

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 9월 24일 (24.09.2015)



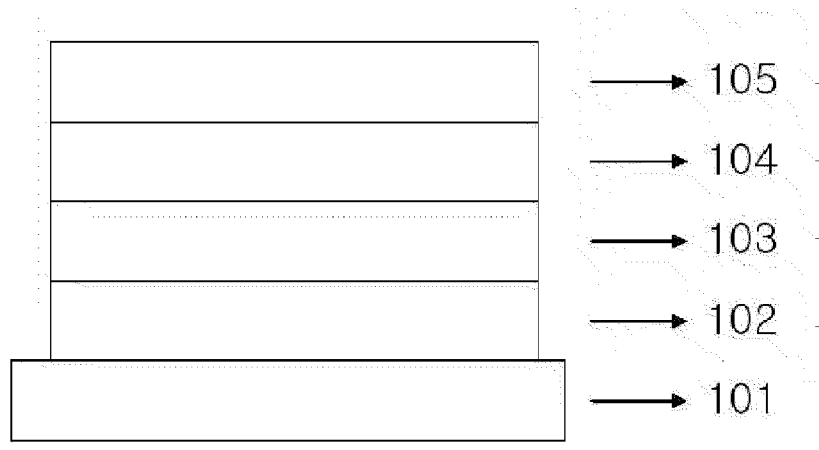
(10) 국제공개번호
WO 2015/142067 A1

- (51) 국제특허분류:
C08G 61/12 (2006.01) H01L 31/042 (2014.01)
C08L 65/00 (2006.01) C07D 235/02 (2006.01)
 - (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/002655
 - (22) 국제출원일: 2015년 3월 19일 (19.03.2015)
 - (25) 출원언어: 한국어
 - (26) 공개언어: 한국어
 - (30) 우선권정보:
10-2014-0033590 2014년 3월 21일 (21.03.2014) KR
 - (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
 - (72) 발명자: 임보규 (LIM, Bogyu); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이행근 (LEE, Hangken); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 배재순 (BAE, Jaesoon); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이재철 (LEE, Jaechol); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김진석 (KIM, Jinseck); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 조근 (CHO, Keun); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
 - (74) 대리인: 정순성 (CHUNG, Soon-Sung); 135-911 서울시 강남구 테헤란로 19길 5, 삼보빌딩 6층, Seoul (KR).
 - (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

WO 2015/142067 A1

(54) Title: POLYMER AND ORGANIC SOLAR CELL COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭 : 중합체 및 이를 포함하는 유기 태양 전지



(57) Abstract: The present specification relates to a polymer and an organic solar cell comprising the same.

(57) 요약서: 본 명세서에는 중합체 및 이를 포함하는 유기 태양 전지에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 중합체 및 이를 포함하는 유기 태양 전지

기술분야

- [1] 본 명세서는 2014년 3월 21일에 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제 10-2014-0033590호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.
- [2] 본 명세서는 중합체 및 이를 포함하는 유기 태양 전지에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 유기 태양전지는 광기전력효과(photovoltaic effect)를 응용함으로써 태양에너지를 직접 전기에너지로 변환할 수 있는 소자이다. 태양전지는 박막을 구성하는 물질에 따라 무기 태양전지와 유기 태양전지로 나뉠 수 있다. 전형적인 태양전지는 무기 반도체인 결정성 실리콘(Si)을 도핑(doping)하여 p-n 접합으로 만든 것이다. 빛을 흡수하여 생기는 전자와 정공은 p-n 접합점까지 확산되고 그 전계에 의하여 가속되어 전극으로 이동한다. 이 과정의 전력변환 효율은 외부 회로에 주어지는 전력과 태양전지에 들어간 태양전력의 비로 정의되며, 현재 표준화된 가상 태양 조사 조건으로 측정 시 24%정도까지 달성되었다. 그러나 종래 무기 태양전지는 이미 경제성과 재료상의 수급에서 한계를 보이고 있기 때문에, 가공이 쉬우며 저렴하고 다양한 기능을 가지는 유기물 반도체 태양전지가 장기적인 대체 에너지원으로 각광받고 있다.
- [4] 태양전지는 태양 에너지로부터 가능한 많은 전기 에너지를 출력할 수 있도록 효율을 높이는 것이 중요하다. 이러한 태양전지의 효율을 높이기 위해서는 반도체 내부에서 가능한 많은 엑시톤을 생성하는 것도 중요하지만 생성된 전하를 손실됨 없이 외부로 끌어내는 것 또한 중요하다. 전하가 손실되는 원인 중의 하나가 생성된 전자 및 정공이 재결합(recombination)에 의해 소멸하는 것이다. 생성된 전자나 정공이 손실되지 않고 전극에 전달되기 위한 방법으로 다양한 방법이 제시되고 있으나, 대부분 추가 공정이 요구되고 이에 따라 제조 비용이 상승할 수 있다.
- [5] [선행기술문헌]
- [6] [특허문헌]
- [7] US 5331183
- [8] US 5454880

발명의 상세한 설명

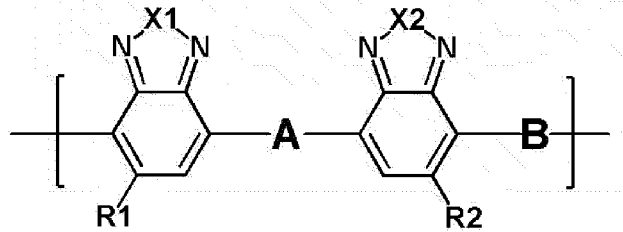
기술적 과제

- [9] 본 명세서는 중합체 및 이를 포함하는 유기 태양 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

[10] 본 명세서는 하기 화학식 1로 표시되는 단위를 포함하는 중합체를 제공한다.
 [11] [화학식 1]

[12]



[13] 화학식 1에 있어서,

[14] X1 및 X2는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 CRR', NR, O, SiRR', PR, S, GeRR', Se 또는 Te이고,

[15] R 및 R'는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠기; 니트릴기; 니트로기; 이미드기; 아미드기; 히드록시기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 알킬티옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴티옥시기; 치환 또는 비치환된 알킬술폰시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폰시기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기이며,

[16] R1 및 R2는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 중수소; 할로젠기; 니트릴기; 니트로기; 이미드기; 아미드기; 히드록시기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 알킬티옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴티옥시기; 치환 또는 비치환된 알킬술폰시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폰시기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기이며,

[17] A 및 B는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 단환 또는 다환의 아릴렌기; 또는 치환 또는 비치환된 단환 또는 다환의 2가의 헤테로고리기이다.

[18] 또한, 본 명세서는 1 전극; 상기 제1 전극과 대향하여 구비되는 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 구비되고, 광활성층을 포함하는 1층 이상의 유기물층을 포함하고, 상기 유기물층 중 1층 이상은 전술한 중합체를 포함하는 것인 유기 태양 전지를 제공한다.

발명의 효과

- [19] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 중합체는 R1 및 R2가 일정 위치에 치환되는 위치규칙성(regio-regular)을 갖는다. 본 명세서의 일 실시상태에 따른 위치규칙성을 갖는 중합체는 상대적으로 결정성(crystallinity)이 우수하다.
- [20] 또한, 본 명세서의 일 실시상태에 따른 중합체는 적어도 N을 2 개 포함하는 헤테로고리기 외에 A 및 B를 도입하여, 중합체의 밴드갭 및/또는 HOMO(highest occupied molecular orbital), LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)의 에너지 레벨의 조절이 용이하다.
- [21] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 중합체는 유기 태양 전지의 유기물층 재료로 사용될 수 있으며, 이를 포함하는 유기 태양 전지는 개방 전압과 단락 전류의 상승 및/또는 효율 증가 등에서 우수한 특성을 나타낼 수 있다.
- [22] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 중합체는 유기 태양 전지에서 단독 또는 다른 물질과 혼합하여 사용이 가능하고, 효율의 향상, 화합물의 열적 안정성 등의 특성에 의한 소자의 수명 향상 등이 기대될 수 있다.

도면의 간단한 설명

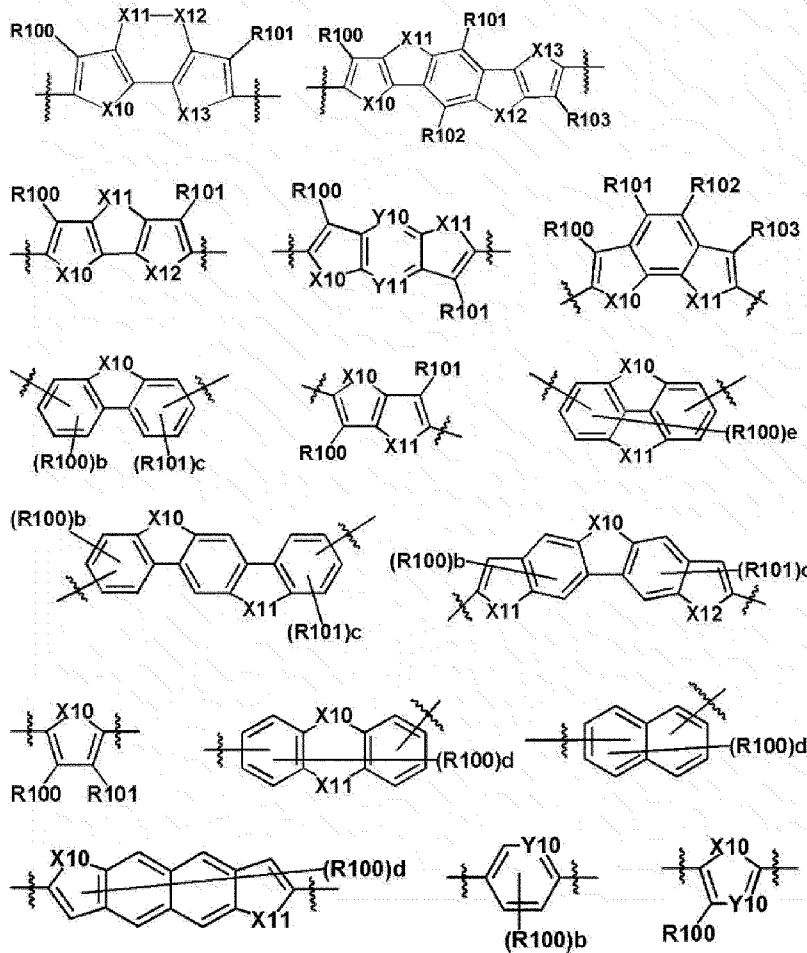
- [23] 도 1은 본 명세서의 일 실시상태에 따른 유기 태양 전지를 나타낸 도이다.
- [24] 도 2는 실시예 1에서 제조된 화합물의 고성능액체크로마토 그래피 (HPLC: high performance liquid chromatography)를 나타낸 도이다.
- [25] 도 3은 실시예 1에서 제조된 화합물의 NMR 스펙트럼을 나타낸 도이다.
- [26] 도 4는 비교예 1에서 제조된 고분자의 UV 스펙트럼을 나타낸 도이다.
- [27] 도 5는 비교예 1에서 제조된 고분자의 전기화학 측정 결과(cyclic voltametry)를 나타낸 도이다.
- [28] 도 6은 실시예 3에서 제조된 고분자의 UV 스펙트럼을 나타낸 도이다.
- [29] 도 7은 실시예 3에서 제조된 고분자의 전기화학 측정 결과(cyclic voltametry)를 나타낸 도이다.
- [30] 도 8은 실시예 4에서 제조된 고분자의 UV 스펙트럼을 나타낸 도이다.
- [31] 도 9는 실시예 4에서 제조된 고분자의 전기화학 측정 결과(cyclic voltametry)를 나타낸 도이다.
- [32] 도 10은 비교예 1의 고분자를 포함하는 유기 태양 전지의 전압에 따른 전류 밀도를 나타낸 도이다.
- [33] 도 11은 실시예 2의 고분자를 포함하는 유기 태양 전지의 전압에 따른 전류 밀도를 나타낸 도이다.
- [34] 도 12는 실시예 3의 고분자를 포함하는 유기 태양 전지의 전압에 따른 전류밀도를 나타낸 도이다.
- [35] [부호의 설명]
- [36] 101: 기판
- [37] 102: 제1 전극

- [38] 103: 정공수송층
 [39] 104: 광활성층
 [40] 105: 제2 전극

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [41] 이하 본 명세서에 대하여 상세히 설명한다.
- [42] 본 명세서에 있어서 '단위'란 중합체의 단량체에 포함되는 반복되는 구조로서, 단량체가 중합에 의하여 중합체 내에 결합된 구조를 의미한다.
- [43] 본 명세서에 있어서 '단위를 포함'의 의미는 중합체 내의 주쇄에 포함된다는 의미이다.
- [44] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 중합체는 2개의 적어도 N을 2 개 포함하는 헤테로고리기 사이에 A가 구비되고, 상대적으로 A와 먼 위치에 R1 및 R2가 치환되는 위치 규칙성을 갖는다. 이 경우, 결정성이 우수하다.
- [45] 본 명세서에서 위치 규칙성이란 선택적으로 중합체 내의 구조에서 일정한 방향으로 치환기가 구비되는 것을 의미한다.
- [46] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 A 및 B의 구조를 조절하여, 중합체의 밴드갭 및/또는 HOMO(highest occupied molecular orbital), LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)의 에너지 레벨의 조절이 용이하다.
- [47] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R1 및 R2는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠기이다.
- [48] R1 및 R2가 할로젠기인 경우, R1 및 R2로 치환된 화학식 1로 표시되는 단위를 포함하는 중합체에서 반응의 선택성을 높여 화합물의 제조를 용이하게 할 수 있으며, 제조된 중합체는 결정성이 우수하여, 유기 태양 전지를 비롯한 유기 발광 소자, 유기 트랜지스터 등의 유기 전자 소자 내에서 전하 이동도가 증가할 수 있다.
- [49] 또한, R1 및 R2의 도입으로 중합체의 HOMO (highest occupied molecular orbital) 에너지 준위의 절대값이 증가하여, 개방 전압의 증대가 기대될 수 있다.
- [50] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 A 및 B는 중합체 내에서 전자공여체로 작용한다.
- [51] A 및 B가 전자공여체로서 작용하는 경우, 상대적으로 전자수용체로 작용하는 X1 및 X2를 포함하는 헤테로고리기와 함께 푸시풀(push-pull) 효과가 기대된다. 이 경우 낮은 밴드갭(low-bandgap)이 형성되며, R1 및 R2의 치환기의 위치가 A 또는 B 를 기준으로 일정한 방향성을 가지기 때문에 우수한 결정성 및/또는 향상된 전하 이동도를 갖는다.
- [52] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 A 및 B는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 하기 구조 중 1 또는 2 이상이 선택된다.

