



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0130618
(43) 공개일자 2020년11월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 61/12 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
H01L 51/42 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 61/123 (2013.01)
C08G 61/126 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0055243
(22) 출원일자 2019년05월10일
심사청구일자 2019년05월10일

(71) 출원인
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
재단법인 멀티스케일 에너지시스템 연구단
서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동, 서울대학교)
(72) 발명자
김범준
대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학기술원)
우한영
서울특별시 성북구 안암로 145 (안암동5가, 고려대학교안암캠퍼스)
(74) 대리인
특허법인 무한

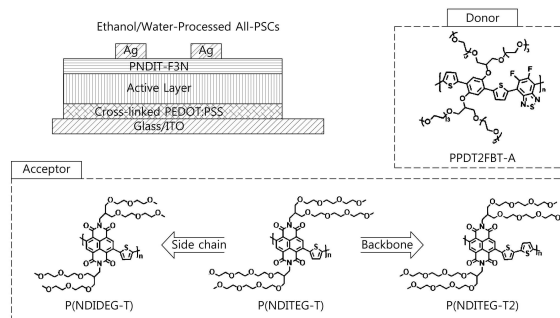
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 친환경 유기전자소자용 신규한 나프탈렌 다이이미드 (NDI) 계열 중합체 및 친환경 유기전자소자

(57) 요약

본 발명은, 친환경 유기전자소자용 신규한 NDI계 중합체 및 친환경 유기전자소자에 관한 것으로, 친환경 용매 내에서 공정 가능한 신규한 NDI계 중합체, 이를 포함하는 유기전자소자에 관한 것이다. 또한, 본 발명에 의한 신규한 NDI계 중합체를 이용하는 유기전자소자의 제조방법에 관한 것이다.

대표도



(52) CPC특허분류

H01L 51/0036 (2013.01)

H01L 51/0037 (2013.01)

H01L 51/42 (2013.01)

(72) 발명자

우 지양

서울특별시 성북구 안암로 145 (안암동5가, 고려대
학교안암캠퍼스)

이승진

대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학
기술원)

김영웅

대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학
기술원)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2017065584
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	원천기술개발사업
연구과제명	(EZBARO)물기반의 지속가능한 유기전자 소재/소자공정 개발(2017)
기 여 율	50/100
과제수행기관명	한국과학기술원
연구기간	2017.10.02 ~ 2018.06.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2017026319
부처명	미래창조과학부
과제관리(전문)기관명	울산과학기술대학교
연구사업명	원천기술개발사업
연구과제명	친환경 안정화 유무기 소재 기술
기 여 율	25/100
과제수행기관명	한국과학기술원
연구기간	2017.05.01 ~ 2018.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2016921128
부처명	미래창조과학부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공분야기초연구사업
연구과제명	고효율 및 고안정성을 가지는 유기태양전지용 유기/고분자 신소재 개발(1차년도)
기 여 율	25/100
과제수행기관명	한국과학기술원
연구기간	2016.12.01 ~ 2017.11.30

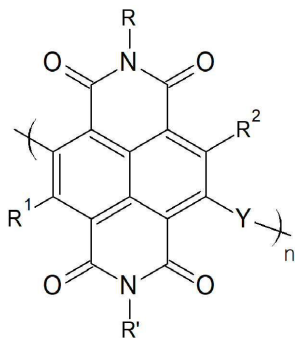
명세서

청구범위

청구항 1

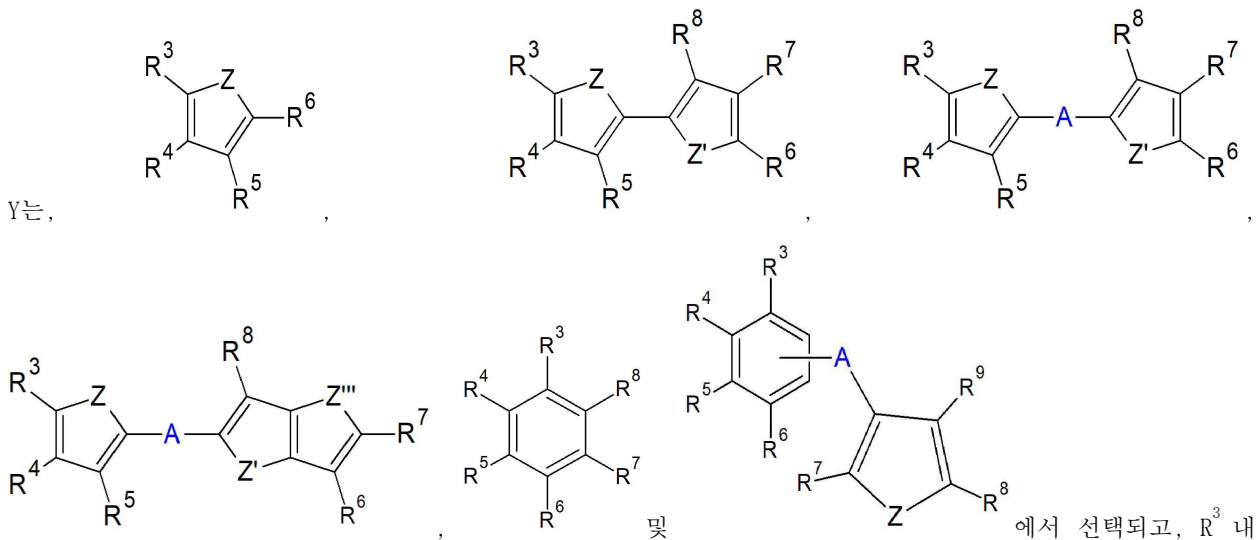
하기의 화학식 1로 표시되고, 올리고에틸렌글리콜계 치환기를 갖는 나프탈렌 다이이미드(NDI)계인, 중합체:

[화학식 1]



(여기서, R 및 R'은, 각각, 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, -O-탄소수 1 내지 20의 알킬기 및 올리고에틸렌글리콜계 치환기에서 선택되고(단, R 및 R'은 중 적어도 하나는 올리고에틸렌글리콜계 치환기이다.),

R¹ 및 R²는, 각각, 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, -O-탄소수 1 내지 20의 알킬기 및 올리고에틸렌글리콜계 치환기에서 선택되며,



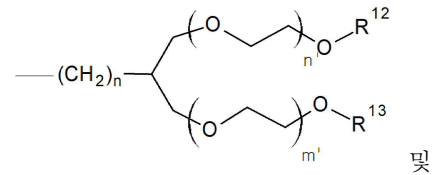
지 R⁹ 중 모체(NDI)와 결합되는 부위를 제외한 나머지는, 각각, 수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 30의 알콕시기, 탄소수 5 내지 30의 아릴기 및 탄소수 5 내지 30의 헤테로아릴기에서 선택되고,

Z, Z' 및 Z'''은, 각각, S, Se 및 O에서 선택되며,

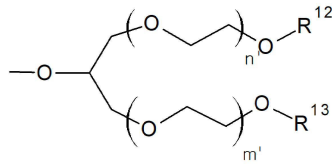
A는 두 개의 고리를 연결하는 연결기이며, 탄소수 1 내지 30의 알킬렌기 및 탄소수 2 내지 30의 알케닐렌기에서 선택되고, 상기 알킬렌기 및 알케닐렌기는, 비치환되거나 또는 할로젠 또는 시아노기로 치환되고, 및

n은 1 내지 1000의 정수이며,

상기 올리고에틸렌글리콜계 치환기는, -(OCH₂CH₂)_n-OR¹⁰, -O-(CH₂)_n-(OCH₂CH₂)_m-OR¹¹ (R¹⁰ 및 R¹¹은 각각 수소 또는



탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, n 및 m은, 각각 1 내지 20의 정수),

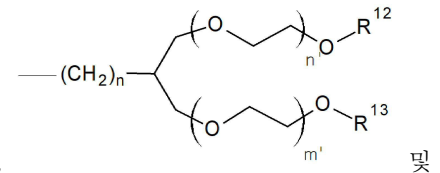


(R¹² 및 R¹³은, 각각 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, n은 0 또는 1 내지 20의 정수이고, n' 및 m'은, 각각 1 내지 20의 정수이다.)에서 선택된다.)

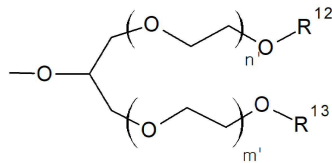
청구항 2

제1항에 있어서,

상기 올리고에틸렌글리콜계 치환기는, $-(OCH_2CH_2)_n-OR^{10}$, $-O-(CH_2)_n-(OCH_2CH_2)_m-OR^{11}$ (R¹⁰ 및 R¹¹은, 각각 수소 또는



탄소수 1 내지 5의 알킬기이고, n 및 m은, 각각 1 내지 10의 정수이다.),



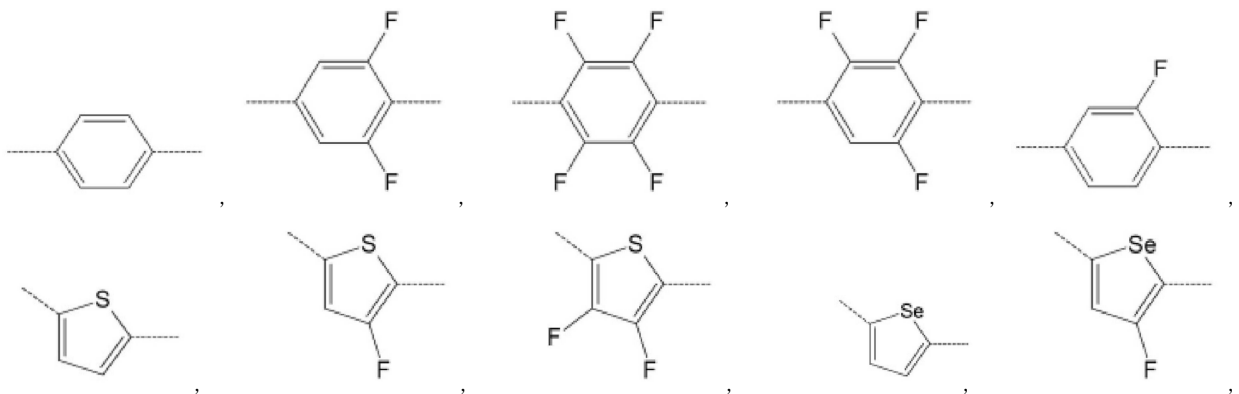
(R¹² 및 R¹³은, 각각 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고, n은 0 또는 1 내지 10의 정수이고, n' 및 m'은, 각각 1 내지 10의 정수이다.)에서 선택되는 것인,

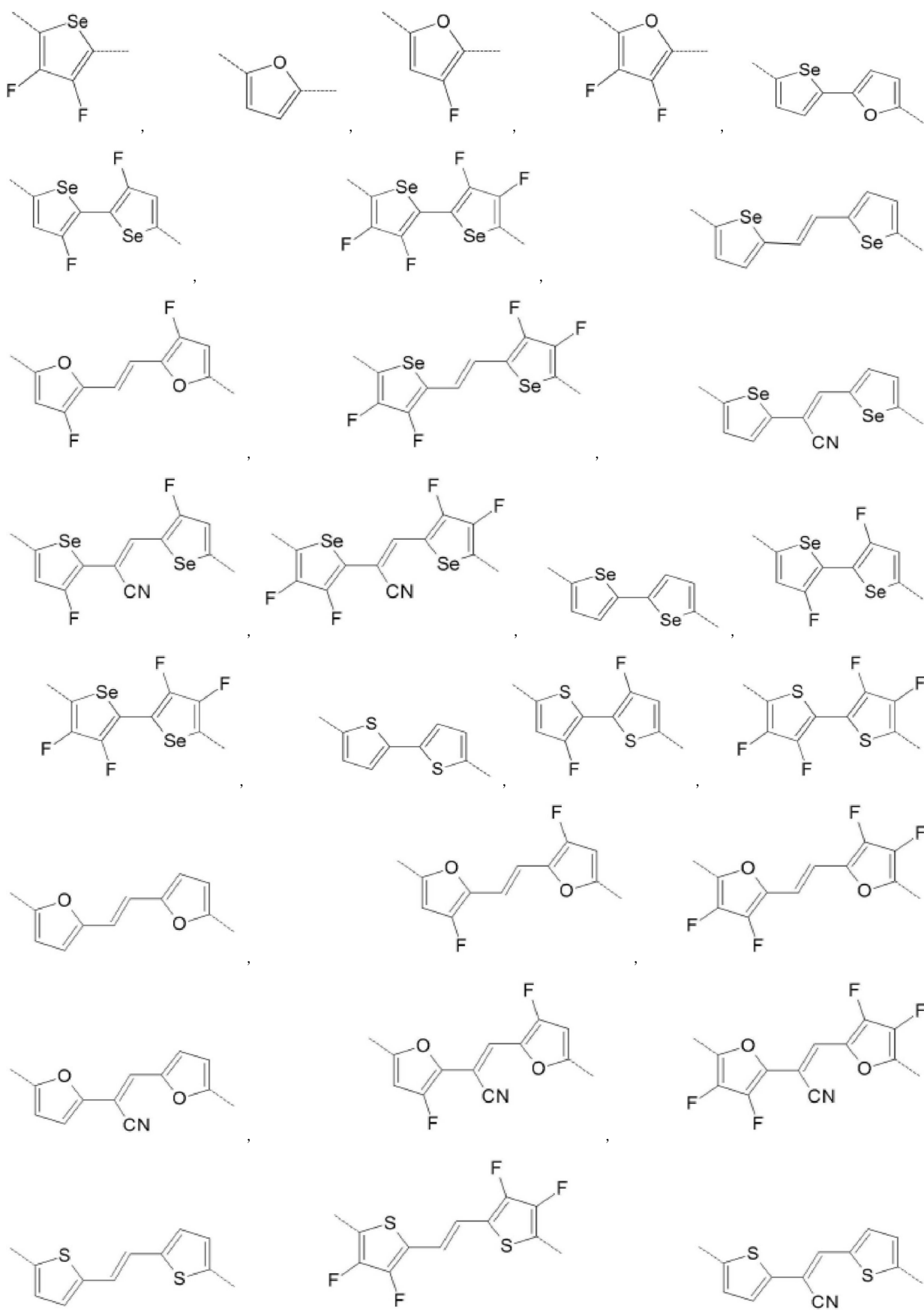
중합체.

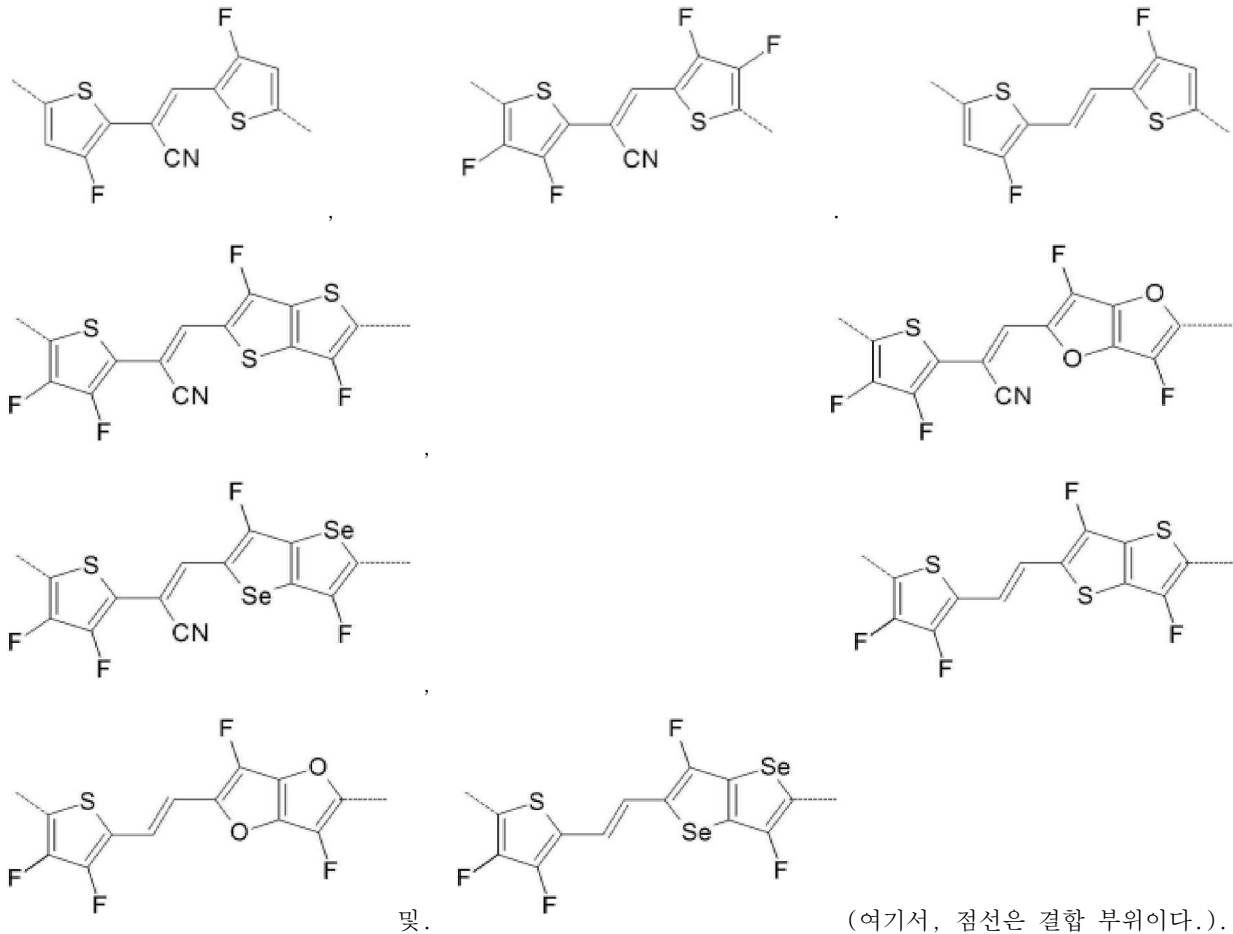
청구항 3

제1항에 있어서,

상기 Y는 하기에서 선택되는 것인, 중합체:





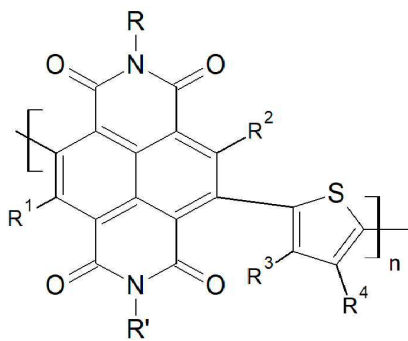


청구항 4

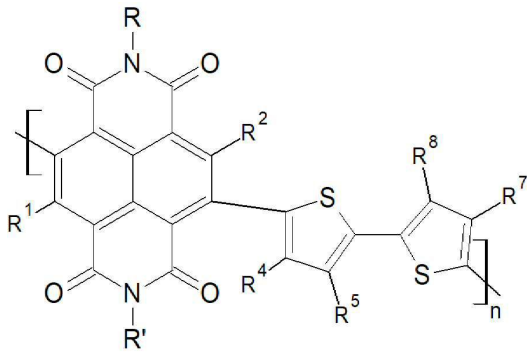
제1항에 있어서,

상기 중합체는, 하기의 화학식 2 내지 화학식 3에서 선택되는 것인, 중합체:

[화학식 2]



[화학식 3]



(화학식 2 및 화학식 3에서, R, R', R¹, R², R⁴, R⁵, R⁷ 및 R⁸은, 제1항에서 정의된 바와 같다.)

