

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0073470

(43) 공개일자 2021년06월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 61/12 (2006.01) H01L 27/30 (2006.01)

H01L 51/05 (2006.01) H01L 51/42 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08G 61/126 (2013.01)

H01L 27/30 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0170476

(22) 출원일자 2020년12월08일

심사청구일자 2020년12월08일

(30) 우선권주장

1020190164094 2019년12월10일 대한민국(KR)

(71) 출원인

경상국립대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

권순기

경상남도 진주시 내동로348번길 10 가좌그린빌주

공아파트102-1103

김윤희

경상남도 진주시 내동로348번길 10 가좌그린빌주

공아파트102-1103

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 플러스

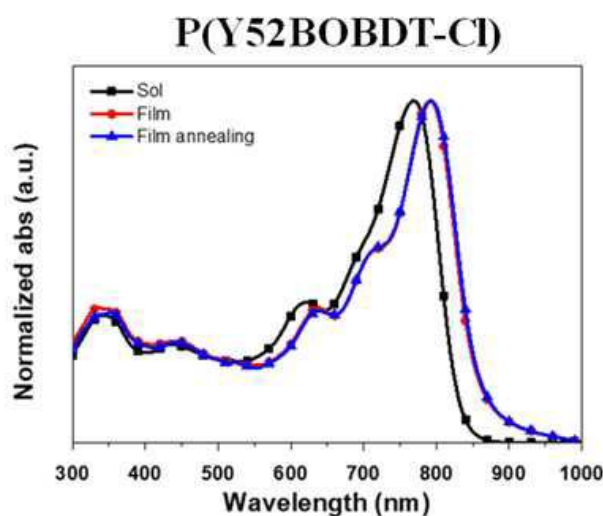
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 신규한 중합체 및 이를 이용하는 유기 전자 소자

(57) 요약

본 발명은 신규한 중합체 및 이를 이용하는 유기 전자 소자에 관한 것으로, 본 발명에 따른 중합체는 전자주개 및 전가받게 유닛을 포함하는 A-D-A 구조의 중심골격에 티오펜, 셀레노펜 또는 이들의 조합을 포함하는 고리계의 전자주개를 도입하여, 우수한 화학적 및 열적 안정성을 가질 뿐만 아니라 결정성이 좋아지고, 분자 간 스택킹이 가능하여 전하 이동도를 극대화시킬 수 있다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

H01L 51/05 (2013.01)

H01L 51/424 (2013.01)

C08G 2261/91 (2013.01)

(72) 발명자

순청

경상남도 진주시 진주대로 501 경상대학교 404-516

이근진

경상남도 진주시 봉래길27번길 6-8

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415165174

과제번호 20173010013000

부처명 산업통상자원부

과제관리(전문)기관명 한국에너지기술평가원

연구사업명 신재생에너지핵심기술개발(R&D)

연구과제명 [RCMS]고신뢰 OPV용 폴리렌-프리 광활성층 조합재료 및 R2R 공정에 의한 대면적 유
기태양전지 모듈기술 개발(3차년도)

기 여 율 50/100

과제수행기관명 경상대학교산학협력단

연구기간 2019.01.01 ~ 2019.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711084180

과제번호 2018R1A2A1A05078734

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)

연구과제명 [EZBARO]새로운 설계 개념을 통한 친환경 공정 가능한 고성능 유기 전자 소재
개발(2차년도)

기 여 율 50/100

과제수행기관명 경상대학교

연구기간 2019.03.01 ~ 2020.02.29

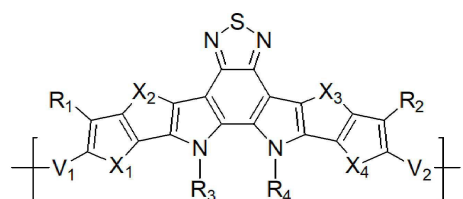
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식1로 표시되는 반복단위 및 하기 화학식2로 표시되는 반복단위를 포함하는 중합체:

[화학식1]



[화학식2]



상기 화학식1 및 화학식2에서,

R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 C1-C30알킬이고;

X₁ 내지 X₄는 각각 독립적으로 O, S 또는 Se이고;

V₁ 및 V₂는 각각 독립적으로 메틸리덴을 연결기로 하는 융합고리이고, 상기 융합고리는 각각 독립적으로 C1-C30알킬, C1-C30알콕시, C1-C30알킬티오, 할로젠, 시아노, 할로C1-C30알킬, 니트로 및 히드록시에서 선택되는

하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있고, 상기 융합고리의 -CH₂-는 카보닐, 티오카보닐 또는 로 대체될 수 있으며, 상기 R은 각각 독립적으로 수소, C1-C30알킬, C1-C30알콕시, C1-C30알킬티오, 할로젠, 시아노, 니트로, 히드록시, 할로C1-C30알킬, C1-C30알킬카보닐 또는 C1-C30알킬카보닐옥시이고, 상기 융합고리는 N, O, S 및 Se로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함할 수 있고;

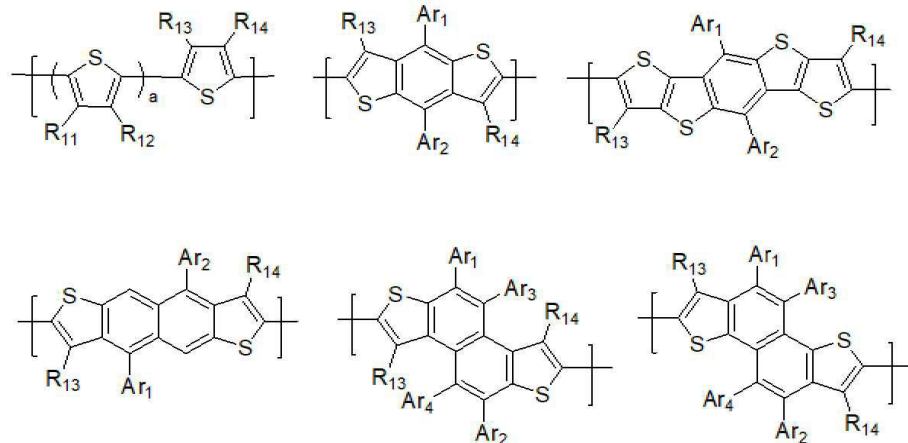
Ar은 벤조디티오펜렌, 벤조디티오펜노티오펜렌, 나프토디티오펜렌, 티오펜렌, 벤조티오펜노셀레노페닐렌, 벤조디셀레노페닐렌, 벤조디셀레노셀레노페닐렌, 나프토디셀레노페닐렌, 셀레노페닐렌 또는 이들의 조합이고, 상기 Ar은 각각 독립적으로 C1-C30알킬, C1-C30알콕시, C1-C30알킬티오, C6-C30아릴, C3-C30헤테로아릴, 할로젠, 시아노, 니트로, 히드록시 및 이들의 조합에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 화학식2로 표시되는 반복단위는,

하기 구조에서 선택되는 것인, 중합체:



상기 구조에서,

a는 0 내지 5의 정수에서 선택되고;

R₁₁ 및 R₁₂는 각각 독립적으로 C1-C30알킬이고;

R₁₃ 및 R₁₄는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C30알킬이고;

Ar₁ 내지 Ar₄는 각각 독립적으로 수소 또는 C3-C30헤테로아릴이고, 상기 헤테로아릴은 C1-C30알킬, C1-C30알콕시, C1-C30알킬티오, 할로젠, 히드록시 및 이들의 조합에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 구조에서 상기 Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 C1-C30알킬, 할로젠 또는 이들의 조합에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환된 C3-C30헤테로아릴이고, 상기 Ar₃ 및 Ar₄는 수소인, 중합체.

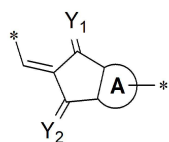
청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 V₁ 및 V₂는,

각각 독립적으로 하기 화학식A로 표시되는 것인, 중합체:

[화학식A]



상기 화학식A에서,

Y₁ 및 Y₂는 각각 독립적으로 O, S 또는 CR_aR_b이고, 상기 R_a 및 R_b는 각각 독립적으로 할로젠, 시아노, 니트로, 히드록시, C1-C30알킬카보닐 또는 C1-C30알킬카보닐옥시이고;

A는 C6-C20방향족 고리 또는 C3-C20헤테로방향족 고리이며, 상기 방향족 고리 및 헤테로방향족 고리는 C1-C30알킬, C1-C30알콕시, C1-C30알킬티오, 할로젠, 시아노, 할로C1-C30알킬, 니트로 및 히드록시에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.

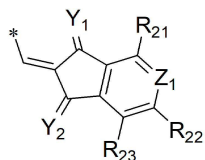
청구항 5

제 4항에 있어서,

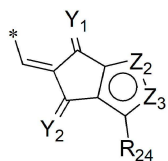
상기 V_1 및 V_2 는,

각각 독립적으로 하기 화학식B 또는 화학식C로 표시되는 것인, 중합체:

[화학식B]



[화학식C]



상기 화학식B 및 화학식C에서,

Y_1 및 Y_2 는 각각 독립적으로 O, S 또는 CR_aR_b 이고, R_a 및 R_b 는 각각 독립적으로 할로젠, 시아노, 니트로, 히드록시, C1-C30알킬카보닐 또는 C1-C30알킬카보닐옥시이고, 상기 Y_1 및 Y_2 는 서로 상이하고;

Z_2 및 Z_3 중 하나는 CR_c 이고, 나머지 하나는 O, S 또는 Se이고, 상기 R_c 는 수소, C1-C30알킬, C1-C30알콕시, C1-C30알킬티오, 할로젠, 시아노, 니트로, 히드록시 또는 할로C1-C30알킬이고;

Z_1 은 CR_d 또는 N이고, 상기 R_d 는 수소, C1-C30알킬, C1-C30알콕시, C1-C30알킬티오, 할로젠, 시아노, 니트로, 히드록시 또는 할로C1-C30알킬이거나 인접한 치환기인 R_{21} 또는 R_{22} 와 연결되어 방향족 융합고리를 형성할 수 있으며;

R_{21} 내지 R_{24} 는 각각 독립적으로 수소, C1-C30알킬, C1-C30알콕시, C1-C30알킬티오, 할로젠, 시아노, 니트로, 히드록시 또는 할로C1-C30알킬이다.

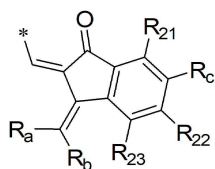
청구항 6

제 5항에 있어서,

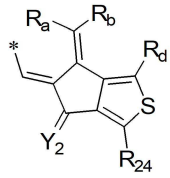
상기 V_1 및 V_2 는,

각각 독립적으로 하기 화학식D, 화학식E, 화학식F 또는 화학식G로 표시되는 것인, 중합체:

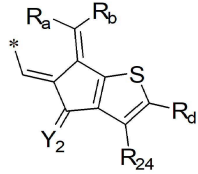
[화학식D]



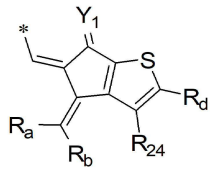
[화학식E]



[화학식F]



[화학식G]



상기 화학식D 내지 화학식G에서,

Y_1 및 Y_2 는 각각 독립적으로 O 또는 S 이고;

R_a 및 R_b 는 각각 독립적으로 할로젠, 시아노, 니트로, 히드록시, C1-C30알킬카보닐 또는 C1-C30알킬카보닐옥시이고;

R_c 및 R_d 는 각각 독립적으로 수소, C1-C30알킬, C1-C30알콕시, C1-C30알킬티오, 할로젠, 시아노 또는 할로C1-C30알킬이고;

R_{21} 내지 R_{24} 은 각각 독립적으로 수소, C1-C30알킬, C1-C30알콕시, C1-C30알킬티오, 할로젠, 시아노 또는 할로C1-C30알킬이다.

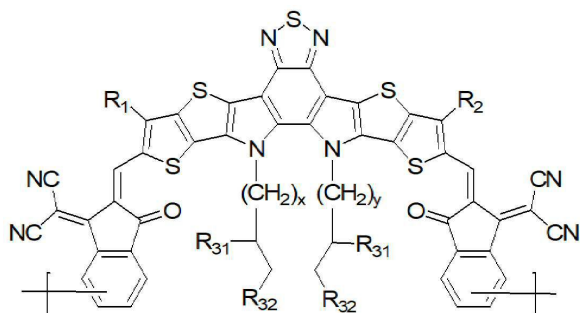
청구항 7

제 1항에 있어서,

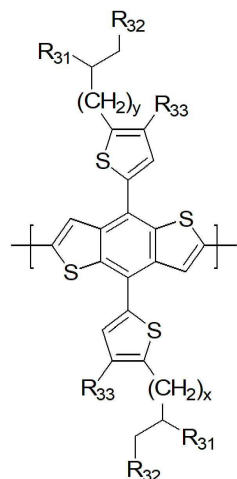
상기 중합체는,

하기 화학식3으로 표시되는 반복단위 및 하기 화학식4로 표시되는 반복단위를 포함하는 중합체:

[화학식3]



[화학식4]



상기 화학식3 및 화학식4에서,

R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 직쇄C8-C30알킬이고;

R_{31} 및 R_{32} 는 각각 독립적으로 분쇄C1-C7알킬이고;

x 및 y 는 각각 독립적으로 1 내지 7에서 선택되는 정수이고;

R_{33} 은 각각 독립적으로 수소, 플루오로 또는 클로로이다.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 화학식1로 표시되는 반복단위의 몰분율(p) 및 상기 화학식2로 표시되는 반복단위의 몰분율(q)는 $0 < p < 1$, $0 < q < 1$ 이고, $p+q=1$ 를 만족하는 것인, 중합체.

