

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0097293

(43) 공개일자 2022년07월07일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 61/12 (2006.01) *H01L 51/00* (2006.01)
H01L 51/42 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08G 61/126 (2013.01)
H01L 51/0036 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2021-0190414
 (22) 출원일자 2021년12월28일
 심사청구일자 없음
- (30) 우선권주장
 1020200188794 2020년12월31일 대한민국(KR)

- (71) 출원인
 경상국립대학교산학협력단
 경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
- (72) 발명자
 권순기
 경상남도 진주시 가좌안골길21번길 5 제일풍경채 101-1103(가좌동, 풍경채아파트)
- 김윤희
 경상남도 진주시 가좌안골길21번길 5 제일풍경채 101-1103(가좌동, 풍경채아파트)
- 최도영
 부산광역시 해운대구 좌동순환로 217번길 8 롯데4차 아파트 501동 1202호
- (74) 대리인
 특허법인 플러스

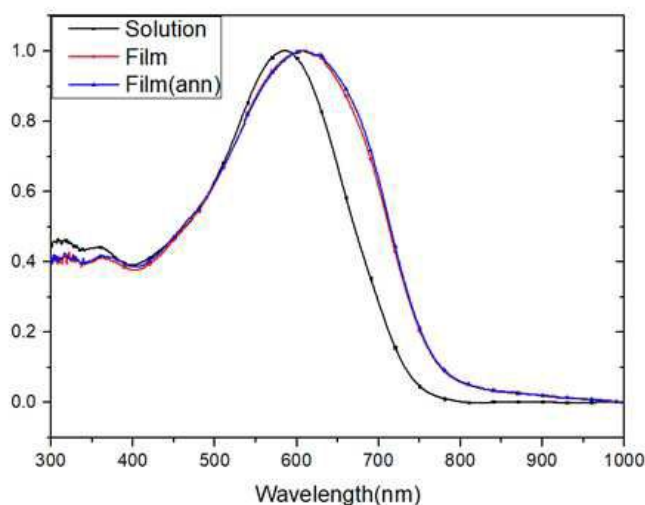
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 신규한 중합체 및 이를 포함하는 유기 태양전지

(57) 요약

본 발명은 신규한 중합체 및 이를 포함하는 유기 태양전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 51/42 (2013.01)
C08G 2261/146 (2013.01)
C08G 2261/3243 (2013.01)
C08G 2261/3247 (2013.01)
C08G 2261/91 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711112571
과제번호	2018R1A2A1A05078734
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	새로운 설계 개념을 통한 친환경 공정 가능한 고성능 유기 전자 소재 개발
기 여 율	50/100
과제수행기관명	경상대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415165174
과제번호	20173010013000
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	신재생에너지핵심기술개발(R&D)
연구과제명	고신뢰 OPV용 풀러렌-프리 광활성층 조합재료 및 R2R 공정에 의한 대면적 유기태양
전지 모듈기술개발	
기 여 율	50/100
과제수행기관명	경상대학교산학협력단
연구기간	2019.01.01 ~ 2019.12.31

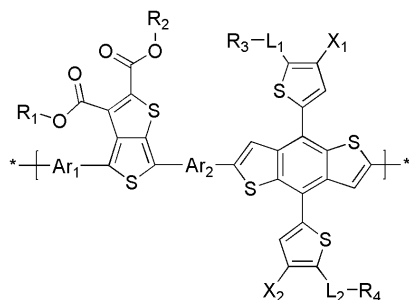
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 중합체:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R_1 내지 R_4 는 각각 독립적으로 선형 또는 분지형 C1-C30알킬이고;

Ar_1 및 Ar_2 는 각각 독립적으로 C6-C30아릴렌 또는 C3-C30헤테로아릴렌이고;

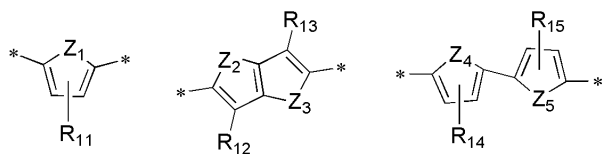
X_1 및 X_2 는 각각 독립적으로 할로젠이고;

L_1 및 L_2 는 각각 독립적으로 $-(CH_2)_n-$, 0 또는 S이며, 여기서 n은 1 내지 10의 정수이다.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1의 Ar_1 및 Ar_2 는 각각 독립적으로 하기 구조식에서 선택되는 어느 하나인, 중합체:



상기 구조식에서,

R_{11} 내지 R_{15} 는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C20알킬이고;

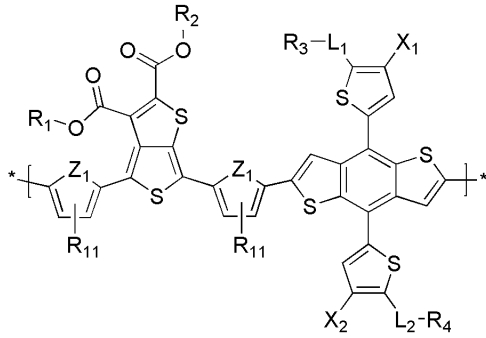
Z_1 내지 Z_5 는 각각 독립적으로 O, S, Se 또는 NR^a 이고, 여기서 R^a 는 수소 또는 C1-C20알킬이다.

청구항 3

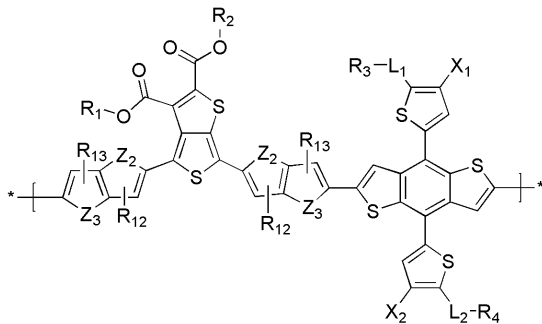
제 1항에 있어서,

하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 포함하는, 중합체:

[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 2 및 화학식 3에서,

R_1 내지 R_4 는 각각 독립적으로 선형 또는 분지형 C1-C20알킬이고;

R_{11} 내지 R_{13} 은 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C20알킬이고;

X_1 및 X_2 는 각각 독립적으로 할로젠이고;

L_1 및 L_2 는 각각 독립적으로 $-(CH_2)_n-$, 0 또는 S이며, 여기서 n은 1 내지 5의 정수이고;

Z_1 내지 Z_3 는 각각 독립적으로 O, S 또는 Se이다.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 X_1 및 X_2 는 서로 동일하며 F 또는 Cl이고, Z_1 내지 Z_3 는 각각 독립적으로 S 또는 Se이며, Z_2 및 Z_3 는 서로 상이한 것인, 중합체.