청구항 5

제1항의 화학식 1로 표시되는 중합체 중 1종 이상;

을 포함하는,

유기전자소자

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 유기전자소자는, 유기태양전지, 유기전계효과 트랜지스터, 메모리 소자 또는 광센서인 것인,

유기전자소자.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 유기태양전지는, 역구조(inverted type) 형태의 유기태양전지 또는 정구조(normal type) 형태의 전-고분자 유기태양전지인 것인,

유기전자소자.

청구항 8

제1항의 화학식 1로 표시되는 중합체 1종 이상;을 용매 내에 용해시켜 코팅 조성물을 형성하는 단계; 및

상기 코팅 조성물을 기재 상에 코팅하는 단계;

를 포함하고,

상기 용매는, 물, 알코올 또는 이 둘의 혼합물을 포함하는 것인,

유기전자소자의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,
상기 코팅 조성물은, 상온 이상의 온도에서 상기 중합체를 용해시키는 것인,
유기전자소자의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,
상기 알코올은, 탄소수 1 내지 4의 알코올을 포함하고, 상기 혼합물 중 물의 부피비는 0 초과 95 부피% 이하인 것인,
유기전자소자의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,
상기 기재는, 무기산화물 박막 또는 가교된 폴리-(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌설포네이트)(cross-linked poly-(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)); PEDOT:PSS) 박막인 것인,
유기전자소자의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 친환경 용매 내에서 공정이 가능한 신규한 나프탈렌 다이이미드 (NDI) 계열의 중합체, 이를 포함하는 친환경 유기전자소자를 제공하는 것이다.

배경 기술

[0002] 유기태양전지는, 가볍고 구부릴 수 있다는 장점을 가지는 유기물질질을 기반으로 하기 때문에 플렉서블, 웨어러블 디바이스로의 응용 가능성이 매우 높다. 상용화를 위해선 소자의 다양한 안정성 (광, 열, 기계, 수분, 산화 등) 및 친환경 제조 공정을 위한 소재 개발이 필요하다.

[0003] 유기태양전지의 광활성층의 대부분은 할로젠 용매 (halogenated solvent)를 사용하여 스핀-코팅을 통해 제작되고 있다. 비-할로젠 용매 중에서 그린 용매 (green solvent)라고 일컬어지는 MeTHF 혹은 xylene 등의 용매를 사용한 유기태양전지가 보고되었지만, 이러한 용매는 여전히 유독한 용매이며, 이러한 유독한 용매는 산업 규모로 인하여 유기태양전지 상용화를 위한 대량 생산에는 사용이 어렵다.

[0004] 유기태양전지의 상용화를 위해서는 작업자 친화적이면서도, 용매 처리 비용이 저렴하고, 환경에 악영향이 적은 친환경 용매 공정 기반의 친환경 유기태양전지의 개발이 필요하다. 유기태양전지 광활성층에 사용되는 물질은 대부분 유기용매에 녹고, 친환경 용매인 에탄올/물에는 녹지 않기 때문에 애초에 친환경 용매를 이용한 용액 공정이 불가능한 실정이다.

[0005] 이를 극복하고자, 물 등의 극성을 띄는 친환경 용매에 광활성 물질을 녹이기 위해 결사슬에 전하를 띤 원소를 도입하는 방법이 보고되었으나, 광활성층 내에서 형성된 전하들이 여기에 트랩(trap) 되면서 태양전지 소자로서의 성능이 낮은 문제점이 있다.

[0006] 친환경적인 용매 (알코올류 또는 물)에 용해 가능하며 광활성층의 전자 반개로 사용되는 종래 소재로는 비이온계 친수성 기능기 (oligoethylene glycol group)가 결합된 폴리렌 소재가 보고되었으나, 모두 폴리렌 계열의 물질이라는 한계점이 있고, 폴리렌 물질은 일반적으로 가시광선 및 적외선 영역에서의 광흡수가 매우 약하고 합성적으로 어려울 뿐만 아니라, 화학구조를 바꿀 수 있는 여지가 적어 전자 반개의 HOMO, LUMO 에너지 레벨이나 흡광영역을 조절하는데 한계가 있다. 또한, 폴리렌은 단분자 물질로서 열적 안정성, 기계적 안정성, 광안정성이

고분자 소재에 비해 매우 취약하다는 문제점이 있다.

발명의 내용

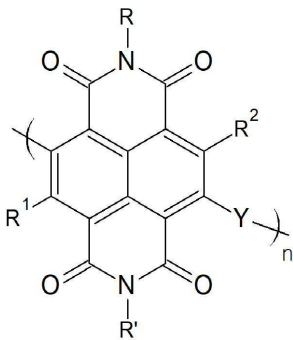
해결하려는 과제

- [0007] 본 발명은, 친환경 용매인 물 및 알코올 내에서 용해도가 개선되어, 친환경 용매 내에서 공정이 가능하고, 친환경 유기전자소자를 제공할 수 있는 n-형 전도성 고분자 물질인, 신규한 중합체를 제공하는 것이다.
- [0008] 본 발명은, 친환경 용매로 제조 가능하고, 본 발명에 의한 신규한 중합체를 포함하는 유기전자소자용 조성물을 제공하는 것이다.
- [0009] 본 발명은, 본 발명에 의한 유기전자소자용 조성물을 이용하여 친환경 용액 공정으로 제조 가능하고, 대기 안정성 뿐만 아니라 전기적 특성과 성능이 향상된, 친환경 유기전자소자를 제공하는 것이다.
- [0010] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

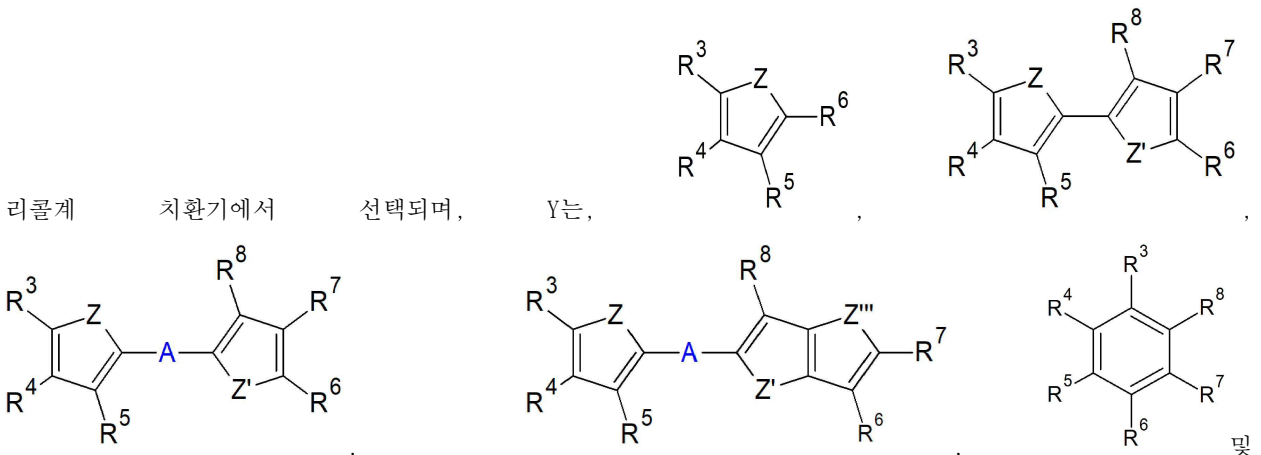
과제의 해결 수단

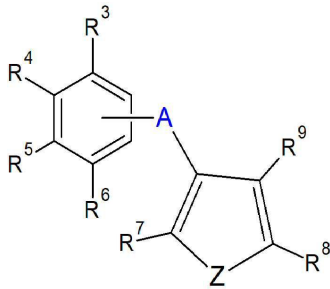
- [0011] 본 발명의 일 실시예에 따라, 하기의 화학식 1로 표시되고, 올리고에틸렌글리콜계 치환기를 갖는 나프탈렌 다이이미드(NDI)계인, 중합체에 관한 것이다.

- [0012] [화학식 1]



- [0013]
- [0014] (여기서, R 및 R'은, 각각, 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, -O-탄소수 1 내지 20의 알킬기 및 올리고에틸렌글리콜계 치환기에서 선택되고(단, R 및 R'은 중 적어도 하나는 올리고에틸렌글리콜계 치환기이다.),
- [0015] R¹ 및 R²는, 각각, 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, -O-탄소수 1 내지 20의 알킬기 및 올리고에틸렌글리콜계 치환기에서 선택되며,





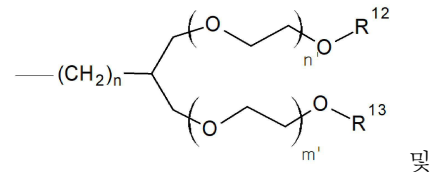
에서 선택되고, R^3 내지 R^9 중 모체(NDI)와 결합되는 부위를 제외한 나머지는, 각각, 수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 30의 알콕시기, 탄소수 5 내지 30의 아릴기 및 탄소수 5 내지 30의 헤테로아릴기에서 선택되고,

[0016] Z, Z' 및 Z'''는, 각각, S, Se 및 O에서 선택되며,

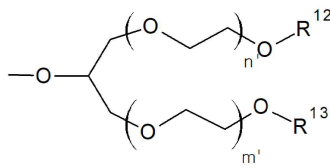
[0017] A는 두 개의 고리를 연결하는 연결기이며, 탄소수 1 내지 30의 알킬렌기 및 탄소수 2 내지 30의 알케닐렌기에서 선택되고, 상기 알킬렌기 및 알케닐렌기는, 비치환되거나 또는 할로젠 또는 시아노기로 치환됨; 및

[0018] n은 1 내지 1000의 정수이며,

[0019] 상기 올리고에틸렌글리콜계 치환기는, $-(OCH_2CH_2)_n-OR^{10}$, $-O-(CH_2)_n-(OCH_2CH_2)_m-OR^{11}$ (R^{10} 및 R^{11} 은 각각 수소 또는

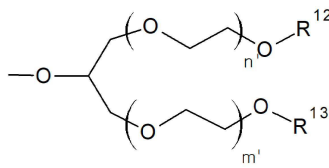
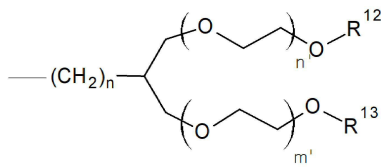


탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, n 및 m은, 각각 1 내지 20의 정수),



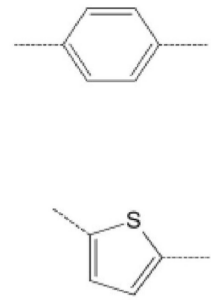
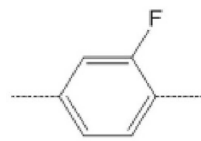
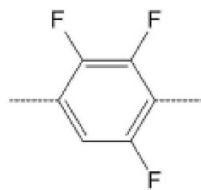
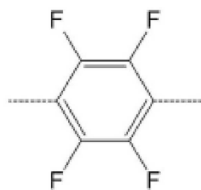
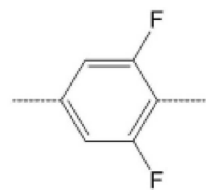
(R^{12} 및 R^{13} 은, 각각 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, n은 0 또는 1 내지 20의 정수이고, n' 및 m'은, 각각 1 내지 20의 정수이다.)에서 선택된다.)

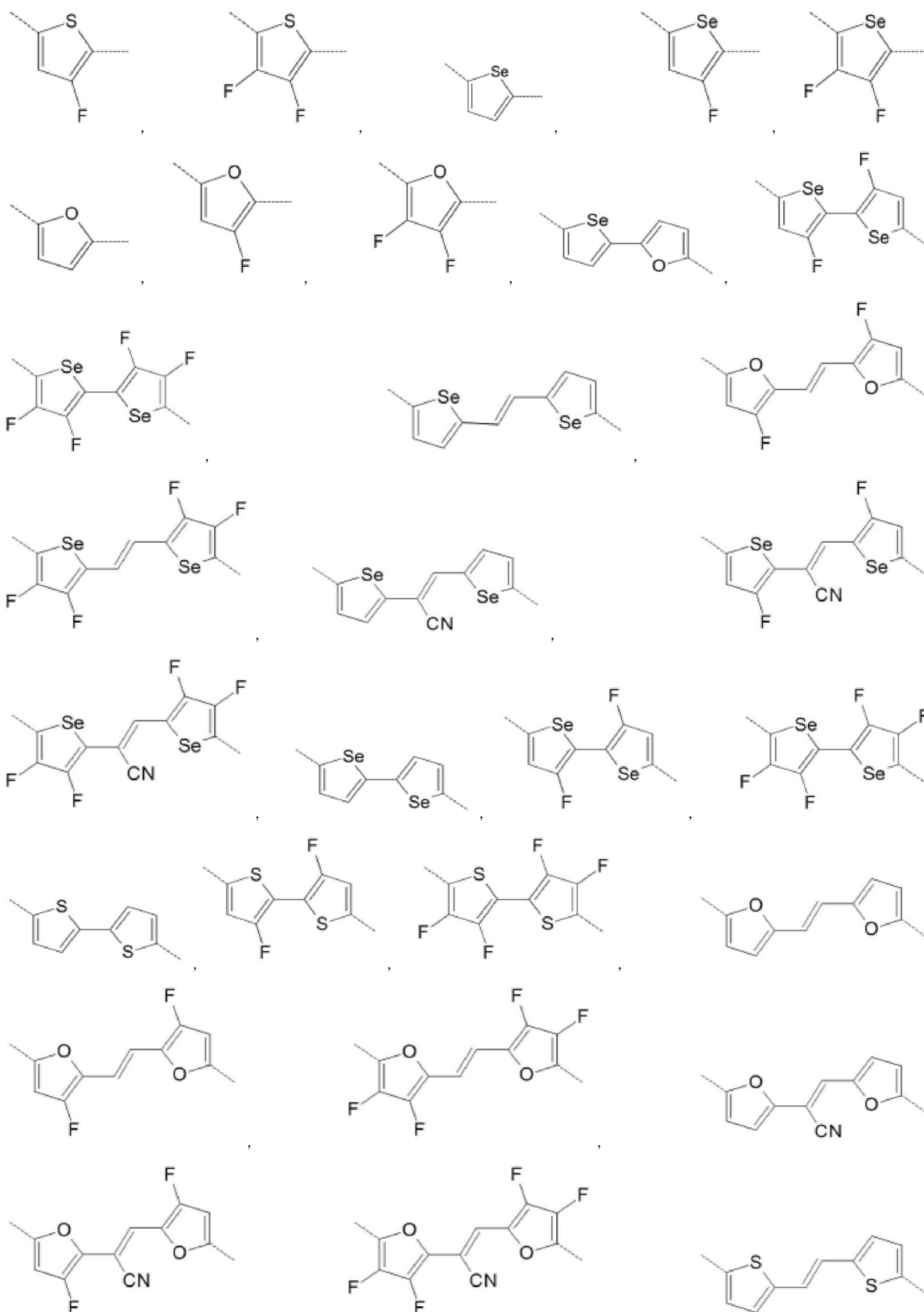
[0020] 본 발명의 일 실시예에 따라, 올리고에틸렌글리콜계 치환기는, $-(OCH_2CH_2)_n-OR^{10}$, $-O-(CH_2)_n-(OCH_2CH_2)_m-OR^{11}$ (R^{10} 및 R^{11} 은, 각각 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고, n 및 m은, 각각 1 내지 10의 정수이다.),