청구항 9

제 1항 내지 제 8항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 중합체를 포함하는 유기 전자 소자.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 유기 전자 소자는,

유기 태양전지, 유기 박막 트랜지스터, 유기메모리, 유기감광체 또는 유기 광센서인, 유기 전자 소자.

청구항 11

제 9항에 있어서,

상기 유기 전자 소자는 유기 태양전지인, 유기 전자 소자.

청구항 12

제 9항에 있어서,

상기 중합체는,

상기 유기 태양전지의 광활성층에 포함되는 것인, 유기 전자 소자.

청구항 13

제 10항에 있어서,
상기 중합체는,
전자수용체로 사용되는 것인, 유기 전자 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규한 중합체 및 이를 이용하는 유기 전자 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 고유가 및 화석연료 사용에 따른 환경오염 문제가 대두되면서, 지속가능한 친환경 에너지원에 대한 요구가 급격히 증대되고 있다. 친환경 에너지원으로는 태양광, 풍력, 수력, 파력, 지열 등이 대표적인데, 이중 태양광을 이용하여 전력을 생산할 수 있는 태양전지가 장소 구애가 가장 적고 무한한 전기 에너지원으로서 주목 받고 있다. 지구 표면에 도달하는 태양에너지 1.7×10^{15} TW로부터 실질적으로 발굴 가능한 태양에너지 양은 600TW인 것으로 추정된다. 이때, 10% 효율을 갖는 태양광 발전소를 이용할 수 있다면 약 60TW의 전력을 공급할 수 있다. 이는 지구의 에너지 예상 요구량 2050년 28TW인 것과 비교하면 지속가능한 에너지원에 대한 미래의 요구를 만족시키고도 남을 막대한 양이다.

[0003] 종래 태양전지는 무기물을 이용한 1세대 결정형 실리콘 태양전지가 태양광 발전 시장의 90%를 차지하고 있다. 그러나, 이는 화석연료에 비해 발전 단가가 5~20배 이상 높아 장기간의 중·대단위 발전용으로 사용될 뿐이며, 그 응용 가치가 낮았다. 이로 인해 실리콘 태양전지를 대체하는 2세대 박막형 태양전지 기술(CdTe, CIGS 등)이 급부상하였으며 나머지 10%의 시장을 점유하고 있다. 그러나, 2세대 태양전지 기술 또한 일부 소재가 귀금속으로 분류되고 소자의 제작 시 진공 및 고온 공정 등을 통해서 반도체 박막을 형성하기 때문에 고가의 장비가 필수로 요구된다. 이러한 문제점들을 해결할 저가의 태양전지로 유기 태양전지가 있다. 이는 유기물을 사용하기 때문에 용액공정이 가능하여 태양전지의 단가를 낮추고 기계적 유연성, 디자인의 용이성, 다양성으로 의류, 휴대용 전기·전자제품 등 응용 가능성이 무궁무진하여 차세대 태양전지로 부각되고 있다.

[0004] 그러나, 유기 태양전지 실용화를 위해서는 효율향상, 수명연장, 대면적화, 인쇄 가능한 소재의 개발 및 투명전극의 확보 등이 선결과제이다. 이중에서도 단연, 유기 태양전지의 고효율화가 중요하다 할 수 있다. 저온 용액공정이 가능한 고흡광성 고성능(고효율 및 고안정성) 소재의 개발만으로도 생산단가를 획기적으로 낮출 수 있으며 상술된 종래기술의 문제들을 연쇄적으로 해결 할 수 있다.

[0005] 최근 유기 태양전지는 광활성층 전자받개 물질의 종류에 따라서 풀러렌계와 비-풀러렌계 유기 태양전지로 나뉜다. 현재 유기 태양전지 효율은 풀러렌계의 경우 NREL(National Renewable Energy Laboratory) 인증 기준 11.5%가 세계 최고이며, 비-풀러렌계의 경우 비공식적으로 13.1% 이다. 지금의 수준까지 발전하는데 풀러렌계 유기 태양전지가 약 15년 이상 걸린데 반해 비-풀러렌계 유기 태양전지는 불과 5년도 걸리지 않았다. 또한, 유기 태양전지의 안정성 측면에서도 비-풀러렌계가 대체로 풀러렌계 보다 우수한 것으로 보고되고 있다. 대표적으로 풀러렌계 유기 태양전지에서 세계 최고 효율을 나타내고 있는 유사 유도체, PCE11의 경우, 대기중에서 5일의 노화를 거칠 시 번-인(Burn-in) 분해가 나타나 효율이 약 39% 감소하는 것으로 보고된 바 있다.

[0006] 이와 같은 기술적 배경 하에서, 본 발명자들은 효율 및 안정성이 우수한 비-풀러렌계에서 고성능을 구현할 수 있는 신규한 중합체 및 이에 대한 용도를 제안하고자 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상기와 같은 문제점을 해결하고자, 본 발명은 확장된 공액 구조를 갖으며, 분자 간 스택킹이 가능하여 분자 내의 전하 이동도 극대화시킨 신규한 중합체 및 이의 용도를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 상세하게, 본 발명은 적절한 결정성, 용해도 그리고 상대 전자도너 물질과 최적의 HOMO(High Occupied Molecular Orbital) 오프셋 에너지 레벨을 가지도록 중합체의 구성성분 및 그 비율을 조절하여 비-풀러렌계에서 고성능을 구현할 수 있는 중합체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 상세하게, 본 발명은 본 발명의 중합체를 채용함에 따라 우수한 광효율을 가지는 유기 전자 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

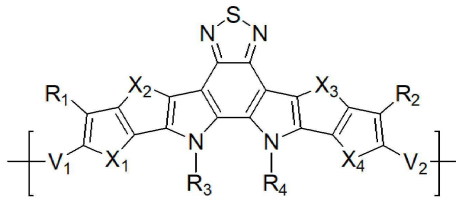
[0010] 상세하게, 본 발명은 본 발명의 중합체를 광활성층에 채용함에 따라 우수한 광전변환효율을 가지는 유기 태양전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 상술된 목적을 위하여, 본 발명은 다음과 같은 수단을 포함할 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따른 중합체는 중심 전자주게 유닛(D) 및 상기 중심 전자주게 유닛(D)의 양쪽에 말단 전자받게 유닛(A)으로 이루어진 A-D-A의 화합물을 중심골격으로 하고, 적절한 양태의 전자주게를 도입함으로써, 입체장애가 최소화되고 용해도와 산화안정성이 우수하며 전하 이동도를 극대화시킨 구조를 갖는 것으로, 하기 화학식1 및 화학식2로 표시되는 반복단위를 포함하는 것일 수 있다.

[0013] [화학식1]



[0014]

[0015] [화학식2]

[0016] $-\text{Ar}-$

[0017] [상기 화학식1 및 화학식2에서,

[0018] R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 C1-C30알킬이고;

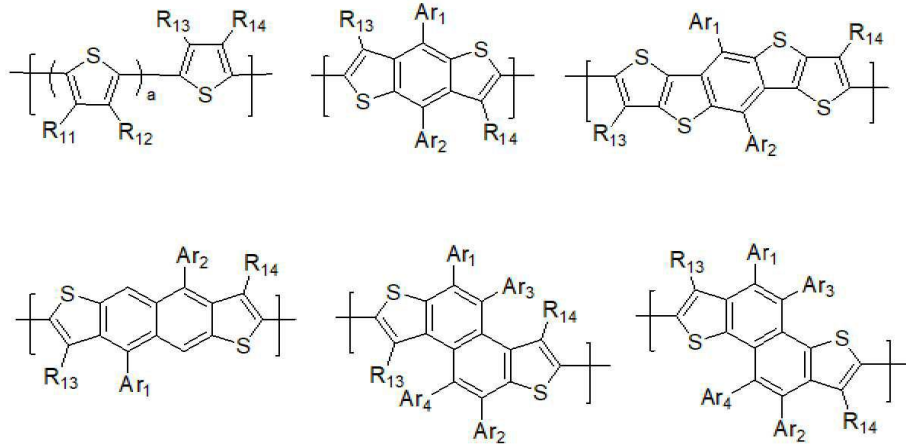
[0019] X₁ 내지 X₄는 각각 독립적으로 O, S 또는 Se이고;

[0020] V₁ 및 V₂는 각각 독립적으로 메틸리덴을 연결기로 하는 융합고리이고, 상기 융합고리는 각각 독립적으로 C1-C30알킬, C1-C30알콕시, C1-C30알킬티오, 할로젠, 시아노, 할로C1-C30알킬, 니트로 및 히드록시에서 선택되는

하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있고, 상기 융합고리의 -CH₂-는 카보닐, 티오카보닐 또는 $\begin{matrix} \text{R} & \text{R} \\ & \parallel \\ * & \text{C} & * \end{matrix}$ 로 대체될 수 있으며, 상기 R은 각각 독립적으로 수소, C1-C30알킬, C1-C30알콕시, C1-C30알킬티오, 할로젠, 시아노, 니트로, 히드록시, 할로C1-C30알킬, C1-C30알킬카보닐 또는 C1-C30알킬카보닐옥시이고, 상기 융합고리는 N, O, S 및 Se로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함할 수 있고;

[0021] Ar은 벤조디티오펜렌, 벤조디티오펜노티오펜렌, 나프토디티오펜렌, 티오펜렌, 벤조티오펜노티오펜렌, 벤조디셀레노티오펜렌, 나프토디셀레노티오펜렌, 셀레노티오펜렌 또는 이들의 조합이고, 상기 Ar은 각각 독립적으로 C1-C30알킬, C1-C30알콕시, C1-C30알킬티오, C6-C30아릴, C3-C30헤테로아릴, 할로젠, 시아노, 니트로, 히드록시 및 이들의 조합에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.]

[0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 중합체에 있어서, 상기 화학식2로 표시되는 반복단위[Ar]는 하기 구조에서 선택되는 것일 수 있다.



[0023]

[0024] [상기 구조에서,

[0025] a는 0 내지 5의 정수에서 선택되고;

[0026] R₁₁ 및 R₁₂는 각각 독립적으로 C1-C30알킬이고;

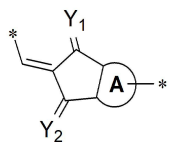
[0027] R₁₃ 및 R₁₄는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C30알킬이고;

[0028] Ar₁ 내지 Ar₄는 각각 독립적으로 수소 또는 C3-C30헤테로아릴이고, 상기 헤테로아릴은 C1-C30알킬, C1-C30알콕시, C1-C30알킬티오, 할로젠, 히드록시 및 이들의 조합에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.]

[0029] 본 발명의 일 실시예에 따른 중합체에 있어서, 상기 구조의 상기 Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 C1-C30알킬, 할로젠 또는 이들의 조합에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환된 C3-C30헤테로아릴이고, 상기 Ar₃ 및 Ar₄는 수소인 것일 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 실시예에 따른 중합체에 있어서, 상기 V₁ 및 V₂는 각각 독립적으로 하기 화학식A로 표시되는 것일 수 있다.

[0031] [화학식A]



[0032]

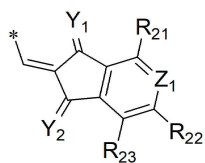
[0033] [상기 화학식A에서,

[0034] Y₁ 및 Y₂는 각각 독립적으로 O, S 또는 CR_aR_b이고, 상기 R_a 및 R_b는 각각 독립적으로 할로젠, 시아노, 니트로, 히드록시, C1-C30알킬카보닐 또는 C1-C30알킬카보닐옥시이고;

[0035] A는 C6-C20방향족 고리 또는 C3-C20헤테로방향족 고리이며, 상기 방향족 고리 및 헤테로방향족 고리는 C1-C30알킬, C1-C30알콕시, C1-C30알킬티오, 할로젠, 시아노, 할로C1-C30알킬, 니트로 및 히드록시에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.]

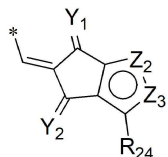
[0036] 본 발명의 일 실시예에 따른 중합체에 있어서, 상기 V₁ 및 V₂는 각각 독립적으로 하기 화학식B 또는 화학식C로 표시되는 것일 수 있다.