청구항 5

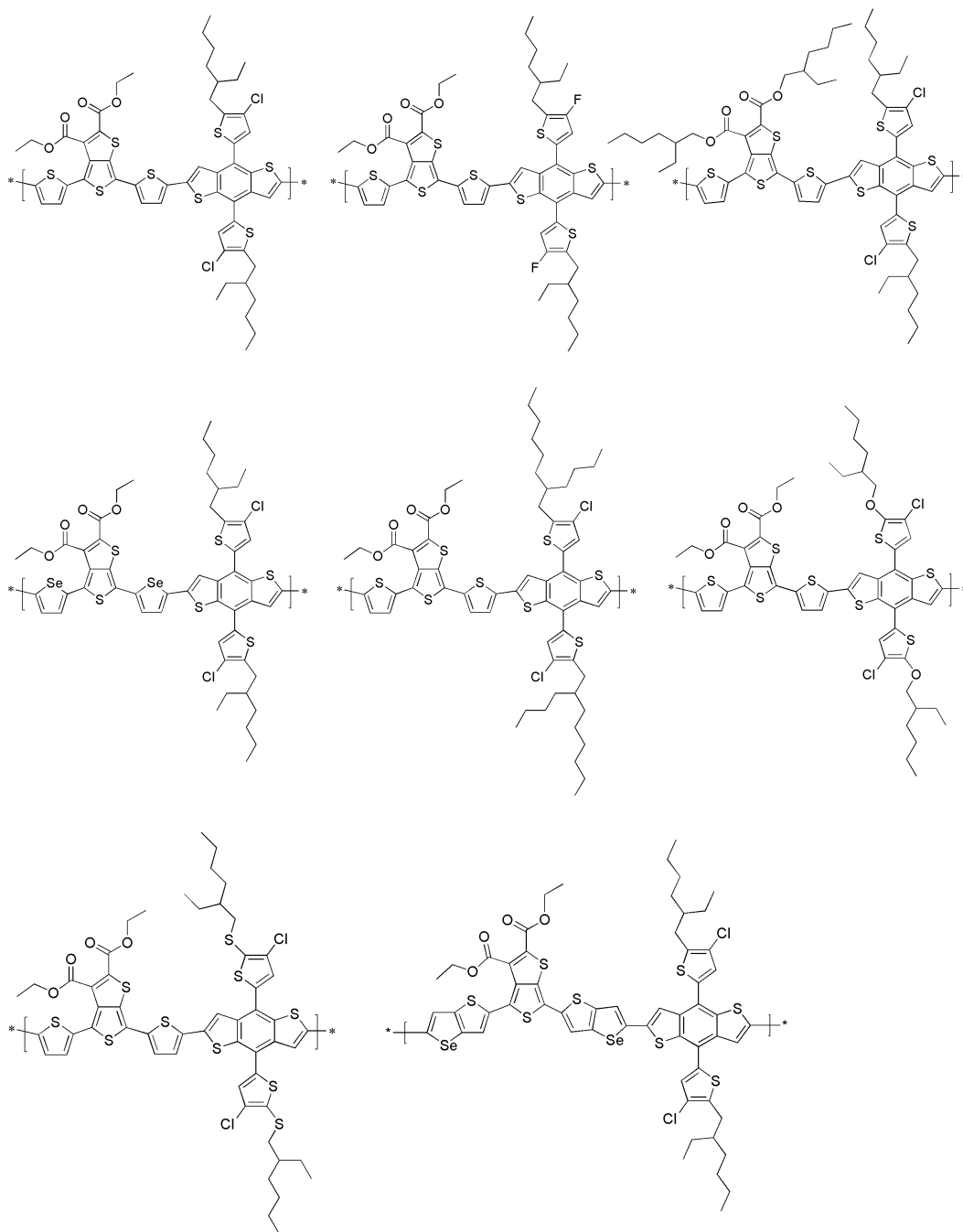
제 3항에 있어서,

상기 R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 분지형 C6-C20알킬이고, R_{11} 내지 R_{13} 은 수소인 것인, 중합체.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 반복단위는 하기 구조에서 선택되는 어느 하나인, 중합체.



청구항 7

제 1항 내지 6항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 중합체를 포함하는, 유기 전자소자.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 유기 전자 소자는 유기 태양전지, 유기 박막 트랜지스터, 유기메모리, 유기 감광체 또는 유기 광센서인, 유기 전자소자.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 유기 전자 소자는 유기 태양전지인, 유기 전자소자.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 중합체는 유기 태양전지의 광활성층에 포함되는 것인, 유기 전자소자.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 중합체는 전자공여체로 사용되는 것인, 유기 전자 소자.

청구항 12

제 10항에 있어서,

상기 태양전지는 전자수용체로 비폴러렌계 물질을 포함하는 것인, 유기 전자

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규한 중합체 및 이를 포함하는 유기 태양전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 태양전지는 공액 유기화합물(conjugated organic compound)을 활용하여 태양에서 나온 가시광대 영역의 빛을 흡수한 후 전기로 바꿔주는 장치로, 플라스틱 같은 휘 수 있는(flexible) 투명 기관 위에도 적용 가능하여 차세대 태양전지로 각광받고 있다. 공액 유기화합물은 전자공여체(electron donor)의 역할을 수행하며, 전자 친화도가 높은 전자수용체 화합물과(electron acceptor) 함께 태양전지의 광활성층(active layer)으로 활용된다. 그러나, 유기 태양전지는 상용화하기에는 효율이 상대적으로 낮다는 한계를 가지기 때문에 전자공여체 및 전자수용체의 신소재 개발을 통해 유기 태양전지의 효율을 높이기 위한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 유기 태양전지가 고효율을 가지기 위해서는 전자공여체 및 전자수용체의 광학적, 전기적 특성이 우수해야 하며 두 물질 간의 혼화성 등이 중요하다.

[0003] 한편, 유기 태양전지는 전자수용체의 종류에 따라서 풀러렌(fullerene)계와 비폴러렌(Non-fullerene)계로 나눌 수 있다. 풀러렌계 태양전지는 비교적 높은 전력변환효율을 구현할 수 있으나 합성비용이 비싸고 정제가 어려워 생산성이 저하되며, 구조의 제어가 어렵고 광 흡수 특성이 약한 한계가 존재한다. 이에 따라, 향상된 광 흡수 특성 및 화학 구조의 다양한 가변성 등의 장점을 가지는 비폴러렌계 전자수용체를 사용한 태양전지와, 상기 비폴러렌계 전자수용체와 혼합하였을 때 탁월한 소자 특성을 구현할 수 있는 새로운 전자공여체 물질에 대한 연구가 각광받고 있다.

[0004] 고효율의 비폴러렌계 태양전지를 제공하기 위해서는 전자공여체가 높은 광 흡수 특성 및 전하이동도를 가져야 하며 비폴러렌계 전자수용체와의 혼화성 또한 중요한 요소이다. 이를 위해 전자공여체로 사용되는 전도성 고분자의 평면성(planarity)을 증가시키고, 이에 의해 고분자간의 π - π interaction을 향상시키는 방법을 통해 효과적으로 밴드갭을 줄이고 전하 이동도를 향상시키고자 하는 시도가 계속되고 있다. 그러나, 고분자 간의 너무 강한 π - π interaction은 고분자의 용해도를 떨어뜨리는 한계가 있기 때문에, 고효율 및 우수한 전하이동도를 가지면서도 우수한 용해도를 구현하는 고분자를 개발하는 것은 매우 어려운 일이다. 이와 더불어, 유기 태양전지를 실생활에 적용하기 위해서는 전도성 고분자의 열적 안정성, 광 안정성 및 기계적 특성 향상 개선 연구도 반드시 동반되어야 한다.

[0005] 즉, 높은 광 흡수 특성, 전하이동도, 용해도, 전자수용체와의 혼화성, 열적 안정성, 광 안정성 등을 모두 만족하는 전자공여체 고분자 소재의 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) KR 10-1375563 B1

발명의 내용

해결하려는 과제

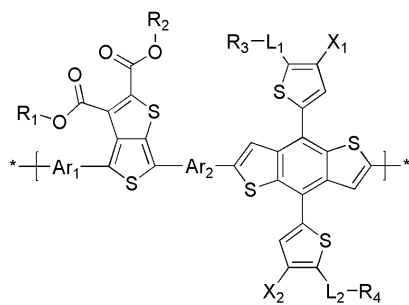
[0007] 본 발명의 목적은 탁월한 광 흡수 특성 및 전하이동도를 가짐과 동시에, 우수한 용해도를 구현할 수 있는 신규한 중합체 및 이의 용도를 제공하는 것이다.

[0008] 또한, 본 발명의 목적은 상기 중합체를 포함하는 고효율의 유기 태양전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상술된 목적을 위해, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 중합체를 제공한다.

[0010] [화학식 1]



[0011]

[0012] [상기 화학식 1에서,

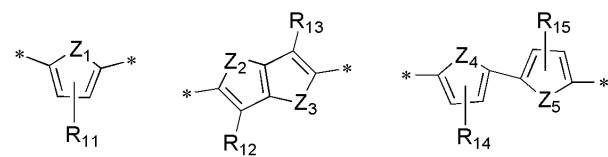
[0013] R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 선형 또는 분지형 C1-C30알킬이고;

[0014] Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 C6-C30아릴렌 또는 C3-C30헤테로아릴렌이고;

[0015] X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 할로젠이고;

[0016] L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로 -(CH₂)_n-, 0 또는 S이며, 여기서 n은 1 내지 10의 정수이다.]

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 중합체에 있어서, 상기 화학식 1의 Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 하기 구조식에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.



[0018]

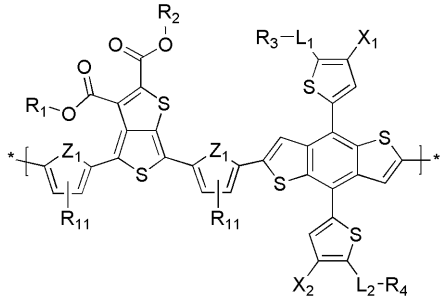
[0019] [상기 구조식에서,

[0020] R₁₁ 내지 R₁₅는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C20알킬이고;

[0021] Z₁ 내지 Z₅는 각각 독립적으로 O, S, Se 또는 NR^a이고, 여기서 R^a는 수소 또는 C1-C20알킬이다.]

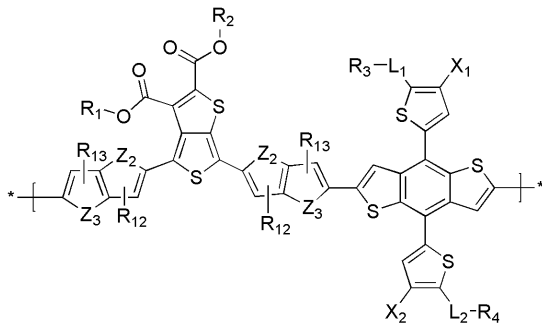
[0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 중합체는 보다 바람직하게 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시될 수 있다.