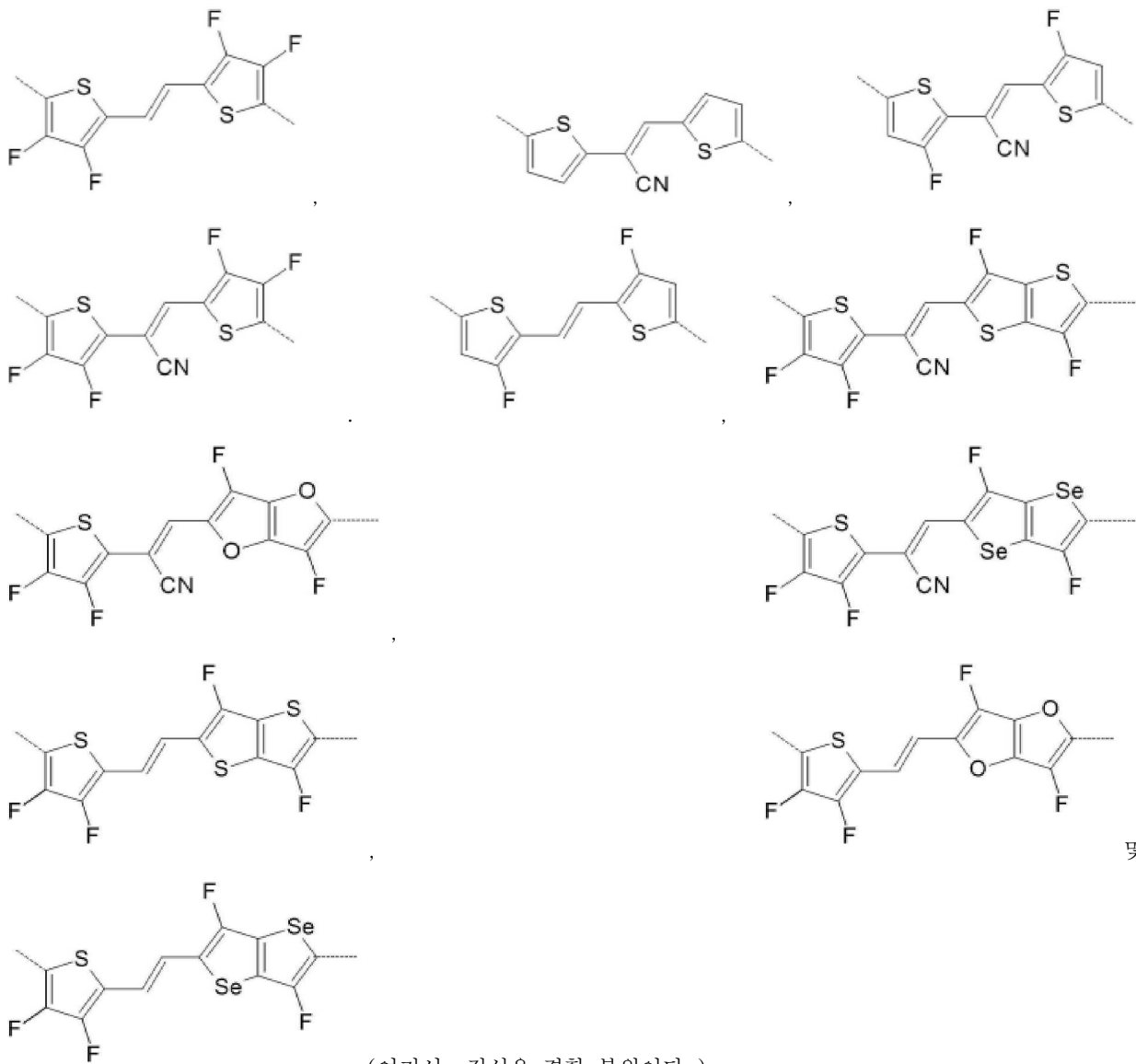


및 (R^{12} 및 R^{13} 은, 각각 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고, n은 0 또는 1 내지 10의 정수이고, n' 및 m'은, 각각 1 내지 10의 정수이다.)에서 선택되는 것일 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 Y는 하기에서 선택되는 것일 수 있다.





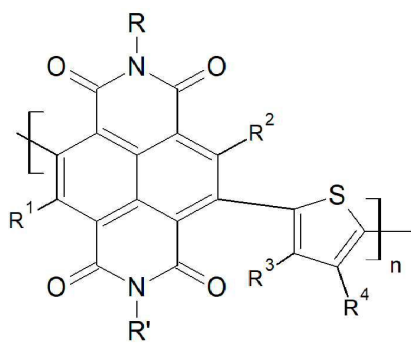


및.

(여기서, 점선은 결합 부위이다.).

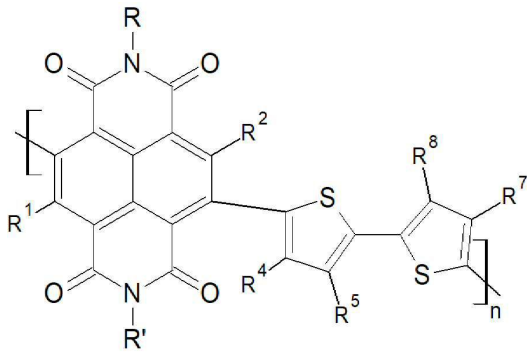
[0022] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 중합체는, 하기의 화학식 2 내지 화학식 3에서 선택되는 것일 수 있다.

[0023] [화학식 2]



[0024]

[0026] [화학식 3]



[0027]

[0028] (화학식 2 및 화학식 3에서, R, R', R¹, R², R⁴, R⁵, R⁷ 및 R⁸은, 화학식 1에서 정의된 바와 같다.)

[0029] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 화학식 1로 표시되는 중합체 중 1종 이상; 을 포함하는, 유기전자 소자에 관한 것이다.

[0030] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 유기전자소자는, 유기태양전지, 유기전계효과 트랜지스터, 메모리 소자 또는 광센서인 것일 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 유기태양전지는, 역구조(inverted type) 형태의 유기태양전지 또는 정구조(normal type) 형태의 전-고분자 유기태양전지인 것일 수 있다.

[0032] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 화학식 1로 표시되는 중합체 1종 이상;을 용매 내에 용해시켜 코팅 조성물을 형성하는 단계; 및 상기 코팅 조성물을 기재 상에 코팅하는 단계; 를 포함하고, 상기 용매는, 물, 알코올 또는 이 둘의 혼합물을 포함하는 것인, 유기전자소자의 제조방법에 관한 것이다.

[0033] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 코팅 조성물은, 상온 이상의 온도에서 상기 중합체를 용해시키는 것일 수 있다.

[0034] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 알코올은, 탄소수 1 내지 4의 알코올을 포함하고, 상기 혼합물 중 물의 부피비는 0 초과 95 부피% 이하인 것일 수 있다.

[0035] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 기재는, 무기산화물 박막 또는 가교된 폴리-(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌설포네이트)(cross-linked poly-(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate); PEDOT:PSS) 박막인 것일 수 있다.

발명의 효과

[0036] 본 발명은, 친환경적인 물/알코올에 용해될 수 있는 나프탈렌 다이이미드 (NDI) 계열의 신규한 n-type 전도성 고분자 물질을 제공할 수 있다. 상기 고분자 물질은, 친수성의 올리고에틸렌글리콜 결사슬을 도입하여, 친환경 극성 용매에 잘 녹아 친환경적인 용액공정으로 유기전자소자를 제조할 수 있다.

[0037] 본 발명은, 기존의 용액 공정에서 사용되는 인체 유해한 용매, 예를 들어, 할로젠 유기용매를 친환경 용매로 대체한 친환경 유기전자소자용 조성물을 제공할 수 있다.

[0038] 또한, 본 발명은, 용액 공정으로 광활성층 박막의 형성이 가능한 광활성층의 전자 받개로 활용할 수 있는 신규한 전도성 고분자 물질을 제공하고, 친환경 제조공정으로 제조된 전-고분자 유기태양전지를 제공할 수 있다.

[0039] 본 발명은, 본 발명에 의한 신규한 전도성 고분자 물질을 적용하여 외부 환경에 대한 안정성, 예를 들어, 높은 대기 안정성을 갖고, 계면 접합력 및 기계적 신뢰도가 향상되고, 효율 및 전기적 특성이 극대화된 친환경 유기전자소자, 즉, 친환경 유기태양전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0040] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 물/에탄올-용해성 PPDT2FBT-A, P(NDIDEG-T), P(NDITEG-T) 및 P(NDITEG-T2) 고분자의 화학적 구조 및 이를 이용한 소자 구조를 예시적으로 나타낸 것이다.

도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따라, P(NDIDEG-T), P(NDITEG-T) 및 P(NDITEG-T2)의 DSC 서모그래피를 나타낸

것이다.

도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따라, P(NDIDEG-T), P(NDITEG-T), 및 P(NDITEG-T2) pristine 필름의 CV 커브 (Cyclic voltammogram curves)를 나타낸 것이다.

도 4는, 본 발명의 일 실시예에 따라, (a) 에탄올:물 (15:85) 용매 내에서 P(NDIDEG-T), P(NDITEG-T) 및 P(NDITEG-T2)의 용해 한계 및 (b) 핫플레이트 상에 90 °C에서 가열한 이후에 에탄올:물 (15:85) 용매 내에서 각 고분자 용액 (9 mg/mL)의 이미지를 나타낸 것이다.

도 5는, 본 발명의 일 실시예에 따라, PPDT2FBT-A:P(NDIDEG-T), PPDT2FBT-A:P(NDITEG-T) 및 PPDT2FBT-A:P(NDITEG-T2) 혼합 필름의 (a) J-V 커브 및 (b) EQE 특성의 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 6은, 본 발명의 일 실시예에 따라, (a) PPDT2FBT-A:P(NDIDEG-T) 및 PPDT2FBT:P(NDI2OD-T) 시스템의 화학적 구조 및 (b) a11-PSCs의 공기 안정성을 나타낸 것으로, 보호막 없이 암실 및 대기 조건에서 보관하여 측정하였다.

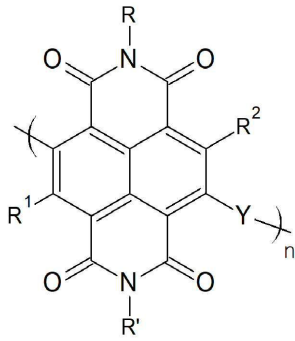
도 7은, 본 발명의 일 실시예에 따라, (a) 구성층의 친수성과 소자 구조 간의 관계를 예시적으로 도식화한 것이며, (b) 3M 스카치 테이프를 사용하여 PPDT2FBT:P(NDI2OD-T) 및 PPDT2FBT-A:P(NDIDEG-T) 소자의 접착 특성 평가 결과를 나타낸 것이다.

도 8은, 본 발명의 일 실시예에 따라, DCB (double cantilever beam) 테스트 결과 및 테스트 이후에 OED 기반 소자 및 Alky1 기반 소자의 각 샘플의 박리 계면에 대한 이미지 및 박리 경향을 도식화하여 나타내었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0041] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.
- [0042] 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0043] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0044] 이하, 본 발명의 OEG(oligoethylene glycol) 결사슬을 갖는 신규한 화합물에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [0045] 본 발명은, OEG(oligoethylene glycol) 결사슬을 갖는 신규한 중합체에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 중합체는, 수성계 용매 내에서 용해되는 수용성(water-soluble)을 가지며, 물, 알코올 등과 같은 친환경 용매 내에서 용액 공정이 가능하다.
- [0046] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명은, 상기 친수성 OEG 결사슬의 도입에 의해서 가공성 및 유기전자 소자의 성능을 향상시킬 수 있는 중합체를 제공할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 중합체는, 하기의 화학식 1로 표시되는 나프탈렌 다이이미드 (NDI) 계열의 중합체일 수 있다.

[0047] [화학식 1]



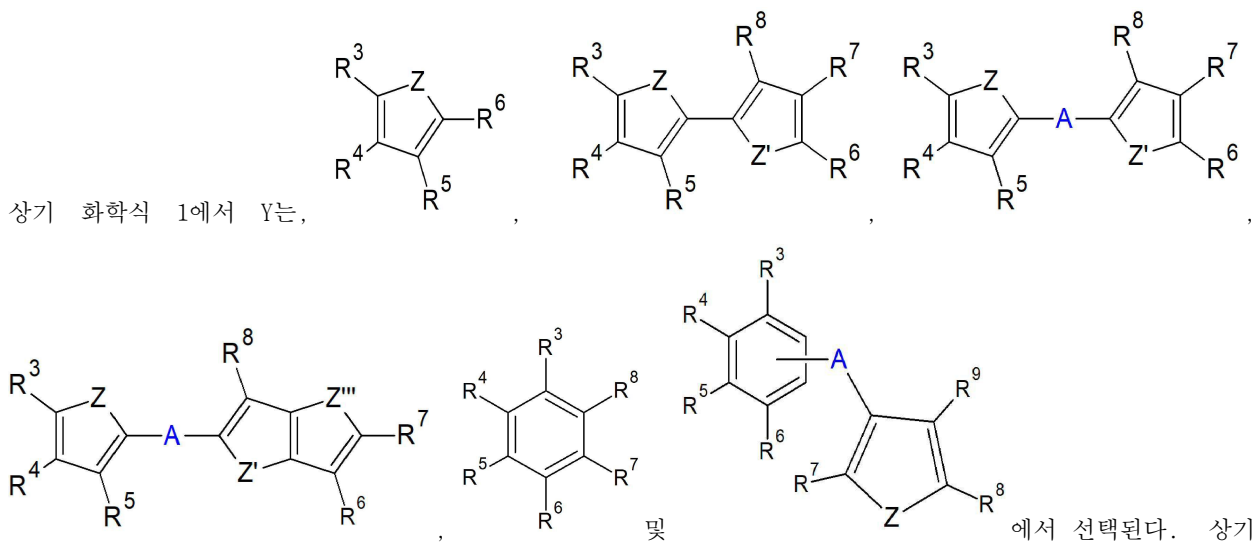
[0048]

[0049] 상기 화학식 1에서 상기 R 및 R'은, 각각, 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, -O-탄소수 1 내지 20의 알킬기 및 올리고에틸렌글리콜계 치환기에서 선택되고, 상기 R 및 R' 중 적어도 하나는 올리고에틸렌글리콜계 치환기이다.

[0050] R¹ 및 R²는, 각각, 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, -O-탄소수 1 내지 20의 알킬기 및 올리고에틸렌글리콜계 치환기에서 선택된다.

[0051] n은 1 내지 1000의 정수이다.

[0052]

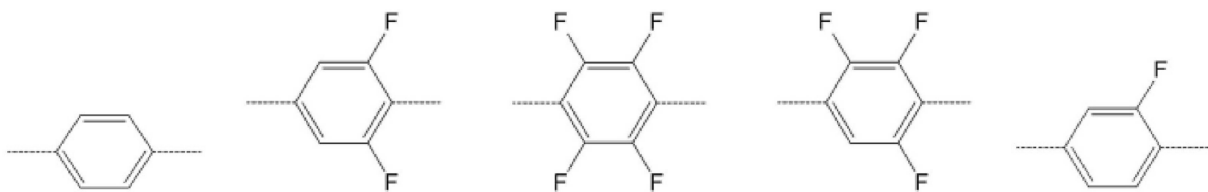


상기 화학식 1에서 Y는, R³ 내지 R⁹ 중 화학식 1의 모체(NDI)와 결합되는 부위를 제외한 나머지는, 각각, 수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 30의 알콕시기, 탄소수 5 내지 30의 아릴기 및 탄소수 5 내지 30의 헤테로아릴기에서 선택된다. 상기 Y는 모체와의 결합되는 부위를 하나 또는 두 개 이상 가질 수 있다.