[0037] [화학식B]



[0038]

[0039] [화학식C]



[0040]

[0041] [상기 화학식B 및 화학식C에서,

[0042] Y_1 및 Y_2 는 각각 독립적으로 O, S 또는 CR_aR_b 이고, R_a 및 R_b 는 각각 독립적으로 할로젠, 시아노, 니트로, 히드록시, C1-C30알킬카보닐 또는 C1-C30알킬카보닐옥시이고, 상기 Y_1 및 Y_2 는 서로 상이하고;

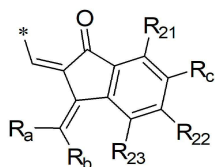
[0043] Z_2 및 Z_3 중 하나는 CR_c 이고, 나머지 하나는 O, S 또는 Se이고, 상기 R_c 는 수소, C1-C30알킬, C1-C30알콕시, C1-C30알킬티오, 할로젠, 시아노, 니트로, 히드록시 또는 할로C1-C30알킬이고;

[0044] Z_1 은 CR_d 또는 N이고, 상기 R_d 는 수소, C1-C30알킬, C1-C30알콕시, C1-C30알킬티오, 할로젠, 시아노, 니트로, 히드록시 또는 할로C1-C30알킬이거나 인접한 치환기인 R_{21} 또는 R_{22} 와 연결되어 방향족 융합고리를 형성할 수 있으며;

[0045] R_{21} 내지 R_{24} 는 각각 독립적으로 수소, C1-C30알킬, C1-C30알콕시, C1-C30알킬티오, 할로젠, 시아노, 니트로, 히드록시 또는 할로C1-C30알킬이다.]

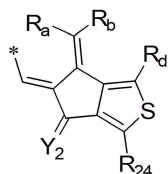
[0046] 본 발명의 일 실시예에 따른 중합체에 있어서, 상기 V_1 및 V_2 는 각각 독립적으로 하기 화학식D, 화학식E, 화학식F 또는 화학식G로 표시되는 것일 수 있다.

[0047] [화학식D]



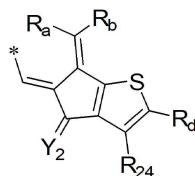
[0048]

[0049] [화학식E]



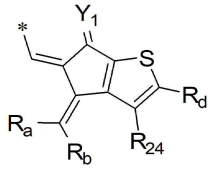
[0050]

[0051] [화학식F]



[0052]

[0053] [화학식G]



[0054]

[0055] [상기 화학식 D 내지 G에서,

[0056] Y_1 및 Y_2 는 각각 독립적으로 O 또는 S 이고;

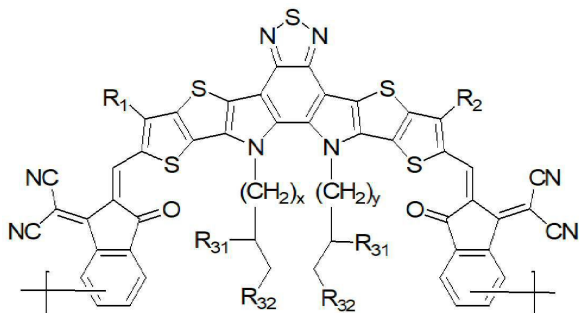
[0057] R_a 및 R_b 는 각각 독립적으로 할로젠, 시아노, 니트로, 히드록시, C1-C30알킬카보닐 또는 C1-C30알킬카보닐옥시이고;

[0058] R_c 및 R_d 는 각각 독립적으로 수소, C1-C30알킬, C1-C30알콕시, C1-C30알킬티오, 할로젠, 시아노 또는 할로C1-C30알킬이고;

[0059] R_{21} 내지 R_{24} 은 각각 독립적으로 수소, C1-C30알킬, C1-C30알콕시, C1-C30알킬티오, 할로젠, 시아노 또는 할로C1-C30알킬이다.]

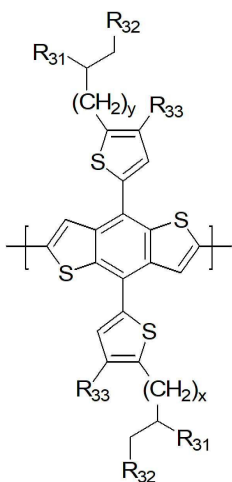
[0060] 본 발명의 일 실시예에 따른 중합체에 있어서, 상기 중합체는 구체적으로 하기 화학식3으로 표시되는 반복단위 및 하기 화학식4로 표시되는 반복단위를 포함하는 것일 수 있다.

[0061] [화학식3]



[0062]

[0063] [화학식4]



[0064]

[0065] [상기 화학식3 및 화학식4에서,

[0066] R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 직쇄C8-C30알킬이고;

[0067] R_{31} 및 R_{32} 는 각각 독립적으로 분쇄C1-C7알킬이고;

- [0068] x 및 y 는 각각 독립적으로 1 내지 7에서 선택되는 정수이고;
- [0069] R_{33} 은 각각 독립적으로 수소, 플루오로 또는 클로로이다.]
- [0070] 본 발명의 일 실시예에 따른 중합체에 있어서, 상기 중합체는 상기 화학식1로 표시되는 반복단위의 몰분율(p) 및 상기 화학식2로 표시되는 반복단위의 몰분율(q)은 $0 < p < 1$, $0 < q < 1$ 이고, $p+q=1$ 를 만족하는 것일 수 있다.
- [0071] 또한, 본 발명은 일 실시예에 따른 상기 중합체를 포함하는 유기 전자 소자를 제공한다.
- [0072] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전자 소자는 유기 발광 소자, 유기 박막 트랜지스터, 유기 광센서 또는 유기 태양전지 등일 수 있으며, 바람직하게는 유기 태양전지일 수 있다.
- [0073] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전자 소자에 있어서, 상기 중합체는 유기 태양전지의 광활성층에 포함될 수 있으며, 바람직하게는 전자수용체로 상기 유기 태양전지의 광활성층에 포함될 수 있다.

발명의 효과

- [0074] 본 발명에 따른 중합체는 중심골격에 티오펜, 셀레노펜 또는 이들의 조합을 포함하는 고리계의 전자주체를 도입하여, 우수한 화학적 및 열적 안정성을 가질 뿐만 아니라 결정성이 좋아져 분자 간 스택킹이 가능하다. 또한, 유기 태양전지에 통상적으로 사용되는 상대 전자도너 물질, 즉 공지의 전자공여체와 벌크헤테로정선을 형성하여 광활성층 물질로 이용될 수 있음은 물론 고성능의 유기 태양전지를 제공할 수 있다.
- [0075] 본 발명에 따른 중합체는 최적의 HOMO 오프셋 에너지 레벨을 가지도록 중합체의 구성성분 비율을 조절할 수 있고, 상대적으로 적은 사용량에도 불구하고 이를 채용한 유기 태양전지의 높은 효율 및 우수한 안정성을 구현할 수 있어 좋다. 또한, 낮은 온도에서도 용해도와 결정성이 우수하고, 산화안정성이 우수하며, 이를 포함한 용액을 스핀코팅이나 슬롯다이 등을 통해 코팅시 전처리 및 후처리 공정이 필요하지 않다. 이에, 대면적에 열처리 공정 없이 균일하게 박막을 형성할 수 있고, 롤투롤(roll-to-roll) 공정에 적합한 소재로서 차세대 유기 태양전지 실용화에 유용하게 이용될 수 있다.
- [0076] 또한, 본 발명에 따른 중합체는 공지의 전자공여체와의 혼용성이 높다. 광활성층에 본 발명에 따른 중합체 및 공지의 전자공여체를 포함하는 경우, 광을 효과적으로 흡수할 수 있고 정공과 전자를 용이하게 분리할 수 있으며 분리된 정공과 전자를 용이하게 전달할 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 중합체를 광활성층에 포함하는 유기 전자 소자는 높은 효율을 구현한다. 나아가, 본 발명에 따른 중합체를 전자수용체로 채용한 유기 태양전지는 광효율을 향상시키며, 소자의 수명 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0077] 이와 같은 특성으로, 본 발명의 중합체는 전자수용체로 널리 사용되고 있는 풀러렌 유도체를 대체할 수 있는 화합물로 사용되어, 유기 태양전지의 안정성 및 효율을 현저하게 향상시킬 수 있다. 즉, 본 발명의 중합체는 비-풀러렌(non-fullerene)계 전자수용체로서 활용가능성이 매우 높다.

도면의 간단한 설명

- [0078] 도1은 실시예1에서 제조된 중합체(P(Y52BOBDT-H))의 용액상 및 필름상의 UV-vis 흡수 스펙트럼이다.
- 도2는 실시예2에서 제조된 중합체(P(Y52BOBDT-Cl))의 용액상 및 필름상의 UV-vis 흡수 스펙트럼이다.
- 도3은 실시예3에서 제조된 중합체(P(Y52BOBDT-F))의 용액상 및 필름상의 UV-vis 흡수 스펙트럼이다.
- 도4는 비교예1에서 사용된 전자수용체 화합물(Y5-2BO)의 용액상 및 필름상의 UV-vis 흡수 스펙트럼이다.

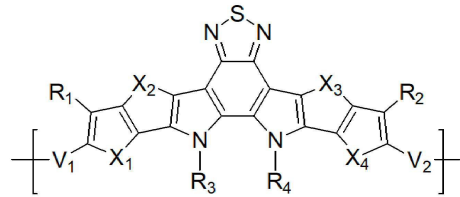
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0079] 본 발명에 따른 신규한 중합체 및 이를 이용하는 유기 전자 소자에 대하여 이하 상술하나, 이때 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0080] 본 명세서를 통해, 문맥에서 달리 필요하지 않으면, "포함하다" 및 "포함하는"이란 말은 제시된 단계 또는 구성 요소, 또는 단계 또는 구성요소들의 군을 포함하나, 임의의 다른 단계 또는 구성요소, 또는 단계 또는 구성요소들의 군이 배제되지는 않음을 내포하는 것으로 이해하여야 한다.

- [0081] 본 명세서의 용어 "치환체(substituent)", "라디칼(radical)", "기(group)", "모이어티(moiety)", 및 "절편(fragment)"은 서로 바꾸어 사용할 수 있다.
- [0082] 본 명세서의 용어 " C_A-C_B "는 "탄소수가 A 이상이고 B 이하"인 것을 의미한다.
- [0083] 본 명세서의 용어 "알킬"은 탄소 및 수소 원자만으로 구성된 1가의 직쇄 또는 분쇄 포화 탄화수소 라디칼을 의미한다. 상기 알킬은 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, t-부틸, 펜틸, 헥실, 에틸헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 도데실, 운데실 등을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다.
- [0084] 본 명세서의 용어 "아릴"은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 방향족 고리 1가의 유기 라디칼로, 각 고리에 적절하게는 4 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합 고리계를 포함하며, 다수개의 아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함한다. 예를 들어, 페닐, 나프틸, 비페닐, 안트릴, 인데닐, 플루오레닐 등을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다.
- [0085] 본 명세서의 용어 "헤테로아릴"은 방향족 고리 골격 원자로서 N, O, S 및 Se 등으로부터 선택되는 1 내지 4개의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 방향족 고리 골격 원자가 탄소인 아릴 그룹을 의미하는 것으로, 5 내지 6원 단환 헤테로아릴, 및 하나 이상의 벤젠환과 축합된 다환식 헤테로아릴이다. 또한, 본 발명에서의 헤테로아릴은 하나 이상의 헤테로아릴이 단일결합으로 연결된 형태도 포함한다. 예를 들어, 퓨릴, 싸이오펜일, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 이소티아졸릴, 이속사졸릴, 옥사졸릴, 피리딜 등의 단환 헤테로아릴, 벤조퓨란일, 다이벤조퓨란일, 다이벤조티오펜일, 벤조티오펜일, 이소벤조퓨란일, 벤조이미다졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조이소티아졸릴, 벤조이속사졸릴, 벤조옥사졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 카바졸릴 등의 다환식 헤테로아릴 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.
- [0086] 본 명세서의 용어 "알콕시"는 -O-알킬 라디칼을 의미하는 것으로, 여기서 "알킬"은 상기 정의한 바와 같다. 예를 들어, 메톡시, 에톡시, 이소프로폭시, 부톡시, 이소부톡시, t-부톡시 등을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다.
- [0087] 본 명세서의 용어 "알킬티오"는 -S-알킬 라디칼을 의미하는 것으로, 여기서 "알킬"은 상기 정의한 바와 같다. 예를 들어, 메틸티오, 에틸티오, 이소프로필티오, 부틸티오, 이소부틸티오, t-부틸티오 등을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다.
- [0088] 본 명세서의 용어 "할로" 또는 "할로겐"은 할로젠족 원소를 나타내며, 예를 들어, 플루오로, 클로로, 브로모 또는 요오도일 수 있다.
- [0089] 본 명세서의 용어 "시아노"는 -CN을 의미하고, "니트로"는 -NO₂를 의미하고, "히드록시"는 -OH를 의미한다.
- [0090] 본 명세서의 용어 "할로알킬"은 각각 하나 이상의 수소 원자가 할로겐 원자로 치환된 알킬 라디칼을 의미하는 것으로, 여기서 "알킬" 및 "할로겐"은 위에서 정의된 것과 같다. 예를 들어, 플루오로메틸, 디플루오로메틸, 트리플루오로메틸, 플루오로에틸, 디플루오로에틸, 퍼플루오로에틸, 브로모메틸, 브로모에틸, 브로모프로필 등을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다.
- [0091] 본 명세서의 용어 "카보닐"은 *-C(=O)-*로 표시되는 2가의 유기 라디칼을 의미하고, "티오키보닐"은 *-C(=S)-*로 표시되는 2가의 유기 라디칼을 의미한다.
- [0092] 본 명세서의 용어 "알킬카보닐"은 -C(=O)알킬 라디칼을 의미하는 것으로, 여기서 "알킬"은 상기 정의한 바와 같다. 예를 들어, 메틸카보닐, 에틸카보닐, 이소프로필카보닐, 프로필카보닐, 부틸카보닐, 이소부틸카보닐, t-부틸카보닐 등을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다.
- [0093] 명세서의 용어 "알킬카보닐옥시"는 -OC(=O)알킬 라디칼을 의미하는 것으로, 여기서 "알킬"은 상기 정의한 바와 같다. 예를 들어, 메틸카보닐옥시, 에틸카보닐옥시, 이소프로필카보닐옥시, 프로필카보닐옥시, 부틸카보닐옥시, 이소부틸카보닐옥시, t-부틸카보닐옥시 등을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다.
- [0094] 명세서의 용어 "알킬렌"은 탄소 및 수소 원자만으로 구성된 2가의 직쇄 또는 분쇄 포화 탄화수소 라디칼을 의미한다. 예를 들어, 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 이소프로필렌, 부틸렌, 이소부틸렌, t-부틸렌, 펜틸렌, 헥실렌, 헵틸렌, 옥틸렌, 노닐렌 등을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다.
- [0095] 이하, 본 발명에 따른 중합체를 구체적으로 설명한다.
- [0096] 본 발명의 일 실시예에 따른 중합체는 중심 전자주게 유닛(D) 및 중심 전자주게 유닛(D)의 양쪽에 말단 전자받

게 유닛(A)으로 이루어진 A-D-A의 화합물을 중심골격으로 하고, 적절한 양태의 전자주게를 도입함으로써, 입체 장애가 최소화되고 용해도와 산화안정성이 우수하며 전하 이동도를 극대화시킨 구조를 갖는다. 구체적으로, 본 발명의 중합체는 하기 화학식1 및 화학식2로 표시되는 반복단위를 포함하는 것일 수 있다.