[53]



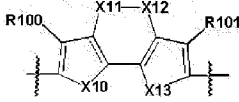
- [54] 상기 구조에 있어서,
- [55] b 및 c는 각각 1 내지 3의 정수이고,
- [56] d는 1 내지 6의 정수이며,
- [57] e는 1 내지 4의 정수이고,
- [58] X10 내지 X13은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 CR₃R₄, NR₃, O, SiR₃R₄, PR₃, S, GeR₃R₄, Se 또는 Te이며,
- [59] Y10 및 Y11은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 CR₅, N, SiR₅, P, 또는 GeR₅ 이고,
- [60] R₃, R₄, R₅ 및 R100 내지 R103은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠기; 니트릴기; 니트로기; 이미드기; 아미드기; 히드록시기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 알킬티옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴티옥시기; 치환 또는 비치환된 알킬술폰시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폰시기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는

비치환된 헤테로고리기이다.

[61] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, A 와 B는 서로 동일하다.

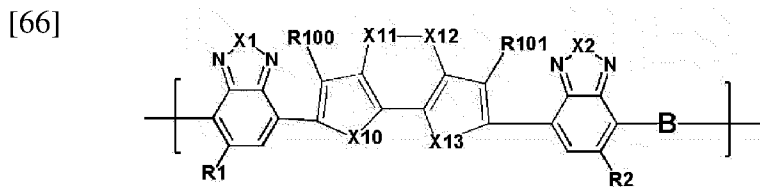
[62] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 A 와 B는 서로 상이하다.

[63] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 A는  이다.



[64] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 단위는 하기 화학식 1-A로 표시된다.

[65] [화학식 1-A]

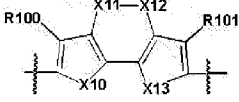


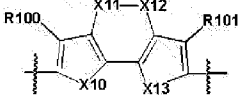
[67] 화학식 1-A에 있어서,

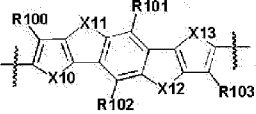
[68] X1, X2, R1, R2 및 B는 화학식 1에서 정의한 바와 동일하고,

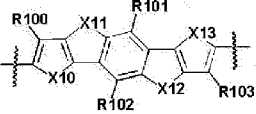
[69] X10 내지 X13은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 CR3R4, NR3, O, SiR3R4, PR3, S, GeR3R4, Se 또는 Te이며,

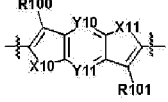
[70] R3, R4, R100 및 R101은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로겐기; 니트릴기; 니트로기; 이미드기; 아미드기; 히드록시기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 알킬티옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴티옥시기; 치환 또는 비치환된 알킬술폰시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폰시기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기이다.

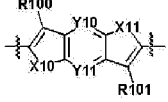
[71] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 B는  이다.



[72] 또 다른 실시상태에 있어서, 상기 B는  이다.

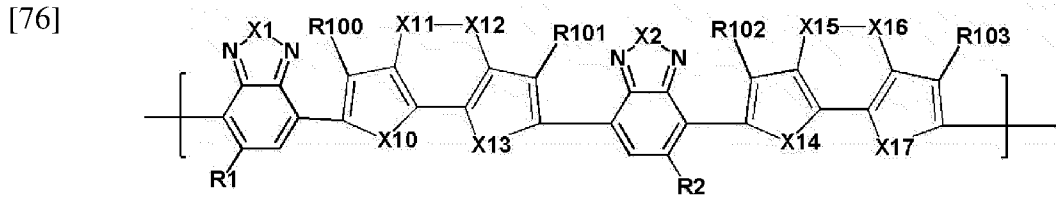


[73] 또 다른 실시상태에 있어서, 상기 B는  이다.

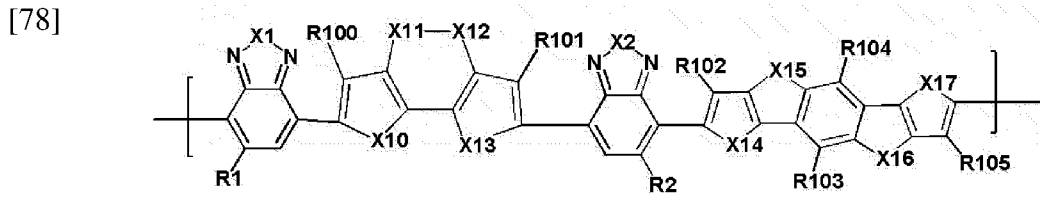


[74] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 단위는 하기 화학식 2 내지 화학식 4 중 어느 하나로 표시된다.

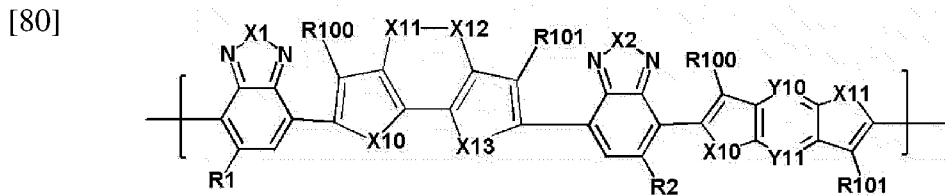
[75] [화학식 2]



[77] [화학식 3]



[79] [화학식 4]



[81] 화학식 2 내지 4에 있어서,

[82] X1, X2, R1 및 R2는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 동일하고,

[83] X10 내지 X17은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 CR3R4, NR3, O, SiR3R4, PR3, S, GeR3R4, Se 또는 Te이고,

[84] Y10 및 Y11은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 CR5, N, SiR5, P, 또는 GeR5 이며,

[85] R3 내지 R5 및 R100 내지 R105는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠기; 니트릴기; 니트로기; 이미드기; 아미드기; 히드록시기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 알킬티옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴티옥시기; 치환 또는 비치환된 알킬술폰시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폰시기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기이다.

[86] 상기 치환기의 예시들은 아래에서 설명하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

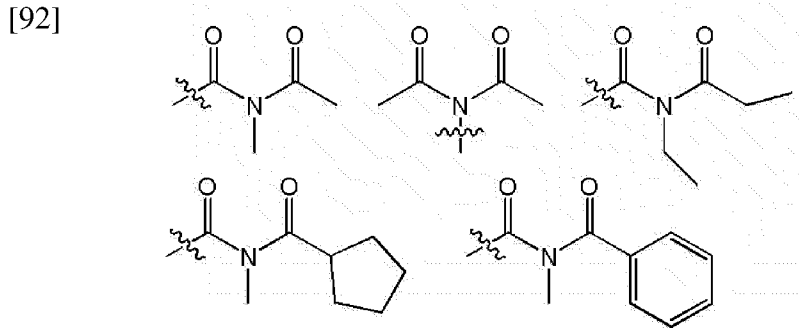
[87] 상기 "치환"이라는 용어는 화합물의 탄소 원자에 결합된 수소 원자가 다른 치환기로 바뀌는 것을 의미하며, 치환되는 위치는 수소 원자가 치환되는 위치 즉, 치환기가 치환 가능한 위치라면 한정하지 않으며, 2 이상 치환되는 경우, 2 이상의 치환기는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[88] 본 명세서에서 "치환 또는 비치환된"이라는 용어는 중수소; 할로젠기; 알킬기; 알케닐기; 알콕시기; 에스터기; 카보닐기; 카복실기; 히드록시기; 시클로알킬기; 실릴기; 아릴알케닐기; 아릴옥시기; 알킬티옥시기; 알킬술폰시기; 아릴술폰시기; 붕소기; 알킬아민기; 아릴아민기; 아릴아민기; 헤테로고리기; 아릴아민기; 아릴기; 니트릴기; 니트로기; 히드록시기; 및 헤테로 고리기로 이루어진 군에서 선택된 1개 이상의 치환기로 치환되었거나 또는 어떠한 치환기도 갖지 않는 것을 의미한다.

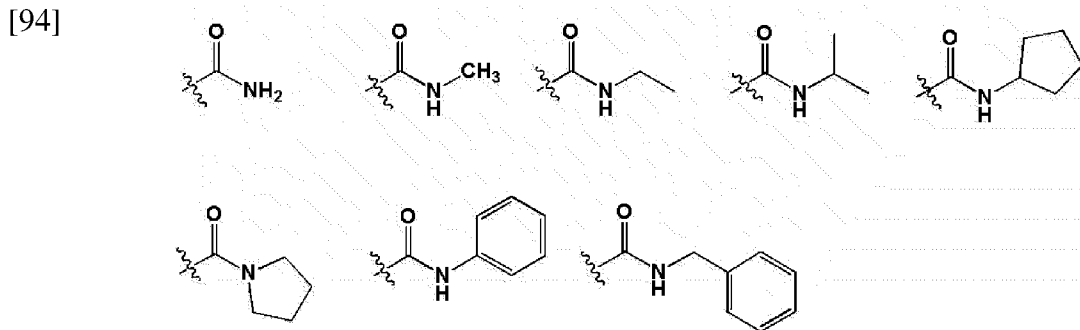
[89] 상기 치환기들은 추가의 치환기로 치환 또는 비치환될 수 있다.

[90] 본 명세서에 있어서, 할로젠기는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드가 될 수 있다.

[91] 본 명세서에 있어서, 이미드기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 1 내지 25인 것이 바람직하다. 구체적으로 하기와 같은 구조의 화합물이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



[93] 본 명세서에 있어서, 아미드기는 아미드기의 질소가 수소, 탄소수 1 내지 25의 직쇄, 분지쇄 또는 고리쇄 알킬기 또는 탄소수 6 내지 25의 아릴기로 1 또는 2 치환될 수 있다. 구체적으로, 하기 구조식의 화합물이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

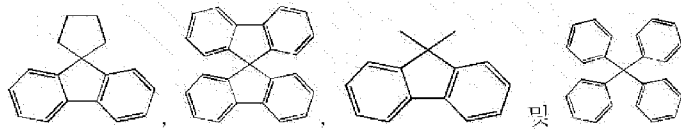


[95] 본 명세서에 있어서, 상기 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 1 내지 50인 것이 바람직하다. 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, n-프로필, 이소프로필, 부틸, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, sec-부틸, 1-메틸-부틸, 1-에틸-부틸, 펜틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, tert-펜틸, 헥실, n-헥실, 1-메틸펜틸, 2-메틸펜틸, 4-메틸-2-펜틸, 3,3-디메틸부틸, 2-에틸부틸, 헵틸, n-헵틸, 1-메틸헥실, 시클로펜틸메틸, 시클로헥실메틸, 옥틸, n-옥틸,

- tert-옥틸, 1-메틸헵틸, 2-에틸헥실, 2-프로필펜틸, n-노닐, 2,2-디메틸헵틸, 1-에틸-프로필, 1,1-디메틸-프로필, 이소헥실, 2-메틸펜틸, 4-메틸헥실, 5-메틸헥실 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.
- [96] 본 명세서에 있어서, 시클로알킬기는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 3 내지 60인 것이 바람직하며, 구체적으로 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 3-메틸시클로펜틸, 2,3-디메틸시클로펜틸, 시클로헥실, 3-메틸시클로헥실, 4-메틸시클로헥실, 2,3-디메틸시클로헥실, 3,4,5-트리메틸시클로헥실, 4-tert-부틸시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [97] 본 명세서에 있어서, 상기 알콕시기는 직쇄, 분지쇄 또는 고리쇄일 수 있다. 알콕시기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 1 내지 20인 것이 바람직하다. 구체적으로, 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, i-프로필옥시, n-부톡시, 이소부톡시, tert-부톡시, sec-부톡시, n-펜틸옥시, 네오펜틸옥시, 이소펜틸옥시, n-헥실옥시, 3,3-디메틸부틸옥시, 2-에틸부틸옥시, n-옥틸옥시, n-노닐옥시, n-데실옥시, 벤질옥시, p-메틸벤질옥시 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [98] 본 명세서에 있어서, 상기 알케닐기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 2 내지 40인 것이 바람직하다. 구체적인 예로는 비닐, 1-프로페닐, 이소프로페닐, 1-부테닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 1-펜테닐, 2-펜테닐, 3-펜테닐, 3-메틸-1-부테닐, 1,3-부타디에닐, 알릴, 1-페닐비닐-1-일, 2-페닐비닐-1-일, 2,2-디페닐비닐-1-일, 2-페닐-2-(나프틸-1-일)비닐-1-일, 2,2-비스(디페닐-1-일)비닐-1-일, 스틸베닐기, 스티레닐기 등이 있으나 이들에 한정되지 않는다.
- [99] 본 명세서에 있어서, 실릴기는 구체적으로 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, t-부틸디메틸실릴기, 비닐디메틸실릴기, 프로필디메틸실릴기, 트리페닐실릴기, 디페닐실릴기, 페닐실릴기 등이 있으나 이에 한정되지 않는다.
- [100] 본 명세서에 있어서, 아릴기는 단환식 아릴기 또는 다환식 아릴기일 수 있으며, 탄소수 1 내지 25의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환되는 경우를 포함한다. 또한, 본 명세서 내에서의 아릴기는 방향족고리를 의미할 수 있다.
- [101] 상기 아릴기가 단환식 아릴기인 경우 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 6 내지 25인 것이 바람직하다. 구체적으로 단환식 아릴기로는 페닐기, 바이페닐기, 터페닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [102] 상기 아릴기가 다환식 아릴기인 경우 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 10 내지 24인 것이 바람직하다. 구체적으로 다환식 아릴기로는 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트릴기, 파이레닐기, 페릴레닐기, 크라이세닐기, 플루오레닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [103] 본 명세서에 있어서, 상기 플루오레닐기는 치환될 수 있으며, 인접한

치환기들이 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

[104] 상기 플루오레닐기가 치환되는 경우,



등이 될 수 있다. 다만, 이에

한정되는 것은 아니다.

[105] 본 명세서에 있어서, 헤테로 고리기는 이종 원소로 O, N 및 S 중 1개 이상을 포함하는 헤테로 고리기로서, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 2 내지 60인 것이 바람직하다. 헤테로 고리기의 예로는 싸이오펜기, 퓨란기, 피롤기, 이미다졸기, 티아졸기, 옥사졸기, 옥사디아졸기, 트리아졸기, 피리딜기, 비피리딜기, 피리미딜기, 트리아진기, 트리아졸기, 아크리딜기, 피리다진기, 피라지닐기, 퀴놀리닐기, 퀴나졸린기, 퀴녹살리닐기, 프탈라지닐기, 피리도 피리미디닐기, 피리도 피라지닐기, 피라지노 피라지닐기, 이소퀴놀린기, 인돌기, 카바졸기, 벤조옥사졸기, 벤조이미다졸기, 벤조티아졸기, 벤조카바졸기, 벤조싸이오펜기, 디벤조싸이오펜기, 벤조푸라닐기, 페난쓰롤린기(phenanthroline), 티아졸릴기, 이소옥사졸릴기, 옥사디아졸릴기, 티아디아졸릴기, 벤조티아졸릴기, 페노티아지닐기 및 디벤조푸라닐기 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[106] 상기 헤테로 고리기는 단환 또는 다환일 수 있으며, 방향족, 지방족 또는 방향족과 지방족의 축합고리일 수 있다.