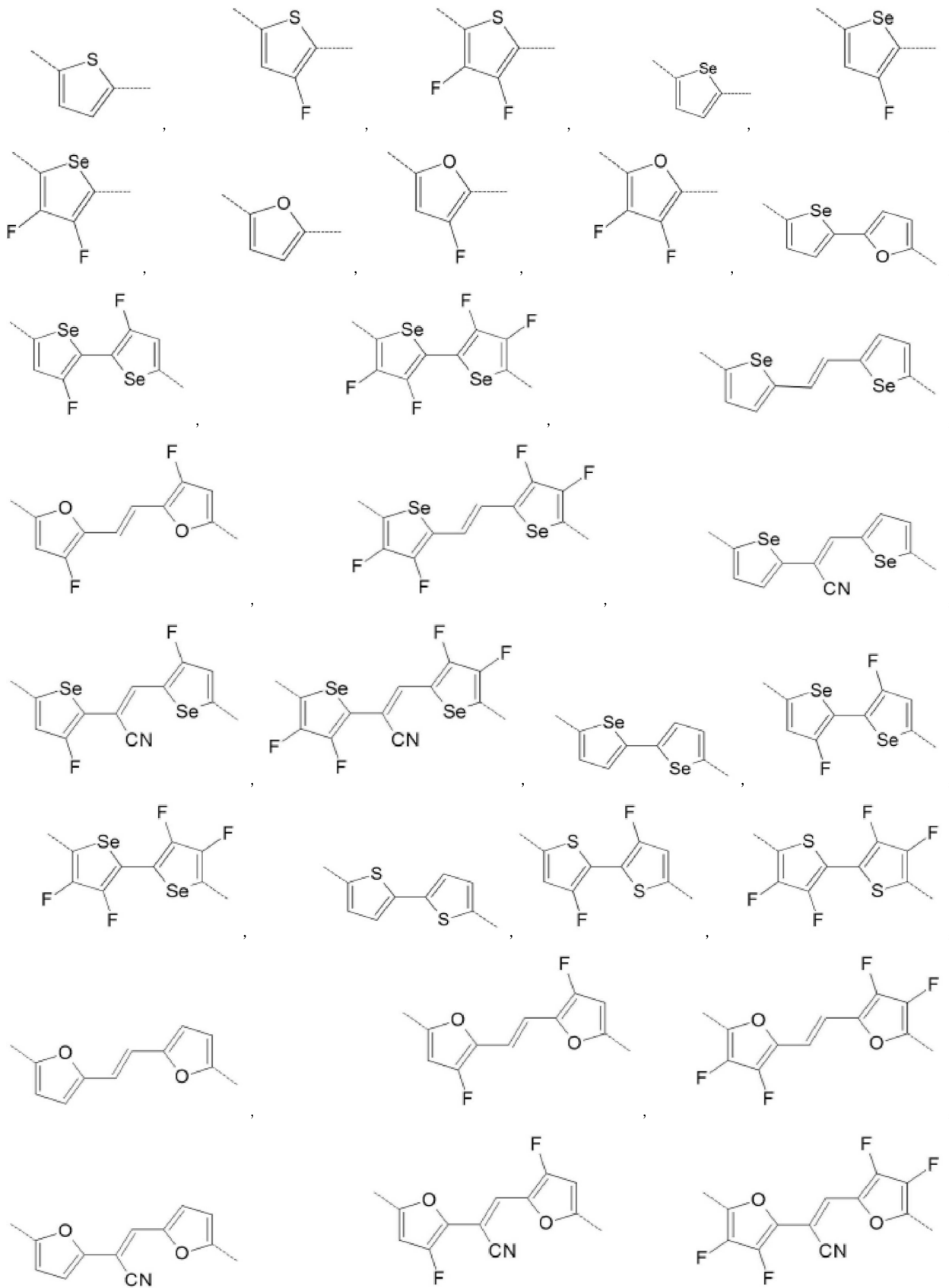
[0053] Z, Z' 및 Z'''는, 각각, S, Se 및 O에서 선택된다.

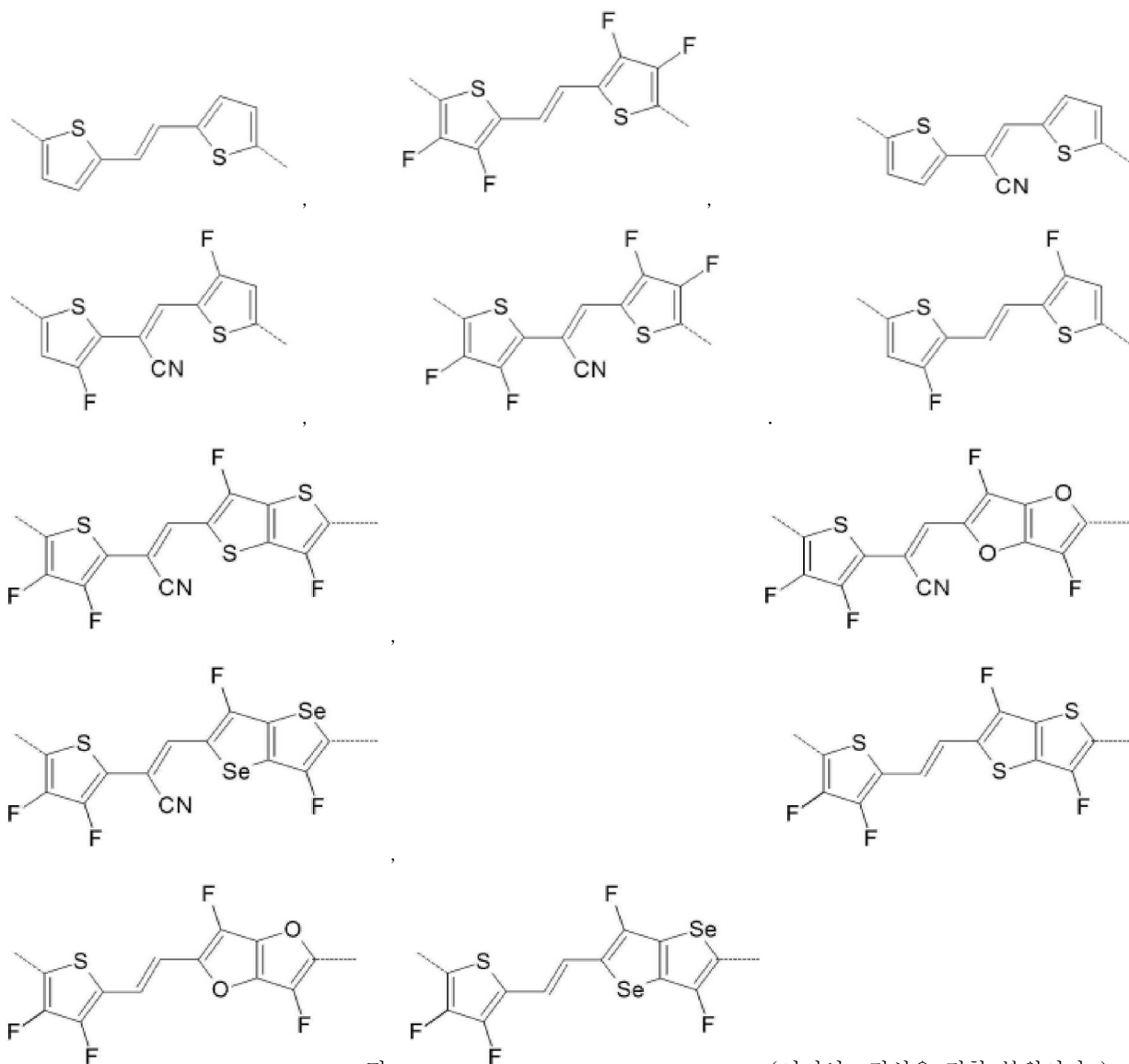
[0054] A는 두 개의 고리를 연결하는 연결기이며, 탄소수 1 내지 30의 알킬렌기 및 탄소수 2 내지 30의 알케닐렌기에서 선택되고, 상기 알킬렌기 및 알케닐렌기는, 비치환되거나 또는 할로젠 또는 시아노기로 치환된다.

[0055] 예를 들어, 상기 Y는 하기의 화학식에서 선택될 수 있다.



[0056]

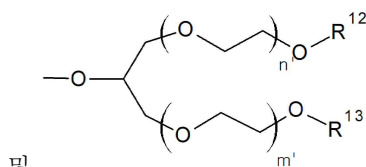
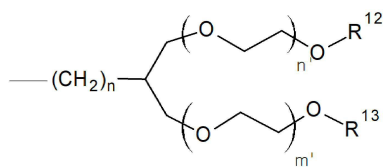




및

(여기서, 점선은 결합 부위이다.)

[0058] 상기 올리고에틸렌글리콜계 치환기는, $-(OCH_2CH_2)_n-OR^{10}$, $-O-(CH_2)_n-(OCH_2CH_2)_m-OR^{11}$,



및

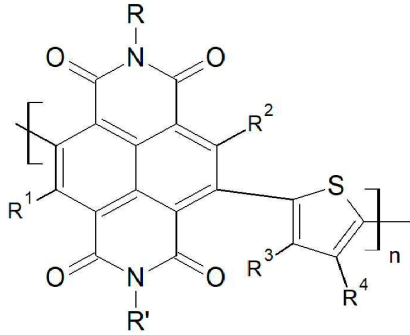
에서 선택될 수 있다.

[0059] 상기 올리고에틸렌글리콜계 치환기에서 R^{10} 및 R^{11} 은, 각각 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, n 및 m 은, 1 내지 20의 정수이고, R^{12} 및 R^{13} 은, 각각 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, n 은 0 또는 1 내지 20의 정수이고, n' 및 m' 은, 각각 1 내지 20의 정수이다.

[0060] 바람직하게는, R^{10} 및 R^{11} 은, 각각 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고, n 및 m 은, 각각 1 내지 10의 정수이며, R^{12} 및 R^{13} 은, 각각 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고, n 은, 0 또는 1 내지 10의 정수이고, n' 및 m' 은, 각각 1 내지 10의 정수이다.

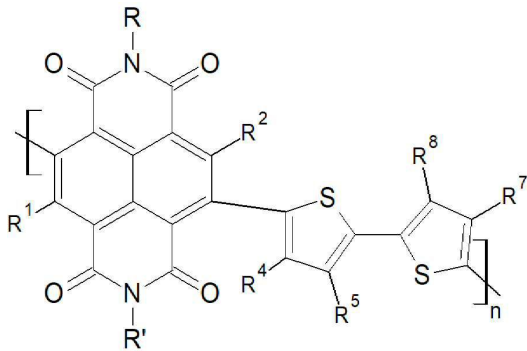
[0061] 바람직하게는 상기 중합체는, 하기의 화학식 2 내지 화학식 3에서 선택될 수 있다.

[0062] [화학식 2]



[0063]

[0064] [화학식 3]



[0065]

[0066] 화학식 2 및 화학식 3에서 R, R', R¹, R², R⁴, R⁵, R⁷ 및 R⁸은 화학식 1에서 정의된 바와 같다.

[0067] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 중합체는, 물, 유기용매 또는 둘 다에 가용성을 갖는 것일 수 있다.

[0068] 상기 가용성은, 대기 조건 및 0 °C 이상; 상온 이상; 30 °C 이상; 50 °C 이상; 70 °C 이상; 또는 70 °C 내지 100 °C 온도에서 상기 용매 내에 용해될 수 있다. 예를 들어, 상기 용매에 대해 25 °C에서 0.1 mg/ml 이상; 1 mg/ml 이상; 5 mg/ml 이상; 10 mg/ml 이상; 20 mg/ml 내지 250 mg/ml; 20 mg/ml 내지 100 mg/ml; 또는 20 mg/ml 내지 50 mg/ml의 용해도를 가질 수 있다.

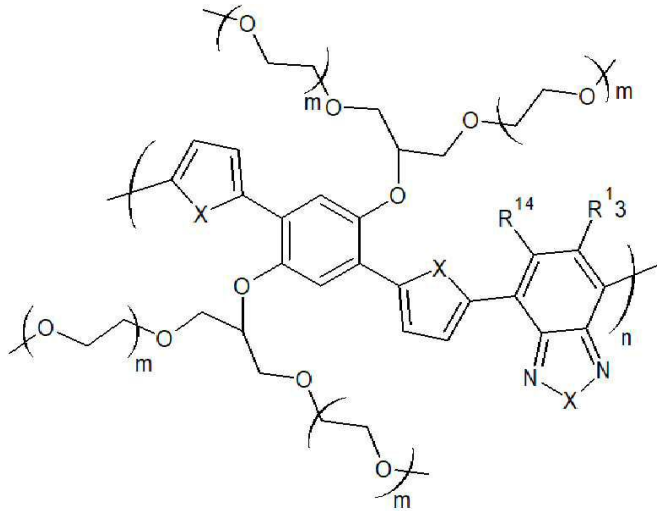
[0069] 상기 유기용매는, 특별히 제한하지 않으나, 본 발명의 기술 분야에서 유기전자소자의 제조에 적용되는 유기용매 및 알코올계 용매를 포함할 수 있다. 예를 들어, THF, 톨루엔, 클로로포름, 자일렌, 클로로벤젠, 1,2-디클로로메탄(DCM), 사이클로헥산, 2-부타논, 아세톤, 아세토니트릴, 벤젠 등의 유기 용매 및 탄소수 1 내지 4의 알코올 일 수 있다.

[0070] 본 발명은, 본 발명에 의한 중합체를 포함하는 유기전자소자용 조성물에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 유기전자소자용 조성물은, 물, 알코올 등과 같은 친환경 용매 내에서 공정이 가능한 친환경적인 조성물이다.

[0071] 상기 중합체는, 상기 조성물의 100 중량부에 대해 1 내지 99 중량부; 1 내지 50 중량부; 또는 1 내지 20 중량부로 포함될 수 있다. 상기 조성물은, 기능성 화합물 및 필요 시 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0072] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 유기전자소자용 조성물은, 유기전자소자의 활성층에 적용되고, 본 발명에 의한 중합체를 포함하는 고분자 받개를 포함할 수 있다. 상기 고분자 주개는 본 발명의 목적을 벗어나지 않는다면, 본 발명의 기술 분야에서 적용되는 고분자 주개를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 하기의 화학식 4로 표시되는 고분자 주개를 포함할 수 있다.

[0073] [화학식 4]



[0074]

[0075] 상기 화학식 3에서 n 은 1 내지 1000의 정수이고, m 은 1 내지 30의 정수이며, X 는 S, Se 또는 O이며, R^{11} 및 R^{12} 는 각각 수소, 할로젠 및 탄소수 1 내지 10의 알킬기에서 선택된다.

[0076] 상기 용매는, 잔량으로 포함되고, 물, 유기용매 또는 둘 다를 포함할 수 있다. 상기 유기 용매는, 친환경적으로 적용되는 유기 용매이며, 바람직하게는 탄소수 1 내지 4의 알코올이고, 더 바람직하게는 탄소수 1 내지 2의 친수성 알코올일 수 있다.

[0077] 상기 용매 내에서 상기 중합체의 가용성은, 대기 조건 및 0 °C 이상; 상온 이상; 30 °C 이상; 50 °C 이상; 70 °C 이상; 또는 70 °C 내지 100 °C 온도에서 상기 용매 내에 용해될 수 있다. 예를 들어, 상기 용매에 대해 25 °C에서 0.1 mg/ml 이상; 1 mg/ml 이상; 5 mg/ml 이상; 10 mg/ml 이상; 20 mg/ml 내지 250 mg/ml; 20 mg/ml 내지 100 mg/ml; 또는 20 mg/ml 내지 50 mg/ml의 용해도를 가질 수 있다.

[0078] 상기 물 및 유기용매의 혼합 시 용매 혼합물 중 물의 부피비(v/v)은, 0 부피% 초과 내지 100 미만 부피%; 10 부피% 내지 95 부피%; 50 부피% 내지 85 부피%; 60 부피% 내지 85 부피%; 또는 70 부피% 내지 85 부피%;일 수 있다.

[0079] 상기 고분자 주개 화합물 대 상기 고분자 받개 화합물의 비율은, 1: 0.001 내지 20: 1: 0.01 내지 10; 또는 1:0.1 내지 1 (wt/wt)일 수 있다.

[0080] 본 발명은, 본 발명에 의한 중합체를 포함하는 활성층; 을 포함하는, 유기전자소자에 관한 것이다. 상기 유기 전자소자는, 유기태양전지, 유기전계효과 트랜지스터, 메모리 소자 또는 광센서 등일 수 있다. 예를 들어, 상기 유기전자소자는, 본 발명에 의한 화합물이 광활성층에 적용된 전-고분자 유기태양전지일 수 있다.

[0081] 본 발명의 일 예로, 상기 유기전자소자는, 기관; 무기 박막유기 박막 또는 이 둘의 복합막; 및 본 발명에 의한 유기전자소자용 조성물을 포함하는 활성층; 및 전극을 포함하는 유기태양전지(ternary-polymer solar cells; PSCs)이다. 상기 유기태양전지는 역구조 (inverted type) 형태 또는 정구조 (normal type) 형태의 유기태양전지이며, 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 다면 각 층의 구성 성분 및 제조공정은 상기 언급한 형태에 따라 적절하게 선택할 수 있다.