[화학식1]



[화학식2]



[상기 화학식1 및 화학식2에서,

R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 C1-C30알킬이고;

X₁ 내지 X₄는 각각 독립적으로 O, S 또는 Se이고;

V₁ 및 V₂는 각각 독립적으로 메틸리텐을 연결기로 하는 융합고리이고, 상기 융합고리는 각각 독립적으로 C1-C30알킬, C1-C30알콕시, C1-C30알킬티오, 할로젠, 시아노, 할로C1-C30알킬, 니트로 및 히드록시에서 선택되는

하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있고, 상기 융합고리의 -CH₂-는 카보닐, 티오카보닐 또는 로 대체될 수 있으며, 상기 R은 각각 독립적으로 수소, C1-C30알킬, C1-C30알콕시, C1-C30알킬티오, 할로젠, 시아노, 니트로, 히드록시, 할로C1-C30알킬, C1-C30알킬카보닐 또는 C1-C30알킬카보닐옥시이고, 상기 융합고리는 N, O, S 및 Se로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함할 수 있고;

Ar은 벤조디티오펜, 벤조디티오펜, 나프토디티오펜, 티오펜, 벤조디티오펜, 벤조디티오펜, 나프토디티오펜, 셀레노페닐렌 또는 이들의 조합이고, 상기 Ar은 각각 독립적으로 C1-C30알킬, C1-C30알콕시, C1-C30알킬티오, C6-C30아릴, C3-C30헤테로아릴, 할로젠, 시아노, 니트로, 히드록시 및 이들의 조합에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.]

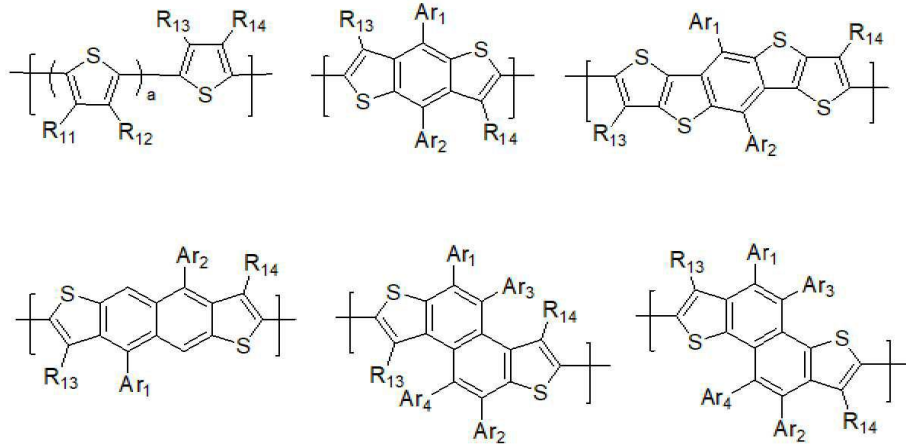
본 발명에 따른 중합체는 상술된 구조적 특징을 가짐에 따라 극대화된 전하 이동도를 나타내며, 높은 화학적 및 전기적 안정성을 가지며, 높은 열적 안정성을 가지며, 태양광에 대한 흡수계수가 높다.

본 발명에 따른 중합체를 전자수용체로 채용하는 경우, 보다 향상된 효율을 나타낼 수 있고 유기 전자 소자의 열적 안정성 높인다. 즉, 본 발명에 따른 유기 전자 소자는 전기적 특성 및 수명 특성이 우수하다.

또한, 본 발명에 따른 중합체는 유기 용매에 대한 우수한 용해도를 가지며, 공지의 전자공여체와 우수한 혼화성을 나타낸다. 게다가, 공지의 전자공여체와 벌크헤테로정선을 형성하여 이를 채용한 유기 전자 소자의 효율을 극히 향상시킬 수 있다. 특히, 이와 같은 효과는 종래 전자수용체로서 사용되어지고 있는 단량체 화합물(예컨대, Y5-2B0) 대비 현저하게 향상된 효과임을 확인하였다. 나아가, 이를 채용한 유기 전자 소자는 대기 안정성이 우수할 뿐 아니라 상온·상습 조건에서도 고성능을 제공하며, 번-인(Burn-in) 분해에 탁월한 효과를 발휘한다는 점에서 본 발명은 주목된다.

또한, 본 발명에 따른 유기 전자 소자, 특히 유기 태양전지는 상기 중합체를 비-풀러렌계 전자수용체로 채용함으로써 낮아진 구동전압 및 향상된 광전변환효율을 구현할 수 있고, 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 따른 중합체에 있어서, 상기 화학식2로 표시되는 반복단위[Ar]는 하기 구조의 반복단위에서 선택되는 것일 수 있다.



[0111]

[0112] [상기 구조에서,

[0113] a는 0 내지 5의 정수에서 선택되고;

[0114] R₁₁ 및 R₁₂는 각각 독립적으로 C1-C30알킬이고;

[0115] R₁₃ 및 R₁₄는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C30알킬이고;

[0116] Ar₁ 내지 Ar₄는 각각 독립적으로 수소 또는 C3-C30헤테로아릴이고, 상기 헤테로아릴은 C1-C30알킬, C1-C30알콕시, C1-C30알킬티오, 할로젠, 히드록시 및 이들의 조합에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.]

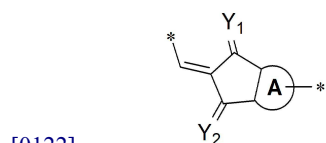
[0117] 본 발명의 일 실시예에 따른 중합체에 있어서, 상기 구조의 상기 Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 C1-C30알킬, 할로젠 또는 이들의 조합에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환된 C3-C30헤테로아릴이고, 상기 Ar₃ 및 Ar₄는 수소인 것일 수 있다.

[0118] 일 예로, 상기 중합체에 있어서, 상기 구조의 상기 Ar₁ 및 Ar₂는 적어도 하나이상의 C1-C30알킬로 치환된 C3-C30헤테로아릴일 수 있다.

[0119] 일 예로, 상기 중합체에 있어서, 상기 구조의 상기 Ar₁ 및 Ar₂는 적어도 하나이상의 C1-C30알킬로 치환된 C3-C30헤테로아릴이되, 상기 헤테로아릴이 하나의 할로젠으로 치환된 경우 놀랍게 향상된 광전변환 효율을 구현할 수 있다.

[0120] 본 발명의 일 실시예에 따른 중합체는, 중심골격 밖으로 확장된 공액을 형성하여 분자간 상호작용을 보다 향상시키기 위해, 메틸리텐을 연결기로 하는 융합고리가 도입되어 있는 구조를 갖는다. 구체적으로, 상기 메틸리텐을 연결기로 하는 융합고리(V₁ 및 V₂)는 전자받게 유닛일 수 있으며, 이들은 각각 독립적으로 하기 화학식A로 표시되는 것일 수 있다.

[0121] [화학식A]



[0122]

[0123] [상기 화학식A에서,

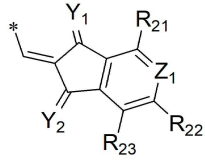
[0124] Y₁ 및 Y₂는 각각 독립적으로 O, S 또는 CR_aR_b이고, 상기 R_a 및 R_b는 각각 독립적으로 할로젠, 시아노, 니트로, 히드록시, C1-C30알킬카보닐 또는 C1-C30알킬카보닐옥시이고;

[0125] A는 C6-C20방향족 고리 또는 C3-C20헤테로방향족 고리이며, 상기 방향족 고리 및 헤테로방향족 고리는 C1-C30알킬, C1-C30알콕시, C1-C30알킬티오, 할로젠, 시아노, 할로C1-C30알킬, 니트로 및 히드록시에서 선택되는 하나

이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.]

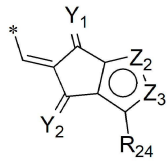
[0126] 보다 구체적으로, 상기 메틸리텐을 연결기로 하는 융합고리(V_1 및 V_2)가 각각 독립적으로 하기 화학식B 또는 화학식C로 표시되는 것일 수 있다.

[0127] [화학식B]



[0128]

[0129] [화학식C]



[0130]

[0131] [상기 화학식B 및 화학식C에서,

[0132] Y_1 및 Y_2 는 각각 독립적으로 O, S 또는 CR_aR_b 이고, R_a 및 R_b 는 각각 독립적으로 할로젠, 시아노, 니트로, 히드록시, C1-C30알킬카보닐 또는 C1-C30알킬카보닐옥시이고, 상기 Y_1 및 Y_2 는 서로 상이하고;

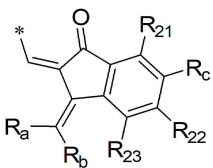
[0133] Z_2 및 Z_3 중 하나는 CR_c 이고, 나머지 하나는 O, S 또는 Se이고, 상기 R_c 는 수소, C1-C30알킬, C1-C30알콕시, C1-C30알킬티오, 할로젠, 시아노, 니트로, 히드록시 또는 할로C1-C30알킬이고;

[0134] Z_1 은 CR_d 또는 N이고, 상기 R_d 는 수소, C1-C30알킬, C1-C30알콕시, C1-C30알킬티오, 할로젠, 시아노, 니트로, 히드록시 또는 할로C1-C30알킬이거나 인접한 치환기인 R_{21} 또는 R_{22} 와 연결되어 방향족 융합고리를 형성할 수 있으며;

[0135] R_{21} 내지 R_{24} 는 각각 독립적으로 수소, C1-C30알킬, C1-C30알콕시, C1-C30알킬티오, 할로젠, 시아노, 니트로, 히드록시 또는 할로C1-C30알킬이다.]

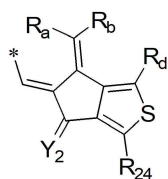
[0136] 보다 바람직하게, 상기 메틸리텐을 연결기로 하는 융합고리(V_1 및 V_2)가 각각 독립적으로 하기 화학식D, 화학식E, 화학식F 또는 화학식G로 표시되는 것일 수 있다.