[107] 본 명세서에 있어서, 아릴아민기의 예로는 치환 또는 비치환된 모노아릴아민기, 치환 또는 비치환된 디아릴아민기, 또는 치환 또는 비치환된 트리아릴아민기가 있다. 상기 아릴아민기 중의 아릴기는 단환식 아릴기일 수 있고, 다환식 아릴기일 수 있다. 상기 아릴기가 2 이상을 포함하는 아릴아민기는 단환식 아릴기, 다환식 아릴기, 또는 단환식아릴기와 다환식 아릴기를 동시에 포함할 수 있다.

[108] 아릴 아민기의 구체적인 예로는 페닐아민, 나프틸아민, 비페닐아민, 안트라세닐아민, 3-메틸-페닐아민, 4-메틸-나프틸아민, 2-메틸-비페닐아민, 9-메틸-안트라세닐아민, 디페닐 아민기, 페닐 나프틸 아민기, 디톨릴 아민기, 페닐 톨릴 아민기, 카바졸 및 트리페닐 아민기 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[109] 본 명세서에 있어서, 헤테로아릴아민기 중의 헤테로 아릴기는 전술한 헤테로고리기의 예시 중에서 선택될 수 있다.

[110] 본 명세서에 있어서, 아릴옥시기, 아릴티옥시기, 아릴숄폭시기 및 아랄킬아민기 중의 아릴기는 전술한 아릴기의 예시와 같다. 구체적으로 아릴옥시기로는 페녹시, p-토릴옥시, m-토릴옥시, 3,5-디메틸-페녹시, 2,4,6-트리메틸페녹시, p-tert-부틸페녹시, 3-비페닐옥시, 4-비페닐옥시,

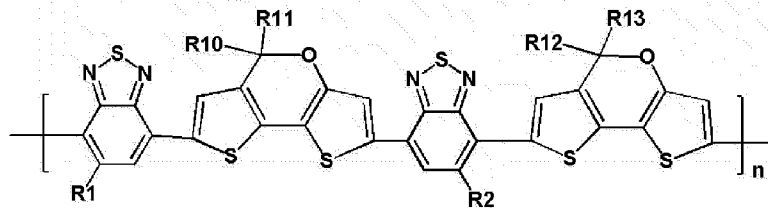
1-나프틸옥시, 2-나프틸옥시, 4-메틸-1-나프틸옥시, 5-메틸-2-나프틸옥시, 1-안트릴옥시, 2-안트릴옥시, 9-안트릴옥시, 1-페난트릴옥시, 3-페난트릴옥시, 9-페난트릴옥시 등이 있고, 아릴티옥시기로는 페닐티옥시기, 2-메틸페닐티옥시기, 4-tert-부틸페닐티옥시기 등이 있으며, 아릴술포시기로는 벤젠술포시기, p-톨루엔술포시기 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

- [111] 본 명세서에 있어서, 알킬티옥시기, 알킬술포시기 중의 알킬기는 전술한 알킬기의 예시와 같다. 구체적으로 알킬티옥시기로는 메틸티옥시기, 에틸티옥시기, tert-부틸티옥시기, 헥실티옥시기, 옥틸티옥시기 등이 있고, 알킬술포시기로는 메실, 에틸술포시기, 프로필술포시기, 부틸술포시기 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [112] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 X1은 S이다.
- [113] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 X2는 S이다.
- [114] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 X10은 S이다.
- [115] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 X11은 CR3R4이다.
- [116] 본 명세서의 다른 실시상태에 있어서, 상기 X11은 S이다.
- [117] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, X12는 O이다.
- [118] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, X13은 S이다.
- [119] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 X14는 S이다.
- [120] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 X15는 CR3R4이다.
- [121] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 X16은 O이다.
- [122] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 X16은 CR3R4이다.
- [123] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, X17은 S이다.
- [124] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 Y10은 CR5이다.
- [125] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 Y11은 CR5이다.
- [126] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R100은 수소이다.
- [127] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 R101은 수소이다.
- [128] 하나의 실시상태에 있어서, R102는 수소이다.
- [129] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R103은 수소이다.
- [130] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R104는 수소이다.
- [131] 또 하나의 실시상태에 있어서, R105는 수소이다.
- [132] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R3은 치환 또는 비치환된 분지쇄의 알킬기이다.
- [133] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R3은 치환 또는 비치환된 3,7-디메틸옥틸기이다.
- [134] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R3은 3,7-디메틸옥틸기이다.
- [135] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R3은 치환 또는 비치환된 아릴기이다.
- [136] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R3은 치환 또는 비치환된 페닐기이다.

- [137] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R3은 치환 또는 비치환된 알킬기로 치환된 페닐기이다.
- [138] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R3은 알킬기로 치환된 페닐기이다.
- [139] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R3은 헥실기로 치환된 페닐기이다.
- [140] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R4는 치환 또는 비치환된 분지쇄의 알킬기이다.
- [141] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R4는 치환 또는 비치환된 3,7-디메틸옥틸기이다.
- [142] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R4는 3,7-디메틸옥틸기이다.
- [143] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R4는 치환 또는 비치환된 아릴기이다.
- [144] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R4는 치환 또는 비치환된 페닐기이다.
- [145] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R4는 치환 또는 비치환된 알킬기로 치환된 페닐기이다.
- [146] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R4는 알킬기로 치환된 페닐기이다.
- [147] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R4는 헥실기로 치환된 페닐기이다.
- [148] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R5는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기이다.
- [149] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 R5는 S 원자를 1 이상 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기이다.
- [150] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 R5는 치환 또는 비치환된 싸이오펜기이다.
- [151] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R5는 알킬기로 치환 또는 비치환된 싸이오펜기이다.
- [152] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R5는 탄소수 1 내지 30의 알킬기로 치환된 싸이오펜기이다.
- [153] 본 명세서의 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 R5는 2-에틸헥실기로 치환된 싸이오펜기이다.
- [154] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 중합체는 하기 화학식 1-1 내지 화학식 1-3 중 어느 하나로 표시되는 단위를 포함한다.

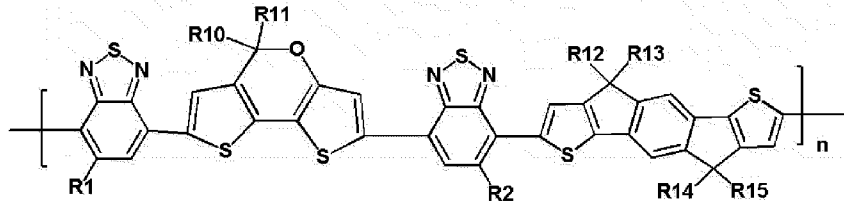
[155] [화학식 1-1]

[156]



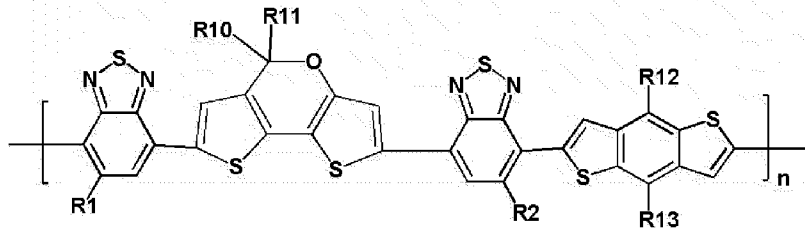
[157] [화학식 1-2]

[158]



[159] [화학식 1-3]

[160]



[161] 화학식 1-1 내지 1-3에 있어서,

[162] n은 1 내지 100,000의 정수이고,

[163] R1 및 R2는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠기이고,

[164] R10 내지 R15는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기; 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 알콕시기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기이다.

[165] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R10 내지 R15는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 알킬기 또는 치환 또는 비치환된 아릴기이다.

[166] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R10은 치환 또는 비치환된 분지쇄의 알킬기이다.

[167] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R10은 치환 또는 비치환된 3,7-디메틸옥틸기이다.

[168] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R10은 3,7-디메틸옥틸기이다.

[169] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R11은 치환 또는 비치환된 분지쇄의 알킬기이다.

[170] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R11은 치환 또는 비치환된 3,7-디메틸옥틸기이다.

[171] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R11은 3,7-디메틸옥틸기이다.

[172] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R12는 치환 또는 비치환된 분지쇄의 알킬기이다.

[173] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R12는 치환 또는 비치환된 3,7-디메틸옥틸기이다.

[174] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R12는 3,7-디메틸옥틸기이다.

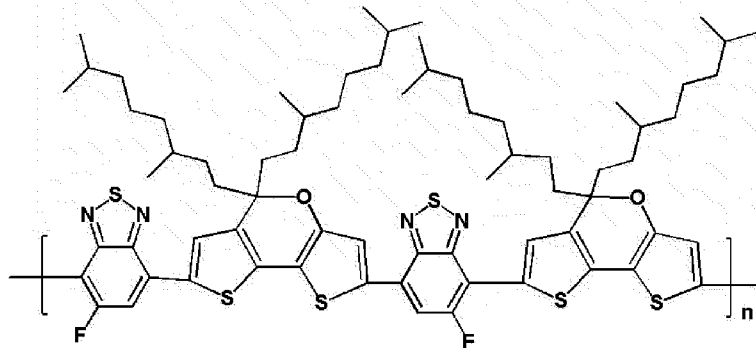
[175] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R12는 치환 또는 비치환된 아릴기이다.

- [176] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R12는 치환 또는 비치환된 페닐기이다.
- [177] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R12는 치환 또는 비치환된 알킬기로 치환된 페닐기이다.
- [178] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R12는 알킬기로 치환된 페닐기이다.
- [179] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R12는 헥실기로 치환된 페닐기이다.
- [180] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R12는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기이다.
- [181] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 R12는 S 원자를 1 이상 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기이다.
- [182] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 R12는 치환 또는 비치환된 싸이오펜기이다.
- [183] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R12는 알킬기로 치환 또는 비치환된 싸이오펜기이다.
- [184] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R12는 탄소수 1 내지 30의 알킬기로 치환된 싸이오펜기이다.
- [185] 본 명세서의 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 R12는 2-에틸헥실기로 치환된 싸이오펜기이다.
- [186] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R13은 치환 또는 비치환된 분지쇄의 알킬기이다.
- [187] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R13은 치환 또는 비치환된 3,7-디메틸옥틸기이다.
- [188] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R13은 3,7-디메틸옥틸기이다.
- [189] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R13은 치환 또는 비치환된 아릴기이다.
- [190] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R13은 치환 또는 비치환된 페닐기이다.
- [191] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R13은 치환 또는 비치환된 알킬기로 치환된 페닐기이다.
- [192] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R13은 알킬기로 치환된 페닐기이다.
- [193] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R13은 헥실기로 치환된 페닐기이다.
- [194] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R13은 치환 또는 비치환된 헤테로고리기이다.
- [195] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 R13은 S 원자를 1 이상 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기이다.
- [196] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 R13은 치환 또는 비치환된 싸이오펜기이다.
- [197] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R13은 알킬기로 치환 또는 비치환된 싸이오펜기이다.
- [198] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R13은 탄소수 1 내지 30의 알킬기로 치환된 싸이오펜기이다.

- [199] 본 명세서의 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 R13은 2-에틸헥실기로 치환된 싸이오펜기이다.
- [200] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R14는 치환 또는 비치환된 아릴기이다.
- [201] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R14는 치환 또는 비치환된 페닐기이다.
- [202] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R14는 치환 또는 비치환된 알킬기로 치환된 페닐기이다.
- [203] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R14는 알킬기로 치환된 페닐기이다.
- [204] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R14는 헥실기로 치환된 페닐기이다.
- [205] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R15는 치환 또는 비치환된 아릴기이다.
- [206] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R15는 치환 또는 비치환된 페닐기이다.
- [207] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R15는 치환 또는 비치환된 알킬기로 치환된 페닐기이다.
- [208] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R15는 알킬기로 치환된 페닐기이다.
- [209] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R15는 헥실기로 치환된 페닐기이다.
- [210] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R1은 할로젠기이다.
- [211] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 R1은 불소이다.
- [212] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R2는 할로젠기이다.
- [213] 또 하나의 실시상태에 있어서, R2는 불소이다.
- [214] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 중합체는 하기 화학식 1-1-1 내지 1-3-1로 표시된다.

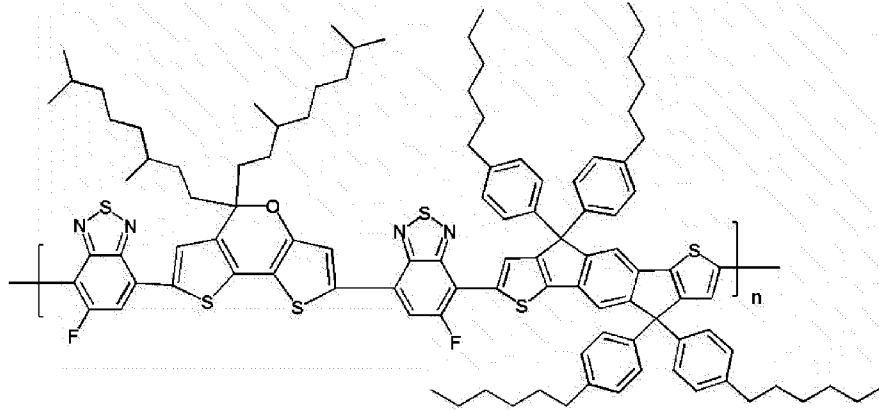
[215] [화학식 1-1-1]

[216]



[217] [화학식 1-2-1]

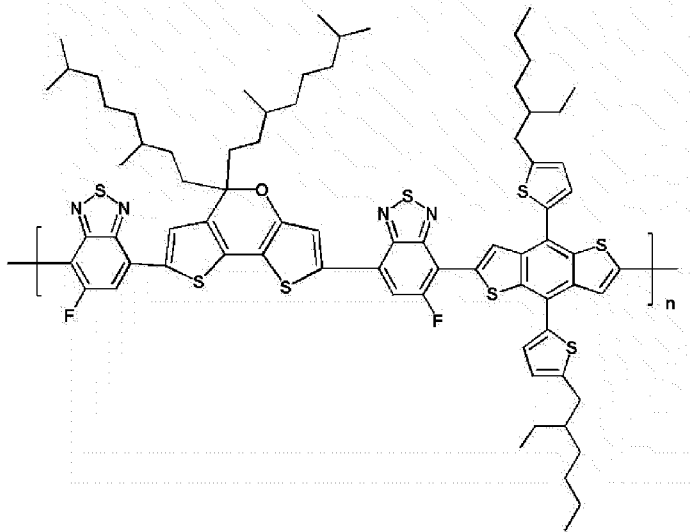
[218]



[219]

[화학식 1-3-1]

[220]



[221] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 중합체의 말단기로는 헤테로 고리기 또는 아릴기이다.

