

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2021-0073475  
(43) 공개일자 2021년06월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08G 61/12 (2006.01) C07D 495/04 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C08G 61/123 (2013.01)  
C07D 495/04 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2020-0171555  
(22) 출원일자 2020년12월09일  
심사청구일자 2020년12월09일  
(30) 우선권주장  
1020190163923 2019년12월10일 대한민국(KR)

(71) 출원인  
경상국립대학교산학협력단  
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)  
(72) 발명자  
김윤희  
경상남도 진주시 가좌안골길21번길 5 가좌제일풍  
경채 101-1103  
권순기  
경상남도 진주시 가좌안골길21번길 5 가좌제일풍  
경채 101-1103  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인 플러스

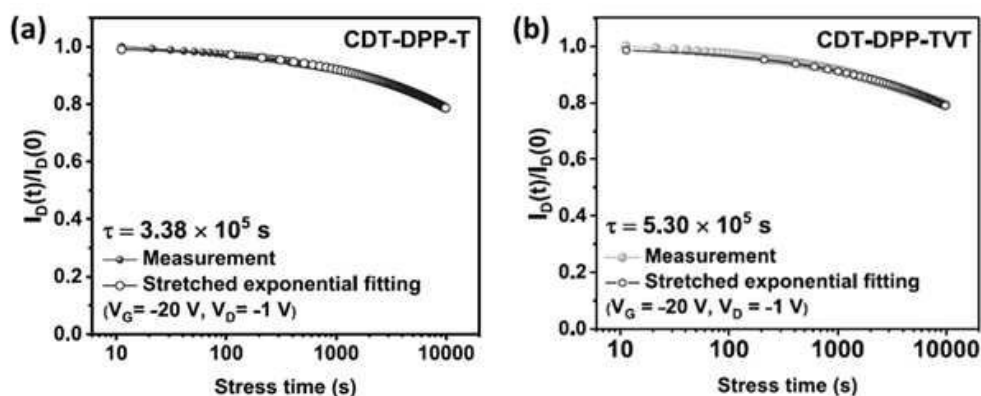
전체 청구항 수 : 총 12 항

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

## (57) 요약

본 발명은 신규한 중합체 및 이를 포함하는 유기 전자 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 특정한 작용기를 도입한 다이케토피롤로피롤이 포함되는 중합체 및 이를 포함하는 유기 전자 소자에 관한 것이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

**C08G 61/124** (2013.01)

**C08G 61/126** (2013.01)

**C08G 2261/3246** (2013.01)

**C08G 2261/3247** (2013.01)

**C08G 2261/33** (2013.01)

**C08G 2261/91** (2013.01)

**C08G 2261/94** (2013.01)

**C08G 2261/95** (2013.01)

(72) 발명자

**순청**

경상남도 진주시 진주대로500번길 20, 305호

**천형진**

부산광역시 북구 금곡대로 268 화명동대림타운  
206-1601

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 대면적유기  
태양전지 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 경상대학교산학협력단

연구기간 2019.03.01 ~ 2020.02.29

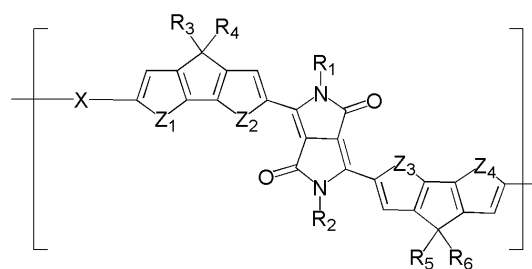
## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 중합체:

[화학식 1]



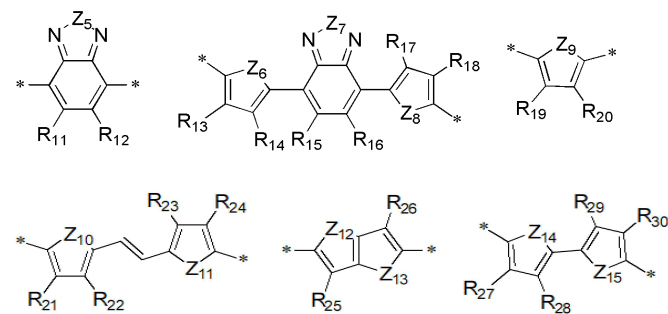
상기 화학식 1에서,

Z<sub>1</sub> 내지 Z<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 O, S 또는 Se이며;

R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 C1-C40알킬이며;

R<sub>3</sub> 내지 R<sub>6</sub>은 서로 독립적으로 수소 또는 C1-C10알킬이며;

X는 하기 구조에서 선택된다.



상기 구조식에서,

Z<sub>5</sub> 내지 Z<sub>15</sub>는 서로 독립적으로 O, S 또는 Se이며;

R<sub>11</sub> 내지 R<sub>30</sub>는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C1-C10알킬 또는 할로C1-C10알킬이다.

#### 청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1에서, Z<sub>1</sub> 내지 Z<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 S 또는 Se이며;

R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 C10-C40알킬이며;

R<sub>3</sub> 내지 R<sub>6</sub>은 서로 독립적으로 C1-C7알킬인, 중합체.

#### 청구항 3

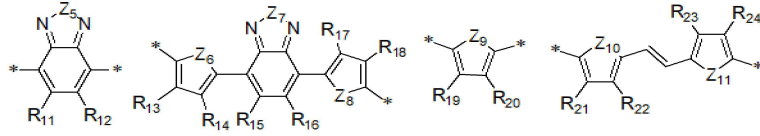
제 1항에 있어서,

상기 화학식 1에서,  $R_1$  및  $R_2$ 는 서로 독립적으로 분지쇄 C10-C40알킬인, 중합체.

#### 청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 X는 하기 구조에서 선택되는 것인, 중합체:



상기 구조식에서,

$Z_5$  내지  $Z_{11}$ 은 서로 독립적으로 S 또는 Se이며;

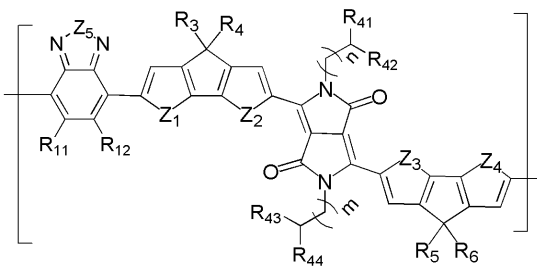
$R_{11}$  내지  $R_{24}$ 는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C1-C10알킬 또는 할로C1-C10알킬이다.

#### 청구항 5

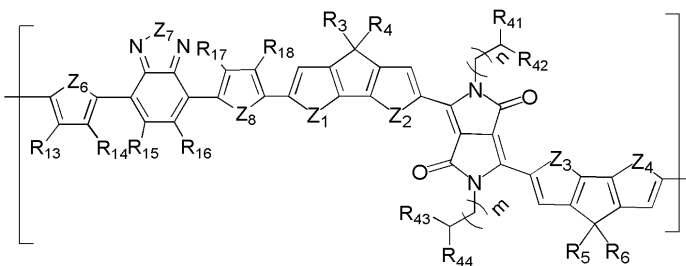
제 1항에 있어서,

상기 중합체는 하기 화학식 2 또는 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 포함하는 중합체:

[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 2 및 화학식 3에서,

$Z_1$  내지  $Z_8$ 은 서로 독립적으로 O, S 또는 Se이며;

$R_3$  내지  $R_6$ 은 서로 독립적으로 C1-C10알킬이며;

$R_{11}$  내지  $R_{18}$ 은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C1-C10알킬 또는 할로C1-C10알킬이며;

$R_{41}$  내지  $R_{44}$ 는 서로 독립적으로 C6-C30알킬이며;

$n$  및  $m$ 은 서로 독립적으로 1 내지 8의 정수이다.

#### 청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 화학식 2 및 화학식 3에서,

$Z_1$  내지  $Z_8$ 은 서로 독립적으로 S 또는 Se이며;

R<sub>3</sub> 내지 R<sub>6</sub>은 서로 독립적으로 C1-C5알킬이며;

R<sub>11</sub> 내지 R<sub>18</sub>은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C1-C5알킬 또는 할로C1-C5알킬이며;

R<sub>41</sub> 내지 R<sub>44</sub>는 서로 독립적으로 C8-C20알킬이며;

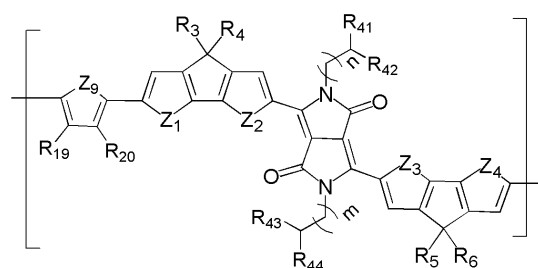
$n$  및  $m$ 은 서로 독립적으로 1 내지 7의 정수인 중합체.

## 청구항 7

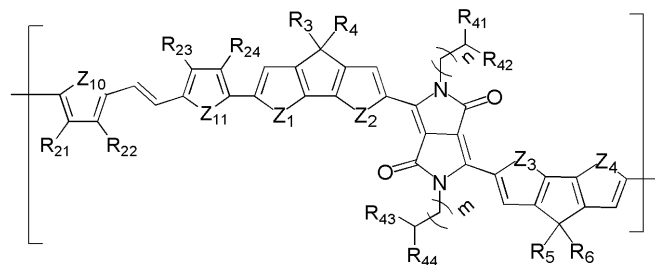
제 1항에 있어서,

상기 중합체는 하기 화학식 4 또는 하기 화학식 5로 표시되는 반복단위를 포함하는 중합체:

[화학식 4]



[화학식 5]



상기 화학식 4 및 화학식 5에서,

$Z_1$  내지  $Z_4$  및  $Z_9$  내지  $Z_{11}$ 은 서로 독립적으로 0, S 또는 Se이며;

R<sub>3</sub> 내지 R<sub>6</sub>은 서로 독립적으로 C1-C10알킬이며;

R<sub>19</sub> 내지 R<sub>24</sub>는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C1-C10알킬 또는 할로C1-C10알킬이며;

R<sub>41</sub> 내지 R<sub>44</sub>는 서로 독립적으로 C6-C30알킬이며;

$n$  및  $m$ 은 서로 독립적으로 1 내지 8의 정수이다.

## 청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 화학식 4 및 화학식 5에서,

$Z_1$  내지  $Z_4$  및  $Z_9$  내지  $Z_{11}$ 은 서로 독립적으로 S 또는 Se이며;

R<sub>3</sub> 내지 R<sub>6</sub>은 서로 독립적으로 C1-C5알킬이며;

R<sub>19</sub> 내지 R<sub>24</sub>는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C1-C5알킬 또는 할로C1-C5알킬이며;

R<sub>41</sub> 내지 R<sub>44</sub>는 서로 독립적으로 C8-C20알킬이며;

n 및 m은 서로 독립적으로 1 내지 7의 정수인 중합체.

#### 청구항 9

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

#### 청구항 10

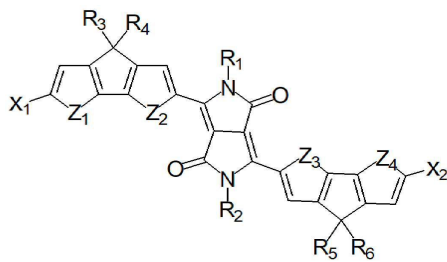
제 9항에 있어서,

상기 유기 전자 소자는 유기 태양 전지, 유기 박막 트랜지스터, 유기메모리, 유기감광체 또는 유기 광센서인 유기 전자 소자.

