(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0082357
(43) 공개일자 2018년07월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 61/12 (2006.01) *C08G 61/02* (2006.01)
H01L 51/05 (2006.01) *H01L 51/42* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 61/12 (2013.01)
C08G 61/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0003118
(22) 출원일자 2018년01월10일
심사청구일자 2018년01월10일
(30) 우선권주장
1020170003573 2017년01월10일 대한민국(KR)

(71) 출원인
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
김윤희
경상남도 진주시 석갑로 45 들말흥한아파트 110동 1301호
권순기
경상남도 진주시 내동로320번길 15 주공그린빌아파트 101동 1103호
이상봉
경상남도 사천시 문선6길 29, 405호
(74) 대리인
특허법인 플러스

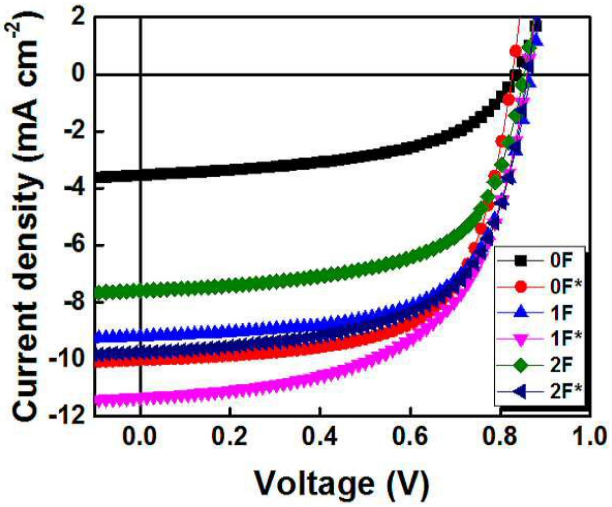
전체 청구항 수 : 총 10 항

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

(57) 요 약

본 발명은 신규한 중합체 및 이를 포함하는 유기 전자 소자에 관한 것으로, 본 발명에 따른 중합체는 결정성 및 산화 안정성이 매우 우수하고, 높은 정공 및 전자 전송 효율을 가질 뿐 아니라 향상된 이동도의 구현이 가능하여, 이를 채용한 유기 전자 소자의 전력변환효율을 획기적으로 향상시킬 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08G 61/122 (2013.01)
C08G 61/124 (2013.01)
C08G 61/125 (2013.01)
C08G 61/126 (2013.01)
H01L 51/05 (2013.01)
H01L 51/42 (2013.01)
H01L 51/50 (2013.01)
Y02E 10/549 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2016-0953
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 중견연구자지원사업(도약연구)
연구과제명 새로운 설계 개념을 통한 친환경 공정 가능한 고성능 유기 전자 소재 개발
기 여 율 1/4
주관기관 한국연구재단
연구기간 2016.11.01 ~ 2017.10.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2016919626
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 나노기반 소프트일렉트로닉스 연구
연구과제명 파이전자분자 소프트 나노소재 개발
기 여 율 1/4
주관기관 포항공과대학교산학협력단
연구기간 2016.07.01 ~ 2017.04.30
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 20173010013000
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
연구사업명 산업기술혁신사업
연구과제명 고신뢰 OPV용 풀러렌-프리 광활성층 조합재료 및 R2R 공정에 의한 대면적 유기태양전지 모듈기술 개발
기 여 율 1/4
주관기관 경상대학교산학협력단
연구기간 2017.05.01 ~ 2020.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 10051463
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 전자정보디바이스 산업원천기술개발사업
연구과제명 디스플레이 적용을 위한 서브마이크론 픽셀급(1억 화소급)의 컬러필터 배제형 광다이오드의 개발
기 여 율 1/4
주관기관 (재)대구경북과학기술원
연구기간 2015.06.01 ~ 2020.05.31

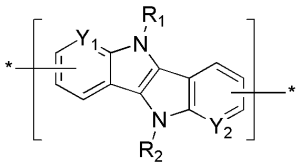
명 세 서

청구범위

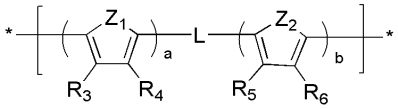
청구항 1

하기 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 반복단위를 포함하는, 중합체:

[화학식 1]



[화학식 2]



[상기 화학식 1 및 2에서,

Y_1 및 Y_2는 각각 독립적으로 CR_{11} 또는 N이고, 상기 R_{11}은 수소, C_1~C_{20}알킬 또는 C_1~C_{20}알콕시이고;

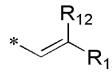
R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 C_1~C_{50}알킬이고;

Z_1 및 Z_2는 각각 독립적으로 O, S 또는 Se이고;

L은 치환되거나 치환되지 않은 C_6~C_{20}아릴렌 또는 치환되거나 치환되지 않은 C_3~C_{20}헤테로아릴렌이고;

R_3 내지 R_6는 각각 독립적으로 수소 또는 C_1~C_{20}알킬이고;

a 및 b는 각각 독립적으로 1 또는 2의 정수이고;

상기 L의 아릴렌 및 헤테로아릴렌과 상기 R_1 내지 R_6의 알킬과 상기 R_{11}의 알킬은 각각 독립적으로 할로겐, 하이드록시, 시아노, C_1~C_{20}알킬, C_1~C_{20}알콕시, C_6~C_{20}아릴, C_3~C_{20}헤테로아릴, $-C(=O)R_{12}$ 및 에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있고, 상기 R_{12} 및 R_{13}은 각각 독립적으로 수소, 시아노, C_1~C_{20}알킬, C_1~C_{20}알콕시, C_6~C_{20}아릴, C_1~C_{20}알킬C_6~C_{20}아릴 및 C_3~C_{20}헤테로아릴에서 선택되고;

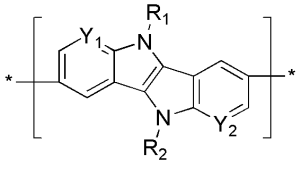
상기 헤테로아릴렌은 B, N, O, S, Se, -P(=O)-, Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1의 반복단위는 하기 화학식 3으로 표시되는 것인, 중합체:

[화학식 3]



[상기 화학식 3에서,

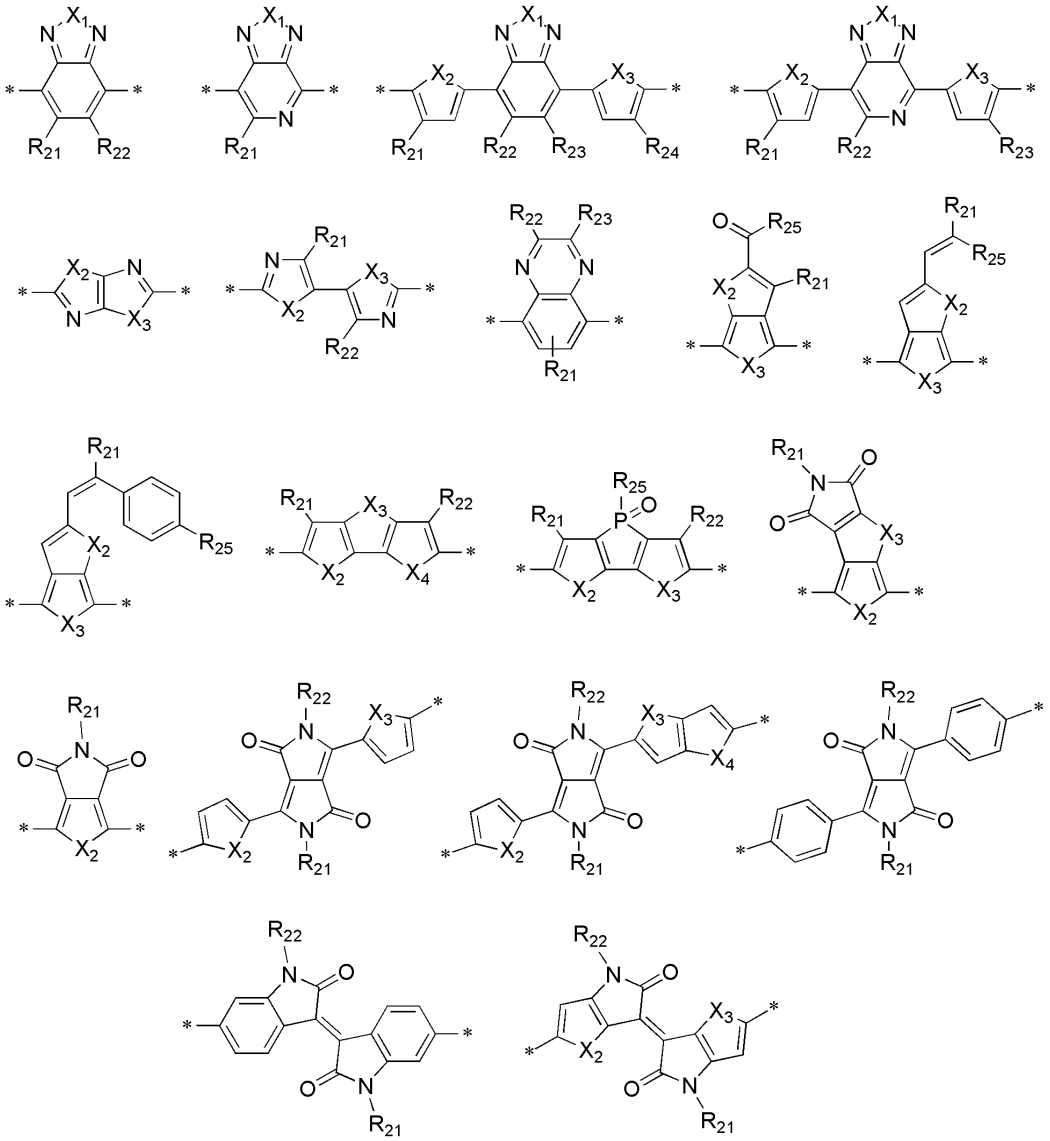
Y_1 및 Y_2는 각각 독립적으로 CH 또는 N이고;

R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 분지쇄의 C_1~C_{50}알킬이다.]

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 L은 하기 구조에서 선택되는 것인, 중합체:



[상기 구조에서,

X_1 내지 X_4 는 각각 독립적으로 O, S 또는 Se이고;

R_{21} 내지 R_{24}는 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 시아노, C_1~C_{20}알킬, C_1~C_{20}알콕시, C_6~C_{20}아릴 또는 C_3~C_{20}헤테로아릴이고;

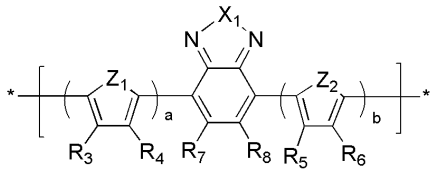
R_{25}는 수소 또는 C_1~C_{20}알킬이다.]

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 화학식 2의 반복단위는 하기 화학식 4로 표시되는 것인, 중합체:

[화학식 4]



[상기 화학식 4에서,

Z_1, Z_2 및 X_1은 각각 독립적으로 O, S 또는 Se이고;

R_3 내지 R_6는 각각 독립적으로 수소 또는 C_1~C_{20}알킬이고;

R_7 및 R_8은 각각 독립적으로 수소 또는 불소이고;

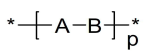
a 및 b는 각각 독립적으로 1 또는 2의 정수이다.]