[0082] 상기 기관은 투명기관이며, 석영, 유리, 산화인듐주석(indium thin oxide; ITO)이 코팅된 유리 기관, 실리콘 기관, 금속 기관, 갈륨 비소 기관 및 투명 플라스틱 기관으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있다. 상기 투명 플라스틱 기관은, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리카보네이트(PC), 폴리스티렌(PS), 폴리프로필렌(PP), 폴리아미드(PI), 폴리에틸렌설포네이트(PES), 폴리옥시메틸렌(POM), 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 폴리에테르설포네이트(PES), 방향족 폴리에스테르, 폴리아미드 및 폴리에테르이미드(PEI)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 투명 플라스틱 기관으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0083] 상기 무기 박막 또는 유기 박막은, 상기 기관 상에 형성될 수 있고, 유기태양전지에 적용 가능한 전자수송층 또는 정공수송층을 형성하는 것이라며 제한 없이 적용될 수 있고, 전자수송 물질로 알루미늄 트리스(8-하이드록시

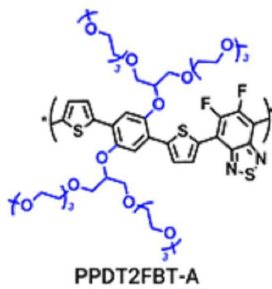
퀴놀린)(aluminium tris(8-hydroxyquinoline), Alq3), 리튬플로라이드(LiF), 리튬착체(8-hydroxy-quinolinato lithium, Liq), 비공액 고분자, 비공액 고분자 전해질, 공액 고분자 전해질, 또는 n-형 금속 산화물 등일 수 있고, 상기 n-형 금속 산화물은 일례로, TiO_x , ZnO 또는 Cs_2CO_3 이다. 정공수송 물질로 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리아세틸렌, 폴리페닐렌설파이드, 폴리페닐렌비닐렌, 폴리인돌, 폴리피렌, 폴리카바졸, 폴리아줄렌, 폴리아제핀, 폴리플루오렌, 폴리나프탈렌, 폴리-(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌설포네이트)(poly-(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate); PEDOT:PSS) 및 폴리에틸렌디옥시티오펜으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 전도성 고분자 또는 가교된 전도성 고분자를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

- [0084] 예를 들어, 금속산화물계 전자수송 물질을 포함하는 무기박막/활성층을 적용하여 역구조 (inverted type) 형태의 유기태양전지를 형성하고, 고분자 정공전달 물질을 포함하는 유기박막/활성층을 적용하여 정구조 (normal type) 형태의 유기태양전지를 형성할 수 있다. 또한, 정구조 (normal type) 형태의 유기태양전지는 전고분자 유기태양전지일 수 있다. 예를 들어, 정구조 (normal type) 형태의 유기태양전지는 가교된 폴리-(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌설포네이트)(cross-linked poly-(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate); PEDOT:PSS) 유기박막을 포함할 수 있다.
- [0085] 상기 활성층은, 상기 무기 박막 또는 유기 박막 상에 형성되고, 상기 활성층은, 1 nm 이상; 10 nm 이상; 50 nm 내지 1000 nm; 또는 80 nm 내지 150 nm일 수 있다.
- [0086] 상기 유기태양전지는, 상기 활성층 상에 금속산화물을 더 포함할 수 있다. 예를 들어, Ti, Zn, Sr, In, Ba, K, Nb, Fe, Ta, W, Sa, Bi, Ni, Cu, Mo, Ce, Pt, Ag, Rh, Cr, V 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 금속의 산화물이며, 보다 구체적으로, 산화인듐(In_2O_3), 산화주석(SnO_2), 산화아연(ZnO), 산화아연주석(Zinc Tin Oxide), 산화갈륨 (Ga_2O_3), 산화텅스텐(WO_3), 산화알루미늄, 산화티타늄, 산화바나듐(V_2O_5 , VO_2 , V_4O_7 , V_5O_9 , V_2O_3) 산화몰리브덴(MoO_3 또는 MoO_x), 산화구리 (Copper(II) Oxide: CuO), 산화니켈(NiO), 산화구리알루미늄(CopperAluminiumOxide:CAO, $CuAlO_2$), 산화아연로듐(ZincRhodiumOxide: ZRO, $ZnRh_4O_4$), 산화철, 산화크롬(CrO_3), 산화비스무스, IGZO(indium-Gallium Zinc Oxide), ZrO_2 등일 수 있으나, 이에 제한 되지 않는다. 바람직하게는 MoO_3 , WO_3 , V_2O_5 및 CrO_3 일 수 있다.
- [0087] 상기 유기태양전지는 상기 활성층 상에 전자수송 물질을 포함하는 중간층을 더 포함할 수 있다. 상기 중간층은 고분자 전자수송 물질을 포함할 수 있다.
- [0088] 상기 전극은, 상부 및 하부 전극을 포함하고, 유기태양전지에 적용 가능한 전극 성분이라면 제한 없이 적용될 수 있고, 상기 상부 전극은, 은(Ag), 구리(Cu), 금(Au), 백금(Pt), 티타늄(Ti), 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 지르코늄(Zr), 철(Fe), 망간(Mn) 및 마그네슘(Mg)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다. 상기 하부 전극은, 산화인듐주석(Indium Tin Oxide; ITO), 산화인듐아연(Indium Zinc Oxide; IZO), 산화인듐갈륨아연(Indium Gallium Zinc Oxide; IGZO), 산화인듐주석아연(Indium Tin Zinc Oxide; ITZO), 갈륨도핑 산화아연(Ga-doped Zinc Oxide; GZO), 알루미늄도핑 산화아연(Al-doped Zinc Oxide; AZO), 불소도핑 산화주석(F-doped Tin Oxide; FTO), 산화아연주석(Zinc Tin Oxide; ZTO), 산화인듐갈륨(Indium Gallium Oxide; IGO), $ZnO-Ga_2O_3$, $ZnO-Al_2O_3$ 및 $SnO_2-Sb_2O_3$ 으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0089] 본 발명의 일 예로, 상기 유기박막트랜지스터는, 본 발명에 의한 조성물을 포함하는 유기반도체층을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 유기박막트랜지스터는, 기판, 소스-드레인 전극, 유기반도체층, 절연막 및/또는 게이트 전극을 포함할 수 있다.
- [0090] 상기 유기박막트랜지스터는, 본 발명의 기술 분야에서 적용되는 구성 및 방법으로 제조될 수 있으며, 본 발명의 목적을 벗어나지 않는다면, 특별히 제한하지 않는다.
- [0091] 상기 게이트 전극, 상기 소스 전극 및 상기 드레인 전극은, 각각, 금(Au), 은(Ag), 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 인듐틴옥사이드(ITO) 등을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 유기반도체층은 스크린 인쇄법, 프린팅법, 스핀 코팅법, 잉크 분사법 등으로 제조될 수 있다.
- [0092] 상기 유기반도체층의 형성 이후에 1 분 내지 100 분 동안 진공 또는 질소, 아르곤 또는 공기 분위기에서 50 ℃ 내지 300 ℃에서 열처리될 수 있다.

- [0093] 상기 유기반도체층은, 상기 조성물에 의한 유기반도체 막을 형성하고, 상기 유기반도체 막의 두께는, 1 nm 이상; 10 nm 이상; 50 nm 내지 1000 nm; 또는 80 nm 내지 150 nm일 수 있다.
- [0094] 상기 유기박막트랜지스터는, 상기 유기반도체층 상에 소스 및 드레인 전극이 위치하는 탑 콘택트형 또는 상기 유기반도체층 하부에 소스 및 드레인 전극이 형성되는 바텀 콘택트형일 수 있다.
- [0095] 본 발명은, 유기전자소자의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 중합체를 용매 내에 용해시켜 코팅 조성물을 형성하는 단계; 및 코팅 조성물을 기재 상에 코팅하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0096] 상기 코팅 조성물을 형성하는 단계는 본 발명에 의한 중합체를 상온 이상의 온도; 30 ℃ 이상; 50 ℃ 이상; 70 ℃ 이상; 또는 70 ℃ 내지 100 ℃의 온도에서 교반 및/또는 초음파 처리하여 용해시킬 수 있다. 상기 코팅 조성물은, 활성층에 첨가되는 성분과 함께 용해되거나 또는 이들을 다른 용매에 용해시킨 용액과 혼합할 수 있다. 상기 용매는 상기 언급한 바와 같이, 친환경 용매이며, 예를 들어, 물, 알코올 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0097] 상기 기재는 유기전자소자에 따라 활성층이 형성되는 기재이며, 예를 들어, 전극층, 또는 무기 박막, 유기 박막 또는 이들의 복합막일 수 있다.
- [0098] 상기 코팅하는 단계는, 스프레이 코팅법, 딥코팅법, 그래비아 코팅법, 리버스 오프셋 코팅법, 스크린 프린팅법, 슬롯-다이 코팅법 및 노즐프린팅법, 건식 전사 프린팅법(dry transfer printing), 스핀 코팅법, 잉크 분사법 등이 적용될 수 있다.
- [0099] 상기 코팅하는 단계 이후에 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0100] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.
- [0101] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

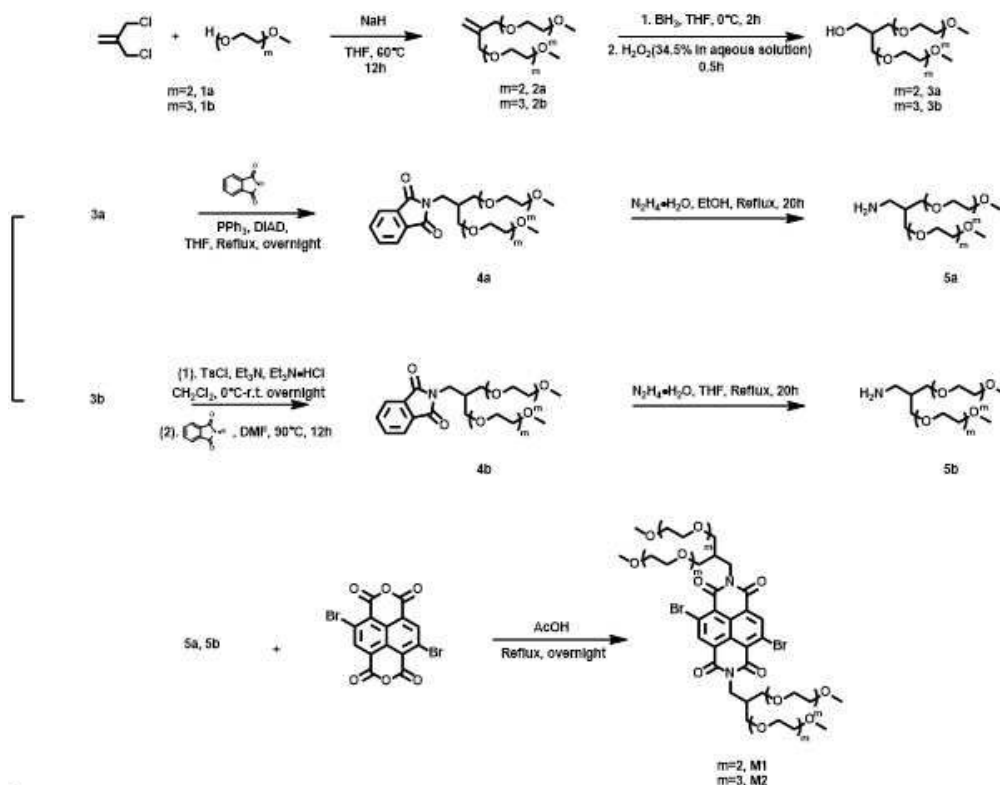
[0102] **물질**

- [0103] (1) 고분자 주개로 PPDT2FBT-A(poly[(2,5-bis(1,3-bis(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethoxy)propan-2-yloxy)phenylene)-alt-(5,6-difluoro-4,7-di(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole)])는, "Nguyen, T. L.; Leep, C.; Kirn, H.; Kim, Y.; Lee, W.; Oh, J. H.; Kim, B. J.; Woo, H. Y., Ethanol-Processable, Highly Crystalline Conjugated Polymers for Eco-Friendly Fabrication of Organic Transistors and Solar Cells. *Macromolecules* 2017, 50, 4415-4424."을 참조하여 합성하였다.



- [0104]
- [0105] (2) PNDIT-F3N은 “J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 2004-2013” 을 참조하여 합성하였다.
- [0106] **실시예: NDIOEG 모노머의 합성**

[0107] [스킴 1]



[0108]

[0109] 스킴 1에 따라 다음의 화합물을 합성하였다.

[0110] **화합물 2a의 합성**

[0111] THF(120 mL) 중 NaH (2.98 g, 124 mmol), 메타알릴 디클로라이드 (methallyl dichloride, 5 g, 40.0 mmol)의 혼합물에 디에틸렌 글리콜 모노 에틸에테르 1a (14.4 g, 120 mmol)을 0 °C에서 첨가하였다. 생성된 혼합물을 60 °C에서 12 시간 동안 가열하였다. 반응 완료 후, 반응 혼합물을 물로 종결시키고 디클로로메탄 (DCM)으로 추출하였다. 유기 상을 무수 Na₂SO₄ 상에서 건조시키고, 이어서 용매를 회전 증발에 의해 제거하였다. 잔류물을 용리제로서 헥산/아세톤 (9 : 1 내지 3 : 1)을 사용하는 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피를 사용하여 정제하여 무색의 액체 (8.5g, 73 %)를 수득하였다.

[0112] ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ(ppm) 5.18 (s, 2H), 4.02 (s, 4H), 3.66-3.63 (m, 8H), 3.60-3.53 (m, 8H), 3.38 (s, 6H).

[0113] **화합물 2b의 합성**

[0114] 0 °C에서 THF (300 mL) 중의 NaH (8.93 g, 372 mmol), 메타알릴 디클로라이드 (Methallyl dichloride, 15 g, 120 mmol)의 혼합물에 트리에틸렌 글리콜 모노에틸에테르 1b (Triethylene glycol monoethyl ether, 59.2 g, 360 mmol)를 첨가하였다. 생성된 혼합물을 60 °C에서 12 시간 동안 가열하였다. 반응 완료 후, 반응 혼합물을 물로 종결시키고 DCM으로 추출하였다. 유기 상을 무수 Na₂SO₄상에서 건조시킨 다음, 회전 증발에 의해 용매를 제거하였다. 잔류물을 용리액으로 DCM/MeOH (100 : 1 내지 20 : 1)를 사용하는 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피를 사용하여 정제하여 무색의 액체 (40g, 88 %)를 수득하였다.

[0115] ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 5.17(s, 2H), 4.00 (s, 4H), 3.66-3.60 (m, 16H), 3.59-3.51 (m, 8H), 3.36 (s, 6H).

[0116] **화합물 3a의 합성**

[0117] THF (60.0 mL) 중 화합물 2a (7.2 g, 23.9 mmol)의 용액에 THF 중의 1M BH₃ 용액 (25.0 mL)을 0 °C에서 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 동일한 온도에서 2 시간 동안 교반 한 후 3M NaOH 수용액 (20 mL)으로 종결시키고 15

분 동안 교반하였다. 다음으로, 34.5 %의 H_2O_2 수용액 (17.5 mL)을 천천히 첨가하고, 혼합물을 실온에서 30 분 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 K_2CO_3 로 포화시키고 DCM으로 추출하였다. 유기층을 무수 Na_2SO_4 상에서 건조시키고, 용매를 회전 증발기에서 제거하였다. 잔류물을 용리액으로 헥산/아세톤 (5 : 1 내지 1 : 1)을 사용하는 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피를 사용하여 정제하여 무색의 액체 (6.5g, 88 %)를 수득하였다.

[0118] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 3.75 (d, J = 5.0 Hz, 2H), 3.67-3.49 (m, 20H), 3.38 (s, 6H), 2.64 (br, 1H), 2.18-2.09 (m, 1H).

[0119] **화합물 3b의 합성**

[0120] THF (120 mL) 중 화합물 2b (38.1 g, 100 mmol)의 용액에, THF 중 1M BH_3 용액 (105 mL)을 0 °C에서 적가하였다. 이어서, 혼합물을 동일한 온도에서 2 시간 동안 교반한 이후, 3M NaOH 수용액 (60 mL)으로 종결시키고 15 분 동안 교반하였다. 그 후, 34.5 % H_2O_2 수용액 (62.0 mL)을 천천히 첨가하고, 혼합물을 실온에서 30 분 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 K_2CO_3 로 포화시키고 DCM으로 추출하였다. 유기층을 무수 Na_2SO_4 으로 건조시키고 용매를 회전 증발기에서 제거하였다. 잔류물을 용리액으로 DCM/MeOH (80 : 1 내지 10 : 1)를 사용하는 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피를 사용하여 정제하고, 무색의 액체 (38g, 95 %)를 수득하였다.

[0121] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 3.73 (t, J = 4.9Hz, 2H), 3.70-3.49 (m, 28H), 3.37 (s, 6H), 2.96 (t, J =6.1Hz, 1H), 2.15-2.09 (m, 1H).

[0122] **화합물 4a의 합성**

[0123] THF (100 mL) 중 화합물 3a (4.0 g, 12.9 mmol), 트리페닐 포스핀 (triphenylphosphine, 4.2 g, 16.1 mmol) 및 프탈이미드 (phthalimid, 2.1 g, 14.2 mmol)의 혼합물에 상온 및 N_2 분위기에서 디이소프로필 아조디카복실레이트 (diisopropyl Azodicarboxylate, DIAD)을 천천히 첨가하고 혼합물을 가열하여 밤새 환류하였다. 다음으로, 회전 증발에 의해 용매를 제거하였다. 잔류물을 용리액으로 DCM/아세톤 (100 : 0 ~ 10 : 1)을 사용하는 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 황색 액체 (4.5g, 79 %)를 수득하였다.

[0124] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.85-7.80 (m, 2H), 7.73-7.68 (m, 2H), 3.78 (d, J = 7.0 Hz), 3.59-3.45 (m, 20H), 3.35 (s, 6H), 2.47-2.36 (m, 1H).