#### 청구항 11

하기 화학식 11로 표시되는 다이케토피롤로피롤 화합물.

[화학식 11]



상기 화학식 11에서,

Z<sub>1</sub> 내지 Z<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 O, S 또는 Se이며;

R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 C1-C40알킬이며;

R<sub>3</sub> 내지 R<sub>6</sub>은 서로 독립적으로 수소 또는 C1-C10알킬이며;

X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 수소 또는 할로젠이다.

#### 청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 화학식 11에서 Z<sub>1</sub> 내지 Z<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 S 또는 Se이며;

R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 C10-C40알킬이며;

R<sub>3</sub> 내지 R<sub>6</sub>은 서로 독립적으로 C1-C10알킬이며;

X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 할로젠인 다이케토피롤로피롤 화합물.

### 발명의 설명

### 기술 분야

본 발명은 신규한 중합체 및 이를 포함하는 유기 전자 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 유기 반도체 화합

[0001]

물로 다이케토피롤로피를 골격을 포함하는 신규한 중합체 및 이를 포함하는 유기 전자 소자에 관한 것이다.

## 배경 기술

- [0002] 21세기에 들어와 정보통신의 발달과 개인 휴대용 통신기기의 발달로 인해 크기가 작고, 중량이 가볍고, 두께가 얇고, 사용하기 편리한 정보통신기기에 대한 욕구가 급증하고 있다. 이에 무엇보다 이를 가능하게 하는 초미세 가공, 초고집적회로를 제작할 수 있는 고성능 전기전자재료, 신개념의 디스플레이를 가능케 하는 새로운 정보통신 재료가 필요한 실정이다.
- [0003] 이 중에서도 유기 반도체를 이용한 유기트랜지스터(Organic Transistor)는 휴대용 컴퓨터, 유기EL 소자, 스마트 카드, 전자 태그, 호출기, 휴대폰 등과 같은 디스플레이 장치로 사용될 수 있다. 또한 유기트랜지스터는 현금인출기 내부의 메모리 소자 등의 플라스틱 회로부의 능동소자로서 사용될 수 있어, 많은 연구의 대상이 되고 있다.
- [0004] 유기트랜지스터는 단분자, 고분자 및 올리고머와 같은 유기물질을 반도체층에 적용한 것으로, 박막형태의 전계 효과 트랜지스터(field-effect transistor, FET)는 소스 전극, 드레인 전극, 게이트 전극, 절연층 및 반도체층으로 구성되어 있다.
- [0005] 상기와 같은 구조의 유기트랜지스터는 게이트 전극의 위치에 따라 상부 게이트(top gate) 또는 하부 게이트(bottom gate) 구조를 가질 수 있으며, 하부 게이트 구조에서는 소스/드레인 전극이 반도체층 위 또는 아래에 위치하느냐에 따라 상부 접촉(top contact) 또는 하부 접촉(bottom contact) 구조로 나뉠 수 있다.
- [0006] 상부 게이트 구조는 반도체층이 소스 전극 및 드레인 전극과 접촉하는 면적이 상대적으로 넓기 때문에 성능면에서 유리할 수 있으며, 반도체층 위에 상부 전극을 도포하기 때문에 공기 안정성 면에서 유리할 수 있다.
- [0007] 이러한 유기트랜지스터는 지금까지의 비정질 실리콘 및 폴리실리콘을 이용한 박막 트랜지스터에 비하여 제조 공정이 간단하고, 저비용으로 생산할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 특히, 유기물의 특성상 휨(구부러짐)이 가능하여 플렉시블(flexible) 디스플레이나, 전자소자의 구현을 위한 플라스틱 기판들과도 호환성이 뛰어나다.
- [0008] 그러나 유기트랜지스터는 여전히 전하의 이동도(Mobility)가 낮아, 성능이 떨어지고 용액공정상 용해도가 낮은 단점을 가진다.
- [0009] 따라서 보다 우수한 물성을 가져 고성능 유기 전자 소자, 특히 유기트랜지스터의 효율을 획기적으로 향상시킬 수 있으며, 유기용매에 대한 용해도가 우수한 유기 반도체 화합물에 대한 연구가 필요하다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 대한민국공개특허공보 제2015-0086193호

## 발명의 내용

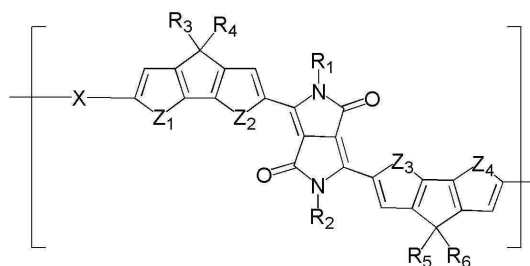
### 해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은 높은 용해도를 가져 용액공정이 매우 용이한 동시에 전자 전달 특성이 놀랍도록 향상된 신규한 중합체를 제공한다.
- [0012] 또한 본 발명은 본 발명의 신규한 중합체를 포함하는 유기 전자 소자를 제공한다.
- [0013] 또한 본 발명은 본 발명의 신규한 중합체 제조에 사용되는 신규한 다이케토피롤로피를 화합물을 제공한다.

### 과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명은 제어된 작용기를 가지는 다이케토피롤로피를 포함하는 신규한 중합체를 제공하는 것으로, 본 발명의 중합체는 하기 화학식 1로 표시된다.

[0015] [화학식 1]



[0016]

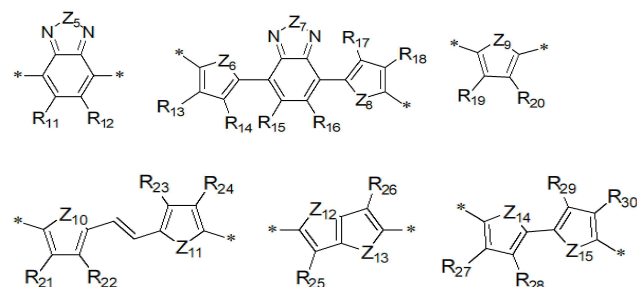
[0017] (상기 화학식 1에서,

[0018]  $Z_1$  내지  $Z_4$ 는 서로 독립적으로 0, S 또는 Se이며;

[0019] R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 C1-C40알킬이며;

[0020] R<sub>3</sub> 내지 R<sub>6</sub>은 서로 독립적으로 수소 또는 C1-C10알킬이며;

[0021] X는 하기 구조에서 선택된다.)



[0023]

[0024] (상기 구조식에서,

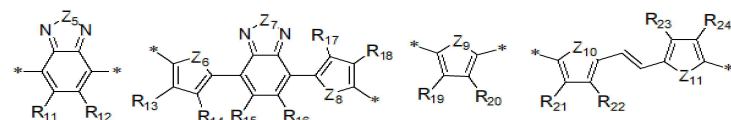
[0025]  $Z_5$  내지  $Z_{15}$ 는 서로 독립적으로 0, S 또는 Se이며;

[0026] R<sub>11</sub> 내지 R<sub>30</sub>는 서로 독립적으로 수소, 할로겐, C1-C10알킬 또는 할로C1-C10알킬이다.)

[0027] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 1에서, Z<sub>1</sub> 내지 Z<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 S 또는 Se이며; R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 C10-C40알킬이며; R<sub>3</sub> 내지 R<sub>6</sub>은 서로 독립적으로 C1-C7알킬일 수 있다.

[0028] 보다 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 1에서 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 분지쇄 C10-C40알킬일 수 있다.

[0029] 보다 향상된 성능을 가지는 유기 전자 소자를 제조하기 위한 측면에서 바람직하게 X는 하기 구조에서 선택되는 것일 수 있다.



[0030]

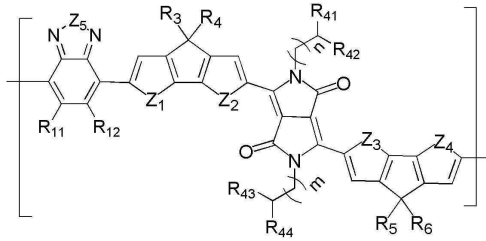
[0031] (상기 구조식에서,

[0032]  $Z_5$  내지  $Z_{11}$ 은 서로 독립적으로 S 또는 Se이며;

[0033] R<sub>11</sub> 내지 R<sub>24</sub>는 서로 독립적으로 수소, 할로게, C1-C10알킬 또는 할로C1-C10알킬이다.)

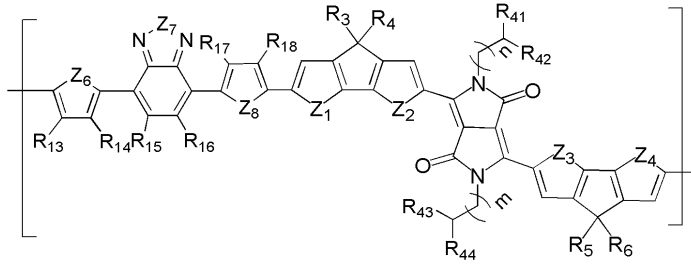
[0034] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 중합체는 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 포함할 수 있다.

[0035] [화학식 2]



[0036]

[0037] [화학식 3]



[0038]

[0039] (상기 화학식 2 및 화학식 3에서,

[0040] Z<sub>1</sub> 내지 Z<sub>8</sub>은 서로 독립적으로 O, S 또는 Se이며;

[0041] R<sub>3</sub> 내지 R<sub>6</sub>은 서로 독립적으로 C1-C10알킬이며;

[0042] R<sub>11</sub> 내지 R<sub>18</sub>은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C1-C10알킬 또는 할로C1-C10알킬이며;

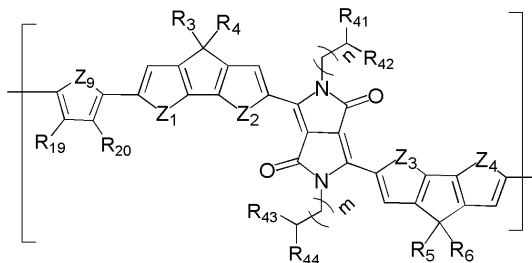
[0043] R<sub>41</sub> 내지 R<sub>44</sub>는 서로 독립적으로 C6-C30알킬이며;

[0044] n 및 m은 서로 독립적으로 1 내지 8의 정수이다.)

[0045] 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 2 또는 3에서 Z<sub>1</sub> 내지 Z<sub>8</sub>은 서로 독립적으로 S 또는 Se이며; R<sub>3</sub> 내지 R<sub>6</sub>은 서로 독립적으로 C1-C5알킬이며; R<sub>11</sub> 내지 R<sub>18</sub>은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C1-C5알킬 또는 할로C1-C5알킬이며; R<sub>41</sub> 내지 R<sub>44</sub>는 서로 독립적으로 C8-C20알킬이며; n 및 m은 서로 독립적으로 1 내지 7의 정수일 수 있다.

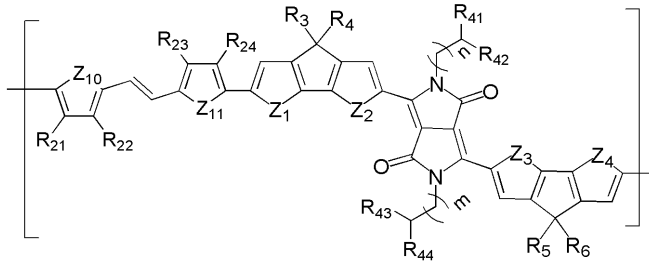
[0046] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 중합체는 하기 화학식 4 또는 하기 화학식 5로 표시되는 반복단위를 포함하는 것일 수 있다.