청구항 5

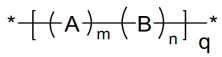
제 1항에 있어서,

상기 중합체는 하기 화학식 5 또는 화학식 6으로 표시되는 것인, 중합체:

[화학식 5]



[화학식 6]



[상기 화학식 5 및 6에서,

A는 상기 화학식 1의 반복단위이고;

B는 상기 화학식 2의 반복단위이고;

n 및 m은 각각 독립적으로 몰분율로서 0초과 1미만의 실수이며, n+m=1이고;

p 및 q는 각 반복단위의 반복수이다.]

청구항 6

제 1항 내지 제 5항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 중합체를 포함하는, 유기 전자 소자.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 화합물을 유기 전자 소자의 광활성층에 포함하는 것인, 유기 전자 소자.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 광활성층은 전자 주게 및 전자 받게를 포함하며, 상기 전자 주게는 상기 화합물을 포함하는 것인, 유기 전자 소자.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 광활성층은 첨가제를 더 포함하는 것인, 유기 전자 소자.

청구항 10

제 6항에 있어서,

상기 유기 전자 소자는 유기 발광 소자, 유기 태양 전지, 유기 감광체, 유기 메모리 또는 유기 트랜지스터인 유기 전자 소자.

발명의 설명

기 술 분 야

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

배 경 기 술

[0002] 유기 전자 소자란 유기 반도체 물질을 이용한 전자 소자로서, 전극과 유기 반도체 물질 사이에서의 정공 및 전자의 교류를 필요로 한다. 유기 전자 소자는 동작 원리에 따라 하기와 같이 크게 두 가지로 나눌 수 있다.

[0003] 첫째는 외부의 광원으로부터 소자로 유입된 광자에 의하여 유기물층에서 엑시톤(exiton)이 형성되고, 이 엑시톤이 전자와 정공으로 분리되고, 이 전자와 정공이 각각 다른 전극으로 전달되어 전류원(전압원)으로 사용되는 형태의 전자 소자이다. 둘째는 2개 이상의 전극에 전압 또는 전류를 가하여 전극과 계면을 이루는 유기 반도체 물질층에 정공 및 전자를 주입하고, 주입된 전자와 정공에 의하여 작동하는 형태의 전자 소자이다.

[0004] 유기 전자 소자의 예로는 유기 태양 전지, 유기 발광 소자, 유기 감광체 및 유기 트랜지스터 등이 있으며, 이들은 모두 소자의 구동을 위하여 전자/정공 주입 물질, 전자/정공 추출 물질, 전자/정공 수송 물질 또는 발광 물질을 필요로 한다. 이하에서는 주로 유기 태양 전지에 대하여 구체적으로 설명하지만, 상기 유기 전자 소자들에서는 전자/정공 주입 물질, 전자/정공 추출 물질, 전자/정공 수송 물질 또는 발광 물질이 모두 유사한 원리로 작용한다.

[0005] 유기 태양 전지(Polymer Solar Cell, PSC)는 고분자-플러렌 유도체 태양 전지(이하, '플러렌계 PSC'라 함)와 고분자-고분자 태양 전지(이하, 'all-PSC'라 함) 등 두 가지 형태가 있는데 기존 플러렌계 PSC는 11% 정도의 높은 효율을 갖지만 합성비용이 비싸고 정제하기 어렵고 에너지 레벨을 제어하기 어려워 높은 전압값을 얻기 힘들었다.

[0006] 한편, 컨쥬게이트된 주게 고분자와 받게 고분자의 두 성분의 블렌드로 구성된 광활성층을 용액공정으로 도입할 수 있는 all-PSC는 플러렌계 PSC를 뛰어넘는 그들의 우수한 특성, 즉, 향상된 광흡수, 화학구조의 다양한 가변성 및 에너지 레벨과 같은 특성 때문에 상당한 관심을 받고 있다. 게다가, all-PSC는 열적 및 기계적 스트레스에 대해 플러렌계 PSC에 비해 향상된 안정성을 갖는다.

[0007] 최근, all-PSC의 전력변환효율(power conversion efficiency, PCE)을 향상시키기 위한 연구가 집중되고 있다. 그러나, 고성능 all-PSC에 대한 예는 드물다.

[0008] all-PSC의 성능은 (i) 낮은 전자 이동도를 생성하기 위한 잘못 배열된 고분자 받게, (ii) 주게/받게(D/A) 계면에서 불충분한 전하 해리, (iii) 에너지적으로 선호된 고분자-고분자-디믹싱(demixing)으로 인한 최적화되지 않은 벌크-헤테로정션(bulk-heterojunction, BHJ) 블렌드 모폴리지, (iv) 고분자 받게의 상대적으로 낮은 광 흡수 계수로 주로 야기되는 낮은 단락전류밀도(J_{sc})와 충전률(FF)에 의해 종종 제한되었다.

[0009] 게다가, 높은 개방전압(V_{OC})을 생산하기 위한 all-PSC의 큰 잠재력에도 불구하고, 고분자 받게의 제한된 선택 때문에 높은 개방전압(V_{OC})를 가진 all-PSC의 구현이 어렵다.

[0010] 따라서, 단락전류밀도, 충전률 및 개방전압 값의 동시 향상을 실현하기 위하여 기존의 물질을 대체할 수 있는 주게 또는 받게 고분자를 개발하거나 상호보완적인 광 흡수와 적합한 에너지 레벨을 갖는 주게와 받게 고분자의 적절한 쌍을 설계하는 것이 중요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

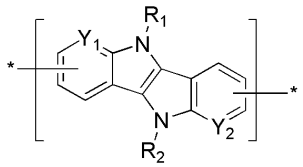
[0011] 본 발명의 목적은 주사슬의 공면성을 증가시켜 높은 전자밀도를 갖는 중합체를 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 다른 목적은 상기 중합체를 채용함으로써, 단락전류밀도, 충전률 및 개방전압 값의 향상을 동시에 실현시킴으로써 현저한 전력변환효율을 구현할 수 있는 유기 전자 소자를 제공하는 것이다.

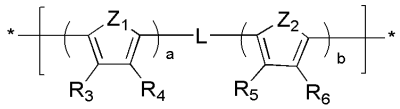
과제의 해결 수단

[0013] 상술된 목적을 구현하기 위해서, 하기 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 반복단위를 포함하는 중합체가 제공된다.

[0014] [화학식 1]

[0015] 

[0016] [화학식 2]

[0017] 

[0018] [상기 화학식 1 및 2에서,

[0019] Y_1 및 Y_2는 각각 독립적으로 CR_{11} 또는 N이고, 상기 R_{11}은 수소, C_1~C_{20}알킬 또는 C_1~C_{20}알콕시이고;

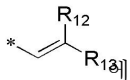
[0020] R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 C_1~C_{50}알킬이고;

[0021] Z_1 및 Z_2는 각각 독립적으로 O, S 또는 Se이고;

[0022] L은 치환되거나 치환되지 않은 C_6~C_{20}아릴렌 또는 치환되거나 치환되지 않은 C_3~C_{20}헤테로아릴렌이고;

[0023] R_3 내지 R_6는 각각 독립적으로 수소 또는 C_1~C_{20}알킬이고;

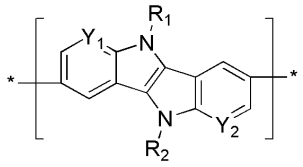
[0024] a 및 b는 각각 독립적으로 1 또는 2의 정수이고;

[0025] 상기 L의 아릴렌 및 헤테로아릴렌과 상기 R_1 내지 R_6의 알킬과 상기 R_{11}의 알킬은 각각 독립적으로 할로겐, 하이드록시, 시아노, C_1~C_{20}알킬, C_1~C_{20}알콕시, C_6~C_{20}아릴, C_3~C_{20}헤테로아릴, $-C(=O)R_{12}$ 및 에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있고, 상기 R_{12} 및 R_{13}은 각각 독립적으로 수소, 시아노, C_1~C_{20}알킬, C_1~C_{20}알콕시, C_6~C_{20}아릴, C_1~C_{20}알킬C_6~C_{20}아릴 및 C_3~C_{20}헤테로아릴에서 선택되고;

[0026] 상기 헤테로아릴렌은 B, N, O, S, Se, -P(=O)-, Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]

[0027] 상기 중합체에 있어서, 상기 화학식 1의 반복단위는 하기 화학식 3으로 표시되는 것일 수 있다.

[0028] [화학식 3]



[0029]

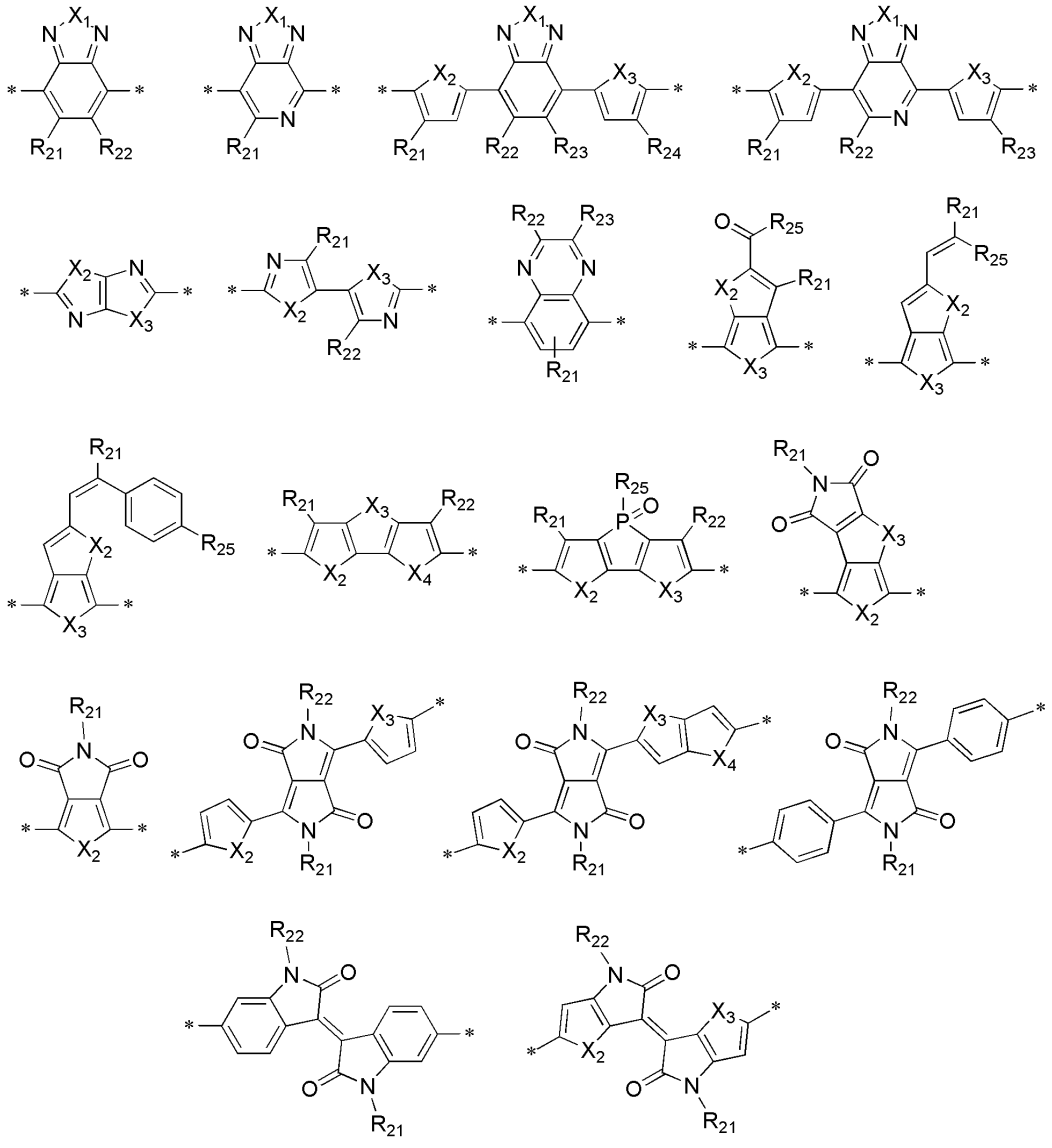
[0030] [상기 화학식 3에서,

[0031] Y_1 및 Y_2는 각각 독립적으로 CH 또는 N이고;

[0032] R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 분지쇄의 C_1~C_{50}알킬이다.]