[222] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 중합체의 말단기는 4-(트리플루오로메틸)페닐기(4-(trifluoromethyl)phenyl)이다.

[223] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 중합체의 말단기는 브로모 싸이오펜기(bromo-thiophene)이다.

[224] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 중합체의 말단기는 브로모-벤젠기(bromo-benzene)이다.

[225] 또 하나의 일 실시상태에 있어서, 상기 중합체의 말단기는 트라이알킬(싸이오펜-2-일)스태닐기(trialkyl(thiophene-2-yl)stannyl)이다.

[226] 본 명세서에서 상기 트라이알킬은 트라이메틸 또는 트라이부틸일 수 있다.

[227] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 중합체의 수평균 분자량은 500 g/mol내지 1,000,000 g/mol이 바람직하다. 바람직하게는, 상기 중합체의 수평균 분자량은 10,000 내지 100,000이 바람직하다. 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 중합체의 수평균 분자량은 30,000 내지 100,000이다.

- [228] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 중합체는 1 내지 100의 분자량 분포를 가질 수 있다. 바람직하게는 상기 중합체는 1 내지 3의 분자량 분포를 가진다.
- [229] 분자량 분포는 낮을수록, 수평균 분자량이 커질수록 전기적 특성과 기계적 특성이 더 좋아진다.
- [230] 또한, 일정 이상의 용해도를 가져서 용액도포법 적용이 유리하도록 하기 위해 수평균 분자량은 100,000이하인 것이 바람직하다.
- [231] 상기 중합체는 후술하는 제조예를 기초로 제조될 수 있다.
- [232] R1이 치환된 헥테로고리기-A-R2가 치환된 헥테로고리기의 단량체와 B의 단량체를 1당량씩 넣고, 0.02당량의 트리스(디벤지리덴아세톤)디팔라듐(0) ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$), 0.08 당량의 트리페닐포스핀을 반응시켜, 정제하여, 상기 화학식 1-1-1 및 화학식 1-2-1로 표시되는 중합체 외에도 화학식 1로 표시되는 단위를 포함하는 중합체를 제조할 수 있다.
- [233] 본 명세서에 따른 중합체는 다단계 화학반응으로 제조할 수 있다. 알킬화 반응, 그리냐르(Grignard) 반응, 스즈끼(Suzuki) 커플링 반응 및 스틸(Stille) 커플링 반응 등을 통하여 모노머들을 제조한 후, 스틸 커플링 반응 등의 탄소-탄소 커플링 반응을 통하여 최종 중합체들을 제조할 수 있다. 도입하고자 하는 치환기가 보론산(boronic acid) 또는 보론산 에스터(boronic ester) 화합물인 경우에는 스즈끼 커플링 반응을 통해 제조할 수 있고, 도입하고자 하는 치환기가 트리부틸틴(tributyltin) 또는 트리메틸틴(trimethyltin) 화합물인 경우에는 스틸 커플링 반응을 통해 제조할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [234] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 제1 전극; 상기 제1 전극과 대향하여 구비되는 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 구비되고, 광활성층을 포함하는 1층 이상의 유기물층을 포함하고, 상기 유기물층 중 1층 이상은 상기 중합체를 포함하는 것인 유기 태양 전지를 제공한다.
- [235] 본 명세서의 일 실시예에 따른 유기 태양 전지는 제1 전극, 광활성층 및 제2 전극을 포함한다. 상기 유기 태양 전지는 기관, 정공수송층 및/또는 전자수송층이 더 포함될 수 있다.
- [236] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기 태양 전지가 외부 광원으로부터 광자를 받으면 전자 주개와 전자 받개 사이에서 전자와 정공이 발생한다. 발생된 정공은 전자 도너층을 통하여 양극으로 수송된다.
- [237] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기물층은 정공 수송층, 정공 주입층 또는 정공 수송과 정공 주입을 동시에 하는 층을 포함하고, 상기 정공 수송층, 정공 주입층 또는 정공 수송과 정공 주입을 동시에 하는 층은 상기 중합체를 포함한다.
- [238] 또 하나의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기물층은 전자주입층, 전자 수송층 또는 전자 주입과 전자 수송을 동시에 하는 층을 포함하고, 상기 전자주입층, 전자 수송층 또는 전자 주입과 전자 수송을 동시에 하는 층은 상기 중합체를 포함한다.

- [239] 도 1 본 명세서의 일 실시상태에 따른 유기 태양 전지를 나타낸 도이다.
- [240] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기 태양 전지가 외부 광원으로부터 광자를 받으면 전자 주개와 전자 받개 사이에서 전자와 정공이 발생한다. 발생된 정공은 전자 도너층을 통하여 양극으로 수송된다.
- [241] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기 태양 전지는 부가적인 유기물층을 더 포함할 수 있다. 상기 유기 태양 전지는 여러 기능을 동시에 갖는 유기물을 사용하여 유기물층의 수를 감소시킬 수 있다.
- [242] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 제1 전극은 애노드이고, 상기 제2 전극은 캐소드이다. 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 제1 전극은 캐소드이고, 상기 제2 전극은 애노드이다.
- [243] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 유기 태양 전지는 캐소드, 광활성층 및 애노드 순으로 배열될 수도 있고, 애노드, 광활성층 및 캐소드 순으로 배열될 수도 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [244] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 유기 태양 전지는 애노드, 정공수송층, 광활성층, 전자수송층 및 캐소드 순으로 배열될 수도 있고, 캐소드, 전자수송층, 광활성층, 정공수송층 및 애노드 순으로 배열될 수도 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [245] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기 태양 전지는 노멀(Normal)구조이다.
- [246] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기 태양 전지는 인버티드(Inverted) 구조이다.
- [247] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기 태양 전지는 탠덤 (tandem) 구조이다.
- [248] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 유기태양 전지는 광활성층이 1층 또는 2층 이상일 수 있다.
- [249] 또 하나의 실시상태에 있어서, 버퍼층이 광활성층과 정공수송층 사이 또는 광활성층과 전자수송층 사이에 구비될 수 있다. 이때, 정공 주입층이 애노드와 정공수송층사이에 더 구비될 수 있다. 또한, 전자주입층이 캐소드와 전자수송층사이에 더 구비될 수 있다.
- [250] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 광활성층은 전자 주개 및 받개로 이루어진 균에서 선택되는 1 또는 2 이상을 포함하고, 상기 전자 주개물질은 상기 중합체를 포함한다.
- [251] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 전자 받개 물질은 풀러렌, 풀러렌 유도체, 바소쿠프로인, 반도체성 원소, 반도체성 화합물 및 이들의 조합으로 이루어진 균에서 선택될 수 있다. 구체적으로 풀러렌(fullerene), 풀러렌 유도체(PCBM((6,6)-phenyl-C61-butyric acid-methylester) 또는 PCBCR((6,6)-phenyl-C61-butyric acid-cholesteryl ester), 페릴렌(perylene) PBI(polybenzimidazole), 및 PTCBI(3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic

- bis-benzimidazole)로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 화합물이다.
- [252] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 전자 주개 및 전자 받개는 벌크 헤테로 정션(BHJ)을 구성한다.
- [253] 벌크 헤테로 정션이란 광활성층에서 전자 주개 물질과 전자 받개 물질이 서로 섞여 있는 것을 의미한다.
- [254] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 광활성층은 n 형 유기물층 및 p 형 유기물층을 포함하는 이층 박막(bilayer) 구조이며, 상기 p형 유기물층은 상기 중합체를 포함한다.
- [255] 본 명세서에서 상기 기판은 투명성, 표면평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리기판 또는 투명 플라스틱 기판이 될 수 있으나, 이에 한정되지 않으며, 유기 태양 전지에 통상적으로 사용되는 기판이면 제한되지 않는다. 구체적으로 유리 또는 PET(polyethylene terephthalate), PEN(polyethylene naphthalate), PP(polypropylene), PI(polyimide), TAC(triacetyl cellulose) 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [256] 상기 애노드 전극은 투명하고 전도성이 우수한 물질이 될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연 산화물, 인듐 산화물, 인듐주석 산화물(ITO), 인듐아연 산화물(IZO)과 같은 금속 산화물; ZnO:Al 또는 SNO₂:Sb와 같은 금속과 산화물의 조합; 폴리(3-메틸싸이오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)싸이오펜](PEDOT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [257] 상기 애노드 전극의 형성 방법은 특별히 한정되지 않으나, 예컨대 스퍼터링, E-빔, 열증착, 스펀코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅, 닥터 블레이드 또는 그라비아 프린팅법을 사용하여 기판의 일면에 도포되거나 필름형태로 코팅됨으로써 형성될 수 있다.
- [258] 상기 애노드 전극을 기판 상에 형성하는 경우, 이는 세정, 수분제거 및 친수성 개질 과정을 거칠 수 있다.
- [259] 예컨대, 패터닝된 ITO 기판을 세정제, 아세톤, 이소프로필 알코올(IPA)로 순차적으로 세정한 다음, 수분 제거를 위해 가열판에서 100~150°C에서 1~30분간, 바람직하게는 120°C에서 10분간 건조하고, 기판이 완전히 세정되면 기판 표면을 친수성으로 개질한다.
- [260] 상기와 같은 표면 개질을 통해 접합 표면 전위를 광활성층의 표면 전위에 적합한 수준으로 유지할 수 있다. 또한, 개질 시 애노드 전극 위에 고분자 박막의 형성이 용이해지고, 박막의 품질이 향상될 수도 있다.
- [261] 애노드 전극의 위한 전 처리 기술로는 a) 평행 평판형 방전을 이용한 표면 산화법, b) 진공상태에서 UV 자외선을 이용하여 생성된 오존을 통해 표면을 산화하는 방법, 및 c) 플라즈마에 의해 생성된 산소 라디칼을 이용하여 산화하는 방법 등이 있다.

- [262] 애노드 전극 또는 기판의 상태에 따라 상기 방법 중 한가지를 선택할 수 있다. 다만, 어느 방법을 이용하든지 공통적으로 애노드 전극 또는 기판 표면의 산소이탈을 방지하고 수분 및 유기물의 잔류를 최대한 억제하는 것이 바람직하다. 이 때, 전 처리의 실질적인 효과를 극대화할 수 있다.
- [263] 구체적인 예로서, UV를 이용하여 생성된 오존을 통해 표면을 산화하는 방법을 사용할 수 있다. 이 때, 초음파 세정 후 패터닝된 ITO 기판을 가열판(hot plate)에서 베이킹(baking)하여 잘 건조시킨 다음, 챔버에 투입하고, UV 램프를 작동시켜 산소 가스가 UV 광과 반응하여 발생하는 오존에 의하여 패터닝된 ITO 기판을 세정할 수 있다.
- [264] 그러나, 본 명세서에 있어서의 패터닝된 ITO 기판의 표면 개질 방법은 특별히 한정시킬 필요는 없으며, 기판을 산화시키는 방법이라면 어떠한 방법도 무방하다.
- [265] 상기 캐소드 전극은 일함수가 작은 금속이 될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 구체적으로 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 티타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석 및 납과 같은 금속 또는 이들의 합금; LiF/Al, LiO₂/Al, LiF/Fe, Al:Li, Al:BaF₂, Al:BaF₂:Ba와 같은 다층 구조의 물질이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [266] 상기 캐소드 전극은 5×10^{-7} torr 이하의 진공도를 보이는 열증착기 내부에서 증착되어 형성될 수 있으나, 이 방법에만 한정되는 것은 아니다.
- [267] 상기 정공수송층 및/또는 전자수송층 물질은 광활성층에서 분리된 전자와 정공을 전극으로 효율적으로 전달시키는 역할을 담당하며, 물질을 특별히 제한하지는 않는다.
- [268] 상기 정공수송층 물질은 PEDOT:PSS(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with poly(styrenesulfonic acid)), 몰리브덴 산화물(MoO_x); 바나듐 산화물(V₂O₅); 니켈 산화물(NiO); 및 텅스텐 산화물(WO_x) 등이 될 수 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [269] 상기 전자수송층 물질은 전자추출금속 산화물(electron-extracting metal oxides)이 될 수 있으며, 구체적으로 8-히드록시퀴놀린의 금속착물; Alq₃를 포함한 착물; Liq를 포함한 금속착물; LiF; Ca; 티타늄 산화물(TiO_x); 아연 산화물(ZnO); 및 세슘 카보네이트(Cs₂CO₃) 등이 될 수 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [270] 광활성층은 전자공여체 및/또는 전자수용체와 같은 광활성 물질을 유기용매에 용해시킨 후 용액을 스핀 코팅, 딥코팅, 스크린 프린팅, 스프레이 코팅, 닥터 블레이드, 브러쉬 페인팅 등의 방법으로 형성할 수 있으나, 이들 방법에만 한정되는 것은 아니다.