[0023] [화학식 2]



[0024]

[0025] [화학식 3]



[0026]

[0027] [상기 화학식 2 및 화학식 3에서,

[0028] R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 선형 또는 분지형 C1-C20알킬이고;

[0029] R₁₁ 내지 R₁₃은 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C20알킬이고;

[0030] X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 할로젠이고;

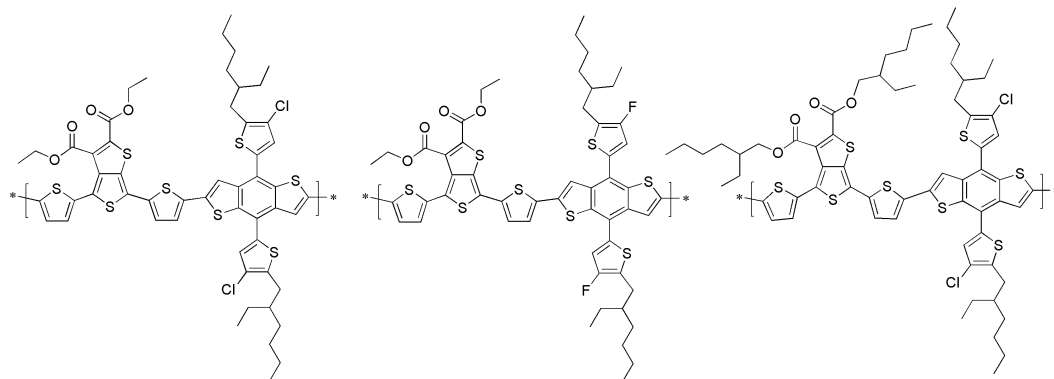
[0031] L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로 -(CH₂)_n-, 0 또는 S이며, 여기서 n은 1 내지 5의 정수이고;

[0032] Z₁ 내지 Z₃는 각각 독립적으로 O, S 또는 Se이다.]

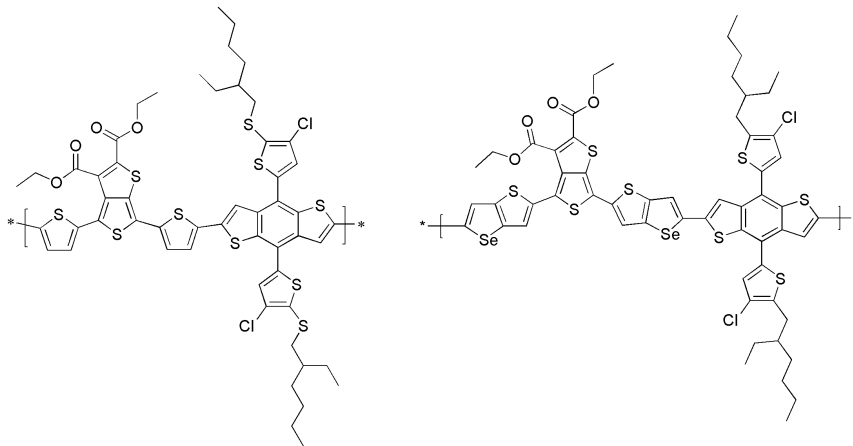
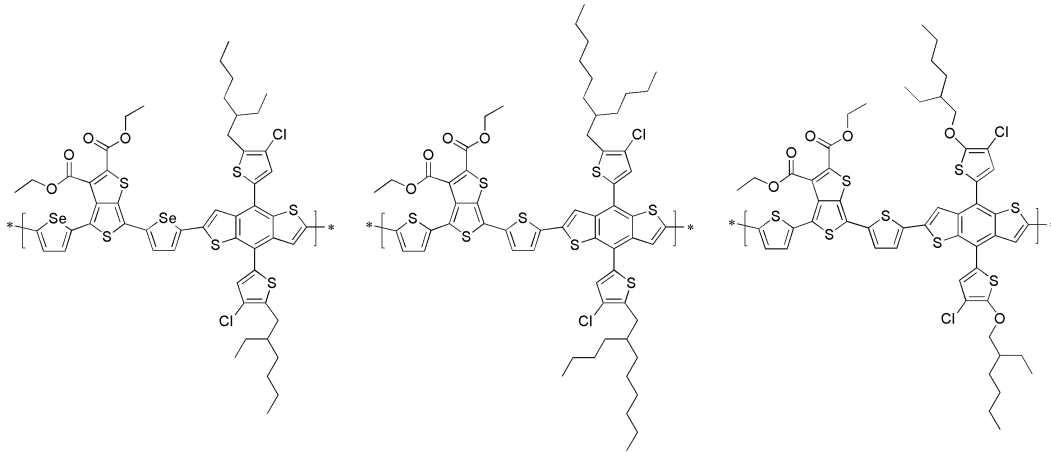
[0033] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 중합체에 있어서, 상기 X₁ 및 X₂는 서로 동일하며 F 또는 Cl이고, Z₁ 내지 Z₃는 각각 독립적으로 S 또는 Se이며, Z₂ 및 Z₃는 서로 상이한 것일 수 있다.

[0034] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 중합체에 있어서, 상기 R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 분지형 C6-C20알킬이고, R₁₁ 내지 R₁₃은 수소인 것일 수 있다.

[0035] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 중합체는 하기 구조에서 선택되는 것일 수 있다.



[0036]



[0039] 또한, 상술된 목적을 구현하기 위해서, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 중합체를 포함하는 유기 전자소자가 제공된다.

[0040] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전자소자는 유기 태양전지, 유기 박막 트랜지스터, 유기메모리, 유기 감광체 또는 유기 광센서일 수 있으며, 바람직하게는 유기 태양전지일 수 있다.

[0041] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 유기 전자소자에서, 상기 중합체는 유기 태양 전지의 광활성층에 포함될 수 있다.

[0042] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전자소자에서, 상기 중합체는 전자공여체로 유기 태양전지의 광활성층에 포함될 수 있다.

[0043] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 유기 태양전지는 전자수용체로 비폴러렌계 물질을 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0044] 본 발명에 따른 중합체를 전자공여체로 포함하는 유기 태양전지는 공정성이 우수할 뿐만 아니라 탁월한 소자 특성을 구현할 수 있다. 구체적으로, 본 발명에 따른 중합체는 높은 평면도와 확장된 공액 구조를 가짐에 따라 정공과 전자 이동도에 있어 현저함을 보이고 낮은 밴드갭을 나타낼 뿐만 아니라, 산화 안정성 및 열적 안정성이 탁월하다.

[0045] 또한, 본 발명에 따른 중합체는 분지형 알킬기 및 헬로겐 치환기를 도입함으로써, 유기 용매에 대해 향상된 용해도를 가질 수 있다. 이에 따라, 본 발명에 따른 중합체는 진공증착 뿐만 아니라 용액공정에 적용 가능하여 공정성이 우수하다.

[0046] 즉, 본 발명에 따른 중합체는 전하이동도(hole mobility), 용해도(solubility), 전자수용체와의 적합성, 열적 안정성 및 산화 안정성 등이 모두 탁월하여, 효율이 우수할 뿐만 아니라 실생활에 적용 가능한 유기 태양전지를 제공할 수 있다.

[0047] 특히, 본 발명의 중합체는 비폴러렌계 전자수용체와의 혼용성이 우수하여, 상기 중합체를 전자공여체로 포함하

는 비폴러렌계 유기 태양전지는 탁월한 광효율 및 수명 특성을 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0048] 도 1은 중합체 1의 UV 흡수 스펙트럼이다.

도 2는 중합체 1의 순환식 전압전류법(cyclic voltammetry) 곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0049] 이하, 본 발명을 좀 더 구체적으로 설명한다. 이 때 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.

[0050] 본 명세서의 용어, "포함한다"는 "구비한다", "함유한다", "가진다" 또는 "특징으로 한다" 등의 표현과 등가의 의미를 가지는 개방형 기재이며, 추가로 열거되어 있지 않은 요소, 재료 또는 공정을 배제하지 않는다.

[0051] 본 명세서의 용어 "알킬"은 탄소 및 수소 원자만으로 구성된 1가의 선형 또는 분지형 포화 탄화수소기를 의미한다. 이러한 알킬의 예는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, t-부틸, 펜틸, 헥실 등을 포함하지만 이에 한정되지는 않는다.

[0052] 본 명세서의 용어, "아릴렌"은 방향족 탄화수소로부터 유도된 방향족 고리 2가의 유기 라디칼로, 각 고리에 적절하게는 4 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합고리계를 포함하며, 다수개의 아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함한다. 상기 '아릴'은 하나의 수소 제거에 의한 방향족 탄화수소 고리로부터 유도된 유기 라디칼을 의미하며, 구체적인 예로는 페닐, 나프틸, 비페닐, 터페닐, 안트릴, 인데닐, 플루오레닐 등을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0053] 본 명세서의 용어, "헤테로아릴렌"은 두 개의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로 B, N, O, S, Se, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 3 내지 8개의 고리원자를 포함하는 일환상 또는 다환상 방향족 탄화수소 라디칼일 수 있고, 각 고리에 적절하게는 3 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합 고리계를 포함하며, 다수개의 헤테로아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함한다. 상기 '헤테로아릴'의 구체적인 예로는 퓨릴, 티오펜일, 피롤릴, 피란일, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 티아디아졸릴, 이소티아졸릴, 이속사졸릴, 옥사졸릴, 옥사디아졸릴, 트리아진일, 테트라진일, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 퓨라잔일, 피리딘, 피라진일, 피리미딘일, 피리다진일 등의 단환 헤테로아릴; 및 벤조퓨란일, 벤조티오펜일, 이소벤조퓨란일, 벤조이미다졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조이소티아졸릴, 벤조이속사졸릴, 벤조옥사졸릴, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 벤조티아디아졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 신놀리닐, 퀴나졸리닐, 퀴놀리진일, 퀴녹살리닐, 카바졸릴, 페난트리딘일, 벤조디옥솔릴 등의 다환식 헤테로아릴 등을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

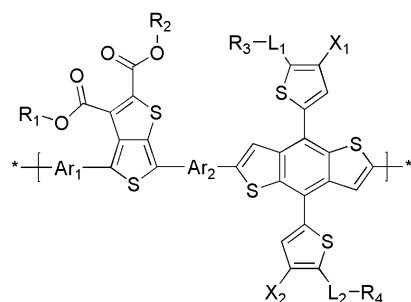
[0054] 본 명세서의 용어, "할로젠"은 불소(F), 염소(Cl), 브롬(Br) 또는 요오드(I) 원자를 의미한다.