[0047] [화학식 4]



[0048]

[0049] [화학식 5]



[0050]

[0051] (상기 화학식 4 및 화학식 5에서,

[0052] Z<sub>1</sub> 내지 Z<sub>4</sub> 및 Z<sub>9</sub> 내지 Z<sub>11</sub>은 서로 독립적으로 O, S 또는 Se이며;

[0053] R<sub>3</sub> 내지 R<sub>6</sub>은 서로 독립적으로 C1-C10알킬이며;

[0054] R<sub>19</sub> 내지 R<sub>24</sub>는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C1-C10알킬 또는 할로C1-C10알킬이며;

[0055] R<sub>41</sub> 내지 R<sub>44</sub>는 서로 독립적으로 C6-C30알킬이며;

[0056] n 및 m은 서로 독립적으로 1 내지 8의 정수이다.)

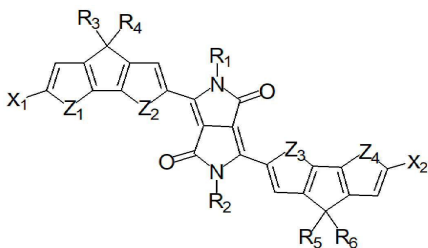
[0057] 보다 좋기로는 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 4 및 화학식 5에서 Z<sub>1</sub> 내지 Z<sub>4</sub> 및 Z<sub>9</sub> 내지 Z<sub>11</sub>은 서로 독립적으로 S 또는 Se이며; R<sub>3</sub> 내지 R<sub>6</sub>은 서로 독립적으로 C1-C5알킬이며; R<sub>19</sub> 내지 R<sub>24</sub>는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C1-C5알킬 또는 할로C1-C5알킬이며; R<sub>41</sub> 내지 R<sub>44</sub>는 서로 독립적으로 C8-C20알킬이며; n 및 m은 서로 독립적으로 1 내지 7의 정수일 수 있다.

[0058] 또한 본 발명의 본 발명의 신규한 중합체를 포함하는 유기 전자 소자를 제공한다.

[0059] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전자 소자는 유기 태양 전지, 유기 박막 트랜지스터, 유기메모리, 유기광광체 또는 유기 광센서일 수 있으나, 이에 한정이 있는 것은 아니다.

[0060] 또한 본 발명의 본 발명의 중합체를 제조하기 위한 신규한 다이케토피롤로피롤 화합물을 제공하는 것으로, 다이케토피롤로피롤 화합물은 하기 화학식 11로 표시된다.

[0061] [화학식 11]



[0062]

[0063] (상기 화학식 11에서,

[0064] Z<sub>1</sub> 내지 Z<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 O, S 또는 Se이며;

[0065] R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 C1-C40알킬이며;

[0066] R<sub>3</sub> 내지 R<sub>6</sub>은 서로 독립적으로 수소 또는 C1-C10알킬이며;

[0067] X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 수소 또는 할로젠이다.)

[0068] 바람직하게 화학식 11에 있어서 Z<sub>1</sub> 내지 Z<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 S 또는 Se이며; R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 C10-C40알킬이며; R<sub>3</sub> 내지 R<sub>6</sub>은 서로 독립적으로 C1-C10알킬이며; X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 할로젠일 수 있다.

## 발명의 효과

- [0069] 본 발명의 신규한 중합체는 다이케토피롤로피롤 골격에 제어된 방향족고리 또는 헤테로방향족고리가 융합된 화합물을 도입함으로써 전하이동도가 현저하게 향상되어 이를 포함하는 유기 전자 소자의 효율이 놀랍도록 향상된다.
- [0070] 뿐만 아니라 본 발명의 중합체는 제어된 방향족고리 또는 헤테로방향족고리가 융합된 화합물 및 다이케토피롤로피롤의 N에 제어된 치환기를 도입함으로써 전하 이동도가 향상되는 동시에 용매에 대한 용해도가 우수하여 스핀 코팅이나 프린팅과 같은 용액 공정으로 대면적 유기 전자 소자의 제조가 매우 용이하다.
- [0071] 또한, 본 발명의 중합체는 컨주게이션이 확장된 방향족고리 또는 헤테로방향족고리가 융합된 화합물, 구체적으로 치환되거나 비치환된 4H-싸이클로펜타[2,1-b:3,4-b]디티오펜, 4H-싸이클로펜타[2,1-b:3,4-b]디퓨란, 4H-싸이클로펜타[2,1-b:3,4-b]디셀레노펜 등의 화합물을 도입하여 전하이동도를 향상시켜, 본 발명의 중합체를 채용한 유기 전자 소자는 향상된 효율을 가진다.

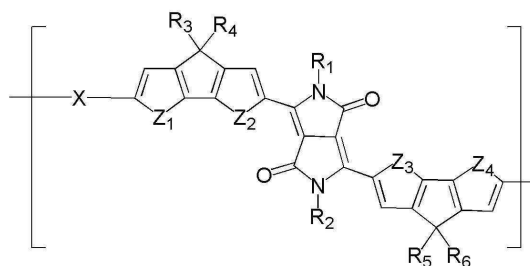
## 도면의 간단한 설명

- [0072] 도 1은 본 발명의 중합체 3 내지 6의 TGA 그래프를 나타낸 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예 8에서 제조된 메모리 소자의 스트레스 안정성을 측정한 결과를 나타낸 도면이다(a: 중합체 3, b: 중합체 5).

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0073] 본 발명에 따른 신규한 중합체 및 이를 채용한 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.
- [0074] 본 명세서에서 사용된 용어 "알킬"은 (탄소수가 특별히 한정되지 않은 경우) 탄소수 1 내지 40, 바람직하게 탄소수 1 내지 30, 보다 바람직하게 탄소수 1 내지 20, 좋기로는 탄소수 1 내지 10, 더욱 좋기로는 탄소수 1 내지 6을 가진 포화된 직쇄상 또는 분지상의 비-고리(cyclic) 탄화수소를 의미한다. "저급 알킬"은 탄소수가 1 내지 6인 직쇄상 또는 분지상 알킬을 의미한다. 본 발명의 일 실시예에 따른 알킬은 탄소수 1 내지 40, 바람직하게 탄소수 1 내지 30, 보다 바람직하게 탄소수 5 내지 30, 좋기로는 탄소수 10 내지 40, 더욱 좋기로는 탄소수 10 내지 35를 가진 포화된 또는 분지상의 비-고리(cyclic) 탄화수소일 수 있다. 대표적인 포화 직쇄상 알킬은 -메틸, -에틸, -n-프로필, -n-부틸, -n-펜틸, -n-헥실, -n-헵틸, -n-옥틸, -n-노닐 과 -n-데실을 포함하고, 반면에 포화 분지상 알킬은 -이소프로필, -sec-부틸, -이소부틸, -tert-부틸, 이소펜틸, 2-메틸헥실, 3-메틸부틸, 2-메틸펜틸, 3-메틸펜틸, 4-메틸펜틸, 2-메틸헥실, 3-메틸헥실, 2-메틸헵틸, 3-메틸헵틸, 4-메틸헵틸, 2-메틸헥실, 3-메틸헥실, 4-메틸헥실, 5- 메틸헥실, 2,3-디메틸부틸, 2,3-디메틸펜틸, 2,4-디메틸펜틸, 2,3-디메틸헥실, 2,4-디메틸헥실, 2,5-디메틸헥실, 2,2-디메틸펜틸, 2,2-디메틸헥실, 3,3-디메틸펜틸, 3,3-디메틸헥실, 4,4-디메틸헥실, 2-에틸펜틸, 3-에틸펜틸, 2-데틸헥실, 3-에틸헥실, 4-에틸헥실, 2-메틸-2-에틸펜틸, 2-메틸-3-에틸펜틸, 2-메틸-4-에틸펜틸, 2-메틸-2-에틸헥실, 2-메틸-3-에틸헥실, 2-메틸-4-에틸헥실, 2,2-디에틸펜틸, 3,3-디에틸헥실, 2,2-디에틸헥실, 및 3,3-디에틸헥실을 포함한다.
- [0075] 본 명세서에서 사용된 용어 "아릴"은 5 내지 10의 고리 원자를 함유하는 탄소고리 방향족 그룹을 의미한다. 대표적인 예는 페닐, 톨일(tolyl), 자이릴(xylyl), 나프틸, 테트라하이드로나프틸, 안트라세닐(anthracenyl), 플루오레닐(fluorenyl), 인데닐(indenyl), 아주레닐(azulenyl) 등을 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다. 탄소고리 방향족 그룹은 선택적으로 치환될 수 있다.
- [0076] 본 발명은 다이케토피롤로피롤에 콘주게이션이 확장된 치환되거나 비치환된 4H-싸이클로펜타[2,1-b:3,4-b]디티오펜, 4H-싸이클로펜타[2,1-b:3,4-b]디퓨란, 4H-싸이클로펜타[2,1-b:3,4-b]디셀레노펜 등의 화합물을 도입하여 향상된 전하 이동도를 가지는 중합체를 제공하는 것으로, 본 발명의 중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함한다.

[0077] [화학식 1]



[0078]

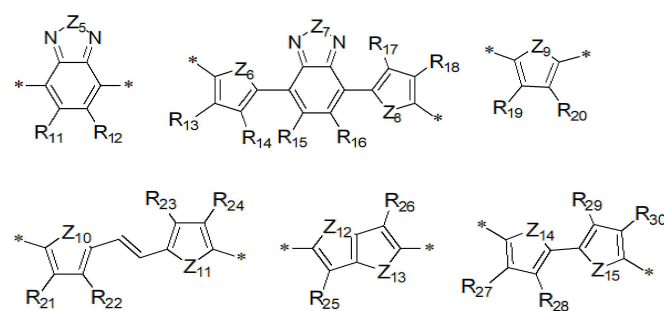
[0079] (상기 화학식 1에서,

[0080] Z<sub>1</sub> 내지 Z<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 O, S 또는 Se이며;

[0081] R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 C1-C40알킬이며;

[0082] R<sub>3</sub> 내지 R<sub>6</sub>은 서로 독립적으로 수소 또는 C1-C10알킬이며;

[0083] X는 하기 구조에서 선택된다.



[0084]

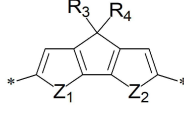
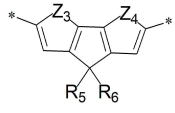
[0085]

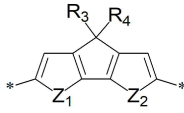
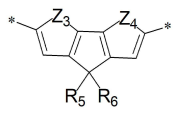
[0086] 상기 구조식에서,

[0087] Z<sub>5</sub> 내지 Z<sub>15</sub>는 서로 독립적으로 O, S 또는 Se이며;

[0088] R<sub>11</sub> 내지 R<sub>30</sub>는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C1-C10알킬 또는 할로C1-C10알킬이다.)

[0089] 본 발명의 중합체는 다이케토피롤로피롤에 제어된 특정한 작용기인 치환되거나 비치환된 4H-싸이클로펜타[2,1-b:3,4-b]디티오펜, 4H-싸이클로펜타[2,1-b:3,4-b]디퓨란, 4H-싸이클로펜타[2,1-b:3,4-b]디셀레노펜 등의 컨쥬게이션이 확장된 화합물을 도입함으로써 향상된 전하 이동도를 가지며, 따라서 이를 채용한 유기 전자 소자는 점결비가 개선되어 높은 소자 효율을 가진다.