[0033] 상기 중합체에서, 상기 화학식 2의 상기 L은 하기 구조에서 선택되는 것일 수 있다.

[0034]



[0035]

[0036] [상기 구조에서,

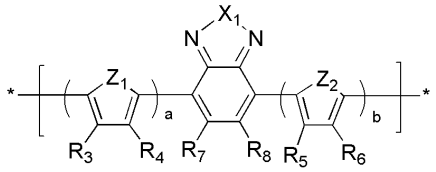
[0037] X_1 내지 X_4 는 각각 독립적으로 O, S 또는 Se이고;

[0038] R_{21} 내지 R_{24}는 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 시아노, C_1~C_{20}알킬, C_1~C_{20}알콕시, C_6~C_{20}아릴 또는 C_3~C_{20}헤테로아릴이고;

[0039] R_{25}는 수소 또는 C_1~C_{20}알킬이다.]

[0040] 상기 중합체에서, 상기 화학식 2의 반복단위는 하기 화학식 4로 표시되는 것 수 있다.

[0041] [화학식 4]

[0042] 

[0043] [상기 화학식 4에서,

[0044] Z_1, Z_2 및 X_1은 각각 독립적으로 O, S 또는 Se이고;

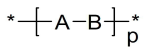
[0045] R_3 내지 R_6는 각각 독립적으로 수소 또는 C_1~C_{20}알킬이고;

[0046] R_7 및 R_8은 각각 독립적으로 수소 또는 불소이고;

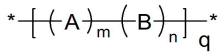
[0047] a 및 b는 각각 독립적으로 1 또는 2의 정수이다.]

[0048] 상기 중합체는 하기 화학식 5 또는 화학식 6으로 표시되는 것인, 중합체:

[0049] [화학식 5]

[0050] 

[0051] [화학식 6]

[0052] 

[0053] [상기 화학식 5 및 6에서,

[0054] A는 상기 화학식 1의 반복단위이고;

[0055] B는 상기 화학식 2의 반복단위이고;

[0056] n 및 m은 각각 독립적으로 몰분율로서 0초과 1미만의 실수이며, n+m=1이고;

[0057] p 및 q는 각 반복단위의 반복수이다.]

[0058] 상술된 목적을 구현하기 위해서, 상기 중합체를 포함하는 유기 전자 소자가 제공된다.

[0059] 상기 유기 전자 소자는 상기 중합체를 유기 전자 소자의 광활성층에 포함하는 것일수 있다.

[0060] 상기 유기 전자 소자는 상기 중합체를 유기 전자 소자의 광활성층에 포함하는 것일수 있다.

[0061] 상기 유기 전자 소자의 상기 광활성층은 전자 주게 및 전자 받게를 포함하며, 상기 전자 주게는 상기 중합체를 포함하는 것일 수 있다.

[0062] 상기 유기 전자 소자의 상기 광활성층은 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0063] 상기 유기 전자 소자는 유기 발광 소자, 유기 태양 전지, 유기 감광체, 유기 메모리 또는 유기 트랜지스터 등일 수 있다.

발명의 효과

[0064] 본 발명의 중합체는 우수한 결정성을 나타내며, 주사슬의 공면성을 증가시켜 향상된 정공과 전자 이동도를 나타낼 수 있다. 또한 각 반복단위의 규칙성을 조절하여, 목적하는 중합체의 결정성 및 밴드갭, HOMO, LUMO의 에너지 레벨을 구현할 수 있다.

[0065] 또한 본 발명의 중합체는 유기 전자 소자에 채용됨으로써, 단락전류밀도, 충전률 및 개방전압 값의 향상을 동

시에 실현시킬 수 있다. 특히, 본 발명의 중합체는 유기 태양 전지에서 광활성층의 전자주게로 사용되었을 때 높은 전력변환효율을 구현할 수 있으며, 첨가제와의 상용성을 높여 현저하게 향상된 전력변환효율을 구현할 수 있다.

[0066] 따라서, 본 발명의 중합체는 분자 내 각 반복단위의 종류 및 비율을 달리함에 따라 분자간 상호 작용을 용이하게 조절할 수 있음은 물론이고, 우수한 전하 생성 능력과 효과적인 엑시톤 해리를 나타내어, 고성능의 유기 반도체 소재로서 유용하다. 이에, 본 발명의 중합체는 유기 전자 소자의 광활성층에 단독 또는 혼합물질로 사용됨으로써, 우수한 전력변환효율의 구현과 동시에 장수명 특성을 갖는 유기 전자 소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0067] 도 1은 실시예 10 내지 11에서 제조된 유기 태양 전지의 J-V 특성 곡선을 도시한 것으로, 첨가제(DPE, diphenyl ether) 사용 유무에 따른 단락전류밀도를 확인한 것이다.

도 2는 실시예 10 내지 11에서 제조된 유기 태양 전지의 외부 양자 효율(EQE, external quantum efficiency) 스펙트라를 도시한 것으로, 첨가제(DPE) 사용 유무에 따른 외부 양자 효율을 확인한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0068] 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.

[0069] 본 명세서에 기재된 「알킬」, 「알콕시」 및 그 외 「알킬」부분을 포함하는 치환체는 직쇄 또는 분쇄 형태를 모두 포함한다.

[0070] 또한 본 명세서에 기재된 「아릴」은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 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. 구체적인 예로 페닐, 나프틸, 비페닐, 터페닐, 안트릴, 인데닐, 플루오레닐, 페난트릴, 트라이페닐레닐, 피렌일, 페릴렌일, 크라이세닐, 나프타세닐, 플루오란텐일 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않으며, 본 명세서에 기재된 「아릴렌」은 상기 아릴에서 하나의 수소 제거에 의해서 유도된 유기 라디칼을 의미한다.

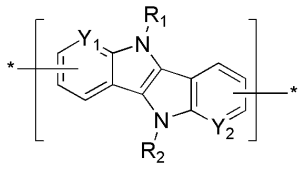
[0071] 본 명세서에 기재된 「헤테로아릴」은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 3 내지 8개의 고리원자를 포함하는 일환상 또는 다환상 방향족 탄화수소 라디칼일 수 있고, 각 고리에 적절하게는 3 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합 고리계를 포함하며, 다수개의 헤테로아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함한다. 구체적인 예로 퓨릴, 티오펜일, 피롤릴, 피란일, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 티아디아졸릴, 이소티아졸릴, 이속사졸릴, 옥사졸릴, 옥사디아졸릴, 트리아진일, 테트라진일, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 퓨라잔일, 피리딜, 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 한정되지 않으며, 본 명세서에 기재된 「헤테로아릴렌」은 상기 헤테로아릴에서 하나의 수소 제거에 의해서 유도된 유기 라디칼을 의미한다.

[0072] 본 발명의 중합체는 산화 안정성 및 열적 안정성이 탁월할 뿐 아니라 분자간 상호 작용이 높아 정공과 전자 이동도에 있어 현저함을 보인다. 또한, 본 발명의 중합체는 모핵에 치환되는 곁사슬 및 각 반복단위의 규칙성을 제어함으로써, 유기 용매에 대한 향상된 용해도와 주사슬의 공면성을 증가시켜 분자간 상호작용의 활성화로 전자밀도를 효과적으로 향상시킬 수 있다.

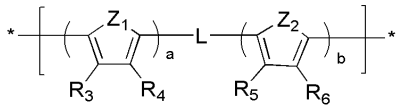
[0073] 또한 본 발명의 중합체는 축합된 피롤로피리딘계 화합물 또는 축합된 인돌로인돌계 화합물로부터 유도된 반복단위를 포함함에 따라 우수한 전하 생성 능력과 효과적인 엑시톤 해리를 나타내어 단락전류밀도와 충전률을 향상시키고, 정공과 전하 이동도 사이의 탁월한 균형을 나타냄으로써, 유기 전자 소자의 p형 유기 반도체 소자로 유용하다.

[0074] 상술된 효과의 구현에 있어, 본 발명에 따른 중합체는 하기 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 반복단위를 포함하는 것일 수 있다.

[0075] [화학식 1]

[0076] 

[0077] [화학식 2]

[0078] 

[0079] [상기 화학식 1 및 2에서,

[0080] Y_1 및 Y_2는 각각 독립적으로 CR_{11} 또는 N이고, 상기 R_{11}은 수소, C_1~C_{20}알킬 또는 C_1~C_{20}알콕시이고;

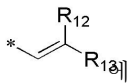
[0081] R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 C_1~C_{50}알킬이고;

[0082] Z_1 및 Z_2는 각각 독립적으로 O, S 또는 Se이고;

[0083] L은 치환되거나 치환되지 않은 C_6~C_{20}아릴렌 또는 치환되거나 치환되지 않은 C_3~C_{20}헤테로아릴렌이고;

[0084] R_3 내지 R_6는 각각 독립적으로 수소 또는 C_1~C_{20}알킬이고;

[0085] a 및 b는 각각 독립적으로 1 또는 2의 정수이고;

[0086] 상기 L의 아릴렌 및 헤테로아릴렌과 상기 R_1 내지 R_6의 알킬과 상기 R_{11}의 알킬은 각각 독립적으로 할로겐, 하이드록시, 시아노, C_1~C_{20}알킬, C_1~C_{20}알콕시, C_6~C_{20}아릴, C_3~C_{20}헤테로아릴, $-C(=O)R_{12}$ 및  에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있고, 상기 R_{12} 및 R_{13}은 각각 독립적으로 수소, 시아노, C_1~C_{20}알킬, C_1~C_{20}알콕시, C_6~C_{20}아릴, C_1~C_{20}알킬C_6~C_{20}아릴 및 C_3~C_{20}헤테로아릴에서 선택되고;

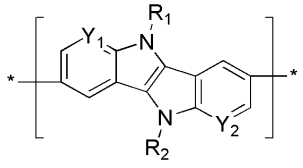
[0087] 상기 헤테로아릴렌은 B, N, O, S, Se, -P(=O)-, Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]

[0088] 본 발명에 따른 중합체는 분자 간 높은 상호작용으로 향상된 전자밀도를 갖는다. 또한, 본 발명에 따른 중합체는 모핵에 치환되는 곁사슬로 다양한 치환체를 도입하여 전자의 비편재화를 유도함으로써, 중합체의 밴드갭, HOMO, LUMO 값을 적절하게 조절할 수 있다. 또한 본 발명에 따른 중합체는 매우 낮은 LUMO 값에 의해, 탁월한 산화 안정성을 가지는 것을 특징으로 한다.

[0089] 또한 본 발명에 따른 중합체는 상술된 바와 같이, 특정구조의 반복단위를 가짐에 따라 높은 정공과 전자 이동도를 갖는 동시에 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.

[0090] 구체적으로, 본 발명의 일 양태에 따른 중합체의 상기 화학식 1의 반복단위는 하기 화학식 3으로 표시되는 것일 수 있다.