[0055] 본 명세서에서 화학식 1에 기재된 치환체 정의에 따른 탄소수는 더 치환될 수 있는 치환체의 탄소수를 포함하지 않는다.

[0056] 이하, 본 발명에 대해 구체적으로 설명한다.

[0057] 본 발명에 따른 중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함한다.

[0058] [화학식 1]



[0059]

- [0060] [상기 화학식 1에서,
- [0061] R_1 내지 R_4 는 각각 독립적으로 선형 또는 분지형 C1-C30알킬이고;
- [0062] Ar_1 및 Ar_2 는 각각 독립적으로 C6-C30아릴렌 또는 C3-C30헤테로아릴렌이고;
- [0063] X_1 및 X_2 는 각각 독립적으로 할로젠이고;
- [0064] L_1 및 L_2 는 각각 독립적으로 $-(CH_2)_n-$, 0 또는 S이며, 여기서 n은 1 내지 10의 정수이다.]

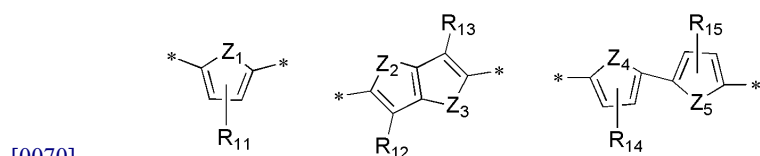
[0065] 본 발명에 따른 상기 중합체는 고효율의 전자주개 유닛인 벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜(benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene, BDT) 및 티에노티오펜(thienothiophene)이 방향족 고리, 예를 들어, 아릴렌 또는 헤테로아릴렌으로 연결된 구조의 골격을 가짐으로써, 평면도를 높이고 전자의 비편재화를 유도하여 중합체의 밴드갭, HOMO, LUMO 값을 적절하게 조절할 수 있으며, 분자 간 높은 상호작용으로 향상된 전자밀도를 갖는다.

[0066] 또한, 본 발명에 따른 중합체는 상술된 바와 같은특정구조의 반복단위를 가짐에 따라 높은 정공과 전자 이동도를 갖는 동시에, 알킬기 및 헬로젠을 도입함으로써 통상의 유기 용매에 대한 높은 용해도를 갖는다. 더욱이, 통상의 유기 용매에 대한 높은 용해도로 용액공정에 유리한 점성 범위를 만족하기에 용액공정에 보다 유리함을 부여할 수 있다.

[0067] 또한 본 발명의 중합체는 우수한 전하 생성 능력과 효과적인 엑시톤 해리를 나타내어 단락전류밀도와 충전율을 향상시키고, 정공과 전자 이동도 사이의 탁월한 균형을 나타낸다.

[0068] 본 발명의 중합체는 태양으로부터 방출되는 가시광 영역의 빛을 효율적으로 흡수하고 광기전력 소자가 빛을 받았을 때 생성되는 정공을 잘 전달할 수 있는 새로운 p-형 재료로서 우수한 정공이동도를 가지며, 유기 태양 전지에서 전자공여체로서 우수한 전기적 특성을 가진다.

[0069] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 중합체에 있어서, 확장된 공액을 형성하여 분자간 상호작용을 보다 향상시키며, 우수한 전자 전달 특성을 가지기 위한 측면에서, 상기 화학식 1의 Ar_1 및 Ar_2 는 각각 독립적으로 하기 구조식에서 선택될 수 있다.

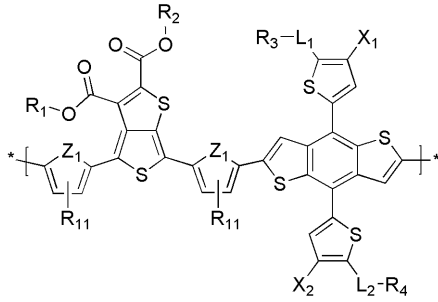


[0071] 상기 구조식에서, R_{11} 내지 R_{15} 는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C20알킬이고, Z_1 내지 Z_5 는 각각 독립적으로 O, S, Se 또는 NR^a 이며, 여기서 R^a 는 수소 또는 C1-C20알킬일 수 있다.

[0072] 본 발명에 따른 중합체는 벤조디티오펜 및 티에노티오펜이 상기 Ar_1 및 Ar_2 로 연결된 골격구조를 가짐으로써 보다 확장된 공액을 형성할 수 있으며, 이에 따라, 벤조디티오펜과 티에노티오펜이 직접 연결된 중합체 대비 현저하게 향상된 전자 전달 특성을 가질 수 있다. 특정 이론에 구속되려는 것은 아니나 일 예로, 벤조디티오펜과 티에노티오펜이 직접 연결된 중합체를 비폴러렌계 유기 태양전지의 전자공여체로 채용할 경우, 소자 특성이 저하될 수 있다.

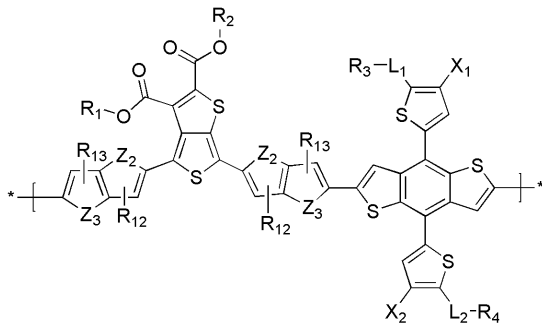
[0073] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 중합체는, 보다 바람직하게 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 포함할 수 있다.

[0074] [화학식 2]



[0075]

[0076] [화학식 3]



[0077]

[0078] [상기 화학식 2 및 화학식 3에서,

[0079] R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 선형 또는 분지형 C1-C20알킬이고;

[0080] R₁₁ 내지 R₁₃은 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C20알킬이고;

[0081] X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 할로젠이고;

[0082] L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로 -(CH₂)_n-, 0 또는 S이며, 여기서 n은 1 내지 5의 정수이고;

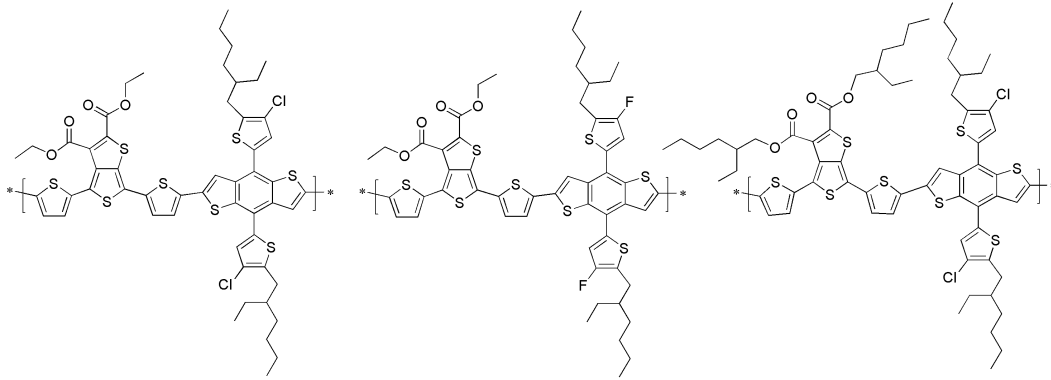
[0083] Z₁ 내지 Z₃는 각각 독립적으로 O, S 또는 Se이다.]

[0084] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 중합체에 있어서, 높은 용해도와 우수한 전자전달 특성을 가지기 위한 측면에서, 상기 X₁ 및 X₂는 서로 동일하며 F 또는 Cl이고, Z₁ 내지 Z₃는 각각 독립적으로 S 또는 Se이며, Z₂ 및 Z₃는 서로 상이한 것일 수 있다.