[0090] 본 발명의 중합체는 다이케토피롤로피롤의 골격을 중심으로 양쪽에  및 의 치환기가 도입됨으로서 컨쥬게이션이 확장되어 파이전자의 겹침이 많아짐으로써 전자 전달이 용이하여 전하 이동도가 극히 향상된다.

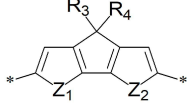
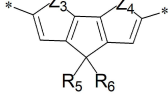
[0091] 즉, 본 발명의 중합체는  및 의 컨쥬게이션이 확장된 화합물을 도입함으로써 높은 파이전자끼리의 겹침이 발생되며, 따라서 중합체의 밴드갭이 보다 낮아져 전하 이동도가 매우 우수하다.

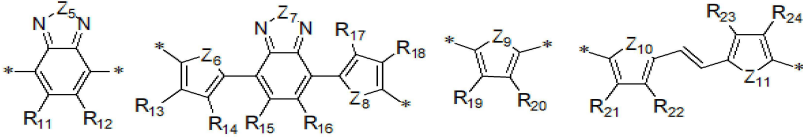
[0092] 나아가 본 발명의 중합체의 다이케토피롤로피롤의 N에 제어된 치환기를 도입하여 용매에 대한 용해도가 우수하여 용액공정에 보다 유리하다.

[0093] 높은 용해도와 우수한 전자 전달 특성을 가지기 위한 측면에서 바람직하게 Z<sub>1</sub> 내지 Z<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 S 또는

Se이며;  $R_1$  및  $R_2$ 는 서로 독립적으로 C10-C40알킬이며;  $R_3$  내지  $R_6$ 은 서로 독립적으로 C1-C7알킬일 수 있으며, 보다 바람직하게는  $Z_1$  내지  $Z_4$ 는 S이며;  $R_1$  및  $R_2$ 는 서로 독립적으로 분지쇄C10-C30알킬이며;  $R_3$  내지  $R_6$ 은 서로 독립적으로 C1-C5알킬일 수 있다.

[0094] 보다 바람직하게 화학식 1에서  $R_1$  및  $R_2$ 는 서로 독립적으로 분지쇄C10-C40알킬일 수 있으며, 더욱 좋기로는 분지쇄C20-C40알킬일 수 있다.

[0095] 본 발명의 확장된 켄쥬게이션을 가지는 작용기인  및  이 도입된 다이케토피롤로피롤 골격과 바람직한 조합에 있어서 X는 하기 구조에서 선택되는 것일 수 있다.

[0096] 

[0097] (상기 구조식에서,

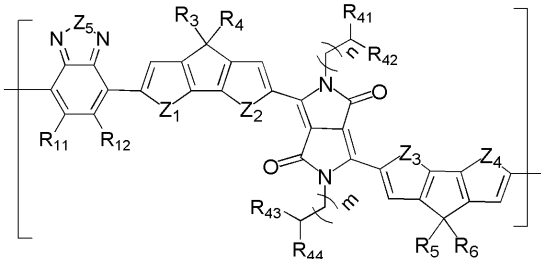
[0098]  $Z_5$  내지  $Z_{11}$ 은 서로 독립적으로 S 또는 Se이며;

[0099]  $R_{11}$  내지  $R_{24}$ 는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C1-C10알킬 또는 할로C1-C10알킬이다.)

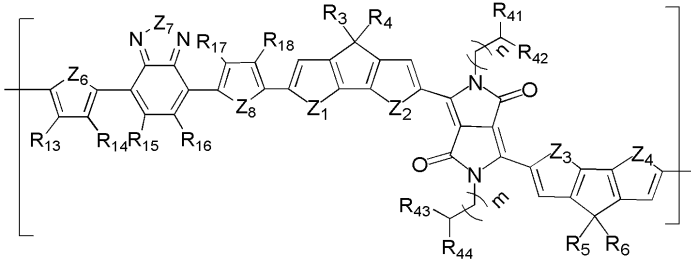
[0100] X의 구조식에서  $Z_5$  내지  $Z_{10}$ 는 S이며;  $R_{11}$  내지  $R_{24}$ 는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C1-C5알킬 또는 할로C1-C5알킬일 수 있다.

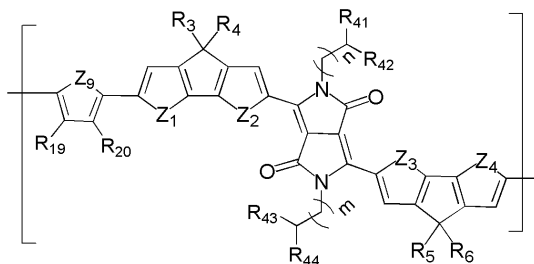
[0101] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 중합체는 하기 화학식 2 내지 하기 화학식 5로 표시되는 반복단위를 포함할 수 있다.

[0102] [화학식 2]

[0103] 

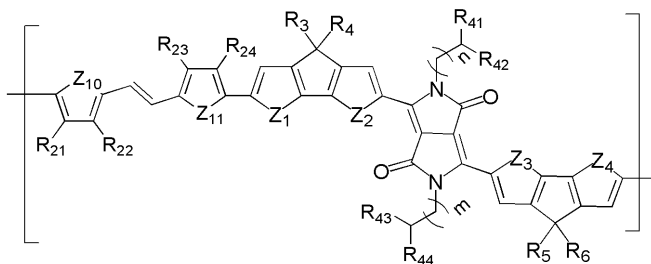
[0104] [화학식 3]

[0105] 



[0107]

[0108] [화학식 5]



[0109]

[0110] (상기 화학식 2 내지 화학식 5에서,

[0111]  $Z_1$  내지  $Z_{11}$ 은 서로 독립적으로 0, S 또는 Se이며;

[0112] R<sub>3</sub> 내지 R<sub>6</sub>은 서로 독립적으로 C1-C10알킬이며;

[0113] R<sub>11</sub> 내지 R<sub>24</sub>는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C1-C10알킬 또는 할로C1-C10알킬이며;

[0114] R<sub>41</sub> 내지 R<sub>44</sub>는 서로 독립적으로 C6-C30알킬이며;

[0115]  $n$  및  $m$ 은 서로 독립적으로 1 내지 8의 정수이다.)

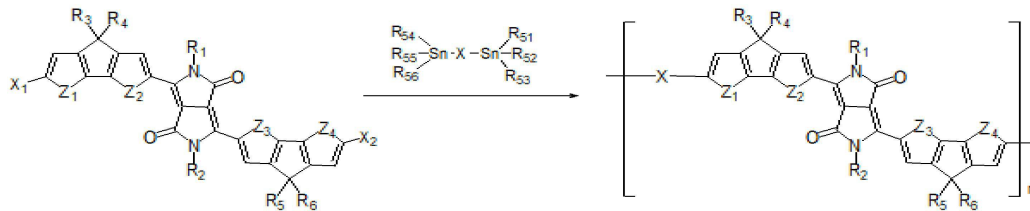
[0116] 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 2 내지 화학식 5의 반복단위는 본 발명의 컨จู게이션이 확장된 작용기가 도입된 다이케토폴로피롤과 바람직한 조합으로 향상된 전하 이동도를 가져 이를 채용한 유기 전자 소자는 향상된 단락 전류( $J_{sc}$ )와 개방전압( $V_{oc}$ )을 가지며, 우수한 점결비를 가지고 유기용매에 대한 용해도 또한 높은 값을 가진다.

[0117] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 2 내지 5에서 Z<sub>1</sub> 내지 Z<sub>11</sub>은 서로 독립적으로 S 또는 Se이며; R<sub>3</sub> 내지 R<sub>6</sub>은 서로 독립적으로 C1-C5알킬이며; R<sub>11</sub> 내지 R<sub>24</sub>는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C1-C5알킬 또는 할로 C1-C5알킬이며; R<sub>41</sub> 내지 R<sub>44</sub>는 서로 독립적으로 C8-C20알킬이며; n 및 m은 서로 독립적으로 1 내지 7의 정수일 수 있으며, 보다 바람직하게 Z<sub>1</sub> 내지 Z<sub>8</sub>은 S이며; Z<sub>9</sub> 내지 Z<sub>8</sub>은 S 또는 Se이며; R<sub>3</sub> 내지 R<sub>6</sub>은 서로 독립적으로 C1-C5알킬이며; R<sub>11</sub> 내지 R<sub>24</sub>는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C1-C5알킬 또는 할로 C1-C5알킬이며; R<sub>41</sub> 내지 R<sub>44</sub>는 서로 독립적으로 분지쇄 C8-C20알킬이며; n 및 m은 서로 독립적으로 1 내지 7의 정수일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 중합체는 중량평균분자량이 100 내지 200,000g/mol, 바람직하게 5 000 내지 200,000g/mol 일 수 있으며, PDI는 1이상일 수 있으나, 이에 한정이 있는 것은 아니다.

[0118] 본 발명의 일 실시예에 따른 중합체는 하기 반응식에서와 같이 제조될 수 있으나, 이외에 당업자가 인식할 수 있는 통상의 유기합성방법을 통하여 제조될 수도 있음은 물론이다.

[0119] 또한 반응에서 사용되는 유기 용매는 제한되지 않으며, 반응시간과 온도 또한 발명의 핵심을 벗어나지 않는 범위 내에서 변경이 가능하다.

[0120] [반응식 1]



(상기 반응

식 1에서

Z<sub>1</sub> 내지 Z<sub>4</sub>, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>6</sub> 및 X는 화학식 1에서의 정의와 동일하며,

R<sub>51</sub> 내지 R<sub>56</sub>은 서로 독립적으로 C1-C10알킬이며,

X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 할로젠이며;

n은 2 내지 100,000의 정수이다.)

또한, 본 발명은 본 발명의 중합체를 포함하는 유기 전자 소자를 제공한다.

본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전자 소자는 본 발명의 중합체가 사용될 수 있는 소자라면 제한되지 않으며, 이의 비한정적인 일례로는 유기 전자 소자는 유기 태양 전지, 유기 박막 트랜지스터, 유기메모리, 또는 유기감광체, 유기 광센서 등을 들 수 있으며, 바람직하게는 유기태양전지 또는 유기박막트랜지스터일 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전자 소자는 유기트랜지스터일 수 있으며, 상기 중합체는 유기트랜지스터의 유기반도체층에 포함될 수 있다.

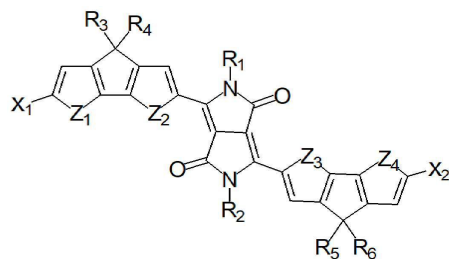
보다 구체적으로, 본 발명의 중합체는 유기트랜지스터의 유기반도체층에 사용되어 이를 채용한 유기트랜지스터는 향상된 점멸비를 가진다.

본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전자 소자는 유기 태양 전지일 수 있으며, 상기 중합체는 유기 태양 전지의 광활성층에 포함될 수 있다.

보다 구체적으로, 본 발명의 중합체는 유기 태양 전지의 광활성층에 전자공여체로 사용되어 이를 채용한 유기 태양 전지는 향상된 광전변환효율을 가진다.

또한 본 발명은 본 발명의 중합체를 제조하기 위한 다이케토피롤로피롤 화합물을 제공하는 것으로, 본 발명의 다이케토피롤로피롤 화합물은 하기 화학식 11로 표시된다.