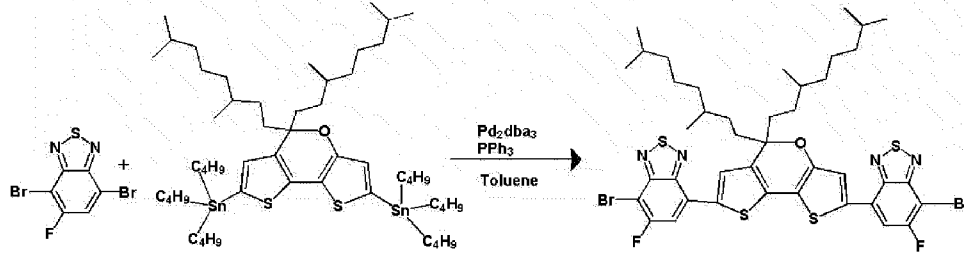
발명의 실시를 위한 형태

- [271] 상기 중합체의 제조 방법 및 이를 포함하는 유기 태양 전지의 제조는 이하

제조에 및 실시예에서 구체적으로 설명한다. 그러나, 하기 실시예는 본 명세서를 예시하기 위한 것이며, 본 명세서의 범위가 이들에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[272] 실시예 1. 모노머 A의 합성

[273]



[274] 플라스크 (Flask)에

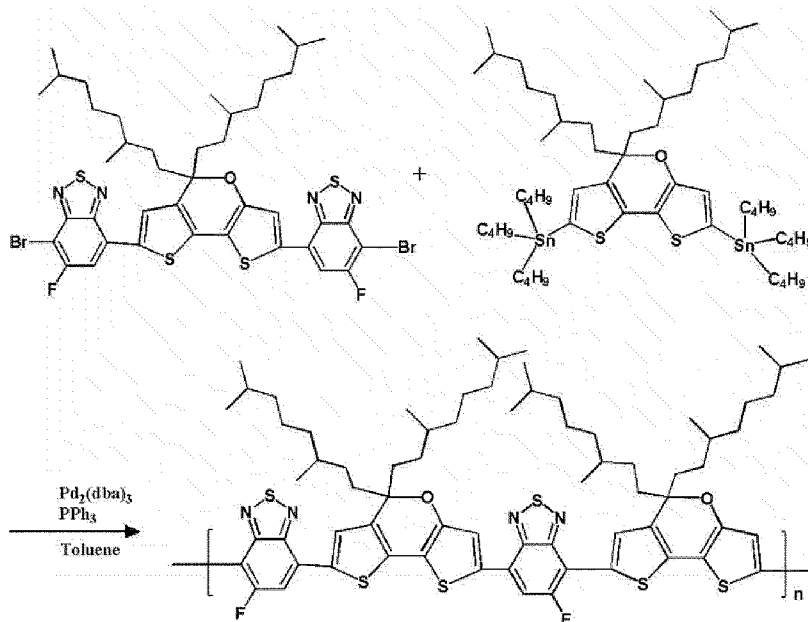
4,7-다이브로모-5-플루오로벤조[c][1,2,5]싸이아다디아졸(FBTBr₂) 3.1195 g (10 mmol)과 스테닐(Sn)이 도입된 모노머(monomer) 4.2116 g (4 mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (Pd₂(dba)₃) 촉매 0.733g (0.08 mmol), 트리페닐포스핀(triphenylphosphine) 0.084 g (0.32 mmol)을 넣고 탈기(degassing) 후, 톨루엔 100ml을 넣고 80 °C에서 48시간 반응하였다. 반응 후, 디클로로메탄(dichloromethane)으로 추출(extraction) 후 솔벤트를 감압 하에 제거하고, 미정제 생성물 (crude product)을 hexane:dichloromethane = 4:1 비율로 실리카(silica) 컬럼 정제를 통해 최종 화합물을 얻었다. (dark solid, 수율: 35 %)

[275] 도 2는 실시예 1에서 제조된 화합물의 고성능액체크로마토 그래피 (HPLC: high performance liquid chromatography)를 나타낸 도이다.

[276] 도 3은 실시예 1에서 제조된 화합물의 NMR 스펙트럼을 나타낸 도이다.

[277] 실시예 2. 화학식 1-1-1의 합성

[278]



[279] 실시예 1의 단량체 1mmol 과 Sn 이 도입된 전자공여체 단량체 1 mmol,

0.02mmol 의 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$),
 트리페닐포스핀(triphenylphosphine) 0.08 mmol 을 마이크로웨이브 (Microwave)
 전용용기에 넣고 탈기(degassing)를 5 분씩 세 번 진행하였다.

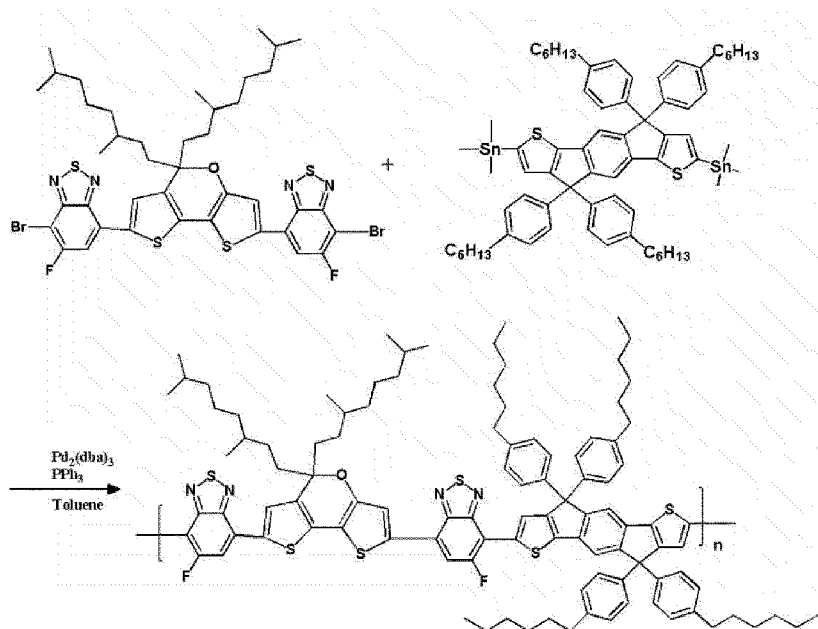
[280] 이후 건조된 톨루엔 (Toluene) 20mL 와 건조된 디메틸포름아미드(DMF) 1mL
 를 넣고 120 °C 에서 10 분 140 °C 에서 10 분 150 °C 에서 1 시간 동안 반응 후,
 상온으로 냉각 (cooling) 시킨 후, 엔드캡퍼(endcapper) 를 넣고 150 °C 에서 1 시간
 동안 반응하였다.

[281] 반응 후, 반응 용액을 메탄올과 1M 염산(HCl) 1:1 용액에 침전 후, 필터하고
 필터된 고분자를 클로로벤젠에 녹이고, 녹인 용액을
 에틸렌디아민테트라아세트산 (EDTA)+ 물(H_2O) 와 혼합하여 100 °C 에서 2 시간
 동안 반응시켰다. 반응 후, 유기층을 분리하고 물로 세척(washing) 한 뒤, 다시 3
 wt% 아세트산(acetic acid)과 두 번 세척 후, 다시 5% 불화칼륨 (potassium
 fluoride)과 세척 후, 얻어진 고분자 용액을 실리카 (silica) 컬럼을 하였다.

[282] 컬럼 후, 메탄올에 침전하고 얻어진 고분자 파우더를 석숯 팁블 (Soxhlet
 thimble)에 넣고 메탄올, 아세톤, 헥산, 클로로포름 순으로 정제 후, 클로로포름에
 녹은 부분은 메탄올에 침전 후 필터하여 최종 고분자를 얻었다.

[283] 실시예 3. 화학식 1-2-1의 합성

[284]



[285] 실시예 1 의 단량체 1mmol 과 Sn 이 도입된 전자공여체 단량체 1 mmol,
 0.02mmol 의 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$),
 트리페닐포스핀(triphenylphosphine) 0.08 mmol 을 마이크로웨이브 (Microwave)
 전용용기에 넣고 탈기(degassing)를 5 분씩 세 번 진행하였다.

[286] 이후 건조된 톨루엔 (Toluene) 20mL 와 건조된 디메틸포름아미드(DMF) 1mL
 를 넣고 120 °C 에서 10 분 140 °C 에서 10 분 150 °C 에서 1 시간 동안 반응 후,
 상온으로 냉각 (cooling) 시킨 후, 엔드캡퍼(endcapper) 를 넣고 150 °C 에서 1 시간

동안 반응하였다.

[287] 반응 후, 반응 용액을 메탄올과 1M 염산(HCl) 1:1 용액에 침전 후, 필터하고 필터된 고분자를 클로로벤젠에 녹이고, 녹인 용액을 에틸렌디아민테트라아세트산 (EDTA)+ 물(H₂O) 와 혼합하여 100 °C 에서 2 시간 동안 반응시켰다. 반응 후, 유기층을 분리하고 물로 세척(washing) 한 뒤, 다시 3 wt% 아세트산(acetic acid)과 두 번 세척 후, 다시 5% 불화칼륨 (potassium fluoride)과 세척 후, 얻어진 고분자 용액을 실리카 (silica) 컬럼을 하였다.

[288] 컬럼 후, 메탄올에 침전하고 얻어진 고분자 파우더를 석숯 텀블 (Soxhlet thimble)에 넣고 메탄올, 아세톤, 헥산, 클로로포름 순으로 정제 후, 클로로포름에 녹은 부분은 메탄올에 침전 후 필터하여 최종 고분자를 얻었다.

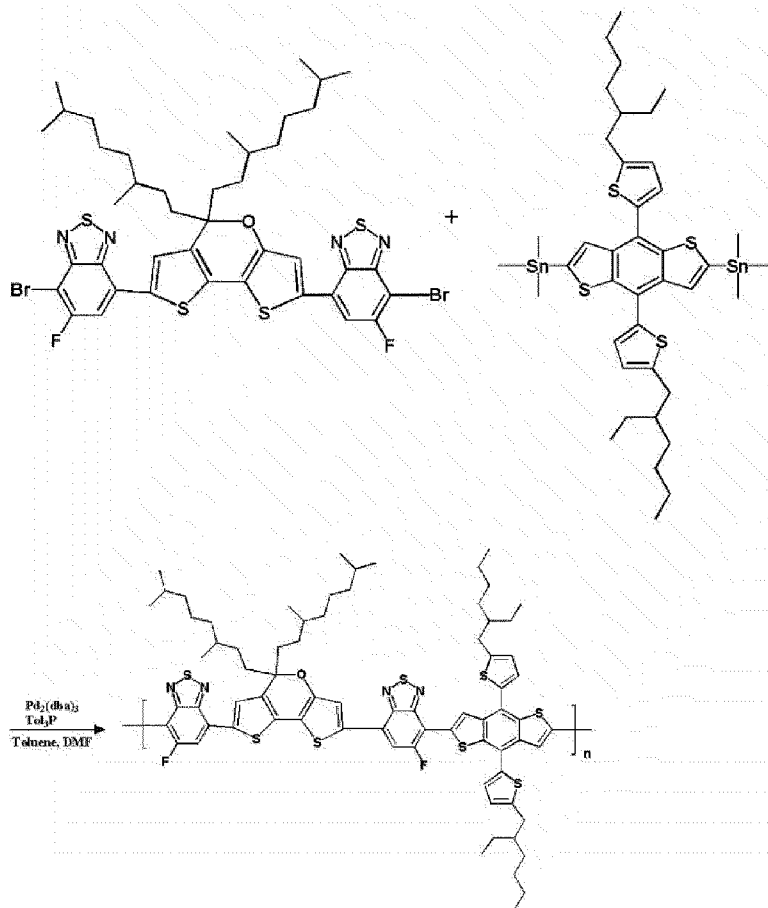
[289] 도 6은 실시예 3에서 제조된 고분자의 UV 스펙트럼을 나타낸 도이다.

[290] 도 7은 실시예 3에서 제조된 고분자의 전기화학 측정 결과(cyclic voltametry)를 나타낸 도이다.

[291] 실시예 4. 화학식 1-3-1의 합성

[292] [화학식 1-3-1]

[293]



[294] 실시예 1의 단량체와 Sn이 도입된 전자공여체 단량체를 마이크로웨이브 (Microwave) 전용용기에 넣었다. 아르곤 환경 내에서 트리-*o*-톨릴포스핀(tri-*o*-tolylphosphine), 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐(0)

(Pd₂(dba)₃)을 첨가하고, 진공상태로 만든 후, 톨루엔 10 ml와 디메틸포름아미드(DMF) 1 ml를 첨가하였다.

[295] 이후, 130 °C 에서 5 분, 140 °C 에서 5 분, 150 °C 에서 30분, 160 °C 에서 1시간 30분 동안 반응 후, 브롬화된 벤조트리플로라이드(Br-benzotrifluoride) 를 넣고 30 °C 에서 5 분, 140 °C 에서 5 분, 150 °C 에서 30분, 160 °C 에서 1시간 30분동안 반응시켰다.

[296] 반응 후, 반응 용액을 메탄올과 2M 염산(HCl)용액에 침전 후, 유기층을 물로 세척(washing) 한 뒤, 높은 온도의 클로로벤젠으로 컬럼을 하였다.

[297] 컬럼 후, 메탄올에 침전하고 얻어진 고분자 파우더를 메탄올, 아세톤, 헥산 및 클로로포름으로 석출하여, 화학식 1-3-1의 고분자 화합물 447.7mg을 얻었다.

[298] 수평균분자량(Mn): 25,600 g/mol

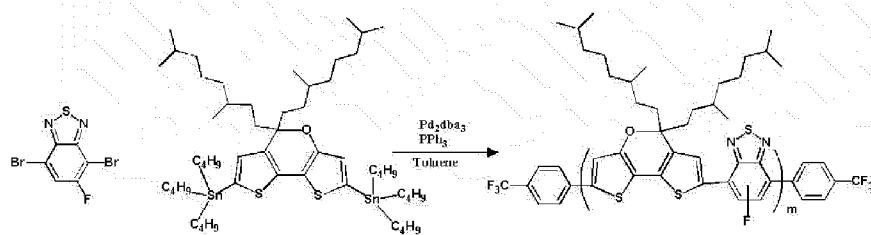
[299] 분자량 분포(PDI): 1.22

[300] 도 8은 실시예 4에서 제조된 고분자의 UV 스펙트럼을 나타낸 도이다.

[301] 도 9는 실시예 4에서 제조된 고분자의 전기화학 측정 결과(cyclic voltametry)를 나타낸 도이다.

[302] 비교예 1. 화학식 1-1-2의 합성

[303]



[304] 4,7-다이브로모-5-플루오로벤조[c][1,2,5]싸이아다디아졸(FBTBr₂) 단량체 1mmol과 Sn 이 도입된 단량체 1 mmol, 0.02mmol 의 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (Pd₂(dba)₃), 트리페닐포스핀(triphenylphosphine) 0.08 mmol 을 마이크로웨이브 (Microwave) 전용용기에 넣고 탈기 (degassing) 를 5 분씩 세 번 진행하였다.

[305] 이후 건조된 톨루엔 (Toluene) 20mL 와 건조된 디메틸포름아미드(DMF) 1mL 를 넣고 120 °C 에서 10 분 140 °C 에서 10 분 150 °C 에서 1 시간 동안 반응 후, 상온으로 냉각 (cooling) 시킨 후, 엔드캡퍼(endcapper) 를 넣고 150 °C 에서 1 시간 동안 반응하였다.

[306] 반응 후, 반응 용액을 메탄올과 1M 염산(HCl) 1:1 용액에 침전 후, 필터하고 필터된 고분자를 클로로벤젠에 녹이고, 녹인 용액을 에틸렌디아민테트라아세트산 (EDTA)+ 물(H₂O) 와 혼합하여 100 °C 에서 2 시간 동안 반응시켰다. 반응 후, 유기층을 분리하고 물로 세척(washing) 한 뒤, 다시 3 wt% 아세트산(acetic acid)과 두 번 세척 후, 다시 5% 불화칼륨 (potassium fluoride)과 세척 후, 얻어진 고분자 용액을 실리카 (silica) 컬럼을 하였다.