[0125] **화합물 4b의 합성**

[0126] 디클로로메탄 (120 mL) 중의 화합물 3b (23.9 g, 60 mmol), 트리메틸아민 (16.7 mL, 120 mmol), 트리메틸아민 하이드로클로라이드 (trimethylamine hydrochloride, 8.3 g, 60 mmol)의 혼합물에 염화 토실 (Tosyl chloride, 14.4 g, 75.6 mmol)을 0 °C에서 N_2 대기 하에 첨가하였다. 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 반응 완료 이후, 반응 혼합물을 물로 세척한 후 DCM으로 추출하였다. 유기 상을 무수 Na_2SO_4 로 건조시키고 용매를 회전 증발기로 제거하였다. 잔류물을 용리액으로 DCM/MeOH (100 : 1 ~ 20 : 1)를 사용하는 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 무색의 액체 (27g, 82 %)를 수득하였다.

[0127] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.77 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.34 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 4.10(d, J =5.6Hz, 2H), 3.73-3.59(m, 12H), 3.59-3.52(m, 8H), 3.52-3.39(m, 8H), 3.37(s, 6H), 2.44(s, 3H), 2.31-2.15(m, 1H).

[0128] 포타슘 프탈이미드(Potassium phthalimide, 1.51g, 8.2mmol)를 실온에서 N_2 분위기 하에서 무수 DMF (16mL) 중 위에서 합성된 Tosyl 물질 (3.00g, 5.43mmol)의 용액에 첨가하였다. 혼합물을 90 °C까지 가열하고, 이 온도에서 17 시간 동안 교반하였다. 반응 완료 후, 20 mL의 물을 첨가하고 혼합물을 CH_2Cl_2 로 추출하였다. 유기상을 무수 Na_2SO_4 로 건조시키고 용매를 회전 증발기로 제거하였다. 잔류물을 용리액 CH_2Cl_2 /MeOH (50 : 1 내지 40 : 1)를 사용하는 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 무색 오일 (2.18g, 76 %)을 수득하였다.

[0129] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.87-7.79 (m, 2H), 7.74-7.67 (m, 2H), 3.77 (d, J = 6.95Hz), 3.64-3.57 (m, 12H), 3.55-3.46 (m, 16H), 3.37 (s, 6H), 2.46-2.37 (m, 1H).

[0130] **화합물 5a의 합성**

[0131] 에탄올 (100 mL) 중 화합물 4a (4.4 g, 10.0 mmol)의 용액에 실온에서 하이드라진 일수화물 (hydrazine monohydrate, 1.46 mL, 30.0 mmol)을 적가하였다. 혼합물을 가열하여 20 시간 동안 환류시켰다 (이 기간 동안 백색 고체가 침전되었다). 실온으로 냉각시킨 후, 3M NaOH 수용액을 첨가한 다음 DCM으로 추출하였다. 유기상을 무수 Na₂SO₄로 건조시키고 용매를 회전 증발시켜 제거하여 생성물을 액체 (2.78 g)로 수득하였다. 생성물을 추가 정제없이 다음 단계에서 직접 사용하였다.

[0132] ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 3.67-3.43 (m, 20H), 3.38 (s, 6H), 2.79 (d, *J* = 5.9 Hz, 2H), 2.01-1.92 (m, 1H), 1.53 (br, 2H).

[0133] **화합물 5b의 합성**

[0134] 화합물 4b (2.2g, 4.2mmol) 및 THF (9.1mL)의 혼합물에 실온에서 하이드라진 수화물 (1.6mL, 79 %)을 적가하였다. 혼합물을 가열하여 20 시간 동안 환류시켰다 (이 기간 동안 백색 고체가 침전되었다). 실온으로 냉각시킨 후, 용매를 회전 증발에 의해 제거하고, 3M NaOH 수용액을 첨가 한후, CHCl₃로 추출하였다. 유기상을 무수 Na₂SO₄로 건조시키고 용매를 회전 증발시켜 제거하여 액체 생성물 (1.74 g)을 수득하였다. 생성물은 추가 정제없이 다음 단계에 직접 사용하였다.

[0135] ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 3.68-3.61 (m, 16H), 3.59-3.53 (m, 8H), 3.53-3.44 (m, 4H), 3.38 (s, 6H), 2.00-1.89 (m, 1H), 1.46-1.26 (br, 2H).

[0136] **단량체 M1의 합성**

[0137] 화합물 5a (1.5 g, 4.86 mmol) 및 아세트산 (15 mL)의 혼합물에 2,6-디브로모-1,4,5,8-나프탈렌 테트라 카르복실산 이무수물 (2,6-dibromo-1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic dianhydride, 0.69 g, 1.62 mmol)을 첨가하였다. 이 혼합물을 교반하고 밤새 환류시켰다. 반응 완료 후, 회전 증발에 의해 용매를 제거하였다. 잔류물을 용리액으로 DCM/MeOH (100 : 1 부터 60 : 1)를 사용하는 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 황색 고체 (0.44g, 57 %)를 수득하였다.

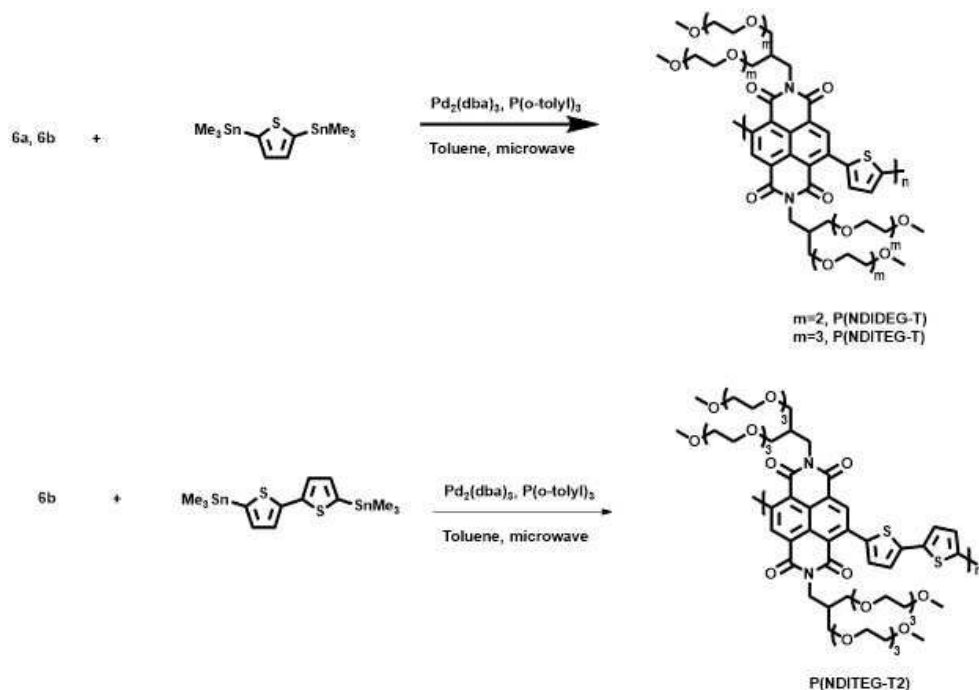
[0138] ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.97 (s, 2H), 4.33 (d, *J* = 7.1Hz), 3.59-3.44 (m, 40H), 3.33 (s, 12H), 2.64-2.50 (m, 2H). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 161.1, 161.0, 138.9, 128.1, 127.7, 125.4, 124.1, 71.9, 71.0, 70.6, 70.5, 70.4, 59.0, 41.9, 38.3.

[0139] **단량체 M2의 합성**

[0140] 화합물 5b (0.9g, 2.26mmol) 및 아세트산 (6.5mL)의 혼합물에 2,6-디브로모-1,4,5,8-나프탈렌테트라 카르복실산 이무수물 (2,6-dibromo-1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic dianhydride, 0.28g, 0.65mmol)을 첨가하였다. 이 혼합물을 130 °C까지 가열하고 4 시간 동안 환류시켰다. 반응 완료 후, 회전 증발에 의해 용매를 제거하였다. 잔류물을 용리액으로 DCM/MeOH (60 : 1 부터 30 : 1)를 사용하는 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 황색 고체 (0.44g, 57 %)를 수득하였다.

[0141] ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.96 (s, 2H), 4.32 (d, *J* = 7.0Hz), 3.67-3.44 (m, 56H), 3.35 (s, 12H), 2.62-2.48 (m, 2H). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 161.6, 161.4, 139.4, 128.6, 128.2, 125.9, 124.6, 71.4, 71.1, 71.0, 71.0, 70.9, 59.5, 42.3, 38.8.

[0142] [스킴 2]



[0143]

[0144] 스킴 2에 따라 다음의 고분자를 합성하였다.

[0145] 신규한 NDI-기반 콘주게이트된 고분자 받개 (PNDIOEG) 시리즈는, 4,9-디브로모-2,7-비스(OEG)벤조[1mn][3,8]-phenanthroline-1,3,6,8-tetraone (4,9-dibromo-2,7-bis(OEG)benzo[1mn][3,8]-phenanthroline-1,3,6,8-tetraone, NDIOEG) (M1 및 M2) 및 2,5-비스(트리메틸스타닐)티오펜(2,5-bis(trimethylstannyl)thiophene) 또는 5,5'-비스(트리메틸스타닐)-2,2'-비스티오펜 (5,5'-bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophene)를 사용하여 microwave-assisted Stille polycondensation에 의해 제조하였다. 수성 용매 (물/에탄올 혼합물) 내에서 NDIOEG-기반 고분자에 용해성을 부여하기 위해서는 제조된 고분자의 분자량 (molecular weights)을 조절하였다. 예를 들어, P(NDIEG-T)인 경우에, 분자량 조절제로 5 mol% 2-트리부틸스타닐티오펜 (2-tributylstannylthiophene)이 초기 반응 혼합물에 첨가되고, 최종적으로 물/에탄올-용해성 P(NDIEG-T)을 생성하였다.

[0146] 2-트리부틸스타닐티오펜 (2-tributylstannylthiophene)은 커플링 반응의 초기 단계에서 4,9-디브로모-2,7-비스(OEG)벤조[1mn][3,8]-phenanthroline-1,3,6,8-tetraone, NDIOEG)의 브롬 작용기와 반응하여 단량체의 화학양론적 불균형을 초래하였다. 중합 이후, 헥산, 에테르 및 클로로포름을 순차적으로 사용하여 속슬렛 추출 (soxhlet extraction)을 수행하였다. 클로로포름 분획을 헥산으로 침전시켜 고분자 받개를 수득하였다. 각 고분자에 대한 추가 설명은 다음에 제공된다.

[0147] P(NDIEG-T)의 합성

[0148] M1 (0.098 g, 0.098 mmol), 2,5-비스(트리메틸 스타닐) 티오펜 (2,5-bis(trimethylstannyl)thiophene, 0.040 g, 0.098 mmol), 2-트리부틸스타닐티오펜 (2-tributylstannylthiophene, 1.83 mg, 0.0049mmol) 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0), 2mol%), 트리(o-톨릴)포스핀 (tri(o-tolyl)phosphine), 16mol%) 및 톨루엔 (1ml)을 마이크로 웨이브 바이알에 첨가하였다. 반응 혼합물을 마이크로파 반응기에서 80 °C에서 3 분, 110 °C에서 3 분, 140 °C에서 50 분 및 150 °C에서 55 분 동안 가열하였다. 그 후, 2-트리부틸스타닐티오펜 (2-tributylstannylthiophene, 0.1 당량)을 바이알에 첨가하고, 혼합물을 145 °C로 20 분 동안 가열하였다. 다음으로, 2-브로모티오펜 (2-Bromothiophene, 0.2 당량)을 첨가하고 혼합물을 다시 145 °C에서 20 분 동안 가열하였다. 중합 완료 후, 크루드 고분자(crude polymer)를 300 ml 헥산 내에서 침전시키고, 여과하고, 헥산, 에테르 및 클로로포름으로 속슬렛 추출하여 추가로 정제하였다. 클로로포름 중 추출된 중합체를 헥산으로 침전시키고, 여과하고, 진공 하에 건조시켜 질은 청색 고체 (0.075g, 80 %)를 수득하였다.

[0149] 3 개의 고분자 받개의 화학 구조는 CDCl_3 에서 ^1H NMR 분광법으로 확인하였다: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 9.01-8.90 (br, 2H), 7.53-7.45 (br, 2H), 4.40-4.23 (br, 4H), 3.64-3.42 (br, 40H), 3.38-3.29 (br, 12H), 2.62-2.55 (br, 2H).

[0150] **P(NDITEG-T)의 합성**

[0151] M2 (0.14 g, 0.12 mmol), 2,5-비스(트리메틸 스탠닐) 티오펜 (2,5-bis(trimethylstannyl) thiophene, 0.049 g, 0.12 mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0), 2mol%), 트리(o-톨릴)포스핀 (tri(o-tolyl) phosphine), 16mol %) 및 톨루엔 (2ml)을 마이크로 웨이브 바이알에 첨가하였다. 반응 혼합물을 마이크로파 반응기에서 80 °C에서 3 분, 110 °C에서 3 분, 140 °C에서 50 분 및 150 °C에서 55 분 동안 가열하였다. 그 후, 2-트리부틸스탄닐티오펜 (2-tributylstannylthiophene, 0.1 당량)을 바이알에 첨가하고, 혼합물을 145 °C로 20 분 동안 가열하였다. 다음으로, 2-브로모티오펜 (2-Bromothiophene, 0.2 당량)을 첨가하고 혼합물을 다시 145 °C에서 20 분 동안 가열하였다. 중합 완료 후, 크루드 고분자(crude polymer)를 300 ml 헥산 내에서 침전시키고, 여과하고, 헥산, 에테르 및 클로로포름으로 속슬렛 추출하여 추가로 정제하였다. 클로로포름 중 추출된 중합체를 헥산으로 침전시키고, 여과하고, 진공 하에 건조시켜 짙은 청색 고체 (0.11g, 81 %)를 수득하였다.

[0152] 3 개의 고분자 받개의 화학 구조는 CDCl_3 에서 ^1H NMR 분광법으로 확인하였다: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 9.01-8.91 (br, 2H), 7.55-7.43 (br, 2H), 4.42-4.22 (br, 4H), 3.64-3.49 (br, 56H), 3.38-3.31 (br, 12H), 2.62-2.54 (br, 2H).

[0153] **P(NDITEG-T2)의 합성**

[0154] 합성 절차는 P(NDITEG-T)와 동일하였으며, 수율 : 94.0 %. 3 개의 고분자 받개의 화학 구조는 CDCl_3 에서 ^1H NMR 분광법으로 확인하였다: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.87-7.79 (br, 2H), 7.50-7.30 (br, 4H), 4.44-4.18 (br, 4H), 3.66-3.49 (br, 56H), 3.41-3.33 (br, 12H), 2.61-2.52 (br, 2H).

[0155] **(1) 고분자 물성 측정**

[0156] 합성된 P(NDIEG-T), P(NDITEG-T) 및 P(NDITEG-T2)의 물성은 하기의 표 1에 나타내었다.

표 1

[0157]

Polymer	M_n/M_w ^{a)} [kg mol ⁻¹]	PDI ^{a)}	T_m [°C]	T_c [°C]	ΔH_m [J g ⁻¹]	$\lambda_{\max}^{\text{film}}$ [nm]	$E_g^{\text{opt b)}}$ [eV]	$E_{\text{HOMO}}^{\text{c)}$ [eV]	$E_{\text{LUMO}}^{\text{d)}$ [eV]
P(NDIEG-T)	18/32	1.8	223	207	8.71	345, 626	1.73	-5.74	-4.01
P(NDITEG-T)	15/33	2.2	176	163	2.31	346, 614	1.76	-5.72	-3.96
P(NDITEG-T2)	17/36	2.1	241	221	4.25	391, 718	1.51	-5.44	-3.93

[0158] ^{a)} Determined by SEC eluting in o-DCB relative to polystyrene standards; ^{b)} Determined from UV-vis absorption spectra of thin films; ^{c)} Calculated from $E_{\text{LUMO}} = E_{\text{HOMO}} + E_g^{\text{opt}}$; ^{d)} Measured from CV curves. 표 1에서 M_n (수평균 분자량)/ M_w (중량 평균 분자량)은 전체적으로 15 내지 18 kg mol⁻¹ 이고, PDI는 약 2 이내인 것을 확인할 수 있다. 또한, P(NDIEG-T), P(NDITEG-T) 및 P(NDITEG-T2)에 대한 광흡수 개시로부터 계산된 광학 밴드갭 (E_{gopt})은, 각각 1.73, 1.76 및 1.51 eV이다.

[0159] DSC (differential scanning calorimetry)를 이용하여 결정 특성 및 용융 특성은 도 2에 나타내었고, 이를 이용한 표 1의 용융 온도 (T_m), 결정화 온도 (T_c) 및 용융 엔탈피 (ΔH_m)와 같은 열 특성을 나타내었다. P(NDITEG-T)는 가장 낮은 T_m , T_c 및 ΔH_m 값이 각각 176, 164 °C 및 2.31 J g⁻¹를 나타내고, 백분 변형된 P(NDITEG-T2)는 ΔH_m , T_m (241 °C) 및 T_c (221 °C) 값이 증가되고, P(NDITEG-T)에 비해 짧은 측쇄를 갖는 P(NDIEG-T)는 T_m 과 T_c 가 223과 221 °C로 상당히 증가하면서 ΔH_m 값 (8.71 J g⁻¹)이 가장 높은 것을 확인할 수

있다.