[0091] [화학식 3]

[0092] 

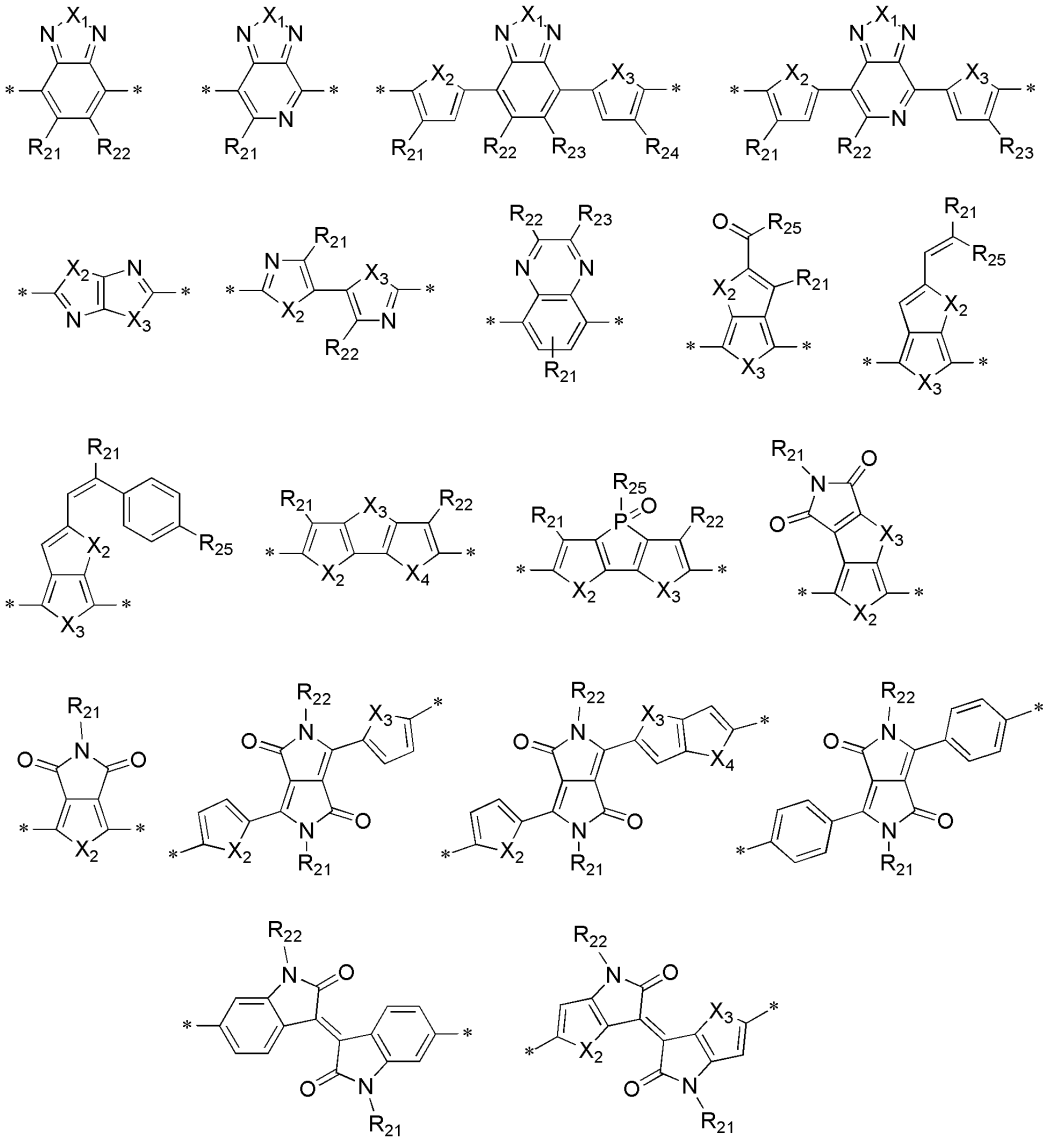
[0093] [상기 화학식 3에서,

[0094] Y_1 및 Y_2는 각각 독립적으로 CH 또는 N이고;

[0095] R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 분지쇄의 C_1~C_{50}알킬이다.]

[0096] 본 발명의 일 양태에 따른 중합체의 상기 L은 향상된 전자 밀도와 전하 이동도를 가져 우수한 전기적 특성으로, 현저하게 향상된 단락전류밀도 및 충전률을 동시에 구현하기 위한 측면에서, 하기 구조에서 선택되는 것일 수 있다.

[0097]



[0098]

[0099] [상기 구조에서,

[0100] X_1 내지 X_4 는 각각 독립적으로 O, S 또는 Se이고;

[0101] R_{21} 내지 R_{24}는 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 시아노, C_1~C_{20}알킬, C_1~C_{20}알콕시, C_6~C_{20}아릴 또는 C_3~C_{20}헤테로아릴이고;

[0102] R_{25}는 수소 또는 C_1~C_{20}알킬이다.]

[0103] 본 발명의 일 양태에 따른 중합체의 상기 L은 할로겐 또는 시아노 등과 같은 치환체를 가짐에 따라 중합체의 강성(rigidity)을 유도할 수 있다. 특히, 불소를 하나 이상 가질 경우, 일반 유기 용매 및 불소계 유기 용매 모두에 높은 용해도를 보여, 다양한 유기 용매에 적용할 수 있으며 용매와 중합체의 분자 간 친불소성(fluorophilic) 효과 및 소불소성(fluorophobic) 효과를 유도할 수 있다는 장점이 있다. 이때, 상술한 친불소성

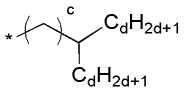
효과 및 소불소성 효과에 의해 제조된 박막은 어닐링 공정 없이도 향상된 전하 이동도의 구현이 가능하여 열적 어닐링이라는 추가의 공정 없이 공정을 단순화할 수 있다는 장점이 있다.

[0104] 본 발명의 일 양태에 따른 중합체는 상술된 구조적 특징을 가짐에 따라 단독으로 사용될 경우뿐 아니라 추가의 첨가제와의 상용성으로 보다 향상된 전력변환효율을 구현할 수 있다.

[0105] 본 발명의 일 양태에 따른 중합체는 불소를 하나 이상을 포함함에 따라 놀랍게 향상된 전자 당김 능력을 발현하여, 별도의 첨가제를 혼합 사용하지 않아도 우수한 전력변환효율을 구현할 수 있다.

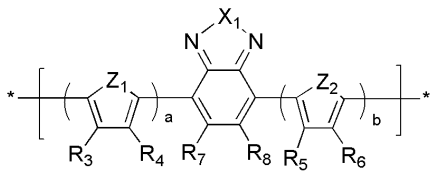
[0106] 본 발명의 일 양태에 따른 중합체의 상기 L의 R_{21} 내지 R_{24}는 각각 독립적으로 수소 또는 할로겐인 것일 수 있다.

[0107] 본 발명의 일 양태에 따른 중합체의 상기 R_3 내지 R_6는 수소 또는 C_1~C_{20}알킬인 것일 수 있다.

[0108] 또한 본 발명의 일 양태에 따른 중합체의 상기 R_1 및 R_2는 각각 독립적으로  이고, 상기 c는 1 내지 5의 정수이고, d는 7 내지 20의 정수인 것 일 수 있다. 상술된 바와 같은 분지쇄의 알킬기를 가지는 경우, 유기 용매에 대한 높은 용해도를 구현할 수 있으며, 중합체의 모폴로지(morphology)를 조절하여, 전자주게 반복단위의 결정화도를 증가시켜 보다 우수한 전하 이동도를 부여할 수 있다.

[0109] 구체적으로, 본 발명의 일 양태에 따른 중합체의 상기 화학식 2의 반복단위는 하기 화학식 4로 표시되는 것일 수 있다.

[0110] [화학식 4]

[0111] 

[0112] [상기 화학식 4에서,

[0113] Z_1, Z_2 및 X_1은 각각 독립적으로 O, S 또는 Se이고;

[0114] R_3 내지 R_6는 각각 독립적으로 수소 또는 C_1~C_{20}알킬이고;

[0115] R_7 및 R_8은 각각 독립적으로 수소 또는 불소이고;

[0116] a 및 b는 각각 독립적으로 1 또는 2의 정수이다.]

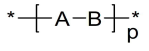
[0117] 본 발명의 일 양태에 따른 중합체는 상술된 반복단위를 포함하는 다양한 양태의 규칙성으로 반복될 수 있으며, 이로써 목적하는 중합체의 결정성 및 밴드갭, HOMO, LUMO의 에너지 레벨을 구현할 수 있다.

[0118] 본 발명의 일 양태에 따른 중합체는 하기 화학식 5 또는 화학식 6으로 표시되는 양태의 규칙성으로 반복되는 것일 수 있다. 이와 같은 규칙성을 갖는 중합체는 LUMO값이 낮아 매우 산화안정적인 물질로, 유기 전자 소자의 광활성층으로 매우 유용하게 활용될 수 있다. 특히, 유기 태양 전지의 광활성층 p형 재료로 매우 유용하게 활용될 수 있다.

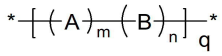
[0119] 하기 화학식 5로 표시되는 반복단위를 포함하는 중합체는 화학식 1의 반복단위 및 화학식 2의 반복단위를 포함하는 교대 중합체일 수 있다.

[0120] 하기 화학식 6으로 표시되는 반복단위를 포함하는 중합체는 화학식 1의 반복단위 및 화학식 2의 반복단위를 포함하는 랜덤 중합체일 수 있다.

[0121] [화학식 5]

[0122] 

[0123] [화학식 6]

[0124] 

[0125] [상기 화학식 5 및 6에서,

[0126] A는 상기 화학식 1의 반복단위이고;

[0127] B는 상기 화학식 2의 반복단위이고;

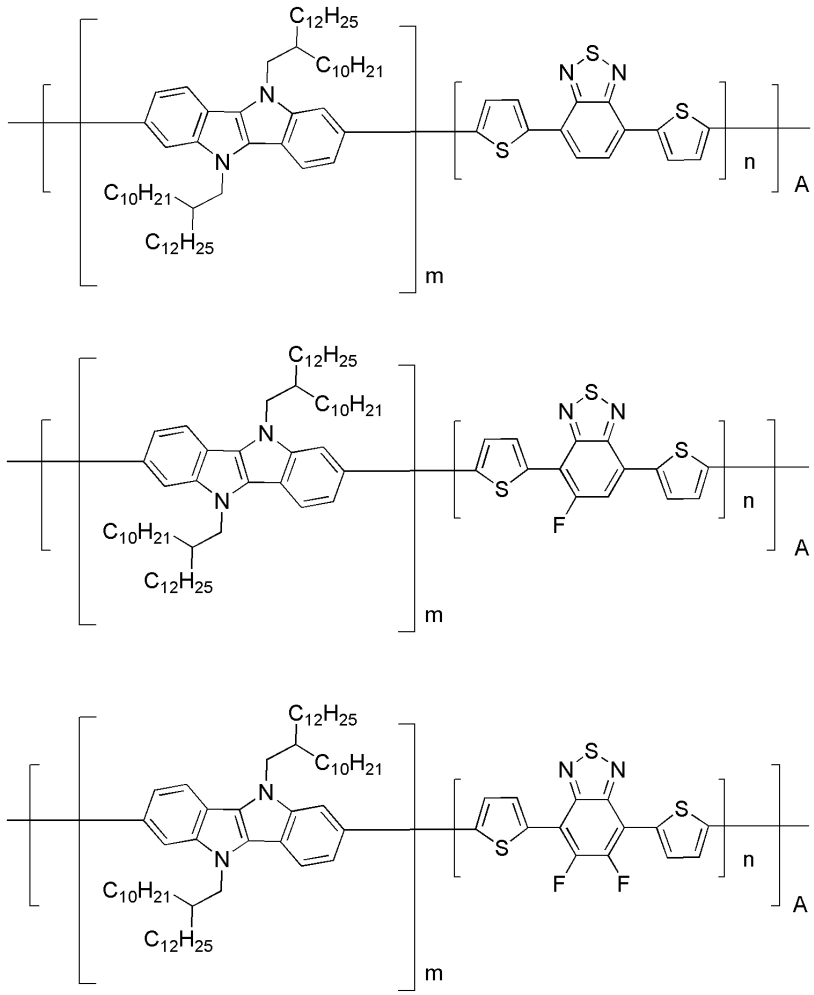
[0128] n 및 m은 각각 독립적으로 몰분율로서 0초과 1미만의 실수이며, n+m=1이고;

[0129] p 및 q는 각 반복단위의 반복수이다.]