- [307] 컬럼 후, 메탄올에 침전하고 얻어진 고분자 파우더를 속실텍 팀블 (Soxhlet thimble)에 넣고 메탄올, 아세톤, 헥산, 클로로포름 순으로 정제 후, 클로로포름에 녹은 부분은 메탄올에 침전 후 필터하여 최종 고분자를 얻었다.
- [308] 도 4는 상기 화학식 1-1-2로 표시되는 중합체의 UV 스펙트럼을 나타낸 도이다.
- [309] 도 5는 비교예 1에서 제조된 고분자의 전기화학 측정 결과(cyclic voltametry)를 나타낸 도이다.
- [310] 실험예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 9
- [311] 상기 제조된 고분자를 전자공여체로 사용하고 PC₇₀BM 를 전자수용체로 사용하되 그 배합비를 하기 표 1(w/w ratio)과 같이 하고, 디클로로벤젠(DCB: dichlorobenzene)에 녹여 복합 용액(composit solution)을 제조하였다. 이때, 농도는 2.0 wt%로 조절하였으며, 유기 태양전지는 ITO/PEDOT:PSS/광활성층/Al 의 구조로 하였다. ITO 가 코팅된 유리 기판은 증류수, 아세톤, 2-프로판올을 이용하여 초음파 세척하고, ITO 표면을 10 분 동안 오존 처리한 후 45 nm 두께로 PEDOT:PSS(AI4083)를 4000 rpm 40초간 스핀코팅하여 235 °C에서 5 분 동안 열처리하였다. 광활성층의 코팅을 위해서는 화합물-PCBM 복합용액을 0.45 μm PP 주사기 필터(syringefilter)로 여과한 다음 스핀코팅하여, 3x10⁻⁸ torr 진공 하에서 열 증발기(thermalevaporator)를 이용하여 100 nm 두께로 Al 을 증착하여 유기 태양전지를 제조하였다.
- [312] 상기 실험예 및 비교예에서 제조된 유기 태양 전지의 광전변환특성을 100 mW/cm² 조건에서 측정하고, 하기 표 1에 그 결과를 나타내었다.
- [313] 표 1

[표1]

	광활성층	rpm	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
실험예 1	화학식 1-2-1: PCBM= 1 : 1 (2 wt%)	800	0.8	2.33	27	0.5
실험예 2	화학식 1-2-1: PCBM= 1 : 1 (2 wt%)	1500	0.75	1.98	32	0.47
실험예 3	화학식 1-2-1: PCBM= 1 : 2 (2 wt%)	800	0.83	5.8	32	1.54
실험예 4	화학식 1-2-1: PCBM= 1 : 2 (2 wt%)	1500	0.76	4.4	3.6	1.2
실험예 5	화학식 1-3-1: PCBM= 1 : 2 (4.8wt%)	2500	0.75	6.2	48	2.23
실험예 6	화학식 1-3-1: PCBM= 1 : 2 (6 wt%)	2500	0.75	6.3	48	2.27
비교예 1	화학식 1-2-1: PCBM= 1 : 2 (1 wt%)	400	0.52	3.5	49	0.89
비교예 2	화학식 1-2-1: PCBM= 1 : 2 (1 wt%)	600	0.53	2.3	52	0.63
비교예 3	화학식 1-2-1: PCBM= 1 : 2 (1 wt%)	800	0.53	1.8	47	0.45
비교예 4	화학식 1-2-1: PCBM= 1 : 2 (1 wt%)	1000	0.54	1.4	50	0.4
비교예 5	화학식 1-2-1: PCBM= 1 : 2 (2 wt%)	400	0.59	4.9	44	1.27

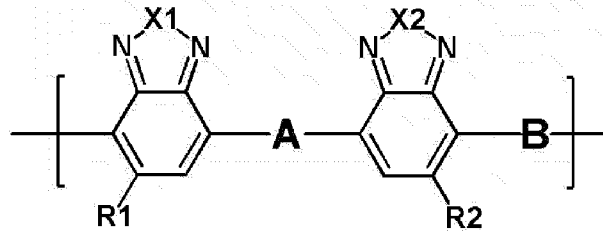
	wt%)					
비교예 6	화학식 1-2-1: PCBM= 1 : 2 (2 wt%)	600	0.53	5.0	45	1.19
비교예 7	화학식 1-2-1: PCBM= 1 : 2 (2 wt%)	800	0.52	4.4	48	1.1
비교예 8	화학식 1-2-1: PCBM= 1 : 2 (2 wt%)	1000	0.53	3.9	47	1.0
비교예 9	화학식 1-2-1: PCBM= 1 : 2 (2 wt%)	1500	0.56	2.9	48	0.78

- [314] 표 1에서 Voc는 개방전압을, Jsc는 단락전류를, FF는 충전율(Fill factor)를, PCE는 에너지 변환 효율을 의미한다. 개방전압과 단락전류는 각각 전압-전류 밀도 곡선의 4사분면에서 X축과 Y축 절편이며, 이 두 값이 높을수록 태양전지의 효율은 바람직하게 높아진다. 또한 충전율(Fill factor)은 곡선 내부에 그릴 수 있는 직사각형의 넓이를 단락전류와 개방전압의 곱으로 나눈 값이다. 이 세 가지 값을 조사된 빛의 세기로 나누면 에너지 변환 효율을 구할 수 있으며, 높은 값일수록 바람직하다.
- [315] 상기 표 1의 결과로 본 명세서의 일 실시상태에 따른 중합체는 유기 태양 전지의 재료로 사용할 수 있는 것을 확인하였으며, 위치규칙성(regio-regular)을 갖으므로, 위치 규칙성을 갖지 않는 경우보다 우수한 것을 확인할 수 있다.
- [316] 도 10은 비교예 1의 고분자를 포함하는 유기 태양 전지의 전압에 따른 전류 밀도를 나타낸 도이다.
- [317] 도 11은 실시예 2의 고분자를 포함하는 유기 태양 전지의 전압에 따른 전류 밀도를 나타낸 도이다.
- [318] 도 12는 실시예 3의 고분자를 포함하는 유기 태양 전지의 전압에 따른 전류밀도를 나타낸 도이다.

청구범위

[청구항 1]

하기 화학식 1로 표시되는 단위를 포함하는 것인 중합체:
[화학식 1]



화학식 1에 있어서,

X1 및 X2는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 CRR', NR, O, SiRR', PR, S, GeRR', Se 또는 Te이고,

R 및 R'는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠기; 니트릴기; 니트로기; 이미드기; 아미드기; 히드록시기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 알킬티옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴티옥시기; 치환 또는 비치환된 알킬술폰시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폰시기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비치환된 아릴아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기이며,

R1 및 R2는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 중수소; 할로젠기; 니트릴기; 니트로기; 이미드기; 아미드기; 히드록시기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 알킬티옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴티옥시기; 치환 또는 비치환된 알킬술폰시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폰시기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비치환된 아릴아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기이며,

A 및 B는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는

비치환된 단환 또는 다환의 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 단환 또는 다환의 헤테로고리기이다.

[청구항 2]

청구항 1에 있어서,

R1 및 R2는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠기인 것인 중합체.

[청구항 3]

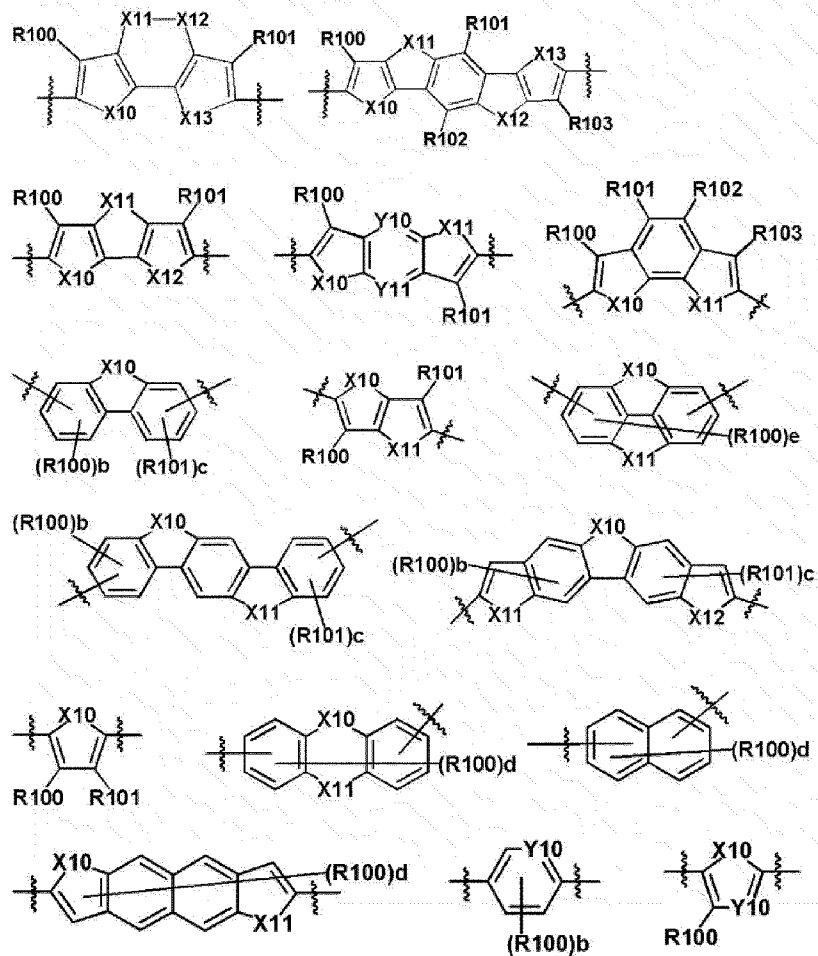
청구항 1에 있어서,

상기 A 및 B는 전자공여체로 작용하는 것인 중합체.

[청구항 4]

청구항 1에 있어서,

A 및 B는 서로 동일하거나 상이하고, 하기 구조 중 1 또는 2 이상이 선택되는 것인 중합체:



상기 구조에 있어서,

b 및 c는 각각 1 내지 3의 정수이고,

d는 1 내지 6의 정수이며,

e는 1 내지 4의 정수이고,

X10 내지 X13은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로

CR3R4, NR3, O, SiR3R4, PR3, S, GeR3R4, Se 또는 Te이며,

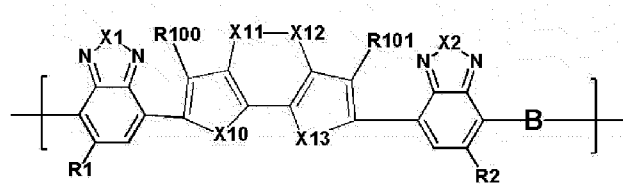
Y10 및 Y11은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 CR5,

N, SiR5, P, 또는 GeR5 이고,
 R3, R4, R5 및 R100 내지 R103은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠기; 니트릴기; 니트로기; 이미드기; 아미드기; 히드록시기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 알킬티옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴티옥시기; 치환 또는 비치환된 알킬술폰시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폰시기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비치환된 아릴아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기이다.

[청구항 5]

청구항 1에 있어서,
 상기 화학식 1로 표시되는 단위는 하기 화학식 1-A로 표시되는 것인 중합체:

[화학식 1-A]

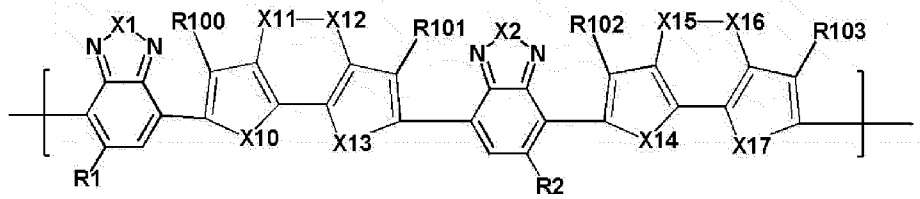


화학식 1-A에 있어서,
 X1, X2, R1, R2 및 B는 화학식 1에서 정의한 바와 동일하고,
 X10 내지 X13은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 CR3R4, NR3, O, SiR3R4, PR3, S, GeR3R4, Se 또는 Te이며,
 R3, R4, R100 및 R101은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠기; 니트릴기; 니트로기; 이미드기; 아미드기; 히드록시기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 알킬티옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴티옥시기; 치환 또는 비치환된 알킬술폰시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폰시기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비치환된 아릴아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기이다.

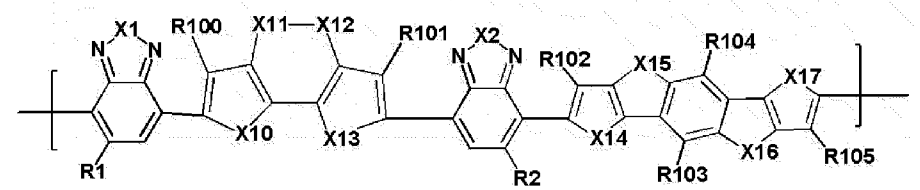
[청구항 6]

청구항 1에 있어서,
 상기 화학식 1로 표시되는 단위는 하기 화학식 2 내지 4 중 어느 하나로 표시되는 것인 중합체:

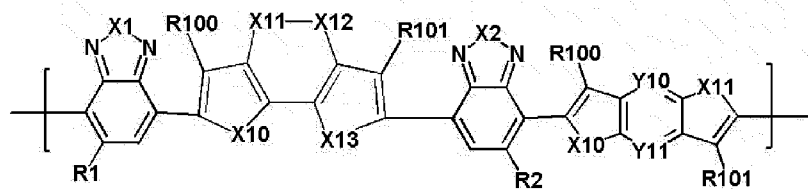
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



화학식 2 내지 4에 있어서,
 X1, X2, R1 및 R2는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 동일하고,
 X10 내지 X17은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 CR3R4, NR3, O, SiR3R4, PR3, S, GeR3R4, Se 또는 Te이고,
 Y10 및 Y11은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 CR5, N, SiR5, P, 또는 GeR5 이며,
 R3 내지 R5 및 R100 내지 R105는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠기; 니트릴기; 니트로기; 이미드기; 아미드기; 히드록시기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 알킬티옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴티옥시기; 치환 또는 비치환된 알킬술폰시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폰시기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기;

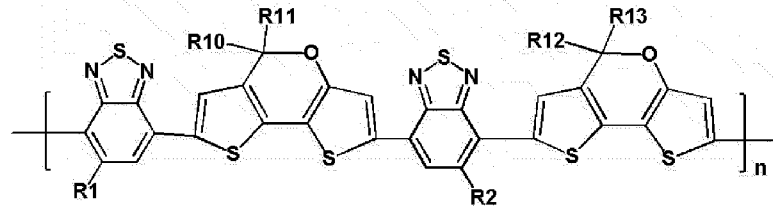
또는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기이다.