[0137] [화학식D]



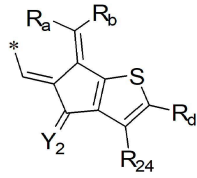
[0138]

[0139] [화학식E]



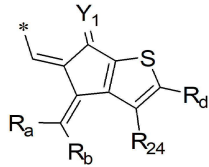
[0140]

[0141] [화학식F]



[0142]

[0143] [화학식G]



[0144]

[0145] [상기 화학식D 내지 화학식G에서,

[0146] Y₁ 및 Y₂는 각각 독립적으로 O 또는 S 이고;

[0147] R_a 및 R_b는 각각 독립적으로 할로젠, 시아노, 니트로, 히드록시, C1-C30알킬카보닐 또는 C1-C30알킬카보닐옥시이고;

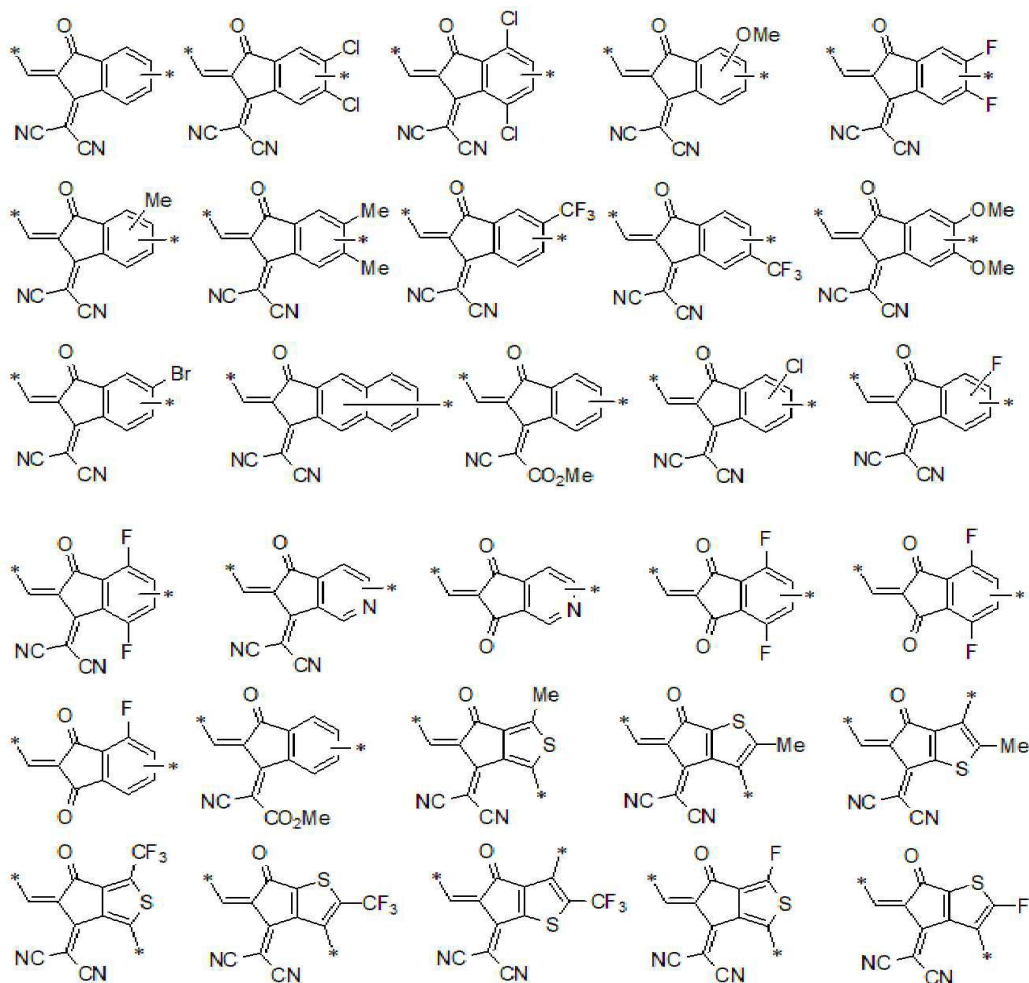
[0148] R_c 및 R_d는 각각 독립적으로 수소, C1-C30알킬, C1-C30알콕시, C1-C30알킬티오, 할로젠, 시아노 또는 할로C1-C30알킬이고;

[0149] R₂₁ 내지 R₂₄은 각각 독립적으로 수소, C1-C30알킬, C1-C30알콕시, C1-C30알킬티오, 할로젠, 시아노 또는 할로C1-C30알킬이다...]

[0150] 일 예로, 상기 화학식D 내지 화학식G에서, 상기 Y₁ 및 Y₂는 각각 독립적으로 O 또는 S 이고; 상기 R_a 및 R_b는 각각 독립적으로 할로젠, 시아노, 니트로, 히드록시, C1-C7알킬카보닐 또는 C1-C7알킬카보닐옥시이고; 상기 R_c 및 R_d는 각각 독립적으로 수소, C1-C7알킬, C1-C7알콕시, C1-C7알킬티오, 할로젠, 시아노 또는 할로C1-C7알킬이고; 상기 R₂₁ 내지 R₂₄은 각각 독립적으로 수소, C1-C7알킬, C1-C7알콕시, C1-C7알킬티오, 할로젠, 시아노 또는 할로C1-C7알킬인 것일 수 있다.

[0151] 일 예로, 상기 화학식D 내지 화학식G에서, 상기 Y₁ 및 Y₂는 각각 독립적으로 O 또는 S 이고; 상기 R_a 및 R_b는 각각 독립적으로 할로젠, 시아노, C1-C7알킬카보닐 또는 C1-C7알킬카보닐옥시이고; 상기 R_c 및 R_d는 각각 독립적으로 수소, C1-C7알킬, C1-C7알콕시, 할로젠, 시아노 또는 할로C1-C7알킬이고; 상기 R₂₁ 내지 R₂₄은 각각 독립적으로 수소, C1-C7알킬, C1-C7알콕시, 할로젠, 시아노 또는 할로C1-C7알킬인 것일 수 있다.

[0152] 일 예로, 상기 메틸리텐을 연결기로 하는 융합고리(V₁ 및 V₂)는 하기 구조에서 선택되는 것일 수 있으나 이에 한정되지 않는다.



[0153]

[0154]

[0155] 본 발명에 따른 중합체는 상술된 구조적 특징에 의해 전자진동(vibronic) 경로에 의한 여기 상태의 켄칭을 최소화함으로써, 태양광의 흡수에 따른 에너지 손실이 적어 보다 높은 태양광에 대한 흡수계수를 구현할 수 있다. 또한 상기 중합체는 높은 결정성을 가져 높은 전하 이동도의 구현이 가능하다.

[0156] 일 예로, 상기 중합체에 있어서, 상기 X_1 내지 X_4 는 각각 독립적으로 0 또는 S인 것일 수 있다.

[0157] 일 예로, 상기 중합체에 있어서, 상기 X_1 내지 X_4 는 서로 동일할 수 있다.

[0158] 일 예로, 상기 중합체에 있어서, 상기 X_1 내지 X_4 는 모두 S일 수 있다.

[0159] 일 예로, 상기 중합체에 있어서, 상기 X_1 내지 X_4 는 모두 0일 수 있다.

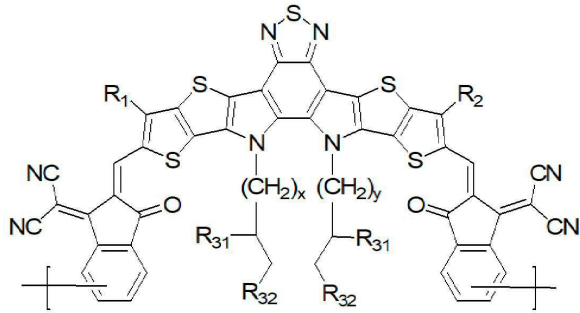
[0160] 일 예로, 상기 중합체에 있어서, 상기 X_1 및 X_4 는 서로 동일하며, 상기 X_2 및 X_3 는 서로 동일할 수 있다.

[0161] 일 예로, 상기 중합체에 있어서, 상기 X_1 및 X_4 는 S이고, 상기 X_2 및 X_3 는 0일 수 있다.

[0162] 일 예로, 상기 중합체에 있어서, 상기 X_1 및 X_4 는 0이고, 상기 X_2 및 X_3 는 S일 수 있다.

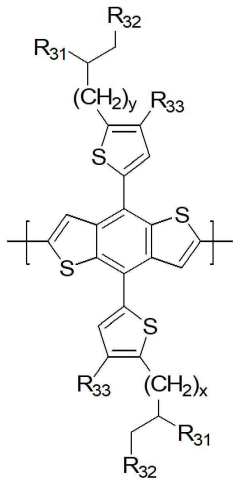
[0163] 본 발명의 일 실시예에 따른 중합체는 가장 바람직하게 하기 화학식3으로 표시되는 반복단위 및 하기 화학식4로 표시되는 반복단위를 포함하는 것일 수 있다.

[0164] [화학식3]



[0165]

[0166] [화학식4]



[0167]

[0168] [상기 화학식3 및 화학식4에서,

[0169] R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 직쇄C8-C30알킬이고;

[0170] R₃₁ 및 R₃₂는 각각 독립적으로 분쇄C1-C7알킬이고;

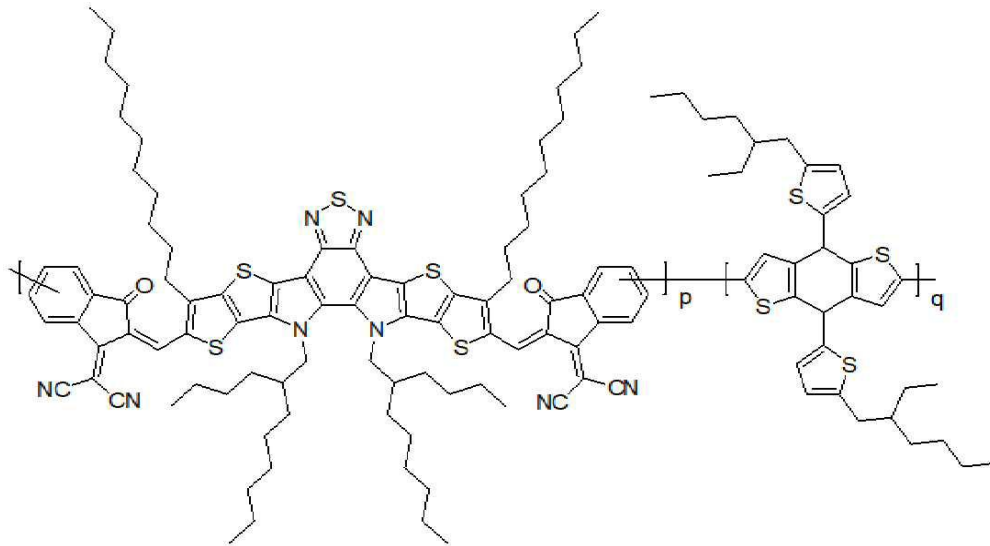
[0171] x 및 y는 각각 독립적으로 1 내지 7에서 선택되는 정수이고;

[0172] R₃₃은 각각 독립적으로 수소, 플루오로 또는 클로로이다.]

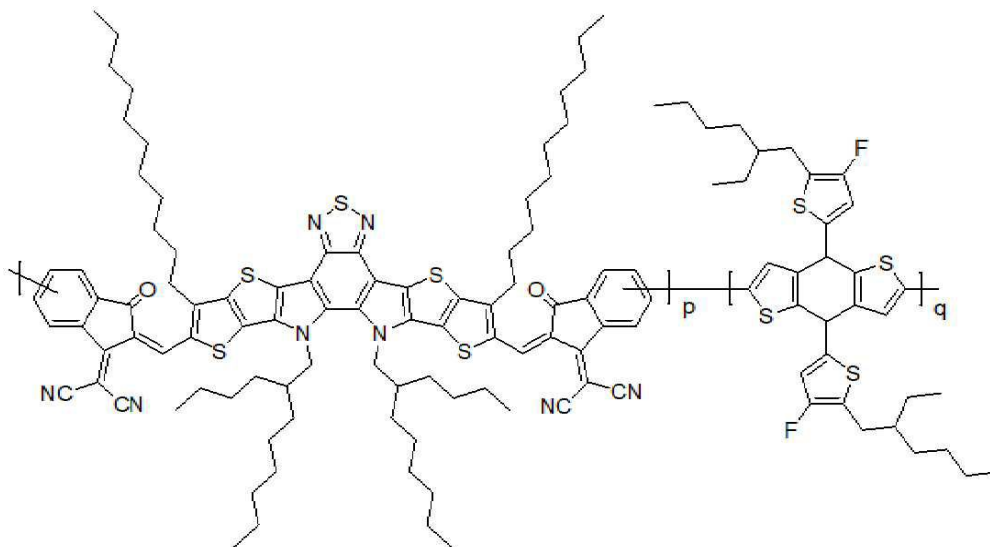
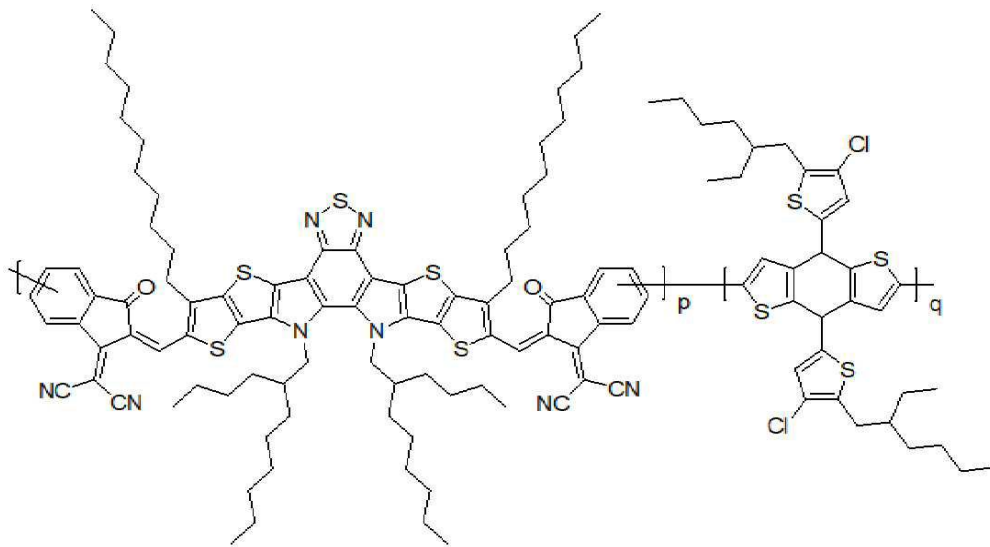
[0173] 보다 바람직하게, 전자공여는 물론 용해성을 향상시키기 위한 측면에서, 전자주개 영역은상기 화학식4로 표시되는 반복단위에서와 같이 장쇄의 분쇄알킬기를 포함하는 것이 좋다.