[0130] 상기 중합체의 각 반복단위의 몰분율을 제한되지 않는다.

[0131] 이때, 상술된 효과에 있어서 현저성을 보이는 측면에서, 구체적으로는 상기 화학식 1의 반복단위를 기준(1몰)으로, 상기 화학식 2의 반복단위를 0.1 내지 5몰 범위로 포함될 수 있으며, 보다 구체적으로는 상기 화학식 2의 반복단위를 0.1 내지 2 몰 범위로 포함될 수 있다.

[0132] 보다 구체적으로, 본 발명의 일 양태에 따른 중합체는 하기 구조를 갖는 것일 수 있으나 이에 한정되지 않음은 물론이다.

[0133] 

[0134] [상기 구조에서,

[0135] n 및 m은 각각 독립적으로 몰분율로서 0초과 1미만의 실수이며, n+m=1이고,

[0136] A는 단위의 반복수로서, 1 내지 10,000의 정수이다.]

[0137] 본 발명에 따른 중합체의 제조방법에서 사용되는 용매는 통상의 유기합성에서 사용되는 용매라면 모두

가능하나, 이에 한정이 있는 것은 아니며, 반응시간과 온도 또한 발명의 핵심을 벗어나지 않는 범위 내에서 변경이 가능함은 물론이다.

[0138] 또한, 본 발명에 따른 중합체는 2개의 반복단위를 포함하는 공중합체로, 교대 공중합체 또는 랜덤 공중합체 등일 수 있으며, 이외 다양한 양태로 공중합될 수 있음은 물론이다.

[0139] 또한 본 발명은 상기 중합체를 포함하는 유기 전자 소자를 제공한다. 이때, 상기 유기 전자 소자는 제한되지는 않으나 바람직하게는 유기 발광 소자, 유기 태양 전지, 유기 감광체(OPC), 유기 메모리 및 유기 트랜지스터 등일 수 있다.

[0141] 이하, 본 발명의 일 양태에 따른 유기 태양 전지에 대하여 설명하나, 이는 일 예를 들어 설명하는 것으로 이에 한정이 있는 것은 아니다.

[0142] 상기 중합체는 유기 태양 전지의 광활성층에 포함되는 것이 바람직하나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0143] 본 발명의 바람직한 일 양태에 따라 제조된 유기 태양 전지는 기판, 제1전극, 정공수송층, 광활성층 및 제2전극 등으로 이루어진다.

[0144] 상기 광활성층은 전자 주게 및 전자 받게를 포함하는 것일 수 있다. 이때, 상기 중합체는 광활성층의 전자주게로 사용되어 향상된 외부 양자 효율을 구현할 수 있다. 이때, 상기 광활성층의 전자 주게 및 전자 받게는 벌크 헤테로 정션(BHJ, Bulk-heterojunction)을 구성한다. 벌크 헤테로 정션이란 광활성층에서 전자 주게 및 전자 받게에 해당하는 각 화합물이 서로 섞여 있는 것을 의미한다.

[0145] 상기 광활성층은 상기 중합체는 광활성층의 전자주게로 포함하고, 전자 받게와 함께 벌크 헤테로 정션을 구성하는 것일 수 있다.

[0146] 상기 기판은 유리 및 석영판 이외에도 PET(polyethylene terephthalate), PEN(polyethylene naphthelate), PP(polyperopylene), PI(polyimide), PC(polycarbornate), PS(polystylene), POM(polyoxyethlene), 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.

[0147] 또한 상기 제1 전극은 스퍼터링, E-Beam, 열증착, 스핀코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅, 닥터 블레이드 또는 그라비아 프린팅법을 사용하여 투명전극 물질을 상기 기판의 일면에 도포되거나 필름형태로 코팅됨으로써 형성된다. 제1 전극(120)은 애노드의 기능을 하는 부분으로써, 후술하는 제2 전극(160)에 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 zink oxide, AZO), IZO(indium zink oxide), ZnO-Ga_2O_3, ZnO-Al_2O_3 및 ATO(antimony tin oxide) 등이 있으며, 바람직하게는 ITO를 사용하는 것이 좋다.

[0148] 상기 제1 전극의 상부에는 정공 수송층이 스핀코팅 또는 딥코팅 등의 방법을 통해 도입되는데, 본 발명에서는 전도성 고분자 용액으로서 폴리리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(4-스티렌설포네이트)[PEDOT:PSS]를 사용하는 것이 바람직하며, 이는 전자가 양극인 ITO(indium tin oxide)층으로 이동하는 것을 막아주면서 정공의 수송을 원활하게 도와준다.

[0149] 또한 상기 광활성층에는 본 발명에 따른 중합체를 포함할 수 있으며, 이의 배합량은 용도에 따라 적절하게 조절될 수 있다. 또한 상기 중합체는 용매 및 전자받게를 포함할 수 있다. 이때, 본 발명에 따른 중합체를 광활성층의 전자 주게로 포함하는 경우, 전자 받게로 사용되는 PCBM((6,6)-phenyl-C61-butyric acid-methylester) 유도체 등의 상대적으로 낮은 광 흡수 계수를 효과적으로 보완하여 향상된 단락전류밀도(J_{sc})와 충전률(FF)을 동시에 구현할 수 있으며, 광활성층을 형성할 때 전자 주게의 사이즈가 커지는 것을 억제할 수 있다.

[0150] 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.

[0151] 상기 중합체는 용매에 용해시켜 사용될 수 있으며, 상기 용매는 아세톤, 메탄올, THF, 톨루엔, 자일렌, 테트랄린, 클로로포름, 클로로벤젠, 디클로로벤젠 또는 이들의 혼합용매로 사용될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 중합체는 60 내지 120 nm 두께로 광활성층에 도입되는 것이 바람직하나 이에 한정되는 것은 아니다. 또한 본 발명에 따른 중합체를 포함하는 상기 광활성층은 높은 전자 밀도로 인하여, 단락전류밀도(short circuit current density) 및 개방전압(open circuit voltage)이 증가하여 에너지변환효율에 좋다.

[0152] 상기 유기 태양 전지는 전자수송층을 더 포함할 수 있다. 상기 전자수송층은 전자수송층의 모폴로지를 향상시키기 위해 계면활성제(surfactant)를 첨가하여 제조 할 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.

[0153] 또한 상기 제2 전극은 전자수송층이 도입된 상태에서 열증착기를 이용하여 증착될 수 있다. 이때 사용가능한 전극재료로는 불화리튬/알루미늄, 불화리튬/칼슘/알루미늄, 칼슘/알루미늄, 불화바륨/알루미늄, 불화바륨/바륨/알루미늄, 바륨/알루미늄, 알루미늄, 금, 은, 마스네슘:은 및 리튬:알루미늄 중에서 선택될 수 있으며, 바람직하게는 알루미늄, 불화바륨/바륨/알루미늄 구조로 제작된 전극을 사용하는 것이 좋다.

[0155] 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 명확히 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적에 불과하며 발명의 영역을 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0156] 또한 본 발명에서 언급되는 용어 중 특별히 정의하지 않는다면 당업자들 사이에서 통상적으로 사용되는 의미로 이해되는 것을 의미한다.

[0157] EQE(external quantum efficiency): 외부양자효율을 의미하며, 내부양자효율과 광추출 효율의 곱으로 정의될 수 있다.

[0158] HOMO(highest occupied molecular orbital): 최고점유 분자궤도를 의미한다.

[0159] LUMO(lowest unoccupied molecular orbital): 최저비점유 분자궤도를 의미한다.

[0160] Band gap: HOMO와 LUMO 사이의 공간을 의미한다.

[0161] Voc: 개방전압을 의미하며, 특정한 온도와 일조 강도에서 부하를 연결하지 않은(개방 상태의)태양광발전장치 양단에 걸리는 전압을 의미한다.

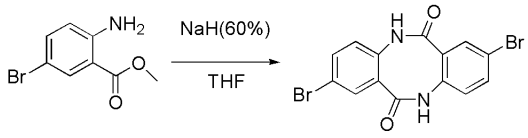
[0162] Jsc: 단락전류밀도를 의미하여, 특정한 온도와 일조 강도에서 단락 조건에 있는 유기 태양 전지나 모듈 등 태양광발전장치의 출력 전류 또는 단위 면적당 단락전류를 의미한다.

[0163] FF: 충전률을 의미하여, 개방전압과 단략 전류의 곱에 대한 최대 출력의 비율, 태양전지로서의 전류 전압 특성 곡선(I-V 곡선)의 질을 나타내는 지표이며, 주로 내부의 직렬, 병렬 저항과 다디오드 성능 지수(diode quality factor)에 따라 달라진다.

[0164] PCE : 전력변환효율을 의미하여, 유기 태양 전지의 최대 출력(Pmax)을 발전하는 면적(태양전지 면적 A)과 규정된 시험 조건에서 측정한 입사 조사 강도(incidence irradiance ; E)의 곱으로 나누 값을 백분율로 정의될 수 있으며, %로 표시한다.

[0165] (실시예 1) PDHITHT의 합성

[0166] 단계1.



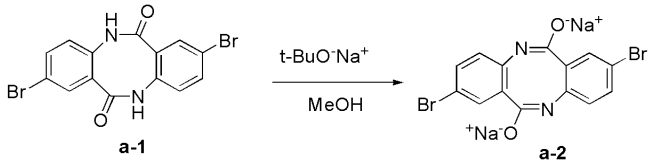
[0167] **a-1**

[0168] 메틸2-아미노-5-브로모벤조에이트(methyl 2-amino-5-bromobenzoate, 30 g, 198 mmol)에 테트라하이드로푸란(THF, 800mL)을 가한 후 천천히 교반하는 반응 용액에 수소화나트륨(NaH, 12.8g, 533mmol, 60% dispersion in mineral oil)을 투입하였다. 반응 용액을 78시간 동안 90℃에서 환류시켰다. 반응 용액을 실온(20℃)으로 냉각한 후 증류수 (250mL)를 가한 반응을 종료시켰다. 반응 용액에 염산 수용액(5N HCl, 500mL)을 천천히 가한 후 30분간 교반하였다. 고체 생성물을 유리 거르게를 이용하여 필터하고, 증류수(100mL X 3)를 이용하여 세척하고 메탄올(50mL)로 세척하였다. 수득된 고체 생성물을 감압 건조하여 화합물 a-1를 얻었다(Crude).

[0169] ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 10.39 (s, 2H), 7.56 (dd, J = 8.46, 2.37 Hz, 2H), 7.06 (d, J = 8.51 Hz, 2H).