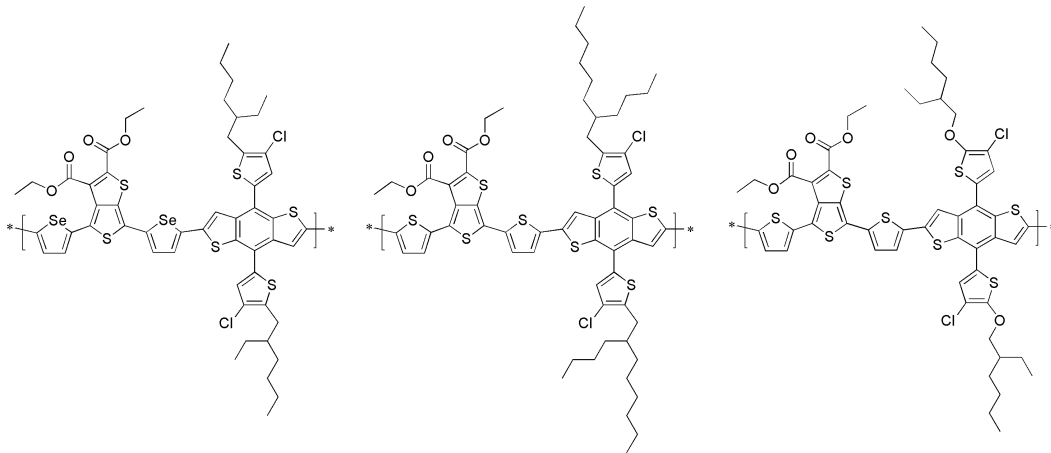
[0085] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 중합체에 있어서, 높은 전하이동도 및 높은 전자 밀도와 함께 유기용매에 대한 높은 용해도를 가지기 위한 측면에서, 상기 R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 C6-C20알킬이고, R₁₁ 내지 R₁₃은 수소일 수 있다. 바람직하게는, 상기 R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 분지형 C6-C20알킬일 수 있으며, 보다 바람직하게는 분지형 C7-C20알킬일 수 있다. 상술된 바와 같은 분지형의 알킬기를 가지는 경우, 유기 용매에 대한 높은 용해도를 구현할 수 있으며, 중합체의 모폴로지(morphology)를 조절하여, 반복단위의 결정화도를 증가시켜 보다 우수한 전하 이동도를 부여할 수 있다.

[0086] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 중합체에 있어서, 상기 L₁ 및 L₂가 -(CH₂)_n-인 경우, n 값이 증가함에 따라 용해도 증가로 인해 유기 태양전지 소자의 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.

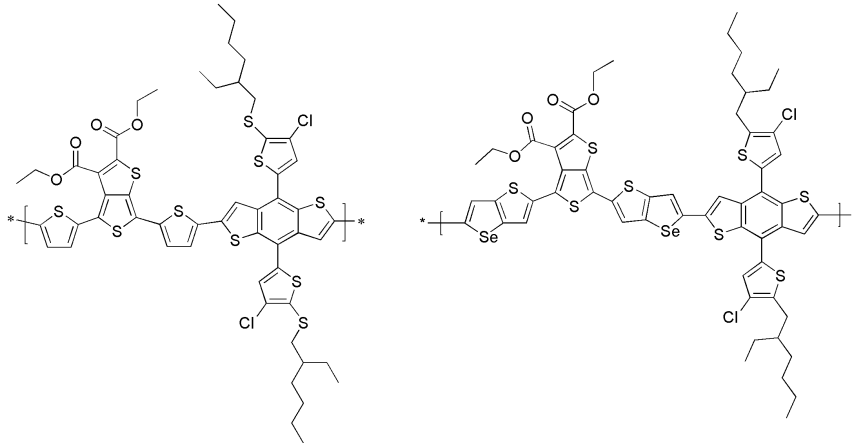
[0087] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 중합체는 하기에서 선택되는 반복단위를 포함하는 것일 수 있다.



[0088]



[0089]

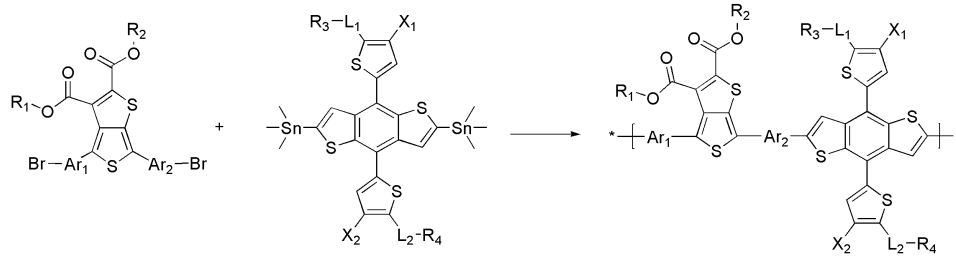


[0090]

[0091] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 중합체는 유기 전자 소자에 포함될 수 있으며, 그 중에서도 유기 태양 전지의 광활성층에 전자공여체 재료로서 사용되어 향상된 단락전류(J_{sc})와 개방전압(V_{oc})을 가지는 고효율의 유기 태양전지를 제공할 수 있다.

[0092] 본 발명의 일 실시예에 따른 중합체는 하기 반응식에서와 같은 방법으로 제조가능하나, 통상의 유기합성방법을 통하여 제조될 수 있음은 물론이며, 이에 사용되는 유기 용매는 제한되지 않으며, 반응시간과 온도 또한 발명의 핵심을 벗어나지 않는 범위 내에서 변경이 가능함은 물론이다 또한, 이외의 통상의 당업자가 인식할 수 있는 방법으로도 합성 가능함은 물론이다.

[0093] [반응식 1]



[0094]

[0095] 또한, 본 발명은 본 발명의 중합체를 포함하는 유기 전자 소자를 제공한다.

[0096] 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 유기 태양전지 또는 유기 박막 트랜지스터일 수 있다.

[0097] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전자소자는 유기 태양전지일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 비폴러렌계 유기 태양전지일 수 있고, 상기 중합체는 유기 태양전지의 광활성층에 포함될 수 있다.

[0098] 보다 구체적으로, 본 발명의 중합체는 유기 태양전지의 광활성층에 전자공여체로 사용되어 이를 채운 유기 태양전지는 향상된 광전변환효율을 가진다.

[0099] 이하, 본 발명의 일 양태에 따른 유기 태양전지에 대하여 설명하나, 이는 일 예를 들어 설명하는 것으로 이에 한정되는 것은 아니다.

[0100] 본 발명의 중합체는 우수한 전자 전달 특성을 가져 유기 태양전지의 광활성층에 전자공여체 재료로 사용되어 높은 효율을 구현할 수 있다.

[0101] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 태양전지는 기판, 제1전극, 광활성층 및 제2전극을 포함하는 것일 수 있으며, 정공수송층, 전자수송층 등을 더 포함할 수 있음은 물론이다.

[0102] 또한 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 태양전지는 반전된 유형의 유기 태양전지일 수 있다.

[0103] 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.

[0104] 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 틴 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, 바람직하게는 ITO를 사용하는 것이 좋다.

[0105] 상기 광활성층은 전자수용체 및 전자공여체의 혼합물로 이루어진 것으로, 매우 빠른 전하 전달 및 분리 현상으로 광기전력 효과를 제공할 수 있으며, 본 발명의 중합체는 전자공여체로 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 전자공여체 재료로 사용될 수 있다. 또한 전자수용체는 해당 기술분야에서 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니나, 비폴러렌계 물질일 수 있고, 일 예로는 하기 구조로 표시되는 BTP-4F(Y6), BTP-4C1, ITIC-4F, N2200 등을 들 수 있다.

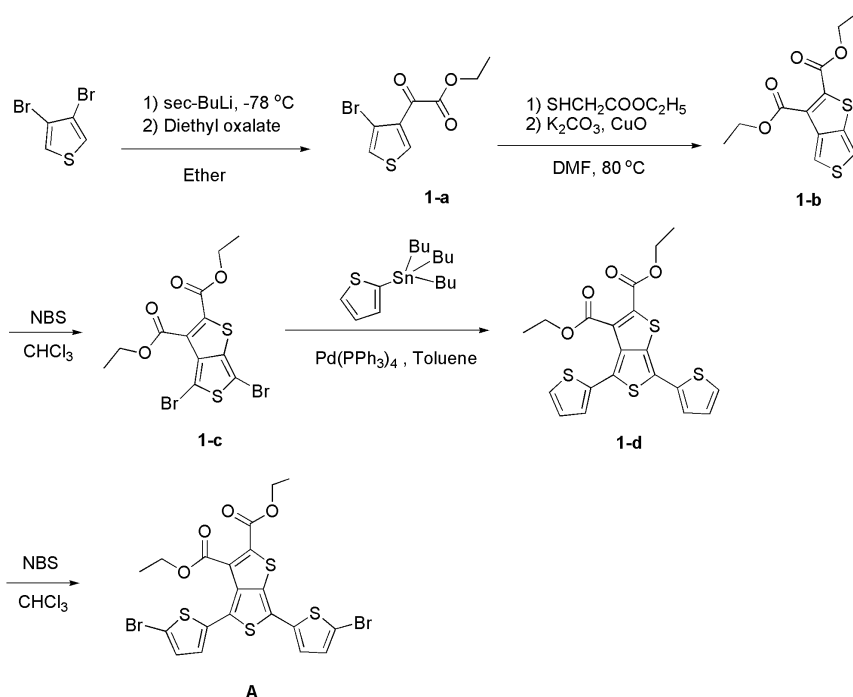
[0106] 상기 전자수용체와 본 발명의 중합체는 1:0.5 내지 1:4의 중량비로 배합하여 유기 용매에 용해시킨 용액을 스핀코팅, 스프레이 코팅, 스크린 인쇄, 닥터 블레이드법 등의 방법으로 광활성층을 형성할 수 있다. 상기 유기 용매는 단일유기 용매 또는 비점이 상이한 2종 이상의 유기 용매로, 구체적으로는 클로로벤젠, 아세톤, 메탄올, 테트라히드로퓨란, 톨루엔, 자일렌, 테트라린, 1,2-디클로로벤젠 및 클로로포름으로 이루어진 군에서 선택되는

하나 이상의 유기 용매일 수 있다.