[0160] 이는 측쇄 작용과 백본 변형에 의한 ΔH_m 값의 증가는 결정도의 증가를 의미한다. 결과적으로, 측쇄 작용은, 물/에탄올 용해성 NDIOEG 기반 중합체에 대한 결정성/용해도 제어에 효과적인 수단이 될 수 있고, 이러한 향상된 결정 특성은 물/에탄올 용액에서의 예비 응집 상태 및 박막 상태에서의 미세 결정 구조에 영향을 줄 뿐만 아니라 중합체 공여체와의 형태학적인 결합에도 영향을 미칠 수 있다. 이러한 결정성 거동은 하기에 제시한 물/에탄올 용매 내에서 고분자 용해도 시험 결과와 일치한다.

[0161] CV(cyclic voltammetry, ferrocene/ferrocenium reference)를 이용하여 NDI 폴리머의 LUMO를 표 1 및 도 3에 나타내었다.

[0162] NDI 중합체의 LUMO (lowest unoccupied molecular orbitals) 에너지레벨은 P(NDIDEG-T) (-4.01 eV), P(NDITEG-T) (-3.96 eV) 및 P(NDITEG-T2) (-3.93 eV)이고, 중합체의 HOMO (highest occupied molecular orbitals)는, P(NDIDEG-T) (-5.74 eV), P(NDITEG-T) (-5.72 eV) 및 P(NDITEG-T2) (-5.44 eV)이다.

[0163] (2) 용해도 측정

[0164] 합성된 P(NDIDEG-T), P(NDITEG-T) 및 P(NDITEG-T2)는 에탄올:물 (15:85) 용매 내에서 용해도를 상온에서 측정하여 도 4의 (a)에 나타내었다. 또한, 90 °C에서 가열한 이후 고분자 용액 (9 mg/mL, 에탄올:물 (15:85))를 제조하고 그 이미지를 도 4의 (b)에 나타내었다.

[0165] 도 4를 살펴보면, 상기 폴리머의 용해도 한계는 $48.3 \pm 7.0 \text{ mg mL}^{-1}$ (P (NDITEG-T)) > $28.2 \pm 1.4 \text{ mg mL}^{-1}$ (P(NDITEG-T2)) > $22.6 \pm 1.7 \text{ mg mL}^{-1}$ (P (NDIDEG-T))으로 확인할 수 있다. 즉, T donor unit을 가진 긴 OEG 사슬을 갖는 P(NDITEG-T)는 고분자 계열 중 가장 높은 용해도를 나타내고 있다. P(NDIDEG-T)인 경우에, OEG 측쇄가 짧아지면 용해도가 낮아지고, T 단위에서 T2 단위까지의 백본 변형인 P (NDITEG-T2)인 경우에, 용해도는 낮지만, P(NDIDEG-T) 보다는 높은 것을 확인할 수 있다.

[0166] 실시예 2: 친환경 전 고분자 유기태양전지 소자(Eco-all-PSCs)의 제조

[0167] 도 1에 제시한 바와 같이, ITO/PEDOT:PSS(poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrene sulfonate, PVP AI 4083)/활성층/PNDIT-F3N/Ag의 구성으로 통상적인 제조 공정에 의해서 NDIOEG 고분자 기반의 All-PSCs를 제조하였다.

[0168] 수용성 PEDOT:PSS 정공 수송층에 GOPS ((3-glycidyloxypropyl)trimethoxysilane) 가교 결합제를 미량 (0.1 vol%)으로 첨가하고 165 °C에서 30 분 이상 열 어닐링함으로써 오르소고달 필름-코팅 활성층을 형성하였다. 활성층을 위한 공정 용매로 수성 혼합물(15:85 (v/v) water/ethanol)을 사용하였다. 전자 수송층의 경우, PNDIT-F3N(poly[(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-5,5'-bis(2,2'-thiophene)-2,6-naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic-N,N'-di(2-ethylhexyl)imide]) 고분자를 사용하였다.

[0169] (1) 유기태양전지 성능 측정

[0170] 장치의 전류밀도-전압 (J-V) 곡선 및 외부 양자 효율 (EQE, external quantum efficiency)는 도 5에 나타내었고, 관련 태양광 파라미터는 표 2에 나타내었다.

[0171] 장치의 전류밀도-전압(J-V) 특성은, mWcm^{-2} , AM 1.5G 태양 조사 (100 Peccell Technologies, Inc., PEC-L01, 100 mWcm^{-2} , solar simulator: K201 LAB55, McScience) 및 대기 조건에서 Keithley 2400 SMU에 의해 측정하였다. 이 태양 시뮬레이터 시스템은 AAB, ASTM 표준 클래스를 충족한다. 태양 시뮬레이터의 강도는 KG-5 visible color filter를 장착한 표준 실리콘 기준셀을 이용하여 보정하였다.

[0172] Monochromator (Newport) 및 광학 초퍼 (MC2000, 미국)에 의해 필터링된 300W 크세논 아크 램프의 단색 광원이 장착된 분광 측정 시스템 (K3100 IQX, MacScience, Inc.)에서 외부 양자 효율 (External quantum efficiency, EQE) Thorlabs)이 측정되었다.

표 2

Acceptor	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA cm ⁻²]	FF	PCE _{avg} [%]	PCE _{max} [%]
P(NDI DEG-T)	0.66	6.43	0.44	1.89 ± 0.17	2.15
P(NDITEG-T)	0.68	4.11	0.43	1.22 ± 0.13	1.43
P(NDITEG-T2)	0.71	4.53	0.43	1.38 ± 0.11	1.56

[0174] 최적화된 PPDT2FBT-A : P(NDI-OEG) 혼합 비율은 3 : 1 (wt/wt)이며, PPDT2FBT-A : P(NDITEG-T) 및 PPDT2FBT-A : P(NDITEG-T2) 혼합 필름 기반의 all-PSCs의 비교 시 PPDT2FBT-A:P(NDI DEG-T) 혼합 필름의 소자가 최대 효율인 PCE (V_{oc} = 0.66 V, J_{sc} = 7.14 mA cm⁻², FF = 0.45)의 2.15%를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이러한 광전지 파라미터는 계산된 J_{sc} 값이 측정된 J_{sc} 값과 잘 일치하는 EQE 스펙트럼에서 확인할 수 있다. 3 개의 all-PSCs는 300-700 nm의 넓은 파장 범위에서 광전류를 생성했지만 P(NDITEG-T2) 기반 장치는 특히 더 넓은 흡수 범위와 일치하는 더 긴 700-800 nm 범위의 추가 광전류를 생성한다. 따라서 P(NDITEG-T2) 기반 소자의 보다 넓은 스펙트럼 응답은 P(NDITEG-T) 기반 소자보다 더 높은 J_{sc} 를 이끌어 낼 수 있다. 또한 EQE_{max} 값은 P(NDI DEG-T) 기반 장치의 경우에, 39.1 %에 도달했으며 다른 두 소자와 비교하여 훨씬 큰 J_{sc} 값과 상관 관계가 있다. 이러한 결과는 OEG 측쇄의 길이를 줄이고 NDI-OEG 고분자에서 티오펜 (T, thiophene) 단위를 바이티오펜 (2T, bithiophene) 단위를 대체할 경우에, 태양전지의 성능 개선에 도움을 줄 수 있음을 알 수 있다.

[0175] 추가적으로, SCLC (space-charge-limited current) 측정을 수행하여 광전지 특성을 전하 수송 특성과 관련시키기 위해 순수 및 혼합막의 전자 (μ_e , electron mobilities) 및 정공 이동도(μ_h , hole mobilities)를 조사하여 표 3에 나타내었다. 순수 필름과 혼합 필름은, 주변 조건에서 15:85 (v/v, 물/에탄올) 용매 혼합물로 제조되고, 상기 언급한 장치 제조 조건과 동일하게 진행하였다. P(NDI DEG-T) 막에서 4.72×10^{-5} cm² V⁻¹ s⁻¹의 가장 높은 SCLC 전자 이동도 (μ_e , electron mobilities)가 측정되었다.

표 3

Material	$\mu_{e,max}$ ($\mu_{e, avg}$) [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]	$\mu_{h,max}$ ($\mu_{h, avg}$) [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]
PPDT2FBT-A	-	1.97×10^{-4} ($1.60 \pm 0.53 \times 10^{-4}$)
P(NDI DEG-T)	4.72×10^{-5} ($3.91 \pm 0.73 \times 10^{-5}$)	-
P(NDITEG-T)	2.47×10^{-5} ($1.39 \pm 0.78 \times 10^{-5}$)	-
P(NDITEG-T2)	3.38×10^{-5} ($2.15 \pm 0.71 \times 10^{-5}$)	-

(2) 대기 안정성의 평가

[0178] PPDT2FBT : P(NDI2OD-T) 시스템 및 PPDT2FBT-A : P(NDI DEG-T) 시스템의 유기태양전지에 대한 대기 안정성을 평가하였다. PPDT2FBT : P(NDI2OD-T) 시스템은, 독성 용제를 사용하는 기존 PSC 제작 절차에 따라 제작되었다.

[0179] 보호 캡슐 없이 대기 조건의 암실에서 일정 시간 동안 보관하고 일정 시간별로 PCE의 값을 측정하여 도 6에 나타내었다. 도 6을 살펴보면, OEG 측쇄를 갖는 PPDT2FBT-A : P(NDI DEG-T) 장치는 대조 PPDT2FBT : P(NDI2OD-T) 장치에 비해 훨씬 향상된 공기 안정성을 갖는 것을 확인할 수 있다. 즉, OEG 기반 PSC는 주변 조건에서 96 시간 후에 초기 PCE의 90% 이상을 유지하는 반면에, 알킬 기반 PSC(PPDT2FBT : P(NDI2OD-T))는 초기 성능의 60%만 유지한다. 즉, 본 발명에 의한 물/에탄올 기반 공정에 의한 PSC는 기존의 all-PSC 보다 우수한 공기 안정성과 친환경성을 갖는 것임을 예측할 수 있다.

(3) 접착 특성

[0181] 대기 안정성 평가에서 제작된 두 장치에 대한 간단한 접착 테스트를 수행하였다. 이는 도 7에 나타내었으며, 본

발명에 의한 OEG 기반 장치는 원래 장치 구조를 유지하는 반면, 테이프를 분리한 후에는 알킬 기반 장치가 손상된 것을 확인할 수 있다. 즉, 활성층에서 재료의 친수성에 따라 접착 에너지의 정도가 다르고, 본 발명에 의한 all-PSC의 개선된 접착성은, 공기 안정성에 영향을 주는 것으로 예측할 수 있다.

[0182] 또한, DCB(Double Cantilever Beam) 테스트에 의한 접착 에너지(Fracture energy)의 정량적 분석을 실시하였으며, 그 결과는 도 8 및 표 4에 나타내었다. 도 8의 DCB (Double Cantilever Beam) 테스트에 따라 OEG 기반 (PPDT2FBT-A : P(NDIDEG-T)) 장치 및 Alkyl 기반(PSC(PPDT2FBT : P (NDI2OD-T)) 장치의 각 샘플에 대한 박리 에너지를 3회 실시하여 그 결과를 표 4에 나타내었고, 도 8에 테스트 이후에 각 샘플의 박리 계면에 대한 이미지 및 박리 경향을 도식화하여 나타내었다.

표 4

[0183]

	OEG 1	OEG 2	OEG 3	Alkyl 1	Alkyl 2	Alkyl 3
Fracture Energy G _c (J/m ²)	1.52±0.1	1.49±0.11	1.31±0.07	0.3±0.05	0.33±0.01	0.40±0.1
평균	1.49±0.11			0.30±0.05		

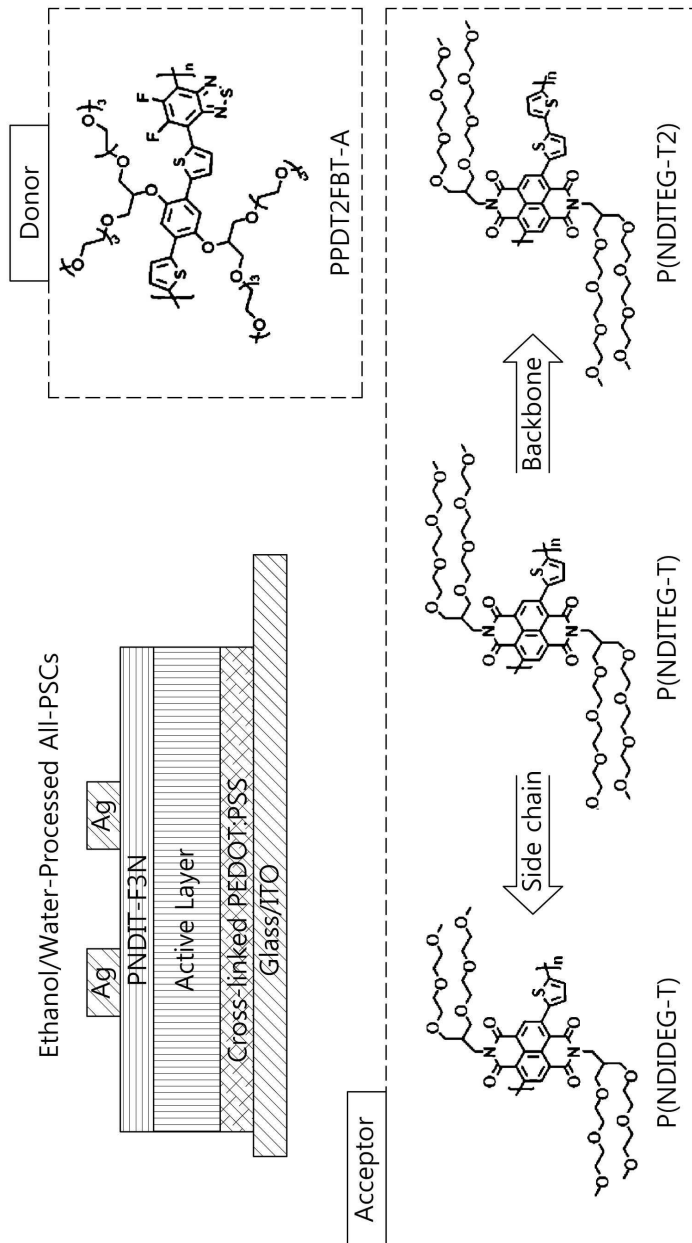
[0184] 표 4에서 본 발명에 의한 OEG 기반 장치는 Alkyl 기반 장치에 비하여 월등하게 우수한 박리 에너지를 갖는 것을 확인할 수 있다. 더욱이, 도 8에서 나타낸 바와 같이, OEG 기반 장치의 시편은 모두 일관된 박리 경향을 보이며, 분리된 면이 모두 푸른 빛이 도는 것으로 보아, 활성층 자체의 Cohesive fracture에 해당된다. 즉, OEG 기반 활성층과 Ag/PNDIT-F3N 계면 및 ITO/A14083 계면 간의 접합력이 1.49 J/m² 보다 우수한 것이다. 반면에, Alkyl 기반 장치는 박리된 시편에서 PNDIT-F3N과 활성층 계면의 Adhesive fracture을 나타내고 있고, PNDIT-F3N과 활성층 간의 약한 접착력을 갖는다. 즉, 본 발명에 의한 OEG 기반의 소자는 기존의 Alkyl 기반의 소자에 비하여 강한 접합력과 높은 기계적 신뢰도를 제공할 수 있다.

[0185] 본 발명의 P(NDIDEG-T), P(NDITEG-T), P(NDITEG-T2)와 같은 일련의 수용성/에탄올 용해성 NDI 기반 고분자 수용체를 합성하였고, 물/에탄올 용해성 NDI 기반 폴리머는 Eco-all-PSCs에 사용되는 효율적인 고분자 받개로 적용될 수 있다. 즉, 최초로 Eco-all-PSCs를 제시하였다. 또한, 본 발명은, 측쇄 길이와 골격 구조를 변화시켜 고분자 구조를 최적화하였으며 현재까지 보고된 Eco-PSCs 중에서 가장 높은 2.15 %의 PCE(예를 들어, P(NDIDEG-T)의 적용)를 성공적으로 달성하였다. P(NDIDEG-T) 기반 소자의 높은 소자 성능은, 고분자의 결정질 특성, 높은 전자 이동도 및 낮은 SRH 재결합에 기인한 것일 수 있다. P(NDIDEG-T)-기반의 PSC가 유사한 PPDT2FBT : P (NDI2OD-T) 시스템과 비교하여 우수한 공기 안정성과 접착력을 갖는 것을 확인되었고, 환경 친화적인 공정 뿐만 아니라, 주변 조건에서 Eco-PSCs 의 대규모 제조 가능성을 시사한다.