[화학식 11]



(상기 화학식 11에서,

Z<sub>1</sub> 내지 Z<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 O, S 또는 Se이며;

R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 C1-C40알킬이며;

R<sub>3</sub> 내지 R<sub>6</sub>은 서로 독립적으로 수소 또는 C1-C10알킬이며;

X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 수소 또는 할로젠이다.)

바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 11에서 Z<sub>1</sub> 내지 Z<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 S 또는 Se이며; R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 C10-C40알킬이며; R<sub>3</sub> 내지 R<sub>6</sub>은 서로 독립적으로 C1-C10알킬이며; X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>는 서로 독립적

으로 할로젠일 수 있다.

[0141] 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 11로 표시되는 다이케토피롤로피롤 화합물은 본 발명의 화학식 1로 표시되는 중합체를 제조하기 위한 중간체로 화학식 1의 화합물을 팔라듐 촉매 하 스티러 커플링으로 본 발명의 중합체를 용이하게 제조할 수 있다.

[0143] 이하 본 발명이 일 양태에 따른 유기트랜지스터에 대하여 설명하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0144] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기트랜지스터는 하부 게이트(bottom gate) 구조 중 하부 접촉(bottom contact) 구조일 수 있다. 구체적으로, 기판 상에 게이트 전극 및 절연층이 순차적으로 형성되고 그 후에 절연층 상에 소스 전극 및 드레인 전극이 형성되며 마지막으로 소스 전극 및 드레인 전극 상에 유기반도체층이 형성될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 유기트랜지스터는 하부 게이트(bottom gate) 구조 중 상부 접촉(top contact) 구조일 수 있다. 구체적으로, 기판 상에 게이트 전극 및 절연층이 순차적으로 형성되고 그 후에 절연층 상에 유기반도체층이 형성되며, 마지막으로 유기반도체층 상에 소스 전극 및 드레인 전극이 형성될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 절연층은 상기 유기반도체층과 접하여 구비될 수 있으며, 상기 소스 전극 및 상기 드레인 전극은 서로 접하지 않게 일정 간격을 사이에 두고 구비될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 소스 전극 및 드레인 전극은 유기반도체층이 절연층과 접하는 면의 반대면에 부분적으로 접하여 구비될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 유기트랜지스터는 유기반도체층 중 1층 이상이 상기 화학식 1의 중합체를 포함하는 것을 제외하고는 당 기술분야에 알려져 있는 재료와 방법으로 제조될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 유기트랜지스터가 복수개의 유기반도체층을 포함하는 경우, 유기반도체층은 동일한 물질 또는 다른 물질로 형성될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 유기반도체층은 단층으로 구비될 수 있다. 단층으로 구비될 경우 유기 반도체층은 본 발명의 중합체를 포함한다.

[0145] 본 발명의 일 실시예에 따른 기판은 유리와 같은 투명기판, 실리콘 기판, 또는 플라스틱으로 형성될 수 있다. 플라스틱 기판 물질로는 폴리에테르술폰(PES, polyethersulfone), 폴리아크릴레이트(PAR, polyacrylate), 폴리에테르이미드(PET, polyetherimide), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN, polyethylenenaphthalate), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET, polyethyleneterephthalate), 폴리페닐렌설파이드(PPS, polyphenylene sulfide), 폴리아릴레이트(polyarylate), 폴리이미드(polyimide), 폴리카보네이트(PC, polycarbonate), 트리아세틸셀룰로오스(TAC, tri-acetyl-cellulose) 및 셀룰로오스아세테이트 프로피오네이트(CAP, cellulose acetate propionate) 중에서 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다. 바람직하게는 UV 투과가 가능한 유리 같은 투명기판이 사용될 수 있다.

[0146] 본 발명의 일 실시예에 따른 게이트 전극은 패턴형태일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 게이트 전극은 금(Au), 니켈(Ni), 구리(Cu), 은(Ag), 알루미늄(Al), 알루미늄 합금(Al-alloy), 몰리브덴(Mo), 몰리브덴 합금(Mo-alloy) 중에서 선택되는 어느 하나로 형성할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 게이트 전극은 포토리소그래피법, 오프셋 인쇄법, 실크스크린 인쇄법, 잉크젯 인쇄법, 열증착법 및 섀도우 마스크(Shadow Mask)를 이용한 방법 중에서 선택되는 방법을 이용하여 형성될 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다. 게이트 전극의 두께는 10nm 내지 300nm일 수 있으며, 바람직하게는 10nm 내지 50nm이다.

[0147] 본 발명의 일 실시예에 따른 절연층은 유기절연막 또는 무기절연막의 단일막 또는 다층막으로 구성되거나 유무기 하이브리드막으로 구성될 수 있다. 무기절연막으로는 실리콘 산화막, 실리콘 질화막,  $Al_2O_3$ ,  $Ta_2O_5$ , BST, PZT 중에서 선택되는 어느 하나 또는 다수가 사용될 수 있다. 유기절연막으로는 CYTOP<sup>TM</sup>, 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA, polymethylmethacrylate), 폴리스타이렌(PS, polystyrene), 페놀계 고분자, 아크릴계 고분자, 폴리이미드와 같은 이미드계 고분자, 아릴에테르계 고분자, 아마이드계 고분자, 불소계 고분자, p-자이리렌계 고분자, 비닐알콜계 고분자, 파릴렌(parylene) 중에서 선택되는 어느 하나 또는 다수를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 일 실시예에 따른 절연층은 용액공정을 통해서 형성할 수 있으며, 스핀코팅, 바코팅, 슬릿다이 코팅, 닥터 블레이드 등을 통해서 대면적으로 도포될 수 있다. 바람직하게는 스핀코팅을 통하여 절연층을 형성할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 절연층 형성시 100℃ 내지 150℃에서 30분 이상 열처리를 하여서 사용한 용매가 완전히 증발되도록 할 수 있다.

[0148] 본 발명의 일 실시예에 따른 소스 전극 및 드레인 전극은 도전성 물질로 이루어질 수 있으며, 예컨대, 탄소, 알루미늄, 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 은, 금, 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 티타늄, 인듐, 이트륨,

리튬, 가돌리늄, 주석, 납, 네오디뮴(neodymium), 백금, 니켈, 금속 유사물(similar metals) 및 이들의 합금; p- 또는 n-도프된(doped) 실리콘; 산화아연, 산화인듐, 인듐 주석 산화물(ITO), 인듐아연 산화물, 주석 유사 산화물(similar tin oxide) 및 주석 산화물 인듐계 복합 화합물(tin oxide indium-based complex compounds); ZnO:Al, SnO<sub>2</sub>:Sb와 같은 산화물과 금속의 혼합물; 및 폴리(3-메틸티오펜)(poly(3-methylthiophene)), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜] (poly[3,4-(ethylene-1,2-dioxy) thiophene]), 폴리피롤(polypyrrole) 및 폴리아닐린(polyaniline)과 같은 도전성 고분자 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0149] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기반도체층은 용액공정을 통하여 형성될 수 있다. 이때 유기반도체층은 통상적으로 스핀코팅, 바코팅, 슬릿다이 코팅, 닥터 블레이드, 잉크젯 코팅 등을 통해서 대면적으로 도포할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0150] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기박막트랜지스터에 있어서, 기판 상에 소스 전극 및 드레인 전극을 형성할 경우, 소스 전극 및 드레인 전극은 열증착 방법을 이용해서 형성할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 당업계에서 공지된 다른 방법에 의하여 형성할 수 있다. 이때 소스 전극과 드레인 전극간의 간격은 통상적으로 2 $\mu$ m 내지 수 백 $\mu$ m의 채널 길이를 지니고 있고 채널 넓이는 채널 길이의 10배 내지 1000배 정도로 구성될 수 있다. 소스 전극과 드레인 전극은 통상적으로 금 및 니켈로 제작되어 있으나 은, 구리, 몰리브덴 등 다른 전극을 사용할 수도 있다.

[0151] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기트랜지스터에 있어서 유기반도체층 상에 소스 전극 및 드레인 전극을 형성할 경우, 소스 전극 및 드레인 전극은 광식각 공정이나 웨도우 마스크 공정을 이용해서 형성할 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니며, 당업계에서 공지된 다른 방법에 의하여 형성할 수 있다.

[0152] 본 발명의 일 실시예에 따른 P-type 특성은 게이트 전극에 마이너스 전압을 가한 후 소스 전극과 드레인 전극 사이에서 흐르는 전류를 측정하여 확인한다. P-type 특성을 나타낼 경우, 게이트 전극에 마이너스 전압을 가하면, 유기반도체층 내에서 정공이 이동한다.

[0154] 이하, 본 발명의 일 양태에 따른 유기 태양 전지에 대하여 설명하나, 이는 일 예를 들어 설명하는 것으로 이에 한정되는 것은 아니다.

[0155] 본 발명의 중합체는 종래의 싸이오펜 대신 확장된 켄주게이션을 가지는 작용기를 도입함으로써 향상된 전하 이동도를 가지며, 따라서 이를 채용한 유기 태양 전지는 높은 효율을 구현할 수 있다.

[0156] 즉, 본 발명은 본 발명의 신규한 중합체를 광활성층에 채용한 유기 태양 전지 또는 신규한 중합체를 광활성층에 채용한 양자점 태양전지를 제공한다.

[0157] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 태양 전지는 기판, 제1전극, 광활성층 및 제2전극을 포함하는 것일 수 있으며, 정공수송층, 전자수송층 등을 더 포함할 수 있음은 물론이다.

[0158] 또한 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 태양 전지는 반전된 유형의 유기 태양 전지일 수 있다.

[0159] 상기 기판은 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.

[0160] 또한 상기 제1전극은 스퍼터링, E-Beam, 열증착, 스핀코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅, 닥터 블레이드 또는 그라비아 프린팅법을 사용하여 투명전극 물질을 상기 기판의 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 zink oxide, AZO), IZO(indium zink oxide), ZnO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 ATO(antimony tin oxide, SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 등이 있으며, 바람직하게는 ITO를 사용하는 것이 좋다.

[0161] 상기 제1 전극과 광활성층의 사이에는 정공수송층이 삽입될 수도 있으며, 상기 정공수송층은 스핀코팅 또는 딥 코팅 등의 방법을 통해 형성될 수 있다. 상기 정공수송층을 형성하기 위한 재료로는 전도성 고분자인 PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrene sulfonate)를 사용하는 것이 바람직하며, 이는 전자가 양극인

ITO(indium tin oxide)층으로 이동하는 것을 막아주면서 정공의 수송을 원활하게 도와준다.