- [0107] 상기 광활성층은 본 발명에 따른 중합체를 전자공여체로 사용하여, 넓은 범위의 온도조건 하에도 그 상태의 변화가 관찰되지 않으며 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.
- [0108] 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 중합체를 전자공여체로 채용한 유기 태양전지는 향상된 광전변환효율을 가진다.
- [0109] 상기 제 1전극과 광활성층의 사이에는 정공수송층이 삽입될 수도 있으며, 상기 정공수송층은 스핀코팅 또는 딥코팅 등의 방법을 통해 형성될 수 있다. 상기 정공수송층을 형성하기 위한 재료로는 해당기술분야에서 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 한정되는 것은 아니나, 고분자계 물질을 사용할 수 있다. 예를 들면 P3HT(poly[3-hexylthiophene]), MDMO-PPV(poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)]-1,4-phenylenevinylene), MEH-PPV(poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-p-phenylenevinylene]), P3OT(poly(3-octylthiophene)), POT(poly(octylthiophene)), P3DT(poly(3-decylthiophene)), P3DDT(poly(3-dodecyl thiophene)), PPV(poly(p-phenylenevinylene)), TFB(poly(9,9'-dioctylfluorene-co-N-(4-butylphenyl)diphenylamine), Polyaniline, Spiro-MeOTAD([2,2',7,7'-tetrakis (N,N-di-pmethoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluorene]), PCPDTBT(Poly[2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl[4,4-bis(2-ethylhexyl-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene-2,6-diyl), Si-PCPDTBT(poly[(4,4'-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzothiadiazole)-4,7-diyl]), PBDTPD(poly((4,8-diethylhexyloxy)benzo([1,2-b:4,5-b']dithiophene)-2,6-diyl)-alt-((5-octylthieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione)-1,3-diyl)), PFDTBT(poly[2,7-(9-(2-ethylhexyl)-9-hexyl-fluorene)-alt-5,5-(4',7-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]), PFO-DBT(poly[2,7-,9,9-(dioctyl-fluorene)-alt-5,5-(4',7-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]), PSiFDTBT(poly[(2,7-dioctylsilafuorene)-2,7-diyl-alt-(4,7-bis(2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole)-5,5'-diyl]), PSBTBT(poly[(4,4'-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzothiadiazole)-4,7-diyl]), PCDTBT(Poly[[9-(1-octylonyl)-9H-carbazole-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl-2,5-thiophenediyl]), PFB(poly(9,9'-dioctylfluorene-co-bis(N,N'-(4-butylphenyl))bis(N,N'-phenyl-1,4-phenylene)diamine), F8BT(poly(9,9'-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole), PEDOT(poly(3,4-ethylenedioxythiophene)), PEDOT:PSS(poly(3,4-ethylenedioxythiophene)poly(styrenesulfonate)), PTAA(poly(triarylamine)), Poly(4-butylphenyldiphenylamine) 및 이들의 공중합체에서 하나 또는 둘 이상 선택된 물질을 들 수 있다.
- [0110] 상기 제2전극으로 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.
- [0111] 상기 제2전극과 광활성층 사이에 전자수송층이 삽입될 수도 있으며, 상기 전자수송층은 금속산화물을 포함하는 금속산화물층으로, 상기 금속산화물은 이에 한정되는 것은 아니나, 이산화티탄(TiO2), 이산화주석(SnO2), 산화아연(ZnO) 등의 나노입자 산화물로 형성될 수 있다. 또는 상기 전자수송층은 폴리머계 또는 저분자계 전자수송층 형성용 용액을 코팅하여 단일층 이상으로 형성할 수 있다. 이때, 전자수송층은 아미노(amino-) 또는 암모늄(ammonium-) 작용기가 첨가된 사이드 체인을 포함한 n-타입 용액공정용 전자수송층 물질 중에서 1종 이상을 사용하여 형성할 수 있다. 상기아미노 작용기를 가지는 물질로는 PFN, F3N, PDIN이 해당되고, 상기 암모늄 작용기를 가지는 물질로는 -F3N-X(X=Br, I, F, Cl)/-PFN-X(X=Br, I, F, Cl)/-PDIN-X(X=O, N)를 들 수 있다.
- [0112] 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.
- [0113] 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.

[0114] [제조예 1] 화합물 A의 제조



[0115]

[0116] 화합물 1-a의 제조

[0117] 3,4-dibromothiophene (50g, 0.206mol)를 질소 기류 하에 정제된 Diethyl ether (250mL)에 용해시켰다. -78℃에서 sec-BuLi(24.1g, 0.376mol)을 서서히 적가한 후 30분 간 교반하였다. Diethyl oxalate(57.1g, 0.217mol)를 Diethyl ether (125mL)에 용해시킨 후 -78℃에서 상기 용액을 서서히 적가하여 2시간 교반하였다. 반응 혼합물에 물을 붓고 Diethyl ether를 이용하여 추출하였다. 유기 층을 MgSO₄상에서 건조시키고 여과하였다. Ethyl acetate / Hexane 를 이동상으로써 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 황색 액체인 화합물 1-a를 수득 하였다(35.35g, 65% yield). ¹H-NMR (300MHz, CD₂Cl₂), δ (ppm): 8.56(s, 1H), 8.36(s, 1H), 4.49-4.21(m, 2H), 1.47-1.31(t, 3H).

[0118] 화합물 1-b의 제조

[0119] 화합물 1-a (40g, 0.152mol) 및 Potassium carbonate(29.4g, 0.212mol), Copper(II) oxide(8.11g, 0.152mol)를 질소 기류 하에 N,N-Dimethylformamide (120mL)에 용해시켰다. 용액에 Ethyl-2-mercaptoacetate(20.09g, 0.167mol)를 서서히 적가한 후 80℃에서 36시간 교반하였다. 반응 용액을 여과하여 Copper(II) oxide를 제거한 후 물을 적가 하였다. Diethyl ether를 이용하여 추출 후 유기 층을 MgSO₄ 상에서 건조시키고 여과하였다. Ethyl acetate/Hexane 를 이동상으로써 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 황색 액체인 화합물 1-b를 수득 하였다 (17.3g, 40% yield). ¹H- NMR (300MHz, CD₂Cl₂), δ (ppm): 7.67(s, 1H), 7.30(s, 1H), 4.32-4.26(m, 4H), 1.46-1.26(m, 6H).

[0120] 화합물 1-c의 제조

[0121] 화합물 1-b (10g, 35.16mmol)를 질소 기류 하에 Chloroform (150mL)에 용해시켰다. 용액을 0℃로 냉각한 후 N-bromosuccinimide(31.3g, 175.84mmol)를 서서히 적가하여 4시간 교반하였다. 반응 용액에 물을 적가한 후 Chloroform을 이용하여 추출하였다. 유기 층을 MgSO₄상에서 건조시키고 여과하였다. Ethyl acetate/Hexane 를 이동상으로써 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제 및 재결정하여 주황색 고체인 화합물 1-c를 수득 하였다(12.75g, 82% yield). ¹H-NMR (300MHz, CD₂Cl₂): δ 4.36-4.25(m, 4H), 1.45-1.27(m, 6H)