[청구항 7]

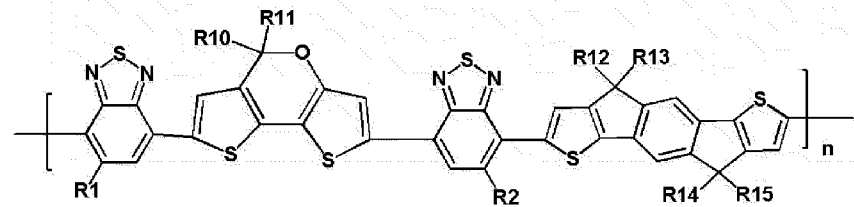
청구항 1에 있어서,

상기 중합체는 하기 화학식 1-1 내지 화학식 1-3 중 어느 하나로 표시되는 단위를 포함하는 것인 중합체:

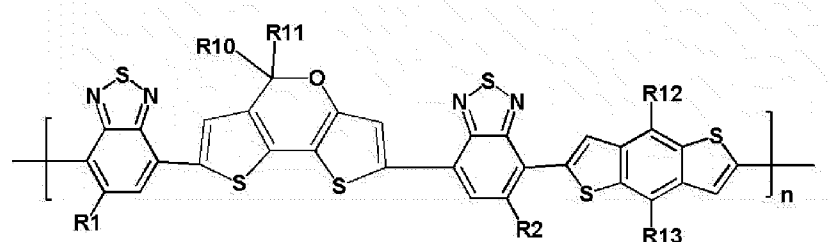
[화학식 1-1]



[화학식 1-2]



[화학식 1-3]



화학식 1-1 내지 1-3에 있어서,

n은 1 내지 100,000의 정수이고,

R1 및 R2는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠기이고,

R10 내지 R15는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기; 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 알콕시기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기이다.

[청구항 8]

청구항 1 내지 7 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합체의 수평균 분자량은 500 g/mol 내지 1,000,000 g/mol인 중합체.

[청구항 9]

청구항 1 내지 7 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합체의 분자량 분포는 1 내지 100인 중합체.

[청구항 10]

제1 전극; 상기 제1 전극과 대향하여 구비되는 제2 전극; 및 상기

제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 구비되고, 광활성층을 포함하는 1층 이상의 유기물층을 포함하고, 상기 유기물층 중 1층 이상은 청구항 1 내지 7 중 어느 하나의 항에 따른 중합체를 포함하는 것인 유기 태양 전지.

[청구항 11]

청구항 10에 있어서,
상기 유기물층은 정공 수송층, 정공 주입층 또는 정공 수송과 정공 주입을 동시에 하는 층을 포함하고,
상기 정공 수송층, 정공 주입층 또는 정공 수송과 정공 주입을 동시에 하는 층은 상기 중합체를 포함하는 유기 태양 전지.

[청구항 12]

청구항 10에 있어서,
상기 유기물층은 전자주입층, 전자 수송층 또는 전자 주입과 전자 수송을 동시에 하는 층을 포함하고,
상기 전자주입층, 전자 수송층 또는 전자 주입과 전자 수송을 동시에 하는 층은 상기 중합체를 포함하는 유기 태양 전지.

[청구항 13]

청구항 10에 있어서,
상기 광활성층은 전자 주개 및 전자 받개로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2 이상을 포함하고,
상기 전자 주개는 상기 중합체를 포함하는 것인 유기 태양 전지.

[청구항 14]

청구항 13에 있어서,
상기 전자 받개는 플러렌, 플러렌 유도체, 탄소 나노 튜브, 탄소 나노 튜브 유도체, 바소쿠프로인, 반도체성 원소, 반도체성 화합물 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 유기 태양 전지.

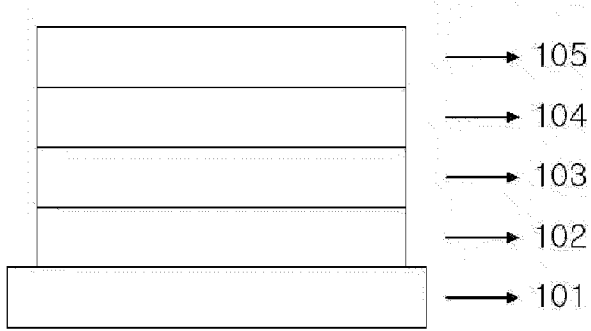
[청구항 15]

청구항 13에 있어서,
상기 전자 주개 및 전자 받개는 벌크 헤테로 정션(BHJ)을 구성하는 것인 유기 태양 전지.

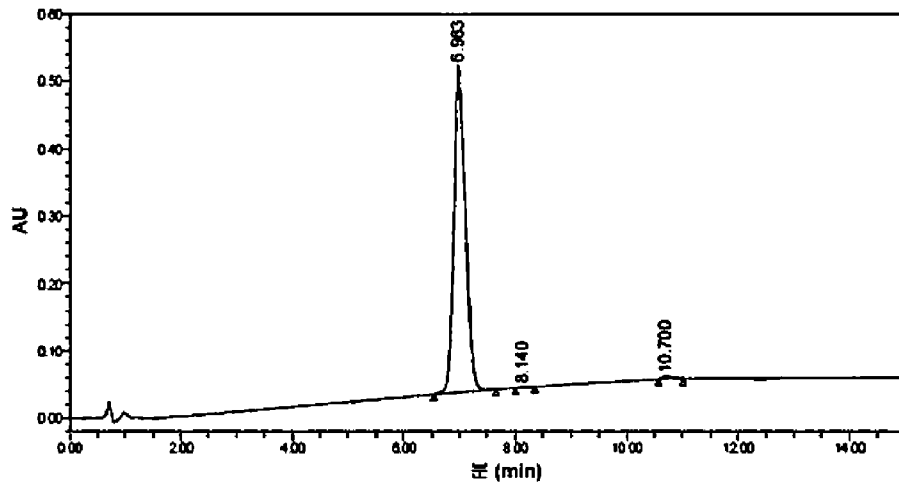
[청구항 16]

청구항 10에 있어서,
상기 광활성층은 n형 유기물층 및 p형 유기물층을 포함하는 이중 박막(bilayer)구조이며,
상기 p형 유기물층은 상기 중합체를 포함하는 것인 유기 태양 전지.

[도1]

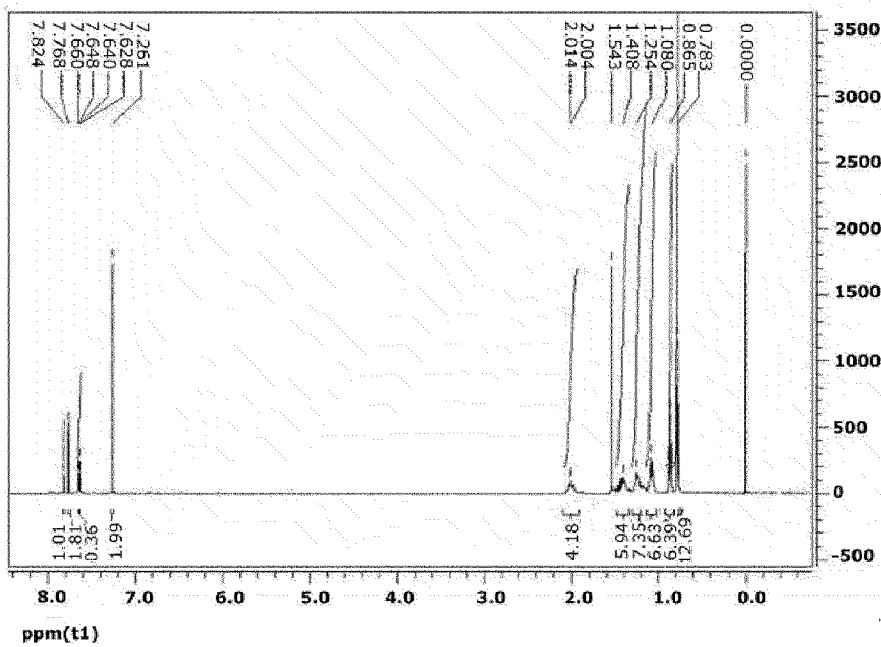


[도2]

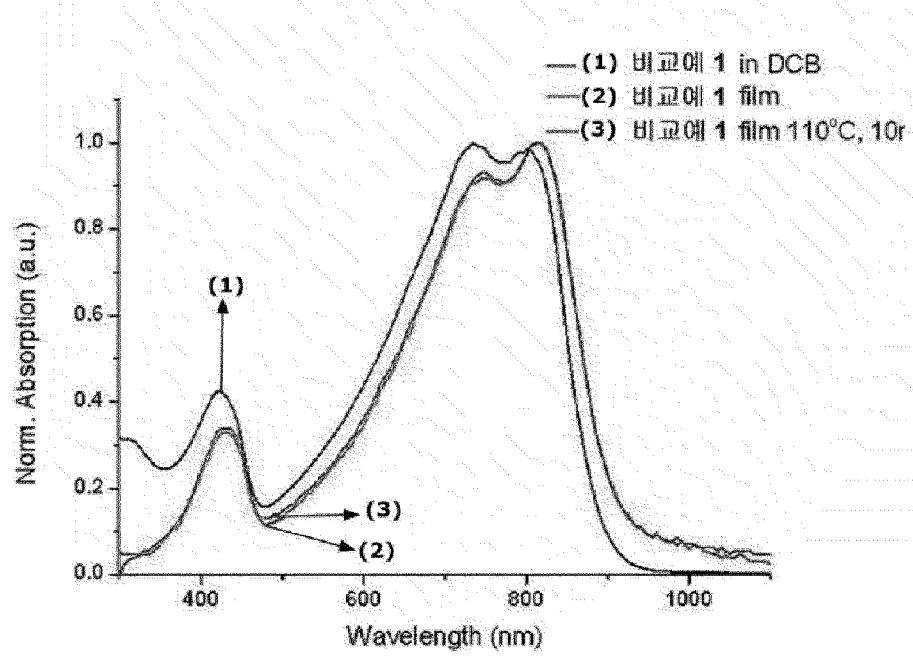


	RT	Area	% Area	Height
1	6.983	6867496	99.15	485725
2	8.140	9647	0.14	919
3	10.700	49404	0.71	4456

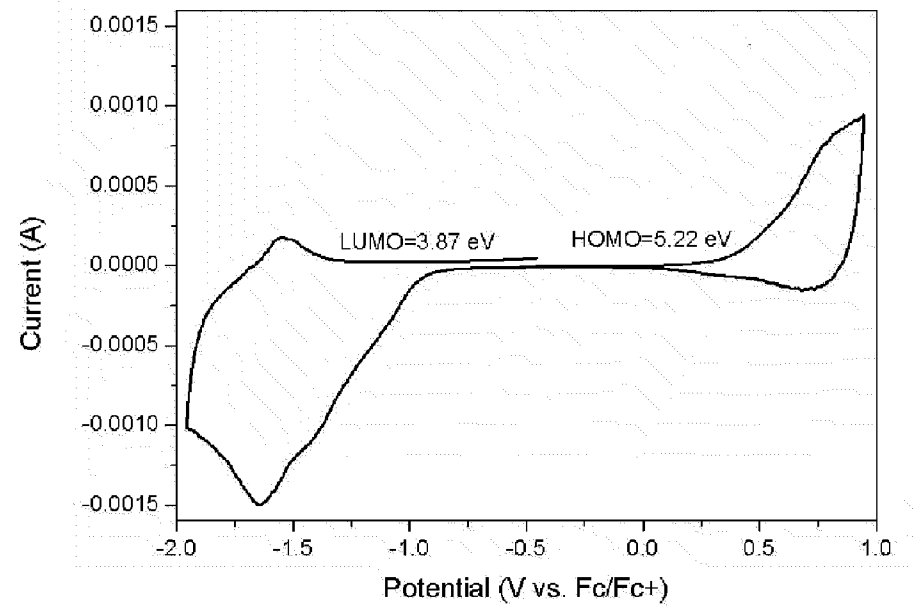
[도3]



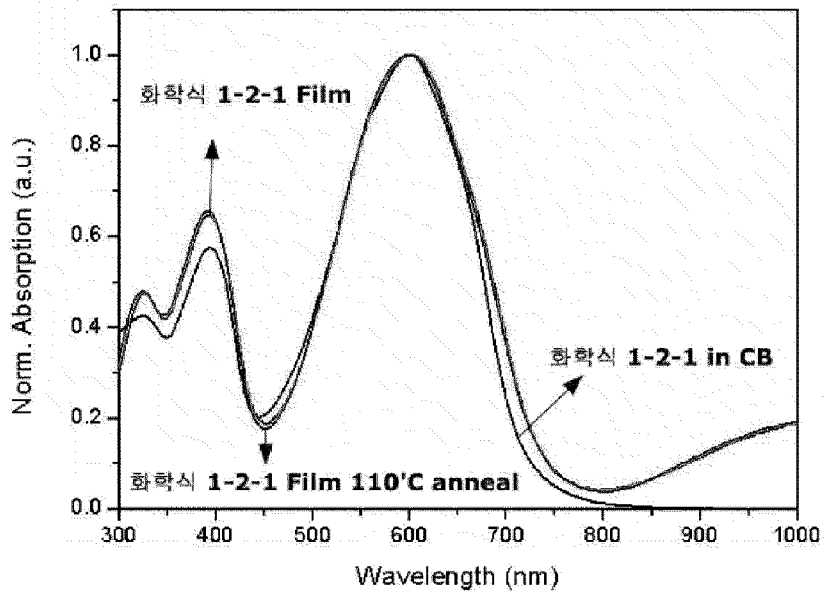
[도4]