- [0162] 상기 제2전극과 광활성층 사이에 전자수송층이 삽입될 수도 있으며, 상기 전자수송층은 금속산화물을 포함하는 금속산화물층으로, 상기 금속산화물은 이에 한정되는 것은 아니나, 이산화티탄( $TiO_2$ ), 이산화주석( $SnO_2$ ), 산화아연( $ZnO$ ) 등의 나노입자 산화물로 형성될 수 있다.
- [0163] 상기 광활성층은 전자 주게인 전자공여체 및 전자 받게인 전자수용체를 포함하는 것일 수 있다. 이때, 상기 중합체는 광활성층의 전자공여체로 사용되어 향상된 외부 양자 효율을 구현할 수 있다. 이때, 상기 광활성층의 전자공여체 및 전자수용체는 벌크 헤테로 정션(BHJ, Bulk-heterojunction)을 구성한다. 벌크 헤테로 정션이란 광활성층에서 전자공여체 및 전자수용체에 해당하는 각 화합물이 서로 섞여 있는 것을 의미한다.
- [0164] 상기 광활성층은 상기 중합체는 광활성층의 전자공여체로 포함하고, 전자수용체와 함께 벌크 헤테로 정션을 구성하는 것일 수 있다.
- [0165] 또한 상기 광활성층에는 본 발명의 중합체를 전자공여체를 포함할 수 있으며, 이의 배합량은 용도에 따라 적절하게 조절될 수 있다. 또한 상기 중합체는 용매 및 전자수용체를 포함할 수 있다. 상기 전자수용체로는 예를 들어 C60, C70, [60]PCBM (Phenyl  $C_{61}$ -butyric acid methyl ester), [70]PCBM (Phenyl  $C_{71}$ -butyric acid methyl ester), [60]ICBA (Indene- $C_{60}$  Bis-Adduct), [60]PCBCR (phenyl- $C_{61}$ -butyric acid cholesteryl ester), [70]PCBCR (phenyl- $C_{71}$ -butyric acid cholesteryl ester), 페릴렌 (perylene), PBI (polybenzimidazole), PTCBI (3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic bis-benzimidazole), P(NDI2HD-Se) 등이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0166] 이때, 본 발명에 따른 중합체를 광활성층의 전자공여체로 포함하는 경우, 밴드갭을 낮추어 향상된 점멸비를 가진다.
- [0167] 또한 상기 광활성층에는 활성층의 모폴로지와 결정성을 조절하여 탁월하게 향상된 효율을 구현하기 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) 및 테트라브로모싸이오펜(tetrabromothiophene) 등을 들 수 있으며, 용도에 따라 적절하게 배합되어 사용될 수 있다. 바람직하게, 본 발명에 따른 중합체는 1,8-디아이오도옥탄과 함께 사용되는 경우 현저하게 향상된 결정성을 구현하여, 단락전류밀도( $J_{sc}$ ) 및 충전률(FF)의 향상은 물론 현저하게 향상된 외부 양자 효율을 구현할 수 있다.
- [0168] 본 발명의 중합체는 용매에 용해시켜 사용될 수 있으며, 상기 용매는 아세톤, 메탄올, THF, 톨루엔, 자일렌, 테트라린, 클로로포름, 클로로벤젠, 디클로로벤젠 또는 이들의 혼합용매로 사용될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 또한 본 발명의 중합체는 60 내지 120 nm 두께로 광활성층에 도입되는 것이 바람직하나 이에 한정되는 것은 아니다. 또한 본 발명의 중합체를 포함하는 상기 광활성층은 높은 전자 밀도 및 낮은 밴드갭으로 인하여, 단락전류밀도(short circuit current density) 및 개방전압(open circuit voltage)이 증가할 뿐만 아니라 점멸비도 개선된다.
- [0169] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 태양 전지는 전자수송층을 더 포함할 수 있다. 상기 전자수송층은 전자수송층의 모폴로지를 향상시키기 위해 계면활성제(surfactant)를 첨가하여 제조할 수 있다. 이때, 상기 전자수송층은 친전자성 기능을 가지는 수용성 고분자를 물, 에탄올 또는 이들의 혼합용매에 용해하고, 상기 고분자 용액에 계면활성제를 첨가한 후 여과하여 박막을 형성하는 단계를 포함하여 제조할 수 있다. 이때, 상기 친전자성 기능기를 가지는 수용성 고분자로는 폴리[9,9-비스(6'-디에탄올아미노)헥실]-플루오렌]이 바람직하며, 상기 계면활성제는 2,4,7,9-테트라메틸-5-데킨-4,7-디올인 것이 바람직하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한 상기 수용성 고분자 및 계면활성제가 혼합된 용액을 스핀 코팅 등의 방법으로 2 내지 20nm 코팅하여 열처리하는 것이 좋다. 이때, 상기 전자수송층은 스핀코팅의 방법 외에도 딥코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅, 그라비아 프린팅, 스프레이 코팅, 닥터블레이드 또는 브러쉬 페인팅 등의 방법을 응용할 수 있으며, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0170] 또한 상기 제2 전극은 전자수송층이 도입된 상태에서 열증착기를 이용하여 증착될 수 있다. 이때 사용가능한 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, 바람직하

게는 은, 알루미늄, 알루미늄/칼슘 또는 불화바륨/바륨/알루미늄 구조로 제작된 전극을 사용하는 것이 좋다.

[0171] 일반 유기 태양전지는 전자(electron)가 음극으로, 정공(Hole)이 양극으로 빠져나가는 원리이나, 반전 유기 태양전지는 반대로 전자(electron)가 양극으로, 정공(Hole)이 음극으로 빠져나가는 원리로, 본 발명은 이를 모두 포함한다.

[0173] 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 가진다. 또한, 종래와 동일한 기술적 구성 및 작용에 대한 반복되는 설명은 생략하기로 한다.

# [0175] [물성 평가 방법]

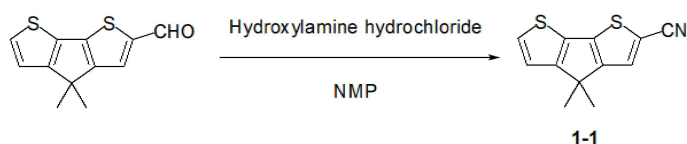
[0176] <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼은 Varian Mercury Plus 300 MHz 및 Bruker FT NMR spectroscopy system으로 측정하였고, 자외선 흡수 스펙트럼은 UV-1800 spectrophotometer(Shimadzu Scientific Instruments)으로 측정하였다. 물질의 HOMO Level을 구하기 위하여 순환 전류-전압 분석(Cyclic Voltammetry, CV)은 CHI 600C electrochemical analyzer를 이용하여 측정하였다.

[0177]  $M_n$  및 PDI 값은 Waters 1515 Isocratic HPLC 펌프, 온도 제어 모듈 및 Waters 2414 시차굴절 검출기로 구성된 GPC를 이용하여 80℃에서 1 mL/min의 속도로 *o*-DCB(*o*-dichlorobenzene) 용매 하에서 측정하였으며, 폴리스티렌 표준물질을 사용하여 분자량을 보정하였다.

[0178] TGA는 질소 유속을 50 ml/분으로 하여 온도 범위 0 내지 800 ℃까지 분 당 10℃씩 올려서 측정하였다.

## [0180] [실시예 1] 중합체 1의 제조

[0181] 단계1: 화합물 1-1(4,4-dimethyl-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene-2-carbonitrile)의 제조

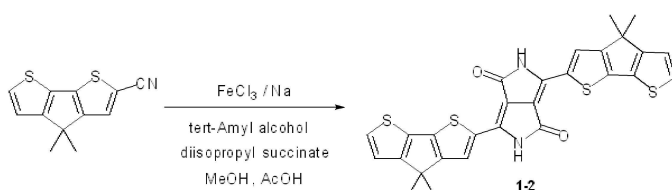


[0182]

[0183] 4,4-dimethyl-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene-2-carbaldehyde (2.0 g, 8.54 mmol) 를 NMP(N-Methyl-2-pyrrolidone )(50.0 mL)에 녹인 후 Hydroxylamine hydrochloride (0.7 g, 10.1 mmol)를 서서히 첨가하였다. 반응 혼합물을 115 ℃에서 8 시간 동안 교반시킨 후 실온으로 냉각시켰다. 디클로로메탄 및 물을 첨가하여 추출한 후 헥산 : 에틸 아세테이트 (9 : 1)를 사용하여 실리카 겔상에서 컬럼 크로마토 그래피를 통해 정제하여 황색 고체인 표제 화합물을 수득 하였다(1.4 g, 71%).

[0184] <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 7.50 (s, 1 H), 7.39 (d, J = 4.9 Hz, 1 H), 7.07 (d, J = 4.9 Hz, 1 H), 1.46 (s, 6 H).

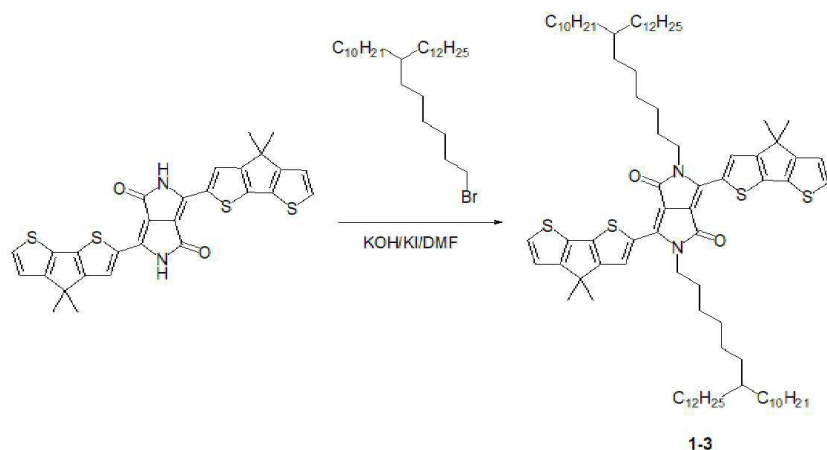
[0186] 단계2: 화합물 1-2(3,6-bis(4,4-dimethyl-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-2-yl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione)의 제조



[0187]

[0188] 20 mL 반응 플라스크에 sodium (0.152 g, 6.36 mmol), FeCl<sub>3</sub> (0.051 g, 0.318 mmol)를 첨가하고 5 mL tert-Amyl alcohol을 첨가 한 다음, 모든 고체가 용해 될 때까지 100 °C로 가온 하였다. 이후, 4,4-dimethyl-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene-2-carbonitrile (1.0 g, 4.32 mmol)을 한번에 첨가 한 다음 diisopropyl succinate (0.35 g, 1.73 mmol)를 첨가 하였다. 12 시간 동안 교반 한 후, 반응물을 40 °C로 냉각 시키고, 메탄올 (8mL) 및 아세트산 (3 mL)을 첨가 하였다. 반응 혼합물을 여과하고 물, 메탄올, 아세톤 및 헥산 으로 세척하여 생성물을 진한 파란색 고체로 수득하였으며 (0.6 g 64%), 이를 추가 정제없이 다음 반응을 진행 하였다.

[0190] 단계 3: 화합물 1-3(2,5-bis(5-decylheptadecyl)-3,6-bis(4,4-dimethyl-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-2-yl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione)의 제조

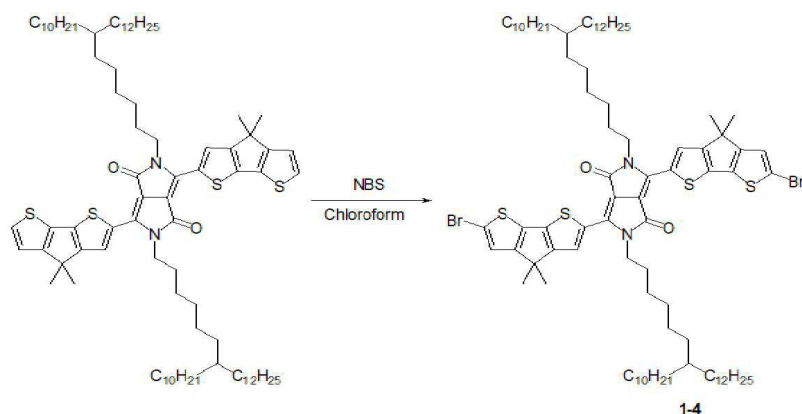


[0191]

[0192] 3,6-bis(4,4-dimethyl-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-2-yl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (1.0 g 1.83 mmol), KOH (0.31 g, 5.50 mmol), 촉매당량의 KI (0.015 g, 0.0915 mmol) 그리고 18-crown-6 (0.05 g, 0.183 mmol)를 DMF (60.0 mL)에 녹인 후 11-(6-bromoheptyl)tricosane (2.68 g, 5.50 mmol)를 천천히 첨가하였다. 반응 혼합물을 120 °C에서 24 시간 동안 교반시킨 다음 실온으로 냉각시켰다. 디클로로 메탄 및 물을 첨가하여 추출한 후 헥산 : 디클로로메탄 (9 : 1)를 사용하여 실리카 겔상에서 컬럼 크로마토 그래피를 통해 정제하여 생성물을 진청색 고체로서 수득 하였다 (1.6 g, 64%).