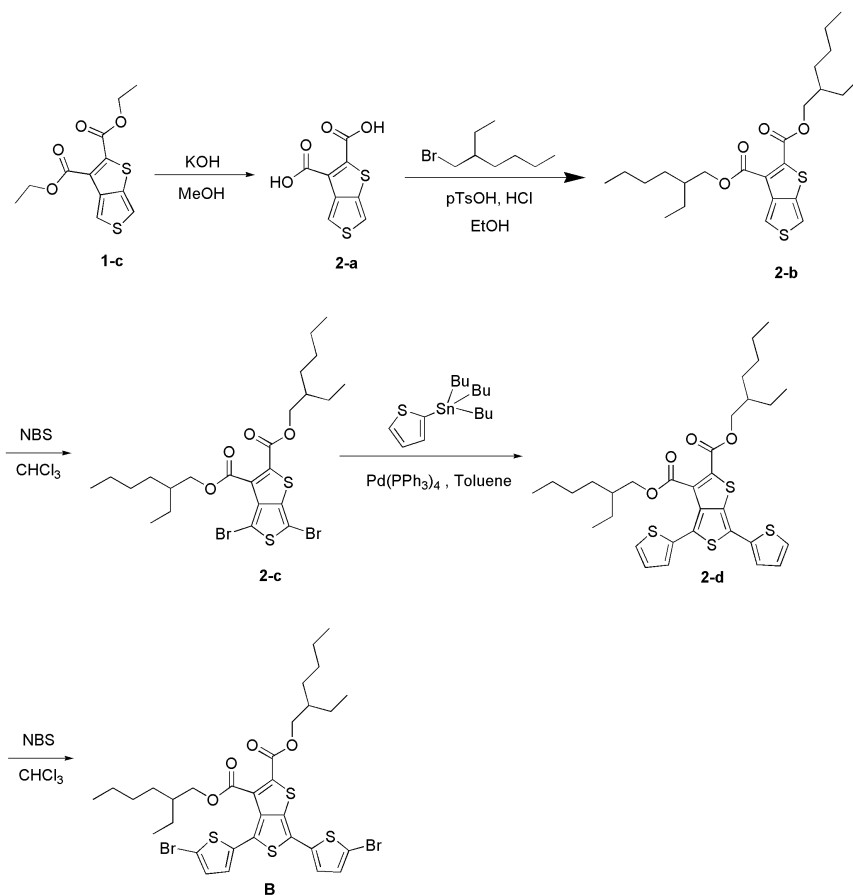
[0122] 화합물 1-d의 제조

[0123] 화합물 1-c (5g, 11.31mmol) 및 tributyl(thiophen-2-yl)stannane (8.86g, 23.75mmol)를 질소 기류 하에 Toluene(150mL)에 용해시켰다. 질소를 이용하여 불순물을 제거한 후 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (1.31g, 1.13mmol)를 적가하여 110℃에서 72시간 환류하였다. 반응 용액에 물을 적가한 후 Chloroform을 이용하여 추출하였다. 유기 층을 MgSO_4 상에서 건조시키고 여과 하였다. Dichloromethane / Hexane 를 이동상으로써 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제 및 재결정하여 황색 고체인 화합물 1-d를 수득 하였다 (3.8g, 75% yield). $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CD_2Cl_2), δ (ppm): 7.36-7.22(m, 3H), 7.05(m, 3H), 4.26-4.01(m, 4H), 1.28-1.08(m, 6H).

[0124] 화합물 A의 제조

[0125] 화합물 1-d (3g, 6.69mmol)를 질소 기류 하에 THF(50mL)에 용해시켰다. 용액을 0℃로 냉각한 후 N-bromosuccinimide(2.32g, 13.04mmol)를 서서히 적가하여 8시간 교반하였다. 반응 용액에 물을 적가한 후 Chloroform을 이용하여 추출하였다. 유기 층을 MgSO_4 상에서 건조시키고 여과 하였다. Ethyl acetate/Hexane를 이동상으로써 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제 및 재결정하여 주황색 고체인 화합물 A를 수득 하였다 (2.96g, 73% yield). $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CD_2Cl_2), δ (ppm): 7.36-7.22(m, 3H), 7.05(m, 3H), 4.26-4.01(m, 4H), 1.28-1.08(m, 6H).

[0126] [제조예 2] 화합물 B의 제조



[0127]

[0128] 화합물 2-a의 제조

[0129] 화합물 1-c (10g, 35.17mmol)를 질소 기류 하에 Methanol에 용해시켰다. Potassium hydroxide 수용액을 적가한 후 80℃에서 3시간 환류하였다. 이후, 2몰농도 염산을 천천히 적가하여 반응을 종결시켰다. 반응 용액을 Ethyl acetate를 이용하여 추출하여 유기 층을 MgSO_4 상에서 건조시키고 여과하였다. 회전 증발기를 이용해 용매를 50mL 남긴 후 Hexane을 첨가, 재결정하여 황색 고체인 화합물 2-a를 수득하였다(7.38g, 92% yield). $^1\text{H-NMR}$

(300MHz, CD_2Cl_2), δ (ppm): 8.09-8.08(s, 1H), 7.75-7.74(s, 1H), 6.70(s, 2H).

[0130] 화합물 2-b의 제조

[0131] 화합물 2-a (5g, 21.9mmol) 및 p-toluenesulfonic acid(0.37g, 2.19mmol)를 질소 기류 하에 Ethanol(100mL)에 용해시킨 후 72시간 환류하였다. 이후 염산(3g, 32.9mmol)과 3-(Bromomethyl)heptane(8.88g, 46.0mmol)을 적가한 후 48시간 환류하였다. Sodium bicarbonate 포화 수용액을 서서히 적가하여 반응을 종결 시킨 후 Ethyl acetate로 추출하였다. 유기 층을 MgSO_4 상에서 건조시키고 여과한 후 증류하여 p-toluenesulfonic acid를 제거하여 황색 액체인 화합물 2-b를 수득하였다(4.9g, 50% yield). $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CD_2Cl_2), δ (ppm): 7.73-7.72(s, 1H), 7.31-7.30(s, 1H), 2.60-2.58 (m, 4H), 1.45-1.43(m, 2H), 1.20-1.17(m, 16H), 0.81-0.79(m, 12H).

[0132] 화합물 2-c의 제조

[0133] 화합물 1-b 대신에 2-b를 사용한 것을 제외하고는, 상기 제조에 1의 화합물 1-c의 제조와 동일한 방법으로 화합물 2-c를 제조하였다. $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CD_2Cl_2), δ (ppm): 4.66-4.05(d, 4H), 1.89(m, 2H), 1.26-1.19(m, 28H), 0.99-0.88(m, 12H)

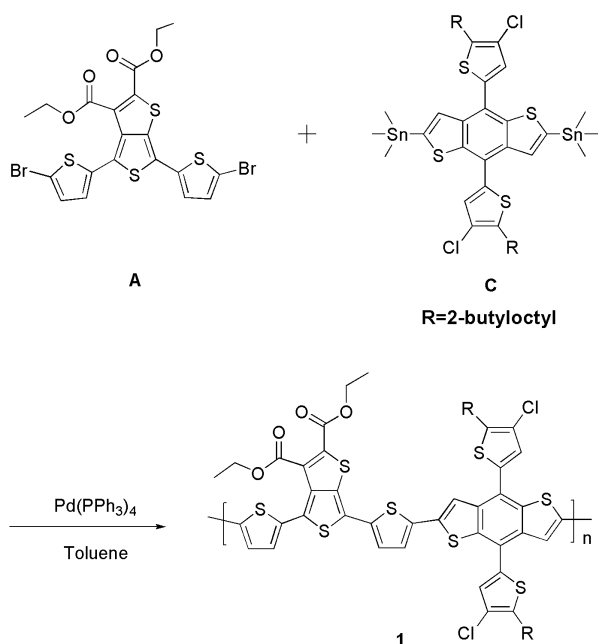
[0134] 화합물 2-d의 제조

[0135] 화합물 1-c 대신에 2-c를 사용한 것을 제외하고는, 상기 제조에 1의 화합물 1-d의 제조와 동일한 방법으로 화합물 2-d를 제조하였다. $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CD_2Cl_2), δ (ppm): 7.60(d, 2H), 7.51(d, 2H), 6.87(m, 2H), 4.66-4.05(d, 4H), 1.89(m, 2H), 1.26-1.19(m, 28H), 0.99-0.88(m, 12H)

[0136] 화합물 B의 제조

[0137] 화합물 1-d 대신에 2-d를 사용한 것을 제외하고는, 상기 제조에 1의 화합물 A의 제조와 동일한 방법으로 화합물 2-d를 제조하였다. $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CD_2Cl_2), δ (ppm): 7.24(d, 2H), 6.95(d, 2H), 4.66-4.05(d, 4H), 1.89(m, 2H), 1.26-1.19(m, 28H), 0.99-0.88(m, 12H)

[0138] [실시예 1] 중합체1의 제조



[0139]

[0140] 상기 중합체 1은 스틸레(Stille) 커플링 반응을 통해 중합할 수 있다. 화합물 A(0.3g, 0.494mmol) 및 화합물C(0.537g, 0.494mmol)를 질소 기류 하에 Toluene(12mL)에 용해시킨 후 질소를 이용하여 용액의 불순물을 제거하였다. $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.0285g, 0.024mmol)을 적가한 후 100℃에서 2시간 환류하였다. 반응 용액을 Methanol에 침전

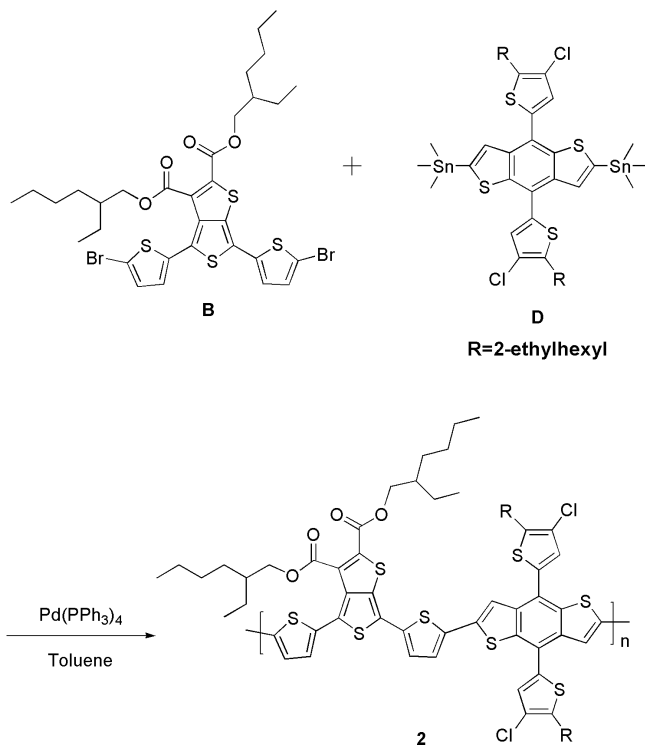
시킨 후 여과하였다. 생성물을 Methanol, Hexane, Acetone, Toluene, Chloroform 순으로 Soxhlet 추출하였다. Chloroform 추출 용액의 용매를 3mL 정도 남긴 후 Methanol에 침전시킨 후 여과하여 흑청색 고체인 중합체1을 수득하였다(0.31g).