[0170] ^{13}C NMR (500 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 167.90, 135.55, 134.25, 134.04, 131.06, 128.49, 120.42, 67.49.

[0171] 단계2.



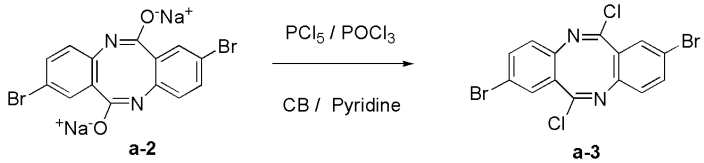
[0172] **a-1** **a-2**

[0173] 상기 실시예 1의 단계1에서 수득된 화합물 a-1(50g, 126mmol)에 무수 메탄올 (CH_3OH, 500mL)을 가한 후 질소 기류하에서 30분간 교반하였다. 반응 용액에 소듐 터-부톡사이드(C_4H_9NaO, 26.7g, 278mmol)을 천천히 가한 후 80℃에서 12시간 동안 환류시켰다. 반응이 종료되면 메탄올을 감압 증류한 후, 다이에틸 에터(Diethyl ether)로 필터한 후 a-2를 얻었다(Crude).

[0174] ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d6): δ (ppm) = 7.21 (d, J = 2.43 Hz, 1H), 7.18 (d, J = 2.44 Hz, 1H), 7.09 (d, J = 2.40 Hz, 2H), 6.70 (d, J = 8.50 Hz, 2H).

[0175] ^{13}C NMR (500 MHz, DMSO-d6): δ (ppm) = 168.76, 131.12, 129.91, 127.17.

[0176] 단계3.



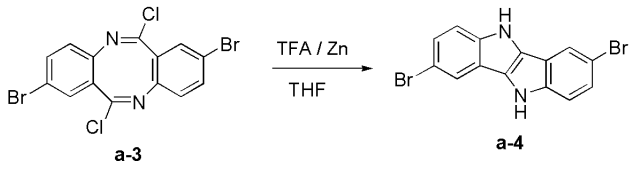
[0177] **a-2** **a-3**

[0178] 상기 실시예 1의 단계2에서 수득된 a-2 (20g, 45.5mmol)에 무수 클로로벤젠(C_6H_5Cl, 500mL)을 가한 후 질소 기류하에서 20분간 교반하였다. 반응 용액에 염화 포스포릴($POCl_3$, 21mL, 227.5mmol)을 천천히 가한 후 화인주석(PCl_5, 28.4g, 136.5mmol)을 천천히 가한 후 170℃에서 2시간 동안 환류시켰다. 반응이 종결되면, 클로로벤젠을 감압 증류 한 후 수산화 나트륨 용액으로 중화시킨 후 아세트산에틸로 추출하였다. 유기 용매층을 감압 증류 한 후 디클로로메탄와 n-헥산으로 컬럼분리한 후 a-3을 얻었다(11.8g, 60%).

[0179] ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d6): δ (ppm) = 7.78 (d, J = 2.0 Hz, 2H), 7.72 (d, J = 2.24 Hz, 1H), 7.69 (d, J = 2.24 Hz, 1H), 7.03 (d, J = 8.62 Hz, 2H).

[0180] ^{13}C NMR (500 MHz, DMSO-d6): δ (ppm) = 154.84, 144.06, 135.74, 129.93, 127.37, 124.28, 118.78.

[0181] 단계4.



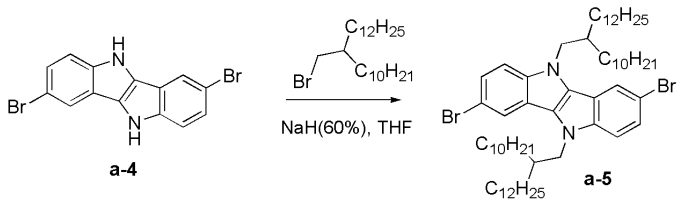
[0182]

[0183] 상기 실시예 1의 단계2에서 수득된 a-3 (10g, 23.1mmol)에 무수 테트라하이드로푸란(THF, 46mL)을 가한 후 질소 기류하에서 20분간 교반하였다. 반응 용액에 아연(Zn, 18.1g, 227.2mmol)을 가한 후 강하게 30분간 교반하였다. 반응 용액에 트리플루오로아세트산(TFA, 41mL, 554.4mmol)을 천천히 적가한 후 실온에서 12시간 동반 교반하였다. 반응 용액을 필터한 후 여액을 에틸아세테이트로 추출한 하고, 유기 용매층을 증류수(100mL X 3)로 세척하였다. 수득된 유기 용매층을 감압 증류한 후 메탄올에서 재결정하여 화합물 a-3를 얻었다(5.0g, 60%).

[0184] ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 11.31 (s, 2H), 7.90 (d, J = 2.1 Hz, 2H), 7.51 (d, J = 28.7 Hz, 2H), 7.31 (dd, J = 2.1, 2.1 Hz, 2H).

[0185] ^{13}C NMR (500 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 139.50, 125.26, 124.79, 120.40, 116.14, 114.69, 110.64.

[0186] 단계5.



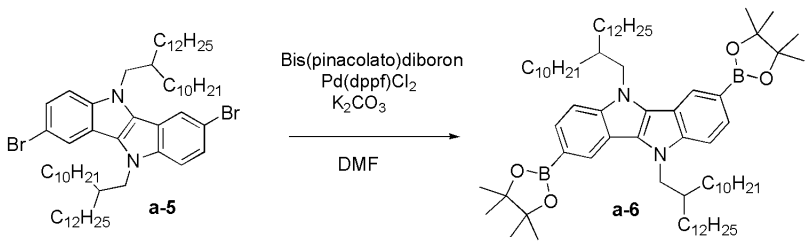
[0187]

[0188] 상기 실시예 1의 단계4에서 수득된 a-4(5g, 13.7mmol)를 무수 테트라하이드로푸란 (300mL)에 녹인 후 수소화나트륨(NaH, 2.0g, 82.2mmol, 60 % dispersion in mineral oil)을 투입하였다. 반응 용액을 70℃에서 30분 교반 후 11-(브로모메틸)트리코산 (11-(bromomethyl)tricosane, a-4) (17.2g, 41.1mmol)를 가한 후 100℃에서 24시간 동안 교반하였다. 반응이 종결되면 에틸아세테이트로 추출한 후 유기용매를 감압 증류 한 후 n-헥산으로 컬럼 후 디클로로메탄과 아세톤으로 재결정하여 화합물 a-5을 얻었다(8.55 g, 60%).

[0189] ^{1}H NMR (300 MHz, CD2C12): δ (ppm) = 7.97 (d, J = 0.99 Hz, 2H), 7.38 (m, 4H), 4.34 (d, J = 7.56 Hz, 4H), 2.18-2.15 (br, 2H), 1.29-1.20 (br, 80H), 0.92 (t, J = 6.76, 6.76 Hz, 12H).

[0190] ^{13}C NMR (500 MHz, CDC13): δ (ppm) = 139.71, 125.98, 124.61, 120.46, 115.53, 111.45, 110.95, 50.00, 38.81, 31.94, 31.77, 29.30, 29.67, 29.62, 29.58, 29.52, 29.38, 29.35, 26.56, 22.71, 14.42.

[0191] 단계6.



[0192]

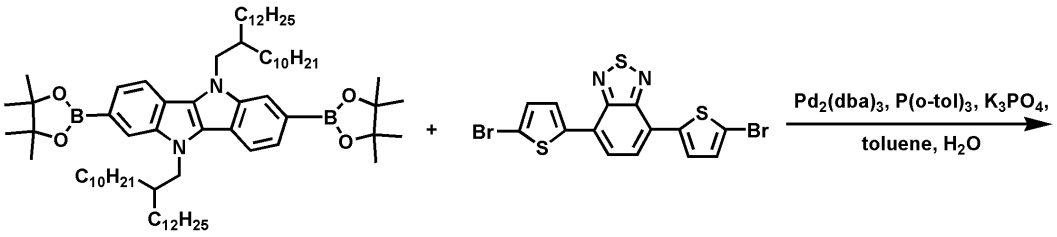
[0193] 상기 실시예 1의 단계5에서 수득된 a-5(4.1g, 3.95mmol)을 디메틸포름아마이드 (50mL)에 녹인 후 포타슘아세테이트(CH_3CO_2K, 4.3g, 28.6mmol)와 비스(피나콜라토)디보론(bis(pinacolato)diboron, 2.8g, 3.37mmol), $Pd(dppf)_2Cl_2$ (0.25 g, 0.34 mmol)을 넣은 후 90℃에서 12시간 교반하였다. 반응이 종결 후 디메틸포름아마이드 감압증류 한 후 디클로로메탄으로 추출하였다. 디클로로메탄과 n-헥산으로 컬럼한 후 디클로로메탄과 아세톤으

로 재결정하여 화합물 a-5을 얻었다(2.6 g, 68%).

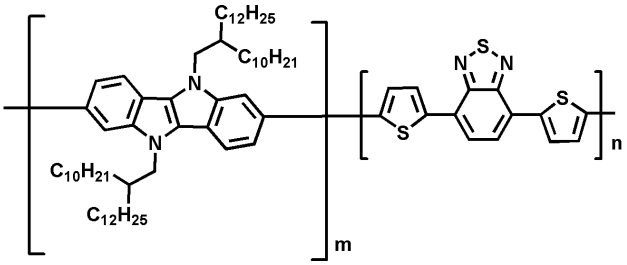
[0194] ^{1}H NMR (300 MHz, CD2C12): δ (ppm) = 8.35 (s, 2 H), 7.68 (dd, J = 1.2, 1.2 Hz, 2hH. 7.49 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 4.45 (d, J = 7.5 Hz, 4H), 2.29-2.25 (br, 2H), 1.41-1.28 (br, 104H), 0.91 (m, 12H).

[0195] ^{13}C NMR (500 MHz, CDC13): δ (ppm) = 142.42, 127.57, 126.26, 125.53, 114.48, 109.31, 84.84, 83.34, 49.76, 39.06, 31.93, 31.82, 30.05, 29.70, 29.67, 29.62, 29.59, 29.37, 29.35, 26.69, 24.96, 22.70, 14.13.

[0196] 단계7.



a-7



1

[0197]

[0198] 상기 화합물 1은 스즈키 반응(Suzuki coupling reaction)을 통하여 중합할 수 있다.