[0193] <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 8.95 (s, 1 H), 7.29 (d, J = 4.9 Hz, 1 H), 7.01 (d, J = 4.9 Hz, 1 H), 4.12 - 3.93 (m, 2 H), 1.78 - 1.60 (m, 2 H), 1.53 - 1.43 (m, 6 H), 1.36 (dd, J = 14.5, 4.4 Hz, 2 H), 1.19 (q, J = 7.2 Hz, 47 H), 0.84 - 0.73 (m, 6 H).

[0195] 단계4: 화합물 1-4(2,5-bis(5-decylheptadecyl)-3,6-bis(4,4-dimethyl-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-2-yl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione)의 제조

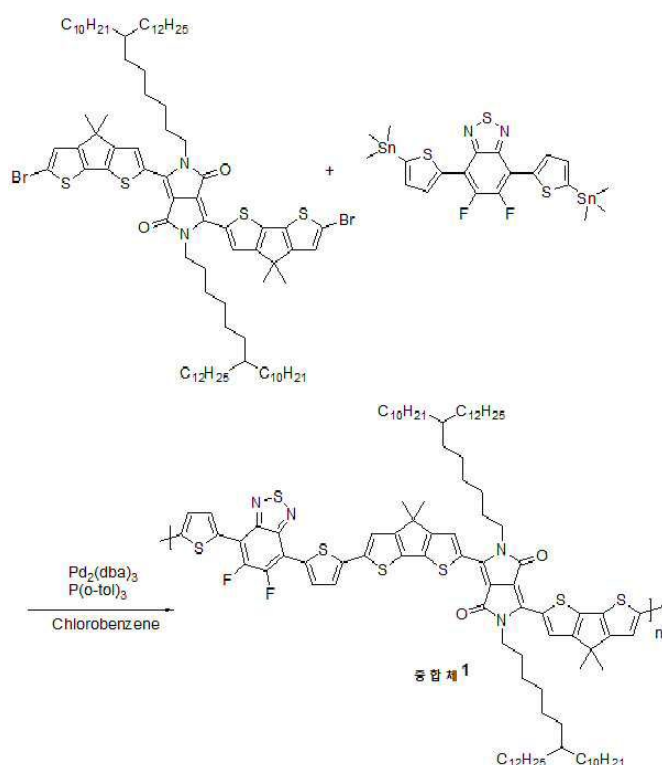


[0196]

[0197] 화합물 1-3(2,5-bis(5-decylheptadecyl)-3,6-bis(4,4-dimethyl-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-2-yl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione) (1.0 g, 0.74 mmol)를 Chloroform (30.0 mL)에 녹인 후 NBS (0.29 g, 1.61 mmol)를 천천히 첨가하였다. 실온에서 3 시간 동안 교반시킨 후, 용액을 디클로로메탄으로 추출하고 물로 세척 하였다. 추출물을 MgSO<sub>4</sub>로 건조시키고 감압 하에서 농축하고, 헥산 : 디클로로메탄 (3 : 2)을 사용하여 실리카 겔상에서 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하여 생성물을 진청색 고체로서 수득 하였다.(0.9 g, 81%).

[0198] <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 8.89 (s, 1 H), 7.04 (s, 1 H), 4.41 - 3.54 (m, 2 H), 1.82 - 1.62 (m, 2 H), 1.45 (d, J = 1.3 Hz, 6 H), 1.41 - 1.31 (m, 2 H), 1.31 - 1.06 (m, 47 H), 0.79 (t, J = 6.7 Hz, 6 H).

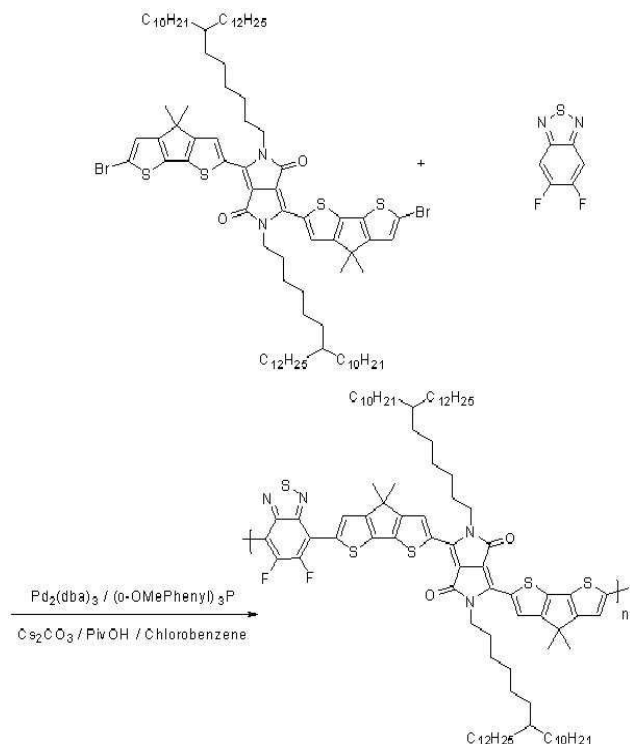
[0200] 단계5: 중합체 1 의 제조



[0201]

[0202] 팔라듐 촉매화된 스틸레(Stille) 커플링 반응을 사용하여 중합체를 제조 하였다. Schlenk flask에 3,6-bis(6-bromo-4,4-dimethyl-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b'] dithiophen-2-yl)-2,5-bis(2-decyltetradecyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (화합물 1-4, 0.3 g, 0.1978 mmol) 및 5,6-difluoro-4,7-bis(5-(trimethylstannyl)thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (0.1309 g, 0.1978 mmol)를 무수 클로로벤젠 (12.0 mL)에 녹였다. 질소 하에서 20 분 동안 탈기한 후, Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.0036 g, 0.003956 mmol) 및 P(o-Tol)<sub>3</sub> (0.0048 g, 0.015824 mmol)를 혼합물에 첨가 한 다음, 110 °C에서 48 시간 동안 교반시켰다. 반응 혼합물에 2-Bromothiophene 및 tributyl(thiophen-2-yl)stannane을 순차적으로 주입하여 말단 캡핑하고, 6 시간 동안 교반 시켰다. 그 후 중합체를 메탄올에 침전시켰다. 미정제 중합체를 여과에 의해 수집 한 다음, 메탄올, 아세톤, 헥산 및 클로로포름으로 순차적으로 속실텍 추출에 의해 정제 하였다. 최종 생성물은 메탄올에서 침전시키고 진공에서 건조시켜 진한 자주색 고체로서 수득되었다(0.24 g, 73%).

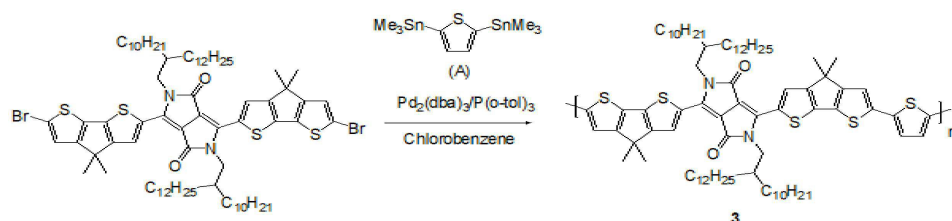
[0204] [실시예 2] 중합체 2의 제조



[0205]

[0206] Schlenk flask에 3,6-bis(6-bromo-4,4-dimethyl-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-2-yl)-2,5-bis(2-decyltetradecyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (화합물 1-4, 0.3 g, 0.1978 mmol) 및 5,6-difluorobenzo[c][1,2,5]thiadiazole (0.034 g, 0.1978 mmol), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.1933 g, 0.5934 mmol) 그리고 PivOH (0.0197 g, 0.1978 mmol)을 무수 클로로벤젠 (12.0 mL)에 녹였다. 질소 하에서 20 분 동안 탈기한 후, Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.0036 g, 0.003956 mmol) 및 (o-OMePhenyl)<sub>3</sub>P (0.0055 g, 0.015824 mmol)을 반응혼합물에 첨가한 다음, 110 °C에서 48 시간 동안 교반시켰다. 그 후 중합체를 메탄올에 침전시켰다. 미정제 중합체를 여과에 의해 수집한 다음, 순차적으로 메탄올, 아세톤, 헥산 및 클로로포름으로 속실텯 추출에 의해 정제하였다. 최종 생성물은 메탄올에서 침전시키고 진공에서 건조시켜 진한 자주색 고체로서 수득되었다(0.22 g, 73%).

[0208] [실시예 3] 중합체 3의 제조



[0209]

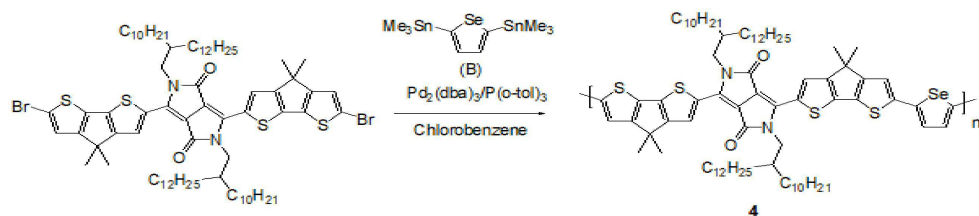
[0210] 팔라듐 촉매화된 스틸레(Stille) 커플링 반응을 사용하여 중합체를 제조 하였다.

[0211] Schlenk flask에 3,6-bis(6-bromo-4,4-dimethyl-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-2-yl)-2,5-bis(2-decyltetradecyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (0.200 g, 0.145 mmol) 및 2,5-bis(trimethylstannyl)thiophene (0.059 g, 0.145 mmol)를 무수 클로로벤젠(7.0 mL)에 녹였다. 질소 하에서 15 분 동안 탈기한 후, Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (4.1 mg) 및 P(o-Tol)<sub>3</sub> (5.4 mg)를 혼합물에 첨가 한 다음, 110 °C에서 48 시간 동안 교반시켰다. 그 후 온도를 상온으로 내린 후 , 중합체를 메탄올에 침전시켰다. 미정제 중합체를 여과에 의해 수집한 다음 메탄올, 아세톤, 헥산 및 클로로포름으로 순차적으로 속실텯 추출에 의해 정제하였다. 최종 생성물은 메탄올에서 침전시키고 진공에서 건조시켜 진한 자주색 고체로서 수득되었다 (0.14 g, 74%).

[0212] Mn =160kDa, Mw =190 kDa, PDI =1.18.

[0213]  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.83-8.89 (broad, 2H), 6.91-7.16 (broad, 8H), 4.04-4.08 (broad, 4H), 2.01-2.03 (m, 2H), 1.53-1.59 (m, 12H), 1.42-1.15 (m, 80H), 0.84-0.86 (m, 12H).