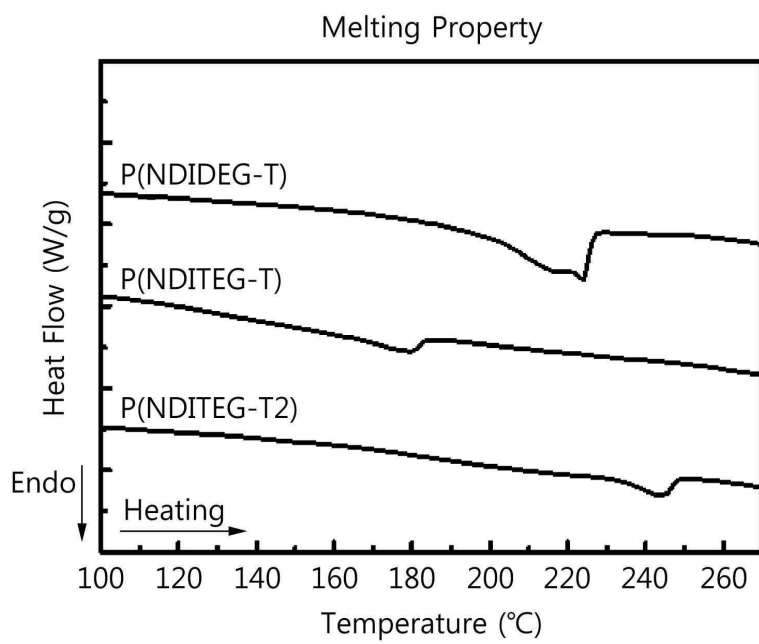
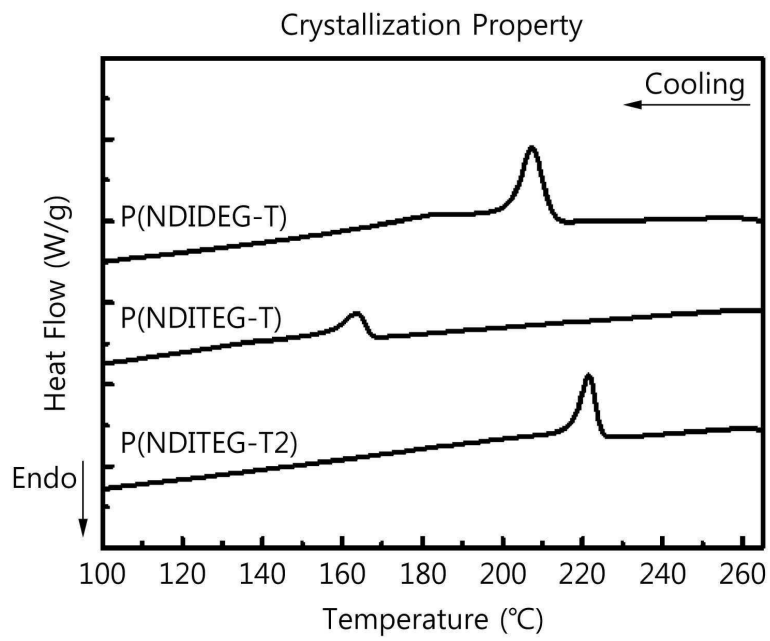
[0186] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

도면

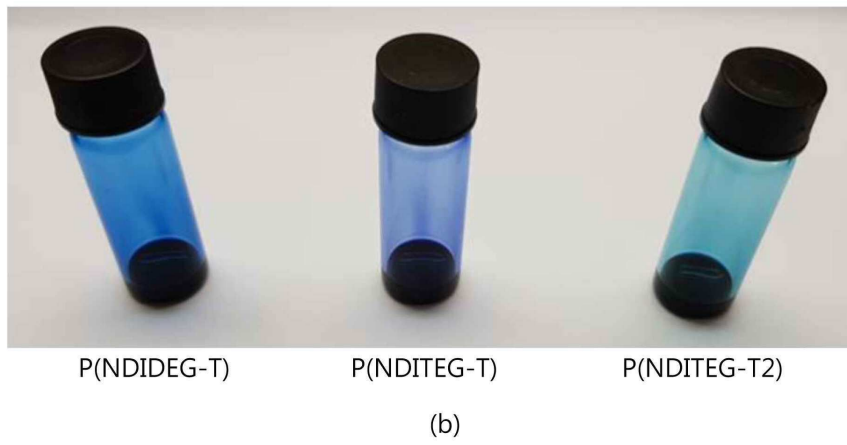
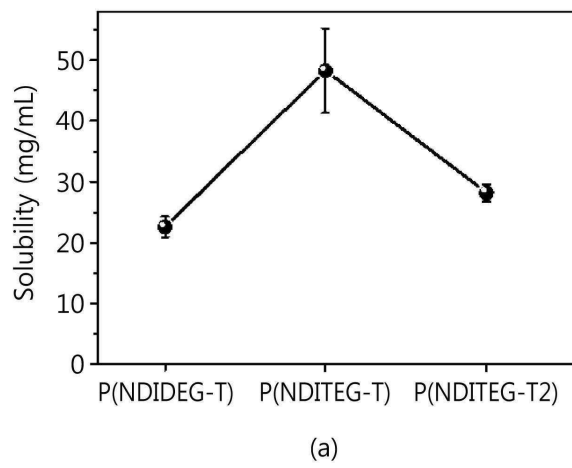
도면1



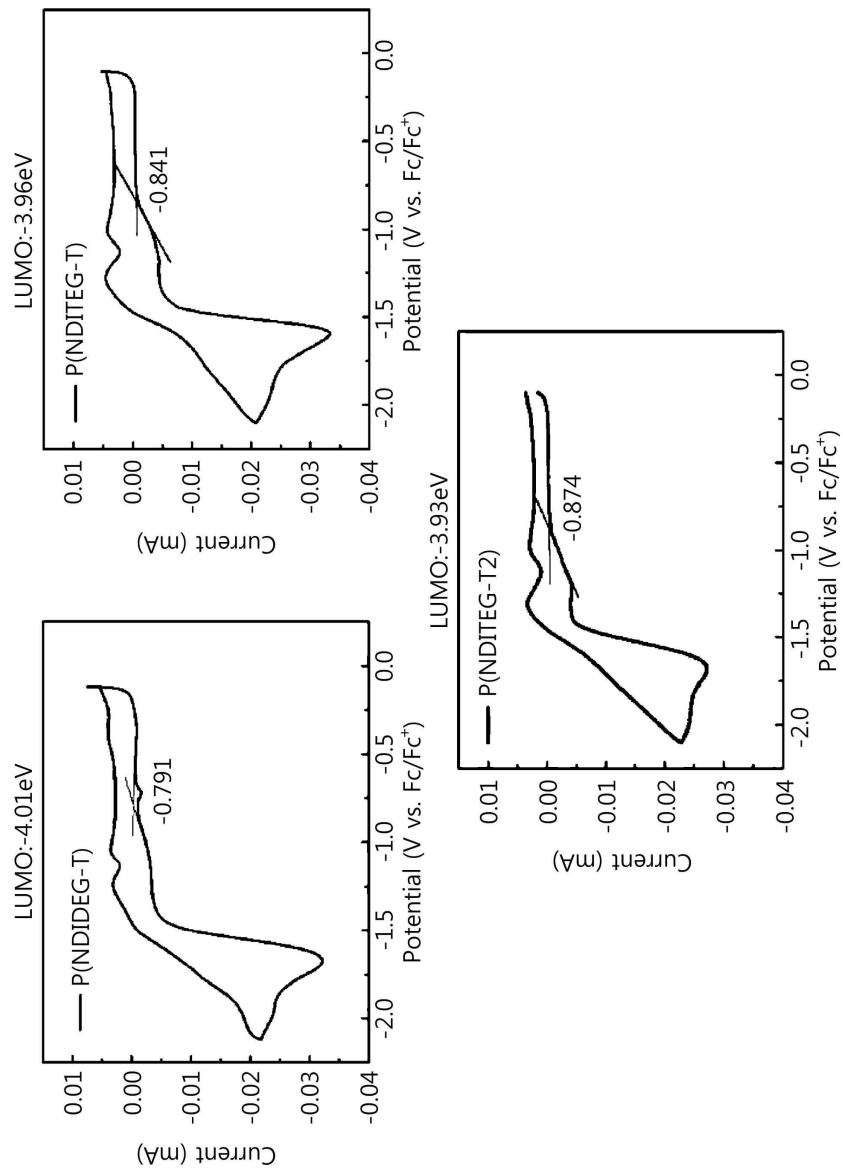
도면2



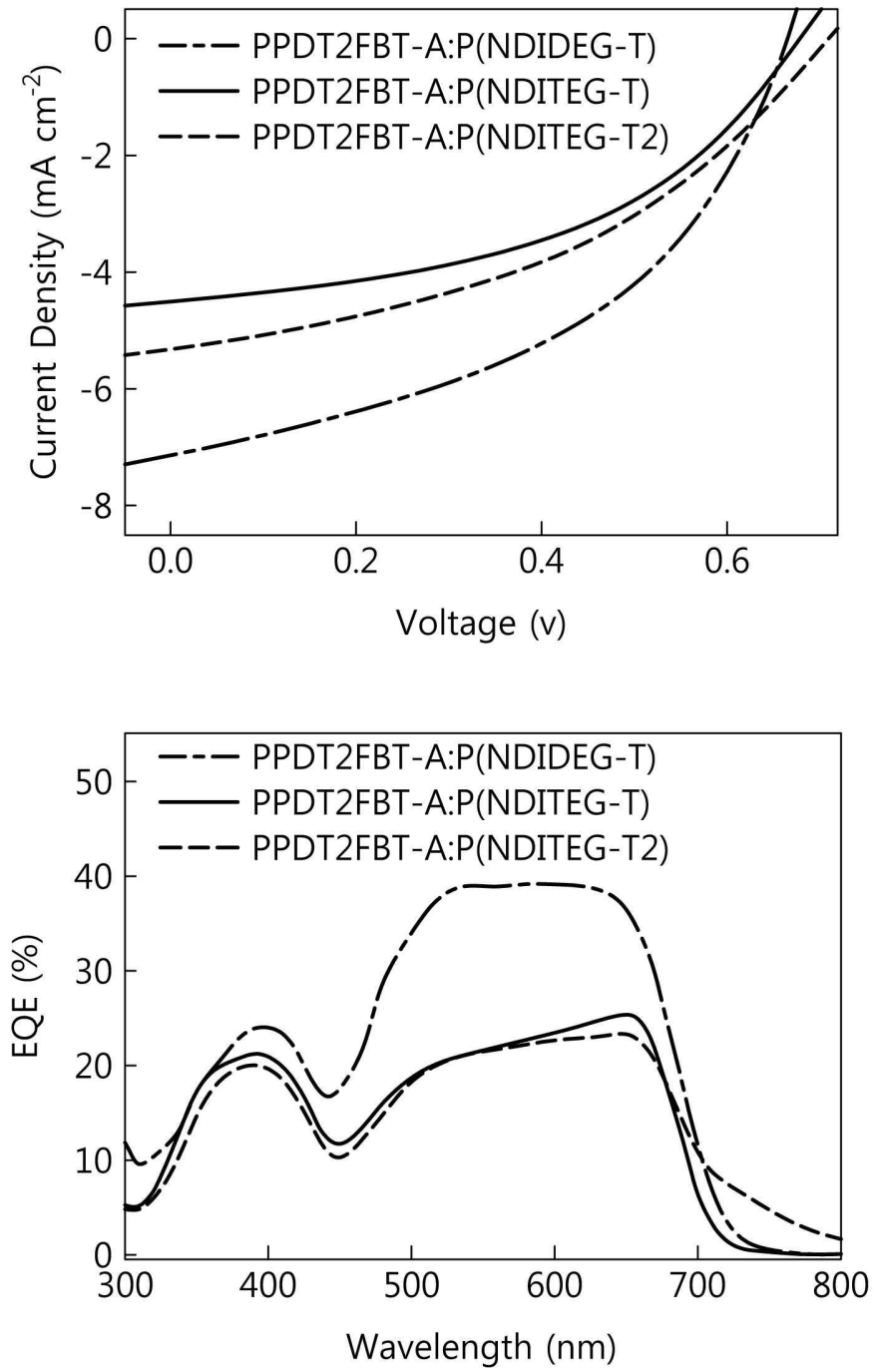
도면3



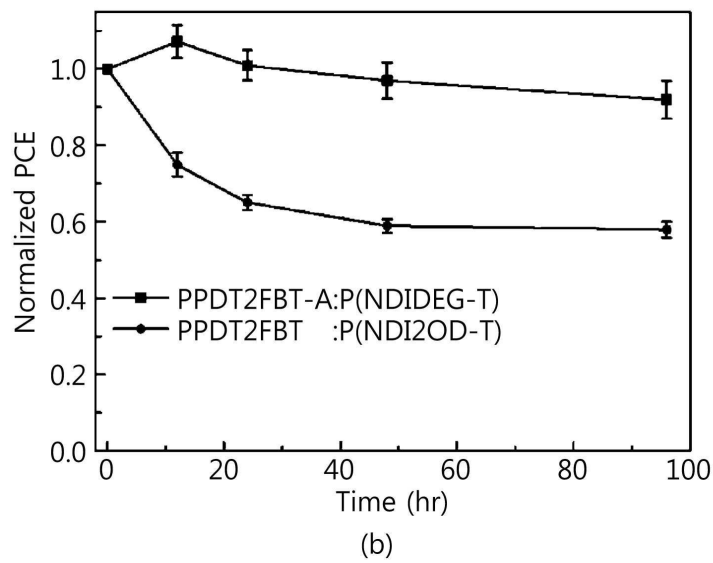
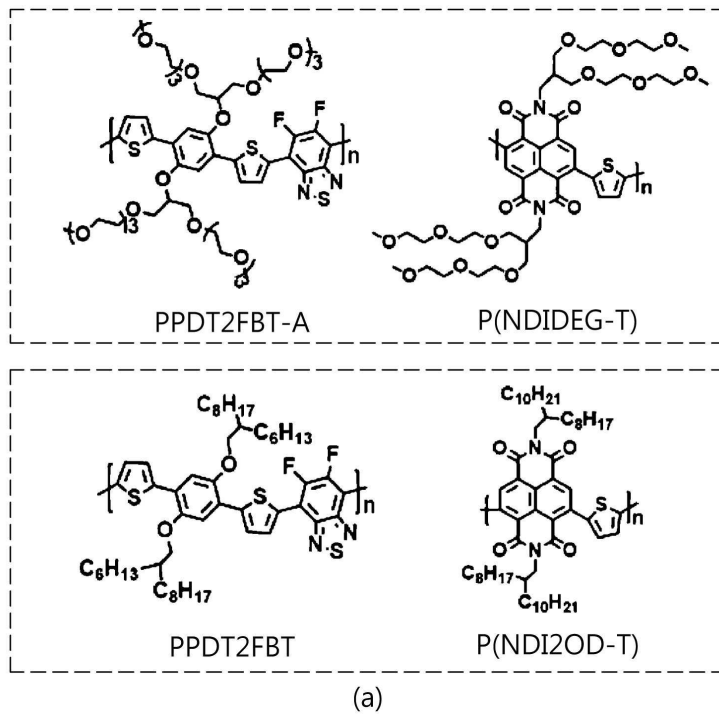
도면4



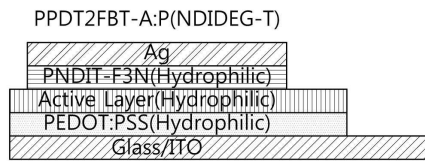
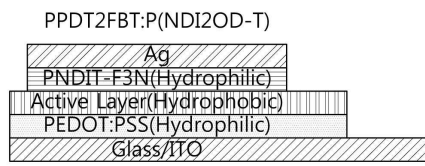
도면5



도면6



도면7



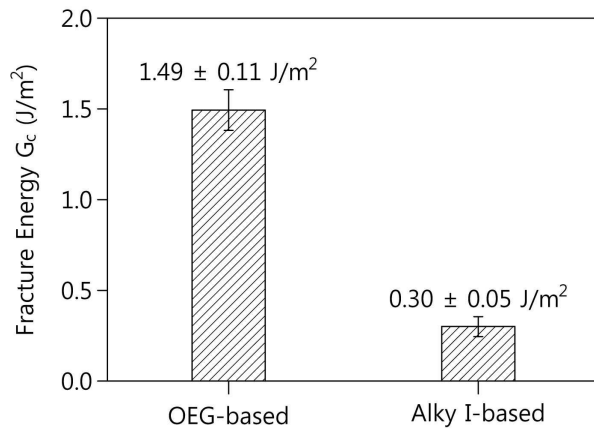
(a)

PPDT2FBT: P(NDI2OD-T) PPDT2FBT-A: P(NDI2OD-T)

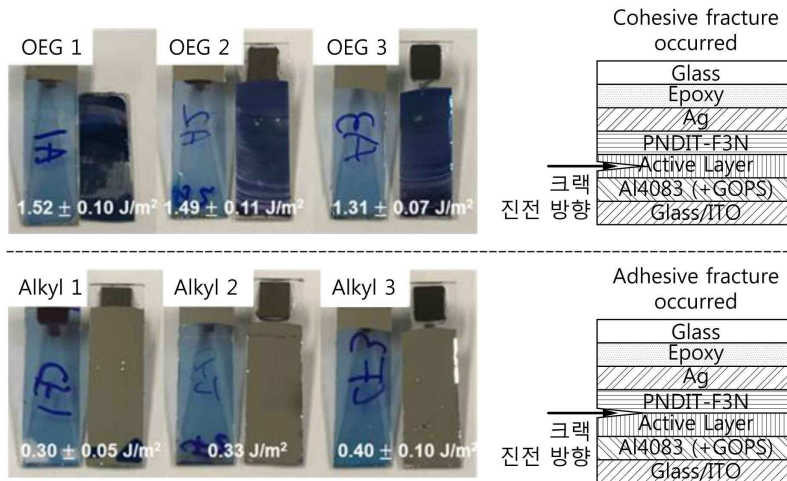


(b)

도면8



(a)



(b)