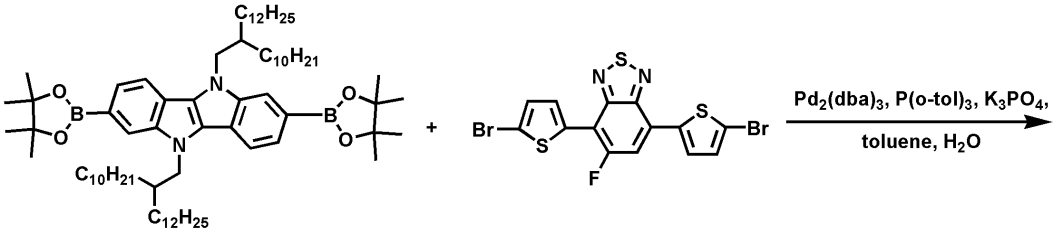
[0199] 상기 실시예 1의 단계6에서 수득된 a-7(339mg, 0.30 mmol)과 4,7-비스(5-브로모티오펜-2-일)벤조[c][1,2,5]티아다이아졸(4,7-bis(5-bromothiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole, 137 mg, 0.30 mmol)를 무수 톨루엔(10mL)에 녹이고, 플라스크를 질소로 치환하고, 20분간 교반하였다. 여기에 $Pd_2(dba)_3$ (4.2 mg, 3 mol %, 4.5 μmol), P(o-tolyl)$_3$ (8.2 mg, 27 μmol), 제삼인산칼륨(K_3PO_4, 254 mg, 1.2 mmol), 증류수(3 mL) 및 Aliquat 336 (1 방울)를 넣고, 90℃에서 72시간 동안 가열환류시켰다. 페닐보로닉산(Phenylboronic acid, 0.03mmol)을 넣고 6시간 동안 교반하고, 브로모벤젠(bromobenzene, 0.03 mmol)을 넣고 6시간 동안 교반시키며, 엔드-캡핑을 하였다. 반응 용액을 메탄올(300mL)에 천천히 첨가하여 침전을 형성시키고, 생성된 고체를 여과하였다. 수득된 고체는 속실렛(sohxlet)을 통해 아세톤, 메탄올, 헥산, THF, 클로로포름 순으로 정제하였다. 마지막 클로로포름에서 얻어진 액체를 메탄올에 다시 침전시키고 필터로 여과한 후 건조시켜 짙은 보라색 고체인 화합물 1(PDHITHT)을 얻었다(120mg).

[0200] M_n = 31,732 g mol^{1},

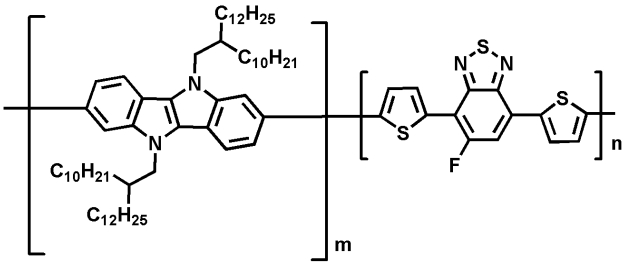
[0201] M_w = 97,002 g mol^{1},

[0202] PDI = 3.06 (against PS standard).

[0203] (실시예 2) PDHITFT 의 합성



a-7



[0204] 2

[0205] 상기 화합물 2는 스즈키 반응(Suzuki coupling reaction)을 통하여 중합할 수 있다.

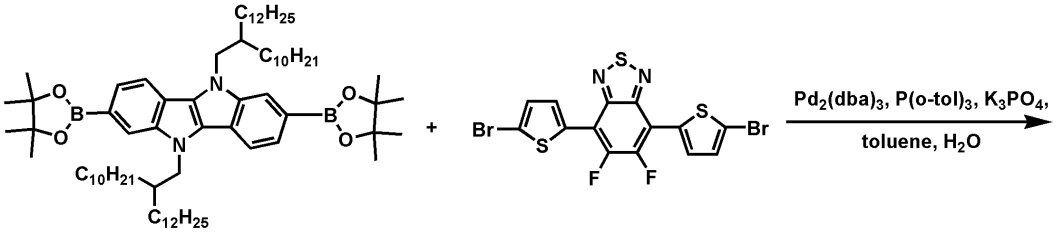
[0206] 상기 실시예 1의 단계6에서 수득된 a-7(339mg, 0.30 mmol)과 4,7-비스(5-브로모티오펜-2-일)-5-플루오로벤조[c][1,2,5]티아디아졸(4,7-bis(5-bromothiophen-2-yl)-5-fluorobenzo[c][1,2,5]thiadiazole, 143 mg, 0.30 mmol)를 무수 톨루엔(10mL)에 녹이고, 플라스크를 질소로 치환하고, 20분간 교반하였다. 여기에 $Pd_2(dba)_3$ (4.2 mg, 3 mol %, 4.5 μmol), P(o-tolyl)$_3$ (8.2 mg, 27 μmol), 제삼인산칼륨(K_3PO_4, 254 mg, 1.2 mmol), 증류수(3 mL) 및 Aliquat 336 (1 방울)를 넣고, 90℃에서 72시간 동안 가열환류시켰다. 페닐보로닉산(0.03mmol)을 넣고 6시간 동안 교반하고, 브로모벤젠(0.03 mmol)을 넣고 6시간 동안 교반시키며, 엔드-캡핑을 하였다. 반응 용액을 메탄올(300mL)에 천천히 첨가하여 침전을 형성시키고, 생성된 고체를 여과하였다. 수득된 고체는 속실렛(sohxlet)을 통해 아세톤, 메탄올, 헥산, THF, 클로로포름 순으로 정제하였다. 마지막 클로로포름에서 얻어진 액체를 메탄올에 다시 침전시키고 필터로 여과한 후 건조시켜 짙은 보라색 고체인 화합물 2(PDHITFT)를 얻었다(100mg).

[0207] M_n = 25,777 g mol^{-1},

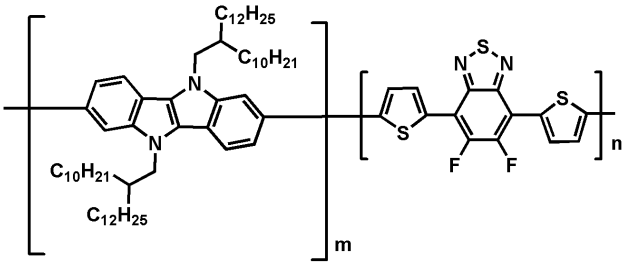
[0208] M_w = 78,610 g mol^{-1},

[0209] PDI = 3.05 (against PS standard).

[0210] (실시예 3) PDHIT2FT 의 합성



a-7



[0211] 3

[0212] 상기 화합물 3 스즈키 반응(Suzuki coupling reaction)을 통하여 중합할 수 있다.

[0213] 상기 실시예 1의 단계6에서 수득된 a-7(339mg, 0.30 mmol)과 4,7-비스(5-브로모티오펜-2-일)-5,6-디플루오로벤조[c][1,2,5]티아디아졸 (4,7-bis(5-bromothiophen-2-yl)-5,6-difluorobenzo[c][1,2,5]thiadiazole, 148 mg, 0.30 mmol)를 무수 톨루엔(10mL)에 녹이고, 플라스크를 질소로 치환하고, 20분간 교반하였다. 여기에 $Pd_2(dba)_3$ (4.2 mg, 3 mol %, 4.5 μmol), P(o-tolyl)$_3$ (8.2 mg, 27 μmol), 제삼인산칼륨(K_3PO_4, 254 mg, 1.2 mmol), 증류수(3 mL) 및 Aliquat 336 (1 방울)를 넣고, 90℃에서 72시간 동안 가열 환류시켰다. 페닐보로닉산(0.03mmol)을 넣고 6시간 동안 교반하고, 브로모벤젠(0.03 mmol)을 넣고 6시간 동안 교반시키며, 엔드-캡핑을 하였다. 이 반응 혼합물을 메탄올(300mL)에 천천히 첨가하여 침전을 형성시키고, 생성된 고체를 여과하였다. 수득된 고체는 속실렛(sohxlet)을 통해 아세톤, 메탄올, 헥산, THF, 클로로포름 순으로 정제하였다. 마지막 클로로포름에서 얻어진 액체를 메탄올에 다시 침전시키고, 필터로 여과한 후 건조시켜 짙은 보라색 고체인 화합물 3(PDHIT2FT)을 얻었다(120mg).

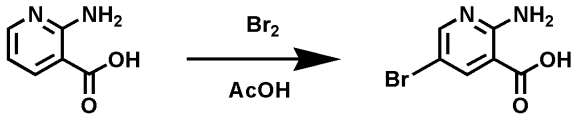
[0214] M_n = 22,503 g mol^{-1},

[0215] M_w = 66,008 g mol^{-1},

[0216] PDI = 2.93 (against PS standard).

[0217] (실시예 4) PDHPHBT 의 합성

[0218] 단계1.



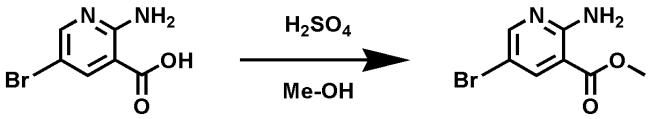
[0219] b-1

[0220] 건조시킨 1000 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 2-아미노니코티닉산 (2-aminonicotinic acid, 25.0 g, 181.00 mmol)과 아세트산(Acetic acid, 150 mL)을 투입하였다. 아세트산(50mL)에 브로마인(Bromine, 11.85mL, 230.02 mmol)을 천천히 적가하였다. 질소 기류하에서 20시간 동안 상온에서 교반하였다. 얻어진 생성물을 증류수 500mL에 부은 후 30분간 교반하였다. 생성물을 유리 거르개에 거른 후 에틸이써 및 아세톤으로 씻고(100 mL X 3), 감

압 건조하여 화합물 b-1을 얻었다(27.4g, 70%).

[0221] ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 8.26 (m, 2 H), 3.02 (s, 3 H)

[0222] 단계2.



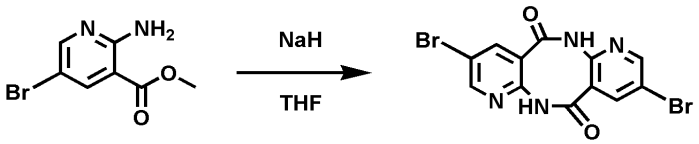
b-1 b-2

[0223]

[0224] 상기 실시예 4의 단계1에서 수득된 화합물 b-(27.40g, 126.88mmol)을 넣고 얼음물을 담은 수조에 담갔다. 메탄올(250mL)을 넣고 15분간 교반하였다. 이후 황산(Sulfuric acid, 125.80mL, 2360.00 mmol)을 천천히 적가하였다. 질소기류하 80℃의 온도에서 8시간 동안 교반하였다. 얼음물 1500mL에 생성물을 붓고 pH가 7이 될 때 까지 탄산수소나트륨($NaHCO_3$)으로 중화하였다. 반응 용액을 디클로로메탄으로 추출한 후 100% 디클로로메탄으로 컬럼 분리하였다. 생성된 고체를 건조하여 화합물 b-2를 얻었다(18.5g, 63 %).

[0225] ^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 300 MHz) : δ 8.25 (m, 2 H), 3.91 (s, 3 H), 1.63 (s, 3 H)

[0226] 단계3.



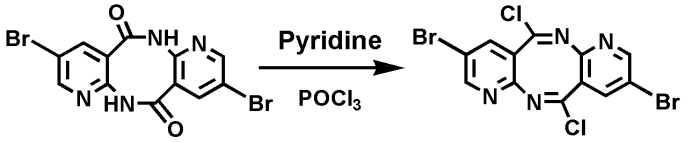
b-2 b-3

[0227]

[0228] 상기 실시예 4의 단계2에서 수득된 b-1 (18.5g, 80.45mmol)를 THF(500mL)에 녹였다. NaH(5.79g, 241.34mmol)을 넣고 90 ℃에서 72시간 동안 교반하였다. 용매를 제거한 후 최소량의 증류수에 녹여 유리 거르개로 거른 후 염산 수용액(30mL, 12M)을 넣고, 다시 유리 거르개로 걸렀다. THF(100 mL X 3)로 씻어준 후 에틸이써(100 mL X 3)로 씻어주었다. 생성된 고체를 건조하여 화합물 b-3를 얻었다(7.7 g, 39%).

[0229] ^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 11.19 (s, 2 H), 8.65 (d, 2 H,), 8.23 (d, 2 H,)

[0230] 단계4.