[0141] 중량평균분자량(Mw): 38200g/mol

[0142] 수평균분자량(Mn): 20300g/mol

[0143] PDI(polydispersity index) : 1.88

[0144] [실시예 2] 중합체 2의 제조



[0145]

[0146] 화합물 A 대신 B를 사용하고, 화합물 C 대신에 D를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 중합체 2를 제조하였다.

[0148] 광학적 및 전기화학적 특성

[0149] 상기 실시예 1에서 제조된 중합체를 클로로포름(CHCl_3)에 0.2 mM의 농도로 희석하고, 스펙트로메터(Shimadzu, UV-1650PC Spectrometer)를 이용하여, UV 흡수스펙트럼을 측정하였다. 그 결과를 도 1에 도시하였다.

[0150] 실시예 1에서 제조된 중합체의 전기화학적 특성을 분석하기 위해서 1mM 실시예 1의 화합물, 0.1M NBu_4PF_6 (용매: CHCl_3) 용액 하에서 10 mV/s의 조건에서 단채널 Potentiostat ZIVE SP1를 이용하여 싸이클로 볼타메트리(cyclic voltammetry)를 측정하였다. 그 결과를 도 2에 도시하였으며, 측정 시 카본 전극을 사용하여 코팅을 통해 전압을 인가하였다.

[0151] 하기 표 1에 실시예 1에서 제조된 중합체의 광학적 및 전기화학적 특성을 나타내었다. 여기서 HOMO값은 도 2에서 측정된 결과값을 이용하여 계산한 값이다. 또한 밴드갭(E_g)은 필름상태의 UV흡수파장에서 구하였다.

표 1

[0152]

		중합체 1(실시예 1)
UV-Sol. CHCl_3		585
max. (nm)		
UV-Film	rt.	608
max. (nm)		

	100 °C	608
E_g (eV)		1.58
E_{HOMO} (eV)		-5.16
E_{LUMO} (eV)		-3.58

[0154] [실시예 3] 유기 태양전지 제작

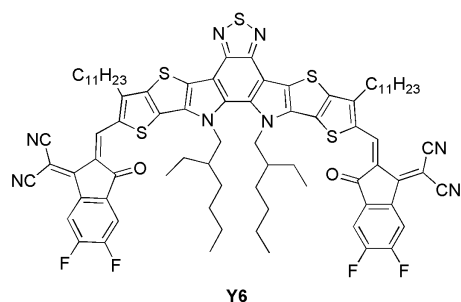
[0155] 본 발명의 중합체에 대한 유기 태양전지용 전자공여체로서의 사용에 대한 성능을 평가하기 위하여, 하기와 같이 유기 태양전지를 제작하였다.

[0156] 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, 80°C의 오븐에서 2시간 건조시켰다. 상기와 같이 세척된 ITO 유리 기판을 15분간 자외선/오존 처리한 후, PEDOT:PSS [Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : poly(styrenesulfonate)]를 스핀 코팅하고, 핫플레이트 상에서 150°C로 10분간 열처리하여 30 nm 두께의 PEDOT:PSS 층을 형성하였다.

[0157] 아르곤으로 충전된 글로브 박스로 소자를 옮긴 후 광활성층을 형성하였다.

[0158] 광활성층을 형성하기 위하여, 전자공여체로서 본 발명의 중합체 (실시예 1에서 제조된 중합체)와 전자수여체로서 Y6를 무게비 1:1.2의 비율로 클로로포름(CF)에 13.5 mg/mL의 농도로 용해한 다음, 1-CN (1-Chloronaphtalene)를 0.5 v/v%로 첨가하고 교반하여 유기 반도체 용액을 제조하였다.

[0159] 상기 유기 반도체 용액을 상기 PEDOT:PSS 층 상에 스핀코팅하고, 100°C에서 5분간 어닐링을 실시하여 100 nm 두께의 광활성층을 제조하였다. 이어서 전하 수송층으로 널리 사용되는 PDINN(N,N'-Bis{3-[3-(Dimethylamino)propylamino]propyl}perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide) 물질을 메탄올에 용해시킨 후 PDINN용액을 광활성층 위에 스핀 코팅한 이후, 최상부 전극으로써 100 nm 두께의 Ag 전극을 증착하여 [Glass/ITO/PEDOT:PSS/광활성층(본 발명의 중합체:Y6)/PDINN/Ag]의 정구조(conventional structure)를 가지는 유기 태양전지를 제작하였다.



[0160]

[0162] 전지 특성 평가

[0163] 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.

[0164] 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 표2에 도시하였으며, 모든 데이터 값은 10개 이상의 소자에서 취득된 데이터의 평균값을 의미한다.

[0165] 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.

[0166] 또한, FF(fill factor)는 하기 수학적 1로부터 산출된다.

[0167] [수학식 1]

[0168]
$$FF = V_{mpp} \cdot J_{mpp} / V_{oc} \cdot J_{sc}$$

[0169] (상기 수학식 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.)

[0170] 나아가, 광전변환 효율(%)은 하기 수학식 2로부터 산출된다.

[0171] [수학식 2]

[0172]
$$\text{광전변환 효율}(\%) = 100 \times FF \times V_{oc} \cdot J_{sc} / P_{in}$$

[0173] (상기 수학식 2에서, FF, V_{oc} 및 J_{sc} 는 상기 수학식 1에서 정의한 바와 같고, P_{in} 는 소자에 입사되는 빛의 총 에너지를 나타낸다.)

표 2

[0174]

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	PCE _{max(avg)} (%)
실시예 3	0.64	15.52	0.412	4.09(4.02)

[0175] 상기 표1에 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.

[0176] 또한, 상기 표2에 도시한 바와 같이, 본 발명에 따른 중합체를 전자공여체로서 광활성층에 채용한 비폴러렌계 유기 태양전지는 매우 높은 광전변환효율을 구현할 수 있음을 확인하였다. 이는 본 발명에 따른 중합체의 특징적 치환체 및 구조적 특징으로부터 기인됨을 알 수 있다.

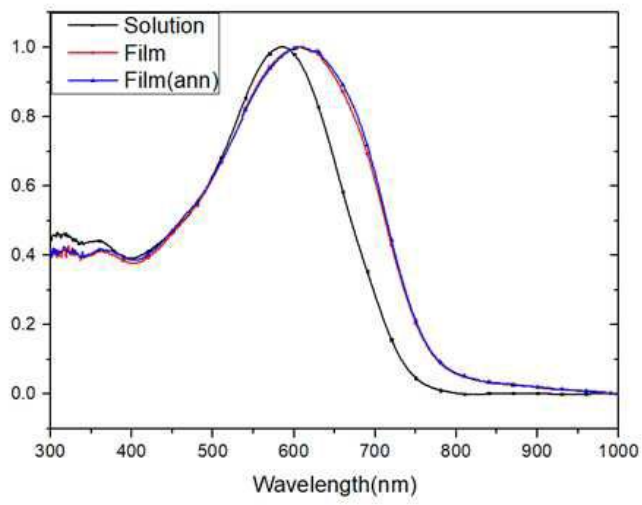
[0177] 본 발명에 따른 유기 태양전지는 향상된 광전변환효율 뿐만 아니라, 열적 및 화학적 안정성이 매우 우수하다. 또한, 본 발명에 따른 화합물을 채용한 유기 태양 전지는 장기안정성이 뛰어나 오랜 기간이 지남에도 불구하고 광전변환효율의 큰 변화가 관찰되지 않고 초기값을 유지하여 내구성이 우수하였다.

[0178] 따라서, 본 발명에 따른 중합체를 비-폴러렌계 유기 전자소자의 전자공여체로 채용할 경우, 우수한 광전변환효율의 구현은 물론 높은 단락전류(J_{sc})와 FF를 구현할 수 있으므로, 종래 전자공여체를 대체할 수 있는 화합물로 사용되어, 유기 태양전지의 광전변환효율을 개선시키며, 동시에 안정성 및 내구성을 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0179] 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