[0174] 일 예로, 상기 R₃₁ 및 R₃₂는 각각 독립적으로 C1-C7알킬이고, 상기 R₃₃은 각각 독립적으로 플루오로 또는 클로로인 것일 수 있다. 또한, 상기 R₃₃은 클로로인 것이 좋다.

[0175] 본 발명의 일 실시예에 따른 중합체는 가장 바람직하게 하기 구조로부터 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



[0176]



[0177]

[0178]

[상기 구조에서, p 및 q는 각 반복단위의 몰분율이다.]

[0179]

본 발명의 일 실시예에 따른 중합체는 상기 화학식1로 표시되는 반복단위의 몰분율(p) 및 하기 화학식2로 표시되는 반복단위의 몰분율(q)는 $0 < p < 1$, $0 < q < 1$ 이고, $p+q=1$ 를 만족하는 것일 수 있다.

[0180]

본 발명의 일 실시예에 따른 중합체는 30 kDa 내지 1,000 kDa 일 수 있으며, 30 kDa 내지 1,000 kDa, 40 kDa

내지 1,000 kDa, 50 kDa 내지 1,000 kDa, 60 kDa 내지 1,000 kDa, 70 kDa 내지 1,000 kDa, 100 kDa 내지 1,000 kDa, 30 kDa 내지 800 kDa, 40 kDa 내지 800 kDa, 50 kDa 내지 800 kDa, 60 kDa 내지 800 kDa, 70 kDa 내지 800 kDa, 100 kDa 내지 800 kDa, 30 kDa 내지 500 kDa, 40 kDa 내지 500 kDa, 50 kDa 내지 500 kDa, 60 kDa 내지 500 kDa, 70 kDa 내지 500 kDa, 100 kDa 내지 500 kDa, 30 kDa 내지 250 kDa, 40 kDa 내지 250 kDa, 50 kDa 내지 250 kDa, 60 kDa 내지 250 kDa, 70 kDa 내지 250 kDa, 100 kDa 내지 250 kDa, 30 kDa 내지 150 kDa, 40 kDa 내지 150 kDa, 50 kDa 내지 150 kDa, 60 kDa 내지 150 kDa, 70 kDa 내지 150 kDa 또는 50 kDa 내지 100 kDa 일 수 있다. 이때, 상기 분자량은 폴리스티렌 표준물에 대하여 겔 침투 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정되는 수 평균 분자량 M_n 로서 제공된다. 여기서, 중합도 (n) 는 $n = M_n/M_u$ (이때, M_n 은 수 평균 분자량이고, M_u 는 단일 반복단위의 분자량임) 로 제공되는, 수 평균 중합도를 의미한다.

[0181] 본 발명의 일 실시예에 따른 중합체는 유기 전자 소자에 포함될 수 있으며, 그 중에서도 유기 태양전지의 광활성층에 전자수용체 재료로서 사용되어 종래 풀러렌 유도체를 대체하여 유기 태양전지에서 향상된 광전변환 효율의 구현이 가능하다. 이에, 본 발명에 따른 유기 태양전지는 효율 및 안정성이 우수한 비-풀러렌계 전자수용체 재료로 고성능을 구현할 수 있다.

[0182] 본 발명의 일 실시예에 따른 중합체는 통상의 유기합성방법을 통하여 제조될 수 있음은 물론이며, 이에 사용되는 유기 용매는 제한되지 않으며, 반응시간과 온도 또한 발명의 핵심을 벗어나지 않는 범위 내에서 변경이 가능한 물론이다.

[0183] 또한, 본 발명은 상술된 중합체를 포함하는 유기 전자 소자를 제공한다.

[0184] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전자 소자는 본 발명의 중합체가 사용될 수 있는 소자라면 제한되지 않으며, 이의 비한정적인 일례로는 유기 전자 소자는 유기 태양전지, 유기 박막 트랜지스터, 유기메모리, 또는 유기감광체, 유기 광센서 등을 들 수 있으며, 바람직하게는 유기 태양전지 또는 유기박막트랜지스터일 수 있고, 보다 바람직하게는 유기 태양전지일 수 있다.

[0185] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전자 소자는 유기 태양전지로, 상기 중합체를 유기 태양전지의 광활성층에 포함할 수 있다.

[0186] 보다 구체적으로, 본 발명의 중합체는 전자수용체로 유기 태양전지에서 종래에 사용되던 풀러렌 유도체의 대체 화합물로 사용되어 이를 채용한 유기 태양전지는 향상된 광전변환효율을 가진다.

[0187] 이하, 본 발명에 따른 유기 태양전지의 제조방법을 일 예를 들어 설명하나 이에 한정되지 않는다.

[0188] 상기 유기 태양전지는 정공수송층과 전자수송층이 접합된 구조로 이루어져 있고, 태양광을 흡수하면, 정공수송층에서 전자-홀 쌍(electron-hole pair)이 생성되고 전자수송층으로 전자가 이동함으로써 전자-홀의 분리가 이루어지는 과정을 통해 광전변환효과를 나타낸다.

[0189] 본 발명의 중합체를 유기 태양전지에 채용함으로써, 놀랍도록 향상된 광전변환효율을 달성할 수 있음을 확인하였다. 또한, 본 발명의 중합체는 높은 결정성 및 용해도를 가져 전하 이동도가 높아 유기 태양전지의 광활성층에 전자수용체 재료로 사용되어 높은 효율을 구현할 수 있다.

[0190] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 태양전지는 기관, 제1전극, 광활성층 및 제2전극을 포함하는 것일 수 있으며, 정공수송층, 전자수송층 등을 더 포함할 수 있음은 물론이다.

[0191] 또한 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 태양전지는 반전된 유형의 유기 태양전지일 수 있다.

[0192] 상기 기관은 유리 및 석영판 이외에도 PET(polyethylene terephthalate), PEN(polyethylene naphthelate), PP(polypropylene), PI(polyimide), PC(polycarbonate), PS(polystyrene), POM(polyoxyethylene), AS 수지(acrylonitrile styrene copolymer), ABS 수지(acrylonitrile butadiene styrene copolymer) 및 TAC(Triacetyl cellulose) 등을 포함하는 플라스틱과 같은 유연하고 투명한 물질로 제조될 수 있다.

[0193] 또한 상기 제1전극은 스퍼터링, E-Beam, 열증착, 스핀코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅, 닥터 블레이드 또는 그라비아 프린팅법을 사용하여 투명전극 물질을 상기 기관의 일면에 도포되거나 필름형태로 코팅됨으로써 형성된다. 제1전극은 애노드의 기능을 하는 부분으로써, 후술하는 제2전극에 비해 일함수가 큰 물질로 투명성 및 도전성을 갖는 임의의 물질이 사용될 수 있다. 예를 들면, ITO(indium tin oxide), 금, 은, 플로린이 도핑된 티 옥사이드(fluorine doped tin oxide; FTO), 알루미늄이 도핑된 징크 옥사이드(aluminium doped zinc oxide, AZO), IZO(indium zinc oxide), ZnO-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃ 및 ATO(antimony tin oxide, SnO₂-Sb₂O₃) 등이 있으며, 바

람직하게는 ITO를 사용하는 것이 좋다.

[0194] 상기 광활성층은 전자수용체 및 전자공여체의 혼합물로 이루어진 것으로, 매우 빠른 전하 전달 및 분리 현상으로 광기전력 효과를 제공할 수 있으며, 본 발명의 중합체는 전자수용체로 포함될 수 있으며, 이의 배합량은 용도에 따라 적절하게 조절될 수 있다. 또한 본 발명의 중합체는 유기 용매에 용해시켜, 60 mm 이상의 두께, 종게는 60 내지 120nm 두께로 광활성층의 전자수용체 재료로 사용될 수 있다. 또한 전자공여체의 일예로는 PBDB-T (poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene))-alt-(5,5-(1',3'-di-2-thienyl-5',7'-bis(2-ethylhexyl)benzo[1',2'-c:4',5'-c']dithiophene-4,8-dione))]), PBDB-T-S (poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexylthio)thiophen-2-yl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene))-alt-(5,5-(1',3'-di-2-thienyl-5',7'-bis(2-ethylhexyl)benzo[1',2'-c:4',5'-c']dithiophene-4,8-dione))]), PBDB-T-SF (Poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexylthio)-4-fluorothiophen-2-yl)-benzo[1,2-b:4,5-b']-dithiophene))-alt-(5,5-(1',3'-di-2-thienyl-5',7'-bis(2-ethylhexyl)benzo[1',2'-c:4',5'-c']dithiophene-4,8-dione))]), PBDB-T-2F (poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)-4-fluorothiophen-2-yl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene))-alt-(5,5-(1',3'-di-2-thienyl-5',7'-bis(2-ethylhexyl)benzo[1',2'-c:4',5'-c']dithiophene-4,8-dione))]), PBDTTT-C-T (poly[(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene)-2,6-diyl-alt-(4-(2-ethylhexanoyl)-thieno[3,4-b]thiophene))-2,6-diyl]), PBDTTT-C-F (poly[1-(6-{4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]-6-methylbenzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen-2-yl)-3-fluoro-4-methylthieno[3,4-b]thiophen-2-yl)-1-octanone]), J51 (Poly[(5,6-difluoro-2-octyl-2H-benzotriazole-4,7-diyl)-2,5-thiophenediyl[4,8-bis[5-(2-hexyldecyl)-2-thienyl]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl]-2,5-thiophenediyl]), PBDTT-DPP (poly{2,6'-4,8-di(5-ethylhexylthienyl)benzo[1,2-b:3,4-b]dithiophene-alt-5-dibutyl-octyl-3,6-bis(5-bromothiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione}, P3HT (poly(3-hexylthiophene)), PCDTBT (poly[N-9'-heptadecan-2-yl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]) 등을 들 수 있다. 상기 전자공여체와 본 발명의 중합체는 1 : 0.5 내지 1 : 4의 중량비로 배합하여 유기 용매에 용해시킨 용액을 스핀코팅, 스프레이 코팅, 스크린 인쇄, 닥터 블레이드법 등의 방법으로 광활성층을 형성할 수 있다. 상기 유기 용매는 단일유기 용매 또는 비점이 상이한 2종 이상의 유기 용매로, 구체적으로는 클로로벤젠, 아세톤, 메탄올, 테트라히드로퓨란, 톨루엔, 자일렌, 테트라린, 1,2-디클로로벤젠 및 클로로포름으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 유기 용매일 수 있다.

[0195] 상기 광활성층은 본 발명에 따른 중합체를 전자수용체로 사용하여, 넓은 범위의 온도조건 하에도 그 상태의 변화가 관찰되지 않아, 우수한 성능과 모폴로지를 가질 수 있다. 또한, 광활성층의 모폴로지와 결정성을 조절하기 위하여, 추가의 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 첨가제의 일 예로는 1,8-디아이오도옥탄(DIO:1,8-diiodooctane), 1-클로로나프탈렌(1-CN:1-chloronaphthalene), 다이페닐에테르(DPE:diphenylether), 옥탄디싸이올(octane dithiol), 테트라브로모싸이오펜(tetrabromothiophene) 등을 들 수 있으며, 용도에 따라 적절하게 배합되어 사용될 수 있다.

[0196] 또한, 본 발명에 따른 중합체를 포함하는 상기 광활성층은 높은 전자 밀도로 인하여, 단락전류밀도(short circuit current density) 및 개방전압(open circuit voltage)이 증가하여 광전변환효율을 향상시킨다. 즉 본 발명에 따른 중합체는 전자수용체로, 유기 태양전지에서 종래에 사용되던 풀러렌 유도체의 대체 화합물로 사용되어 이를 채용한 유기 태양전지는 향상된 광전변환효율을 가진다.

[0197] 또한 상기 제2전극은 전자 수송층이 도입된 상태에서 열증착기를 이용하여 증착될 수 있다. 이때, 사용 가능한 전극재료로는 불화리튬/알루미늄, 불화리튬/칼슘/알루미늄, 알루미늄/칼슘, 불화바륨/알루미늄, 불화바륨/바륨/알루미늄, 바륨/알루미늄, 알루미늄, 금, 은, 마그네슘:은 및 리튬:알루미늄 중에서 선택될 수 있으며, 바람직하게는 은, 알루미늄, 알루미늄/칼슘 또는 불화바륨/바륨/알루미늄 구조로 제작된 전극을 사용하는 것이 좋다.

[0198] 또한, 전자수송층 및 정공수송층의 재료가 일반적인 유형의 전자수송층 및 정공수송층과 달리 사용될 수 있다. 전자수송층 재료의 일 예로는 TiO_x , ZnO, TiO_2 , ZrO_2 , MgO, HfO_2 등을 들 수 있고, 정공수송층 재료의 일 예로는 NiO, Ta_2O_3 , MoO_3 , Ru_2O_3 등의 금속산화물을 들 수 있다. 또한 상술된 금속산화물과 더불어 양이온 혹은 음이온을 지니는 유기 공액고분자 전해질을 전자수송층 또는 정공수송층 재료로 사용할 수 있음은 물론이다.