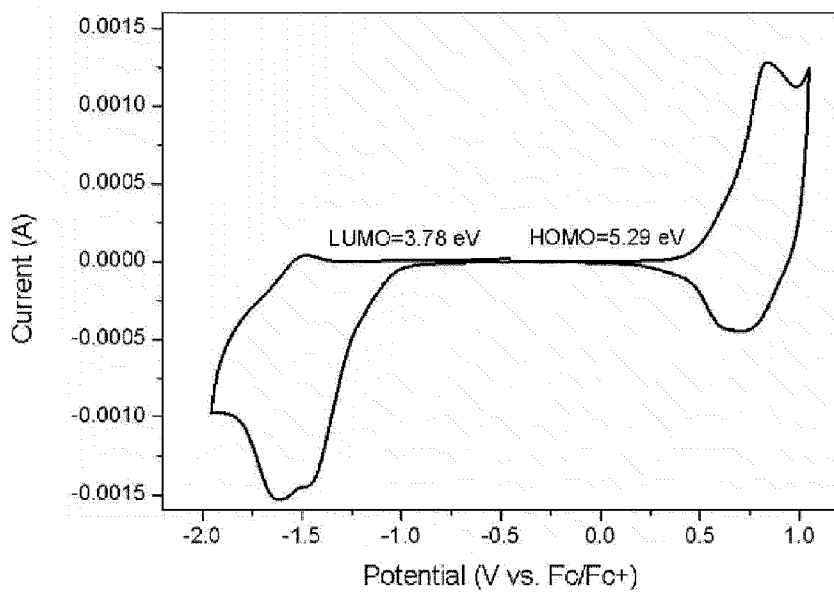
[도5]



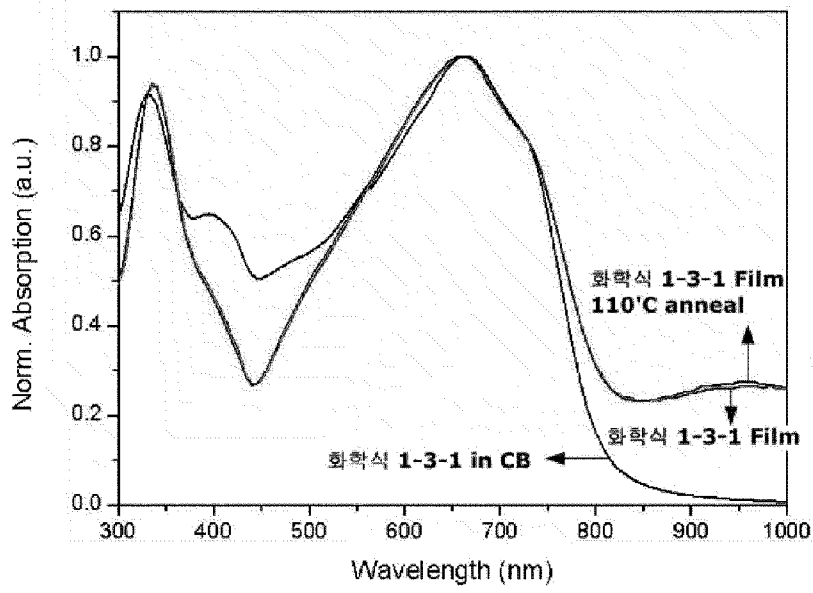
[도6]



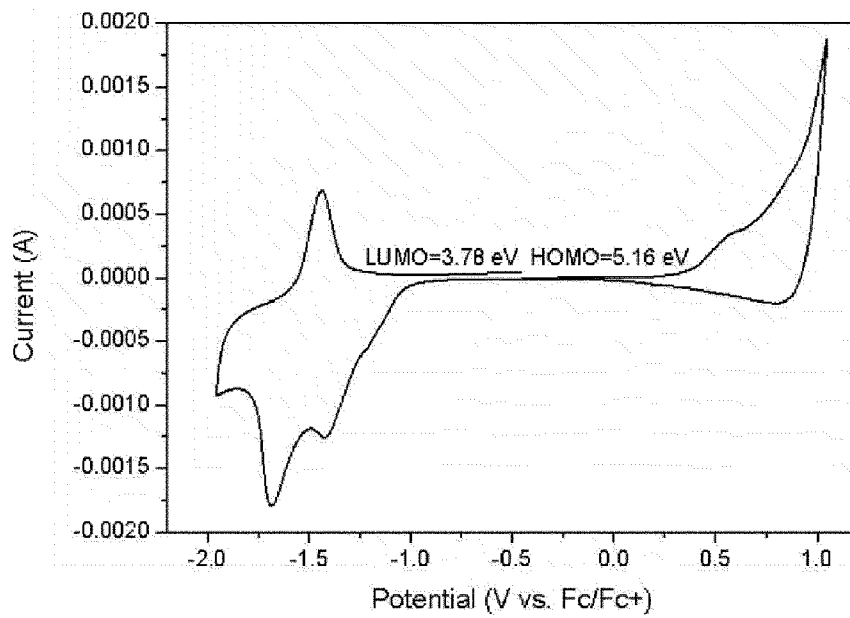
[도7]



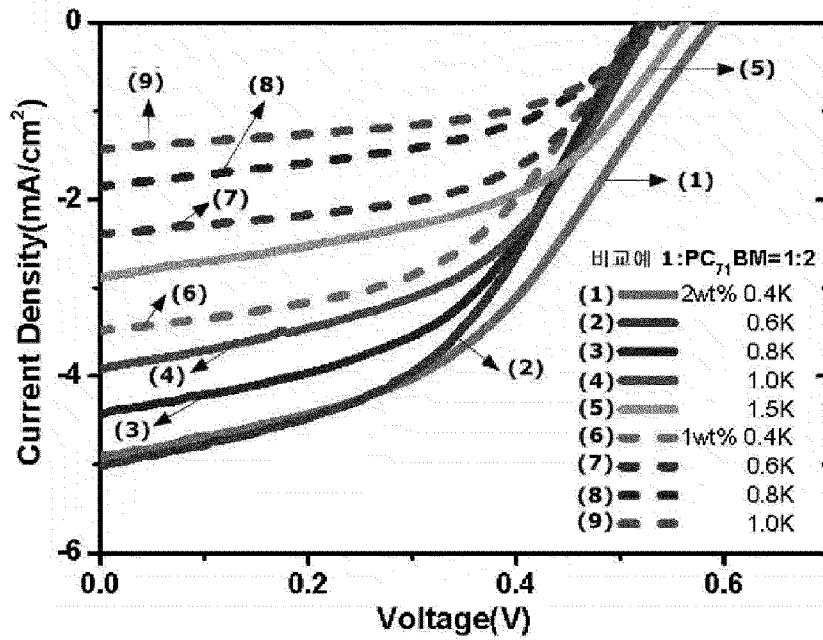
[도8]



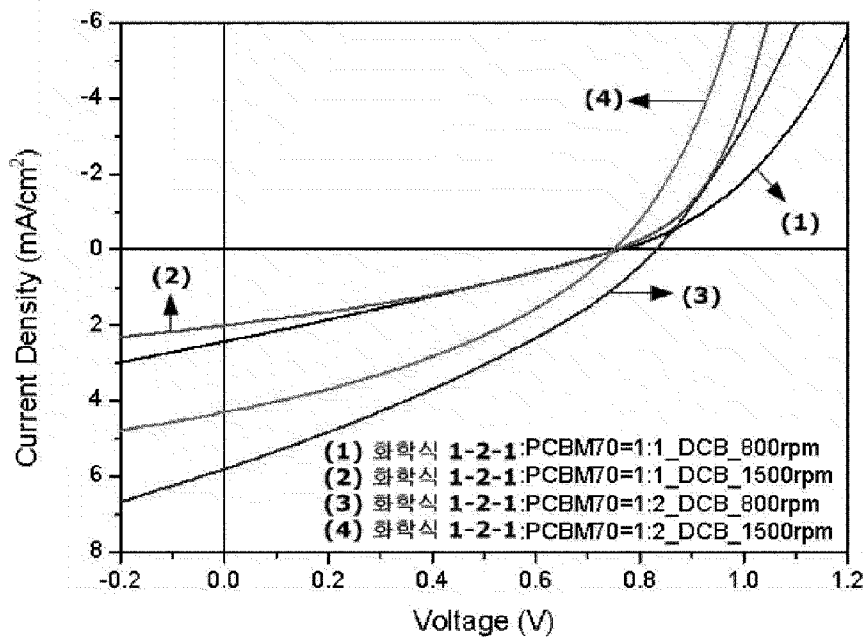
[도9]



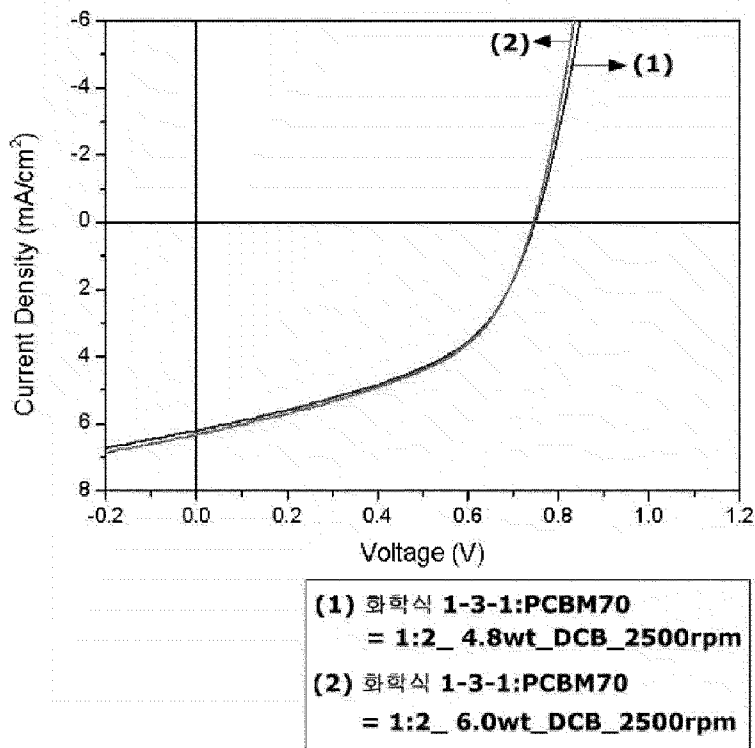
[도10]



[도11]



[도12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/002655

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 61/12(2006.01)i, C08L 65/00(2006.01)i, H01L 31/042(2006.01)i, C07D 235/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G 61/12; C08G 75/00; H01B 1/12; H01L 31/042; C08L 65/00; C07D 235/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: organic solar cell, polymer, polymer, benzodithiophene

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Jianhui Hou et al. Bandgap and Molecular Energy Level Control of Conjugated Polymer Photovoltaic Materials Based on Benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene. <i>Macromolecules</i> , 2008, vol. 41, pp. 6012-6018. See the entire document.	1-16
A	KR 10-2013-0090821 A (LG CHEM, LTD.) 14 August 2013 See abstract, chemical formula 3, chemical formula 14, chemical formula 15, structural formula 5, structural formula 14.	1-16
A	Samuel C. Price et al. Low Band Gap Polymers Based on Benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene: Rational Design of Polymers Leads to High Photovoltaic Performance. <i>Macromolecules</i> , 2010, vol. 43, pp. 4609-4612. See the entire document.	1-16
A	WO 2010-000669 A1 (BASF SE. et al.) 07 January 2010 See the entire document.	1-16
A	KR 10-2013-0040830 A (BASF SE., MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E.V. et al.) 24 April 2013 See the entire document.	1-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family


Date of the actual completion of the international search

07 JULY 2015 (07.07.2015)

Date of mailing of the international search report

08 JULY 2015 (08.07.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR


 Korean Intellectual Property Office
 Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
 Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/002655

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0090821 A	14/08/2013	CN 103946266 A	23/07/2014
		EP 2813526 A1	17/12/2014
		JP 2015-505868 A	26/02/2015
		KR 10-2013-0090736 A	14/08/2013
		TW 201345946 A	16/11/2013
		US 2014-0290747 A1	02/10/2014
		WO 2013-119022 A1	15/08/2013
WO 2010-000669 A1	07/01/2010	CN 102084436 A	01/06/2011
		CN 102084436 B	17/10/2012
		EP 2297748 A1	23/03/2011
		JP 05735418 B2	17/06/2015
		JP 2011-526631 A	13/10/2011
		KR 10-2011-0043631 A	27/04/2011
		TW 201008978 A	01/03/2010
		US 2011-0168264 A1	14/07/2011
		US 8598304 B2	03/12/2013
KR 10-2013-0040830 A	24/04/2013	CN 102834945 A	19/12/2012
		EP 2553743 A1	06/02/2013
		JP 2013-523931 A	17/06/2013
		WO 2011-120951 A1	06/10/2011

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08G 61/12(2006.01)i, C08L 65/00(2006.01)i, H01L 31/042(2006.01)i, C07D 235/02(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08G 61/12; C08G 75/00; H01B 1/12; H01L 31/042; C08L 65/00; C07D 235/02 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 유기 태양 전지, 중합체, 고분자, 벤조디티오펜		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	Jianhui Hou 외 6명. Bandgap and Molecular Energy Level Control of Conjugated Polymer Photovoltaic Materials Based on Benzo[1,2-b:4,5-b'] dithiophene. Macromolecules, 2008, vol.41, pp.6012-6018. 문서 전체 참조.	1-16
A	KR 10-2013-0090821 A (주식회사 엘지화학) 2013.08.14. 요약, 화학식 3, 화학식 14, 화학식 15, 구조식 5, 구조식 14 참조.	1-16
A	Samuel C.Price 외 2명. Low Band Gap Polymers Based on Benzo[1,2-b:4,5-b'] dithiophene: Rational Design of Polymers Leads to High Photovoltaic Performance. Macromolecules, 2010, vol.43, pp.4609-4612. 문서 전체 참조.	1-16
A	WO 2010-000669 A1 (BASF SE 외 7명) 2010.01.07. 문서 전체 참조.	1-16
A	KR 10-2013-0040830 A (BASF SE, Max-Planck-Gesellschaft zur Frderung der Wissenschaften e.V. 외 1명) 2013.04.24. 문서 전체 참조.	1-16
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2015년 07월 07일 (07.07.2015)		국제조사보고서 발송일 2015년 07월 08일 (08.07.2015)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 김은희 전화번호 +82-42-481-5543 

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0090821 A	2013/08/14	CN 103946266 A	2014/07/23
		EP 2813526 A1	2014/12/17
		JP 2015-505868 A	2015/02/26
		KR 10-2013-0090736 A	2013/08/14
		TW 201345946 A	2013/11/16
		US 2014-0290747 A1	2014/10/02
		WO 2013-119022 A1	2013/08/15
WO 2010-000669 A1	2010/01/07	CN 102084436 A	2011/06/01
		CN 102084436 B	2012/10/17
		EP 2297748 A1	2011/03/23
		JP 05735418 B2	2015/06/17
		JP 2011-526631 A	2011/10/13
		KR 10-2011-0043631 A	2011/04/27
		TW 201008978 A	2010/03/01
		US 2011-0168264 A1	2011/07/14
		US 8598304 B2	2013/12/03
KR 10-2013-0040830 A	2013/04/24	CN 102834945 A	2012/12/19
		EP 2553743 A1	2013/02/06
		JP 2013-523931 A	2013/06/17
		WO 2011-120951 A1	2011/10/06