[0215] [실시예 4] 중합체 4의 제조



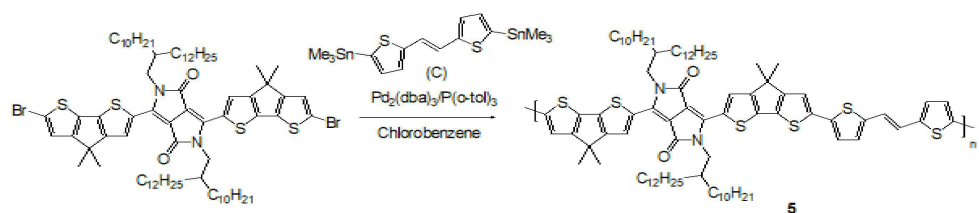
[0216]

[0217] 상기 실시예 3에서 화합물 A 대신 화합물 B를 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일하게 실시하여 중합체 4를 제조하였다(0.16g, 82%).

[0218]  $M_n$  = 110kDa,  $M_w$  = 130kDa, PDI = 1.18.

[0219]  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.88-8.95 (broad, 2H), 6.90-7.18 (broad, 8H), 4.04-4.10 (broad, 4H), 2.01-2.03 (m, 2H), 1.53-1.59 (m, 12H), 1.42-1.15 (m, 80H), 0.84-0.86 (m, 12H).

[0221] [실시예 5] 중합체 5의 제조



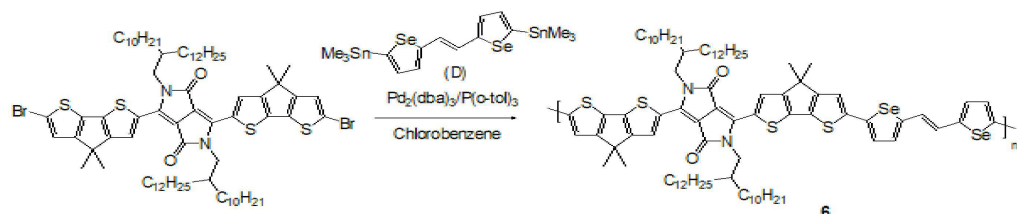
[0222]

[0223] 상기 실시예 3에서 화합물 A 대신 화합물 C를 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일하게 실시하여 중합체 5를 제조하였다(0.17g, 82%).

[0224]  $M_n$  = 130kDa,  $M_w$  = 146kDa, PDI = 1.12.

[0225]  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.95-9.14 (broad, 2H), 6.60-7.06 (broad, 8H), 4.04-4.10 (broad, 4H), 2.01-2.03 (m, 2H), 1.53-1.59 (m, 12H), 1.42-1.15 (m, 80H), 0.84-0.86 (m, 12H).

[0227] [실시예 6] 중합체 6의 제조



[0228]

[0229] 상기 실시예 3에서 화합물 A 대신 화합물 C를 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일하게 실시하여 중합체 5를 제조하였다 (0.16g, 72%).

[0230]  $M_n$  = 126kDa,  $M_w$  = 144kDa, PDI = 1.14.

[0231]  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.95-9.11 (broad, 2H), 6.60-7.10 (broad, 8H), 4.04-4.10 (broad, 4H), 2.01-

2.03 (m, 2H), 1.53-1.59 (m, 12H), 1.42-1.15 (m, 80H), 0.84-0.86 (m, 12H).

[0233] [실시예 7] 중합체의 물성측정

[0234] 상기 실시예 1 내지 실시예 6에서 제조된 중합체 1 내지 6을 클로로포름에 녹여 중합체들의 광 흡수영역을 용액상태와 필름상태에서 측정하여, 그 결과를 하기 표 1에 기재하였다.

표 1

[0235]

| 중합체 | 용액 $\lambda_{\max}$ (nm) | 필름 $\lambda_{\max}$ (nm) | $E_g$ (eV) | $E_{\text{HOMO}}$ (eV) | $E_{\text{LUMO}}$ (eV) |
|-----|--------------------------|--------------------------|------------|------------------------|------------------------|
| 1   | 802.856(s)               | 870(s)                   | 1.01       | -5.68                  | -4.67                  |
| 2   | 822(s)                   | 826(s)                   | 1.27       | -5.48                  | -4.2                   |
| 3   | 824                      | 821                      | 1.34       | 1.34                   | -4.11                  |
| 4   | 836                      | 835                      | 1.32       | 1.32                   | -4.05                  |
| 5   | 810                      | 813                      | 1.33       | 1.33                   | -4.10                  |
| 6   | 823                      | 824                      | 1.35       | 1.35                   | -4.15                  |

[0236] 표 1이 시사하는 바와 같이 본 발명의 중합체의 광학적 특성을 살펴보면 용액 및 필름상에서 각각 802 내지 836nm 및 813 내지 870nm 범위에서 흡수 peak를 나타내었으며, 용액상태에서보다 필름상태에서 장파장영역으로 이동하였다. 이로부터 본 발명의 중합체는 분자간 또는 분자내에서 파이결합이 증가하는 것을 알 수 있다.

[0237] 또한 본 발명의 중합체는 low Band gap energy를 가져 유기반도체 재료로서 전하이동도가 향상됨을 알 수 있다.

[0238] 또한 본 발명은 중합체 3 내지 6의 TGA를 방법으로 측정하여 그 결과를 도 1에 나타내었다 (a : 중합체 3, b : 중합체 4, c : 중합체 5, d : 중합체 6). 도 1로부터 본 발명이 중합체가 열안정성이 우수함을 알 수 있다.

[0240] [실시예 8] 유기트랜지스터의 제조

[0241] 고도로 n-도핑된  $\text{Si}^{++}/\text{SiO}_2$  (100 nm) 웨이터는 피라냐 용액과 산소 플라즈마를 사용하여 세척하였다.

세척공정 후 기판을 OTS (octadecyltrichlorosilane) 로 증착한 다음 120℃에서 30분동안 어닐링하였다. 본 발명의 실시예 3 내지 6에서 제조된 중합체 3 내지 6을 각각 클로로벤젠에 녹여 농도가 5 mg/mL인 중합체 용액을 각각 제조하였다.

[0242] 제조된 중합체 용액을 OTS 처리된 기판 상에 스핀 코팅하였다. 이를 질소가 충전된 글러브박스에 200℃에서 20분동안 어닐링하였다. 마지막으로 채널길이가 각각 150 μm와 1500 μm인 활성층에 Au 전극 (80 nm) 을 증착하여 유기트랜지스터를 제조하였다.

[0243] 제조된 각 유기트랜지스터의 특성을 측정하여 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0244]

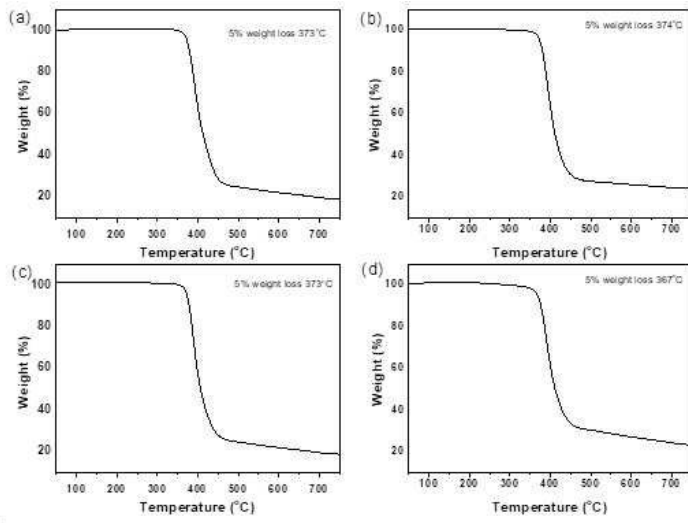
| 중합체 | 전하이동도<br>$\mu_{\max}$ ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) | 평균전하이동도<br>$\mu_{\text{ave}}$ ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ )* | 문턱전압<br>$V_{\text{th}}$ (V) | 점멸비<br>$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ |
|-----|---------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|
| 3   | 0.13                                                                | $0.11 \pm 0.02$                                                              | $0.41 \pm 0.03$             | $10^4$                                |
| 4   | 0.15                                                                | $0.13 \pm 0.07$                                                              | $2.86 \pm 0.03$             | $10^4$                                |
| 5   | 0.19                                                                | $0.17 \pm 0.02$                                                              | $3.65 \pm 0.05$             | $10^4$                                |
| 6   | 0.22                                                                | $0.20 \pm 0.1$                                                               | $5.83 \pm 0.1$              | $10^4$                                |

[0245] \*는 본 발명의 중합체를 이용하여 제조된 유기트랜지스터 32번 측정하여 얻어진 전하이동도 평균값이다.

- [0246] 표 2에서 보이는 바와 같이 본 발명의 중합체는 우수한 전하이동도( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) 및 점멸비( $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ )를 가짐을 알 수 있다.
- [0248] [실시예 9] 메모리 소자의 제조
- [0249] 먼저 C y t o p 용액을 기판에 스핀코팅한 후 200℃에서 1시간동안 어닐링하였다. Au층(2nm)은 AuNP를 형성하기위해 열증발을 사용하여 열증착하였다. AuNP 증착 후 터널링 층으로 사용된 C y t o p 층(7nm)을 AuNP위에 증착한 후 200℃에서 1시간동안 어닐링하였다. 중합체 3과 중합체 5의 박막은 클로로포름에서 중합체 용액을 스핀코팅하여 C y t o p층에 증착하였다. 이 샘플을 200℃에서 20분동안 어닐링한 후 어닐링된 필름 상에 80nm 두께의 Au 전극을 증착하여 제조하였다.
- [0250] 제조된 메모리 소자의 스트레스 안정성을  $V_G=-20\text{V}$  및  $V_D=-1\text{V}$ 의 전압 바이어스에서 10,000초 동안 드레인 전류(ID)감소로 측정하였으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다.
- [0251] 주어진 시간동안 바이어스 스트레스 후 본 발명의 중합체 3과 중합체 5의 각각 ID감소 비율은 22%, 19%로 측정되었다. ID감소 플롯을 피팅하여 본 발명의 중합체 3과 중합체 5의  $\tau$  및  $\beta$  값을 측정한 결과 각각  $3.38 \times 10^5 \text{s}$ ,  $5.30 \times 10^5 \text{s}$  와 0.41 0.50이었다. 이로부터 본 발명의 메모리 소자는 본 발명의 중합체를 사용함으로써 바이어스 스트레스에 우수함을 알 수 있다.
- [0252] 특히 본 발명의 중합체 5를 채용한 메모리 소자는 히스테리시스(hysteresis) 및 바이어스 응력 안정성이 매우 높음을 알 수 있다.
- [0253] 구체적으로 본 발명의 중합체 5를 전하저장층으로 AuNP를 갖는 플로팅 게이트 메모리 트랜지스터를 제작하여 비휘발성 메모리 동작을 조사하였다.
- [0254] 제조된 메모리 장치는 (+) 및 (-)게이트 바이어스에 정확하게 응답하였으며, 최대 메모리 창은 28V였다. 그 결과 ON 및 OFF 쌍 안정전류 상태가 명확하게 얻어졌으며, 이 상태는 이후 1년동안 구분할 수 있었다. 또한 본 발명의 메모리 소자는 쓰기 및 지우기를 하나의 과정으로 100회 반복 WRER 사이클 동안 재현 가능한 스위칭 동작을 나타냈다.
- [0255] 따라서 본 발명의 중합체를 포함하는 유기 메모리 트랜지스터는 매우 우수한 작용효과를 가짐을 알 수 있다.
- [0257] 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