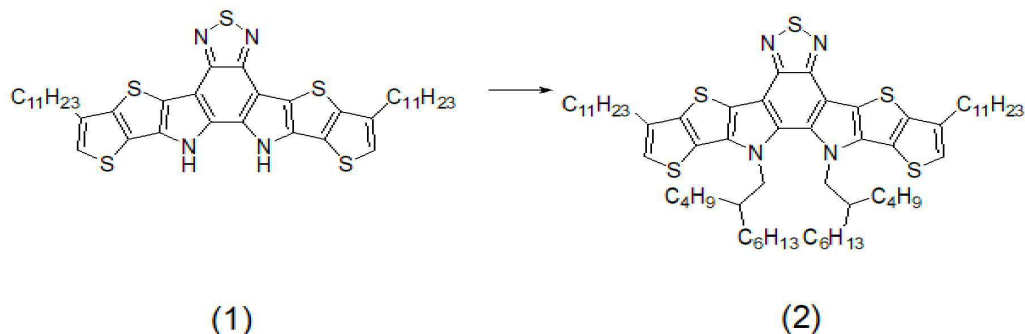
[0199] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가

진다. 또한, 종래와 동일한 기술적 구성 및 작용에 대한 반복되는 설명은 생략하기로 한다.

[0200] [실시예1]

[0201] P(Y52BOBDT-H)의 제조

[0202] 단계1: 화합물(2)의 제조

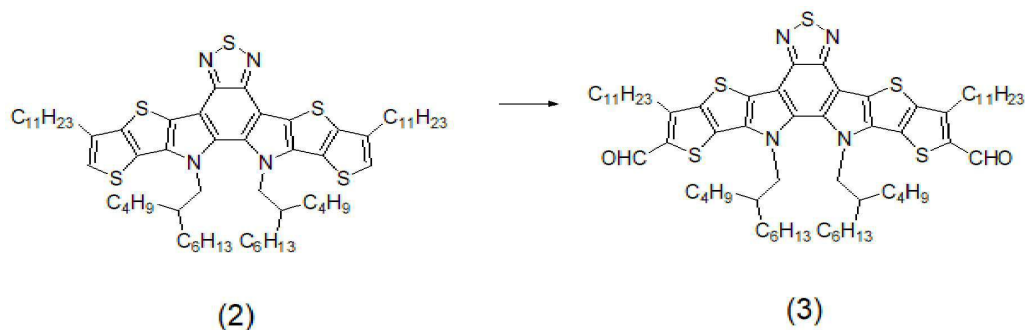


[0203]

[0204] 삼구 플라스크에 화합물(1) (8.1g, 10.8mmol) 를 투입하고, 5-(브로모메틸)운데칸 (5-(bromomethyl)undecane, 3.72g, 15mmol), 수산화칼륨(potassium hydroxide, 2g, 35.64mmol)과 디메틸포름아미드(DMF)를 넣은 다음 아르곤 가스로 15분동안 산소를 제거하였다. 혼합물을 80℃에서 15시간동안 환류시켰다. 이후, 용매를 제거한 후 에틸아세테이트(Ethyl acetate)와 증류수(H₂O)를 이용하여 추출을 진행하였다. 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 다음, 컬럼크로마토그래피를 진행하였다. 컬럼크로마토그래피는 디클로로메탄/페트롤레움 이써 = 1:1(vol:vol)로 진행하였으며, 붉은 고체 화합물(2)를 수득하였다(4.7g, 40%).

[0205] ¹H NMR (300 MHz, C₄D₂O) δ 8.96 (s, 1H), 6.49 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 4.61 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 3.88 (s, 1H), 3.80 - 3.56 (m, 2H), 3.34 - 2.96 (m, 17H), 2.99 - 2.49 (m, 18H), 2.50 - 2.24 (m, 8H).

[0206] 단계2: 화합물(3)의 제조

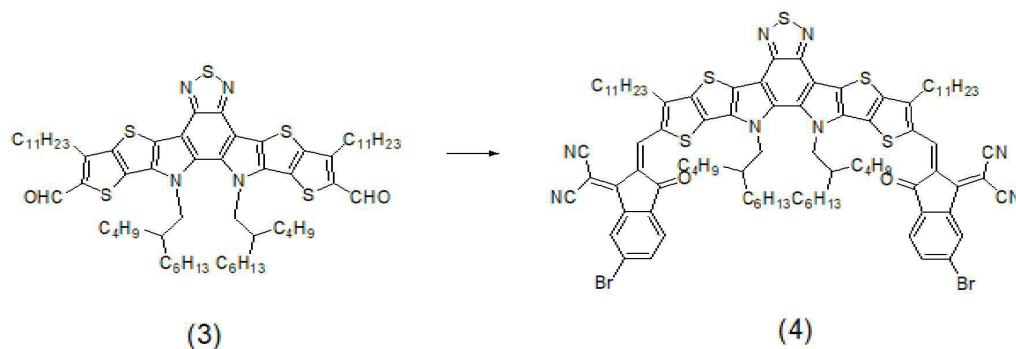


[0207]

[0208] 테트라히드로퓨란(THF)에 녹아있는 화합물(2) (0.46g, 0.5mmol) 용액을 -78℃에서 질소상태에서 n-BuLi(0.69ml, 1.6M in hexane)을 천천히 첨가하였다. 이후 같은 온도하에서 1.5시간동안 교반시킨 다음 0℃에서 0.5시간을 교반시켰다. 혼합액을 -78℃까지 떨어뜨린 다음 DMF를 첨가하였다. 용액을 실온(25℃)으로 옮긴 후 12시간동안 교반시켰다. 물을 부은 다음 디클로로메탄(Dichloromethane)을 이용하여 추출을 진행하였다. 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 다음, 컬럼크로마토그래피를 진행하였다. 컬럼크로마토그래피는 디클로로메탄/페트롤레움 이써 = 1:1(vol:vol)로 진행하였으며, 붉은 고체 화합물(3)을 수득하였다(0.34g, 60%).

[0209] ¹H NMR (300 MHz, CD₂C₁₂) δ 10.06 (s, 1H), 4.74 - 4.37 (m, 2H), 3.13 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 2.04 - 1.91 (m, 1H), 1.90 - 1.77 (m, 2H), 1.44 - 1.12 (m, 17H), 1.08 - 0.65 (m, 18H), 0.63 - 0.46 (m, 8H).

[0210] 단계3: 화합물(4)의 제조



[0211]

[0212] 화합물(3) (0.17g, 0.15mmol), 2-(6-브로모-3-옥소-2,3-디히드로-1H-인덴-1-일리덴)말로노니트릴 (2-(6-bromo-3-oxo-2,3-dihydro-1H-inden-1-ylidene)malononitrile, 0.25g, 0.91mmol), 피리딘(pyridine, 1ml) 과 클로로포름(chloroform, 45ml) 을 질소 기류된 둥근 바닥 플라스크에 담았다. 혼합용액을 65℃에서 12시간동안 교반하였다. 실온으로 온도를 내려주고 메탄올을 부은 다음, 필터를 진행하였다. 실리카겔로 컬럼크로마토그래피를 진행하였다. 컬럼크로마토그래피는 디클로로메탄/헥스케일렌 이세 = 1:1(vol:vol)로 진행하였으며, 진청색의 고체 화합물(4)를 수득하였다(0.14g, 57%).

[0213] ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 9.07 - 8.90 (m, 2H), 8.67 (s, 1H), 8.42 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 7.96 (d, J = 1.9 Hz, 1H), 7.83 (dd, J = 8.0, 1.4 Hz, 1H), 7.78 (dd, J = 8.4, 1.9 Hz, 1H), 7.72 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 4.76 (d, J = 7.2 Hz, 4H), 3.11 (s, 4H), 2.17 (s, 2H), 1.77 (dd, J = 14.4, 7.4 Hz, 4H), 1.49 - 1.33 (m, 4H), 1.36 - 0.69 (m, 68H), 0.69 - 0.49 (m, 12H).

[0214] 단계4: P(Y52BOBDT-H) : 중합체1의 제조

[0215] 화합물(4) (200 mg, 0.121 mmol), (4,8-비스(5-(2-에틸헥실)티오펜-2-일)벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜-2,6-디일)비스(트리메틸스테인) ((4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl)bis(trimethylstannane), 109 mg, 0.121 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (2.4 mg, 0.0026mmol) 및 P(o-tol) $_3$ (3.2 mg, 0.011 mmol)을 50 ml 2구 플라스크에 담았다. 혼합물을 85℃에서 12시간동안 반응시킨 다음 실온으로 냉각시키고 반응 혼합물을 메탄올(200 ml)에 부었다. 침전물을 여과하고 속슬랫을 이용하여, 메탄올, 디클로로메탄 및 클로로포름 순서로 추출하였다. 추출된 클로로포름을 농축하고 메탄올 200 ml에 침전시키고 여과하였다. 이를 진공하에서 건조시켜 어두운 고체인 중합체1을 수득하였다 (160mg, 63 %) ($M_n = 12\text{kg mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.6$, $p=0.5$).

[0216] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3) δ 9.26-8.65 (broad, 4H), 8.2-7.8 (broad, 4H), 7.82-7.51 (broad, 6H), 4.85-4.65 (m, 4H), 3.22-3.03 (m, 4H), 2.97-2.81 (m, 4H), 1.9 (m, 4H), 1.84 (m, 2H), 1.55 (m, 4H), 1.45 - 0.88 (m, 82H), 0.98 - 0.52 (m, 24H)).

[0217] [실시예2 내지 실시예4]

[0218] 상기 실시예1과 유사한 방법으로 실시하되, 상기 단계4에서 (4,8-비스(5-(2-에틸헥실)티오펜-2-일)벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜-2,6-디일)비스(트리메틸스테인) 대신 하기 표1의 단량체 화합물을 사용하여, 하기 표1의 중합체를 수득하였다.

표 1

실시예 No.	단량체 화합물	중합체 No.
실시예2		어두운 고체인 중합체3: P(Y52BOBDT-F, p=0.5), (173 mg, 66%) (Mn=14 kg mol ⁻¹ , Đ =1.8), ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 9.26–8.65 (broad, 4H), 8.2–7.8 (broad, 4H), 7.82–7.51 (broad, 4H), 4.81–4.65 (m, 4H), 3.25–3.03 (m, 4H), 2.92–2.82 (m, 4H), 1.91 (m, 4H), 1.84 (m, 2H), 1.56 (m,4H), 1.45–0.89 (m, 82H), 0.98 – 0.52 (m, 24H).
실시예3		어두운 고체인 중합체2: P(Y52BOBDT-Cl, p=0.5), (172 mg, 68%) (Mn=12 kg mol ⁻¹ , Đ =1.8), ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 9.21–8.67 (broad, 4H), 8.25–7.83 (broad, 4H), 7.82–7.51 (broad, 4H), 4.83– 4.65 (m, 4H), 3.23–3.02 (m, 4H), 2.99–2.81 (m,4H), 1.9 (m,4H), 1.84 (m,2H), 1.56 (m, 4H), 1.45–0.89 (m, 82H), 0.98 – 0.52 (m, 24H).
실시예4		진청색 고체인 중합체4: S-6-Th(p=0.5), (55%)

[0219]

[0220]

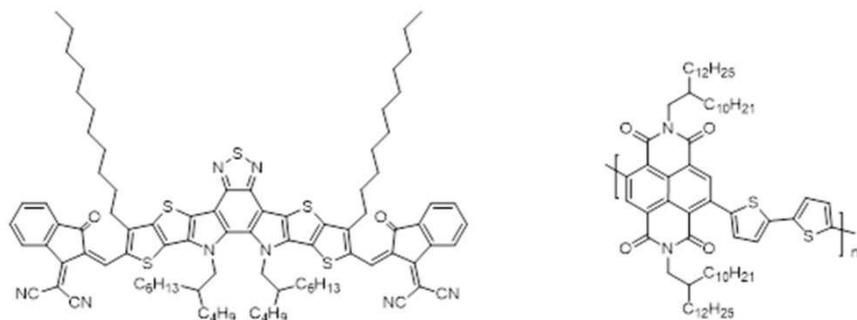
상기 실시예1 내지 실시예3에서 제조된 중합체의 광 흡수영역을 용액상태(용액 : CHCl₃)와 필름상태에서 측정하
고, 그 결과를 하기 도1 내지 도3에 도시하였다. 또한, 하기 표2에 실시예1 내지 실시예3에서 제조된 중합체의
광학적 특성을 도시하였으며, 밴드갭(E_g)은 필름상태의 UV흡수파장에서 구하였다.

표 2

		중합체1 (실시예1)	중합체2 (실시예2)	중합체3 (실시예3)	Y5-2BO
UV-Sol. CHCl ₃ max. (nm)		767	7472	769	718 663(s)
UV-Film max. (nm)	rt.	788	892	793	818 711(s)
	100°C	788	792	793	815 713(s)
UV-Sol. CHCl ₃ λ _{edge} (nm)		827	835	836	887
UV-Film λ _{edge} (nm)		854	857	860	-
E _g (optical) (eV)		1.45	1.45	1.44	1.40
E _{HOMO} (eV)		-5.60	-5.60	-5.63	-5.62
E _{LUMO} (eV)		-4.15	-4.15	-4.19	-4.22

[0221]

[0222] [비교예 화합물]



Y5-2BO

P(NDI2OD-T2)

[0223]

[0224] [실시예5 내지 실시예8]

[0225] 유기 태양전지 제작

[0226] 본 발명의 중합체에 대한 유기 태양전지용 전자수용체로서의 사용에 대한 성능을 평가하기 위하여, 하기와 같이 유기 태양전지를 제작하였다.

