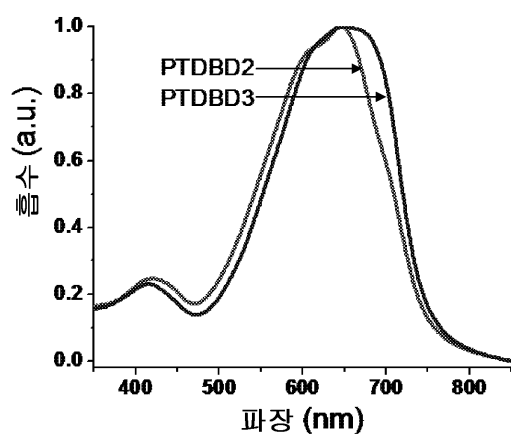
도면5



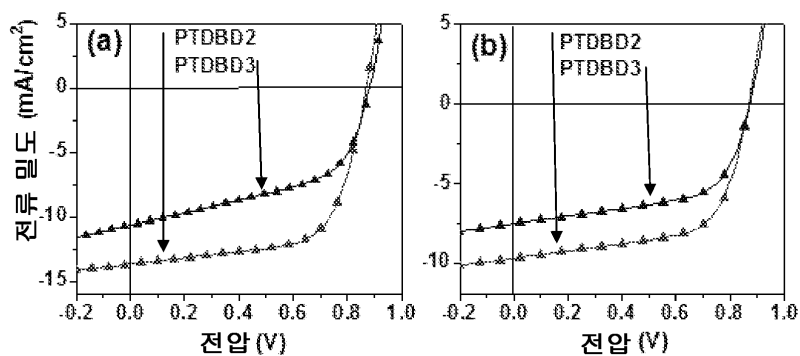
도면6



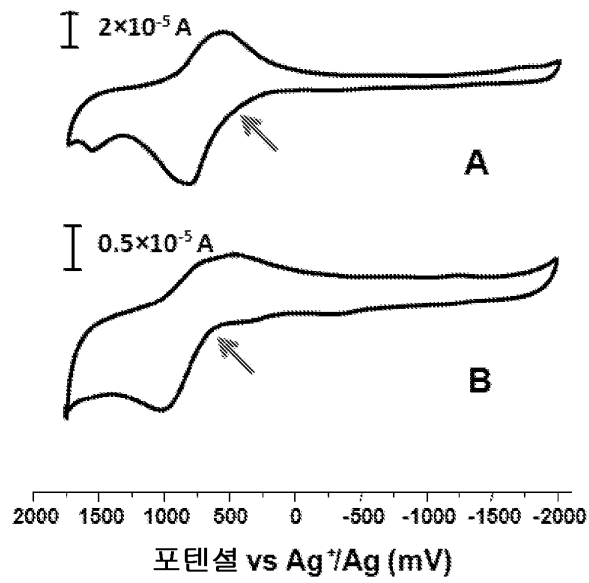
도면7



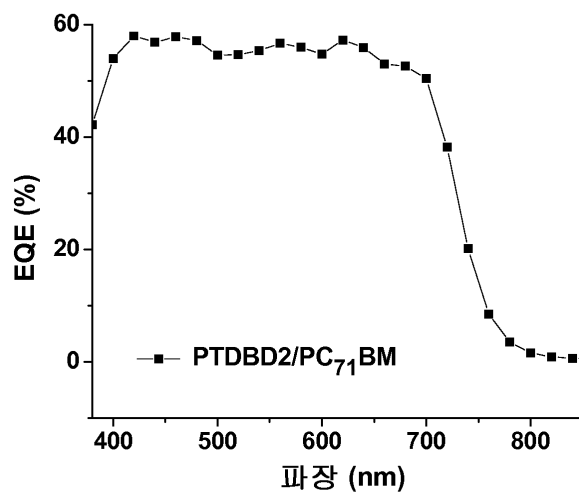
도면8



도면9



도면10



도면11