[0227] 양극 투명전극(제 1전극)인 ITO (Indium Tin Oxide)가 코팅된 유리 기판을 세척용액이 포함된 탈이온수에 담귀, 초음파 세척기에 15분간 세척하고, 다시 탈이온수, 아세톤, 아이소프로필알코올(IPA)로 각각 3번씩 세정한 뒤, 130℃의 오븐에서 5시간 건조시켰다. 상기와 같이 세척된 ITO 유리 기판을 15분간 자외선/오존 처리한 후, ZnO · NPs (zinc oxide nanoparticle)를 스핀 코팅하고, 핫플레이트 상에서 100℃로 10분간 열처리하여 30 nm 두께의 ZnO · NPs 층을 형성하였다.

[0228] 아르곤으로 충전된 글로브 박스로 소자를 옮긴 후 광활성층을 형성하였다.

[0229] 광활성층을 형성하기 위하여, 전자수용체로서 본 발명의 중합체 (실시예1 내지 실시예4에서 제조된 각각의 중합체)와 전자공여체로서 PBDB-T 를 무게비 1:1의 비율로 클로로벤젠(CB)에 20 mg/mL의 농도로 용해한 다음, DIO (1,8-diiodooctane)를 0.5 v/v%로 첨가하고 교반하여 유기 반도체 용액을 제조하였다.

[0230] 상기 유기 반도체 용액을 0.45 μm (PTFE) 실린지 필터(syringe filter)를 통해 필터링한 후 상기 ZnO · NPs 층 상에 스핀코팅하고, 160℃에서 30분간 어닐링을 실시하여 100 nm 두께의 광활성층을 제조하였다. 이어서 열증착기 내 3×10^{-6} torr 진공 하에서 상기 광활성층 상에 10 nm 두께의 MoO₃, 최상부 전극으로써 100 nm 두께의 Ag 전극을 증착하여 [Glass/ITO/ZnO/광활성층(본 발명의 중합체: PBDB-T)/MoO₃/Ag]의 정구조(conventional structure)를 가지는 유기 태양전지를 제작하였다.

[0231] 제작된 유기 태양전지의 광전기력 특성을 조사하기 위하여 솔라 시뮬레이터(Solar simulator)와 복사플럭스계(radiant power meter)를 사용하여 AM 1.5 조건의 100mW 태양광을 생성하였고, 1kW 솔라 시뮬레이터 (Newport 91192)을 사용하여 유기 태양전지의 전류밀도-전압(current density-voltage) 특성을 측정하였다.

[0232] 제작된 유기 태양전지의 전기적 특성인 개방전압(V_{oc}), 단락전류(J_{sc}), FF(Fill Factor) 및 광전변환효율(Power Conversion Efficiency, PCE)을 확인하여, 그 결과를 하기 표3에 도시하였다.

[0233] V_{oc} (V) 및 J_{sc} (mA/cm²) 각각은 제작된 소자의 전류-전압 곡선에서, 전류가 0일 때 전압 값 및 전압이 0일 때 전류 값을 나타낸다.

[0234] 또한, FF(fill factor)는 하기 수학적 1로부터 산출된다.

[0235] [수학적 1]

- [0236] $FF = V_{mpp} \cdot J_{mpp} / V_{oc} \cdot J_{sc}$
- [0237] (상기 수학적 식 1에서, V_{mpp} 및 J_{mpp} 각각은 제작된 소자의 전류-전압 측정 시, 최대의 일률을 나타내는 지점에서의 전압 및 전류값을 나타내고, $V_{oc}(V)$ 및 $J_{sc}(mA/cm^2)$ 각각은 제작된 소자의 전류-전압 곡선에서, 전류가 0일 때 전압 값 및 전압이 0일 때 전류 값을 나타낸다.)
- [0238] 나아가, 광전변환 효율(%)은 하기 수학적 식 2로부터 산출된다.
- [0239] [수학적 식 2]
- [0240] 광전변환 효율(%) = $100 \times FF \times V_{oc} \cdot J_{sc} / P_{in}$
- [0241] (상기 수학적 식 2에서, FF , V_{oc} 및 J_{sc} 는 상기 수학적 식 1에서 정의한 바와 같고, P_{in} 는 소자에 입사되는 빛의 총 에너지를 나타낸다.)
- [0242] [비교예1]
- [0243] 유기 태양전지의 제작
- [0244] 본 발명의 중합체 대신 상기 비교예 화합물로 예시한 Y5-2BO를 사용하여 상기 실시예5와 동일한 방법으로 유기 태양전지를 제작하여 그 특성을 확인하였다.
- [0245] [비교예2]
- [0246] 유기 태양전지의 제작
- [0247] 본 발명의 중합체 대신 상기 비교예 화합물로 예시한 P(NDI2OB-T2)를 사용하여 상기 실시예5와 동일한 방법으로 유기 태양전지를 제작하여 그 특성을 확인하였다.

표 3

전자수용체	V_{oc} (V) ^a	J_{sc} (mA/cm ²) ^a	Cal. J_{sc} (mA/cm ²)	FF ^a	PCE _{avg(max)} (%) ^a
비교예1 Y5-2BO	0.90 ± 0.00	13.0 ± 0.11	12.7	0.60 ± 0.01	6.91 ± 0.09 (7.02)
실시예5 P(Y52BOBDT-H)	0.93 ± 0.01	18.6 ± 0.17	18.4	0.51 ± 0.02	8.65 ± 0.14 (8.81)
실시예6 P(Y52BOBDT-F)	0.93 ± 0.01	19.0 ± 0.23	18.6	0.55 ± 0.01	9.64 ± 0.15 (9.83)
실시예7 P(Y52BOBDT-Cl)	0.92 ± 0.00	18.7 ± 0.20	18.5	0.61 ± 0.02	10.52 ± 0.18 (10.84)
비교예2 P(NDI2OD-T2)	0.87 ± 0.01	13.1 ± 0.08	13.5	0.52 ± 0.02	5.86 ± 0.07 (6.00)
^a 모든 데이터는 10개 이상의 소자에서 취득된 데이터의 평균값을 의미한다.					

- [0248]
- [0249] 상기 표2에 도시한 바와 같이, 본 발명에 따른 중합체는 온도의 변화에도 불구하고 필름상태의 변화가 관찰되지 않았다. 이에, 본 발명에 따른 중합체를 이용하여 제조된 광활성층은 우수한 성능과 모폴로지를 구현할 수 있다.
- [0250] 또한, 상기 표3에 도시한 바와 같이, 본 발명에 따른 중합체를 전자수용체로서 광활성층에 채용한 유기 태양전지는 매우 높은 광전변환효율을 구현할 수 있음을 확인하였다. 이는 본 발명에 따른 중합체의 특징적 치환체 및 구조적 특징으로부터 기인됨을 알 수 있다.
- [0251] 본 발명에 따른 유기 태양전지는 향상된 광전변환효율 뿐만 아니라, 열적 및 화학적 안정성이 매우 우수하다. 또한, 본 발명에 따른 화합물을 채용한 유기 태양 전지는 장기안정성이 뛰어나 오랜 기간이 지남에도 불구하고

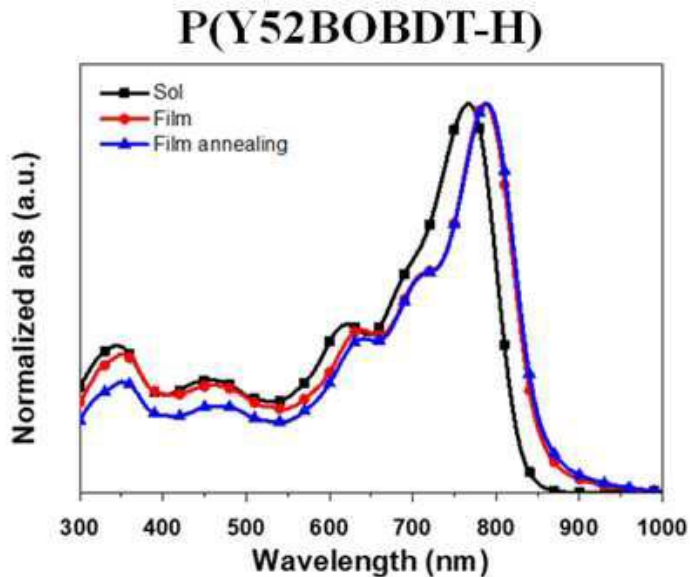
광전변환효율의 큰 변화가 관찰되지 않고 초기값을 유지하여 내구성이 우수하였다. 또한, 본 발명의 중합체는 기존 풀러렌계 전자수용체인 PC71BM는 물론, 공지의 비풀러렌계 전자수용체인 비교예1 또는 비교예2에 비해서도 보다 향상된 전자 친화력을 가지는 동시에 전자공여체와의 우수한 혼화성으로 인해 현저하게 향상된 광전변환효율을 나타내었다. 이와 동시에, 본 발명의 중합체는 개방전압(V_{oc})과 단락전류(J_{sc}) 역시 월등히 상승하는 효과를 나타내 풀러렌계 전자수용체를 대체하는 화합물로서 적용가능함을 확인하였다.

[0252] 따라서, 본 발명에 따른 중합체를 비-풀러렌계 전자수용체로 채용할 경우, 우수한 광전변환효율의 구현은 물론 높은 단락전류(J_{sc})와 FF를 구현할 수 있으므로, 종래 전자수용체로 널리 사용되고 있는 풀러렌계 전자수용체를 대체할 수 있는 화합물로 사용되어, 유기 태양전지의 광전변환효율을 개선시키며, 동시에 안정성 및 내구성을 현저하게 향상시킬 수 있다.

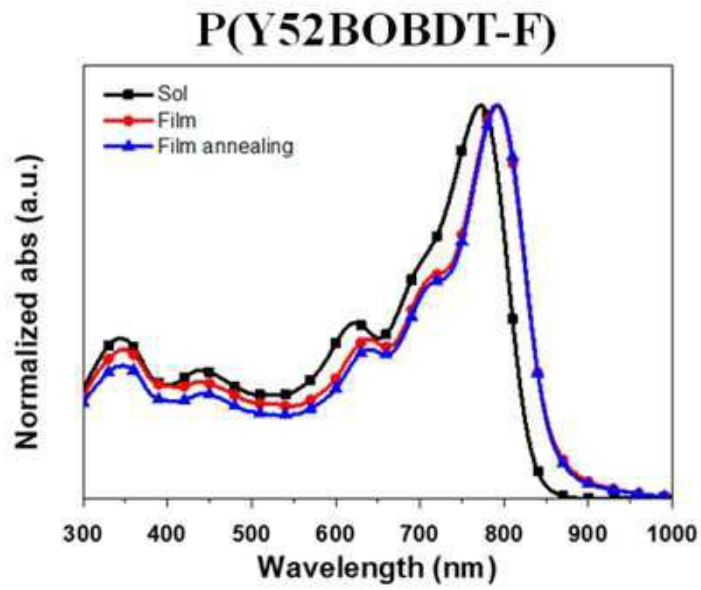
[0253] 이상에서 살펴본 바와 같이 본 발명의 실시예에 대해 상세히 기술되었지만, 본 발명이 속하는 기술분야에 있어서 통상의 지식을 가진 사람이라면, 첨부된 청구범위에 정의된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 여러 가지로 변형하여 실시할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 앞으로의 실시예들의 변경은 본 발명의 기술을 벗어날 수 없을 것이다.

도면

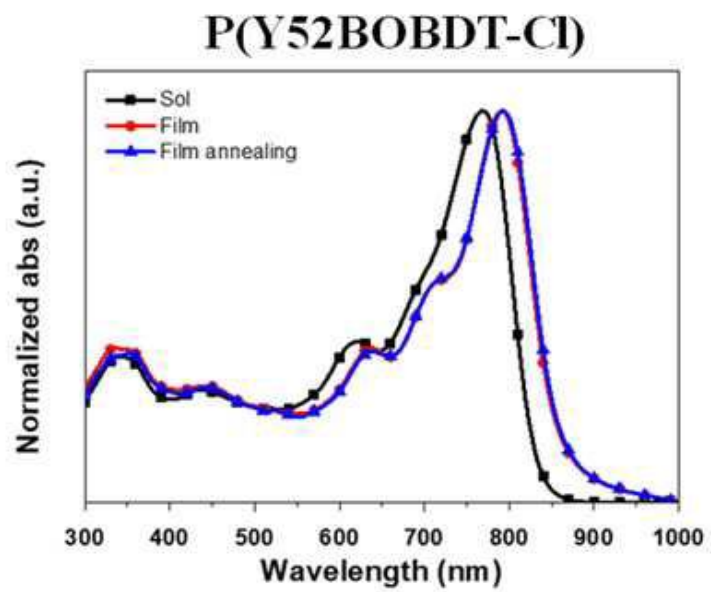
도면1



도면2



도면3



도면4