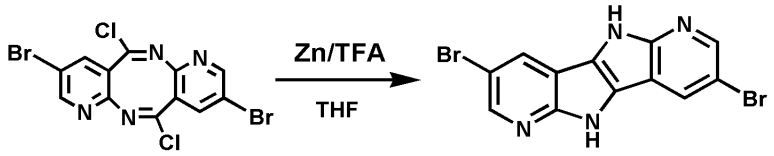
b-3 b-4

[0231]

[0232] 상기 실시예 4의 단계3에서 수득된 b-3(5.0 g, 12.63 mmol)을 넣고 염화포스포릴(50mL)을 넣었다. 질소기류 하 무수 피리딘(2.25mL, 27.79mmol)을 천천히 넣었다. 180℃에서 2시간 동안 교반하였다. 얼음물 1500mL에 생성물을 붓고 수산화나트륨으로 중화하였다. 클로로포름으로 추출한 후 100% 클로로포름으로 컬럼 분리하였다. 생성된 고체를 건조하여 화합물 b-4를 얻었다(3.1g, 57%).

[0233] ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.60 (d, 2 H), 7.91 (d, 2 H)

[0234] 단계5.



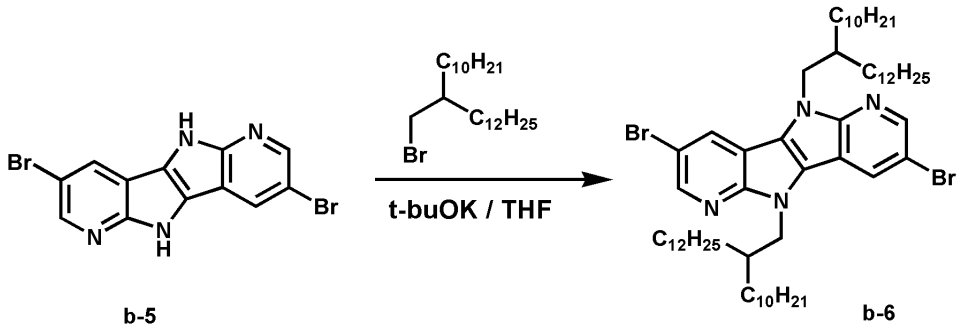
b-4 b-5

[0235]

[0236] 상기 실시예 4의 단계4에서 수득된 b-4(5.4g, 12.42mmol)을 넣고 THF(200mL)에 녹였다. 트리플루오로 아세트산(Trifluoro acetic acid, 22.82mL, 298.00mmol)을 넣은 후 아연Zn, 16.24g, 248.33mmol)을 넣었다. 상온에서 24시간 동안 교반하였다. 생성물을 500mL의 증류수에 부은 후 30분간 교반하였다. 생성물을 유리 거르개로 거른 후 속실렛(sohxlet)을 통해 THF로 정제하였다. 생성된 고체를 건조하여 화합물 b-5를 얻었다(2.1g, 46%).

[0237] ^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 12.10 (s, 2 H), 8.40 (d, 2 H), 8.27 (d, 2 H)

[0238] 단계6.



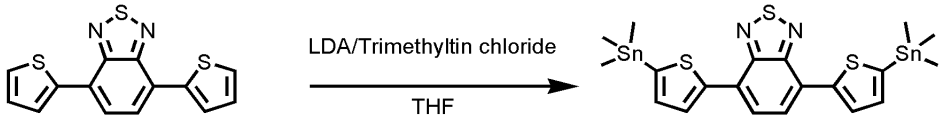
b-5 b-6

[0239]

[0240] 상기 실시예 4의 단계5에서 수득된 b-5 (1.05g, 2.87mmol)를 THF0mL)에 녹였다. 이에, 포타슘 t-부톡사이드(t-BuOK, 0.97g, 8.61mmol)를 넣고, 30분간 상온에서 교반하였다. 11-(브로모메틸)트리코산(11-(bromomethyl)tricosane, 3.58g, 8.61mmol)을 넣고, 90℃에서 36시간 동안 교반하였다. 용매를 제거한 후 디클로로메탄으로 추출하고, 100% 헥산으로 컬럼 분리하였다. 생성된 고체를 건조하여 화합물 b-6 을 얻었다(1.2 g, 40%).

[0241] ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.43 (d, 2 H), 8.20 (d, 2 H), 4.03 (d, 2 H) 2.28(br, 2 H), 1.26-1.31 (br, 80 H), 0.88 (br, 12 H)

[0242] 단계7.



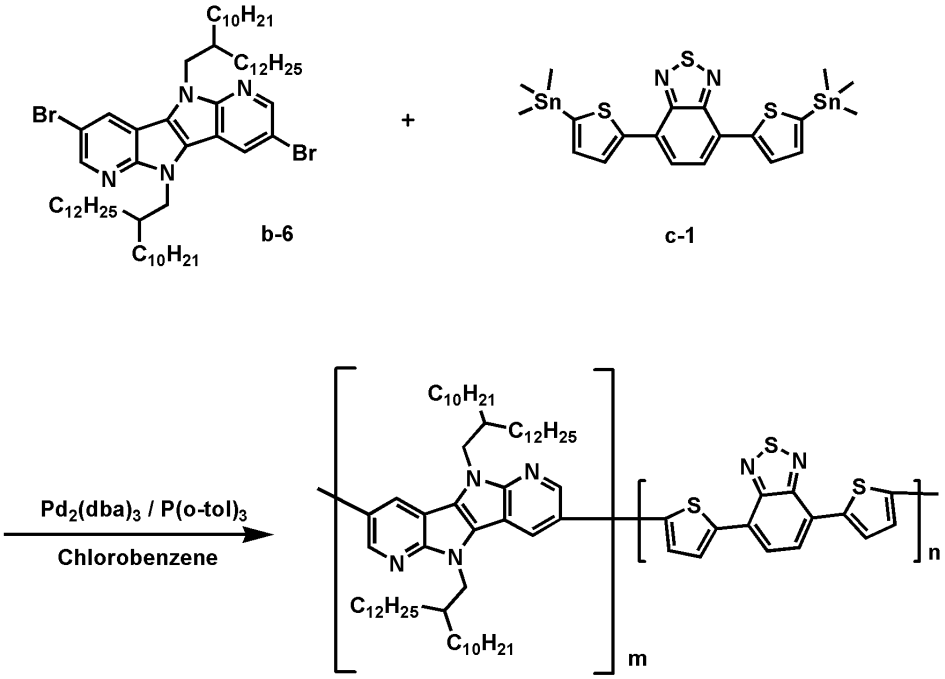
c-1

[0243]

[0244] 100 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 4,7-디(티오펜-2-일)벤조[c][1,2,5]티아디아졸(4,7-di(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole, 0.4 g, 1.33 mmol)을 넣었다. -78℃에서 리튬디이소프로필아미드(LDA, 3.3mL, 6.66 mmol)를 적가한 후 -55℃에서 2시간 동안 교반하였다. -78℃에서 1M 트리메틸틴 클로라이드(Trimethyltin chloride, 6mL, 5.99 mmol)를 넣은 후 상온에서 8시간 동안 교반하였다. 에틸이써로 추출한 후 아세토나이트릴로 재결정하였다. 생성된 고체를 건조하여 화합물 c-1을 얻었다(0.35g, 42%).

[0245] ^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.23 (d, 2 H), 7.95 (s, 2 H), 7.36(d, 2H), 0.42(t, 18 H)

[0246] 단계8.



[0247] 4

[0248] 상기 실시예 4의 단계6에서 수득된 b-6 (0.3000 g, 0.2887 mmol)과 상기 실시예 4의 단계7에서 수득된 c-1 7 (0.1807g, 0.2887 mmol)을 넣었다. 클로로벤젠(5mL)를 넣은 후 질소치환하였다. $Pd_2(dba)_3$(0.0052g, 0.0057mmol), $P(o\text{-}tol)_3$ (0.0070g, 0.0231mmol)을 넣고, 110℃에서 48시간 동안 교반하였다. 생성물을 메탄올에 침전시킨 후 유리 거르개로 거른 후 속실렛(sohxlet)을 통해 메탄올, 아세톤, 헥산, THF, 클로로포름 순으로 정제하였다. 마지막 클로로포름에서 얻어진 액체를 감압 건조하여 고체인 화합물 4(PDHPHBT)을 얻었다(0.23g, 67%).

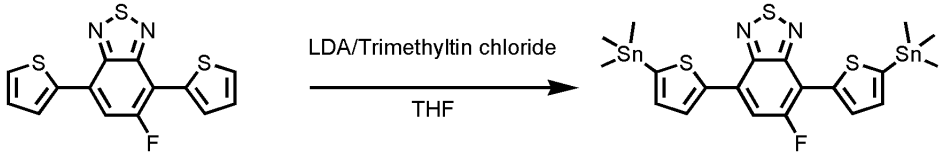
[0249] M_n = 26,285 g mol^{1},

[0250] M_w = 57,351 g mol^{1},

[0251] PDI = 2.18 (against PS standard).

[0252] (실시예 5) PDHPFBT 의 합성

[0253] 단계1.



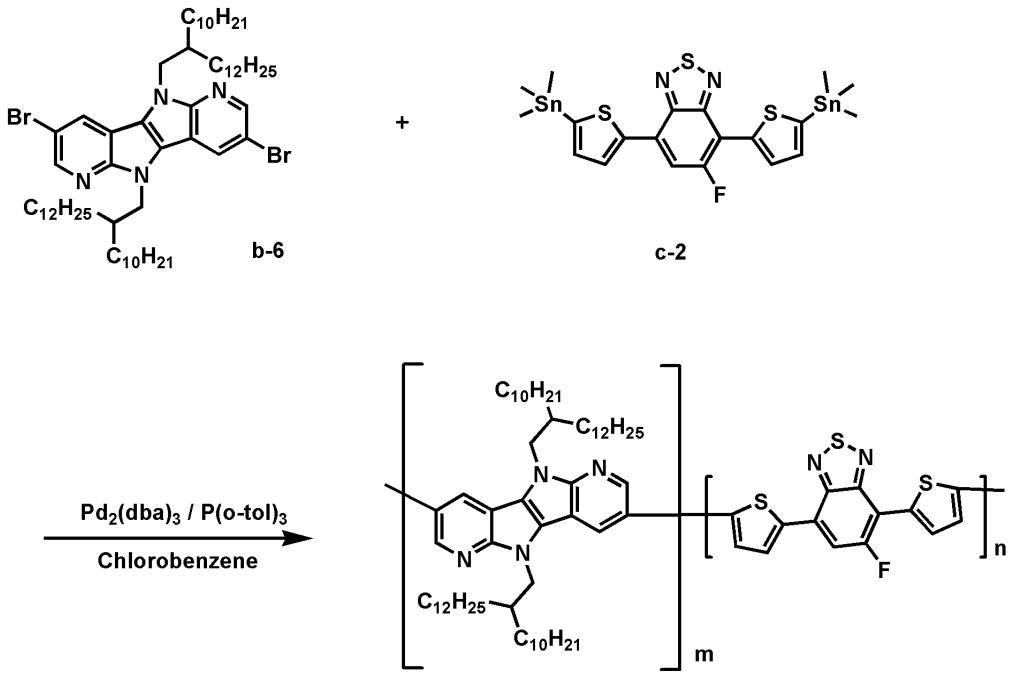
[0254] c-2

[0255] 100 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 5-플루오로-4,7-디(티오펜-2-일)벤조[c][1,2,5]티아디아졸(5-fluoro-4,7-di(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole, 0.4 g, 1.26 mmol)을 넣었다. -78℃에서 LDA(3.3mL, 6.66 mmol)를 적가한 후 -55℃에서 2시간 동안 교반하였다. -78℃에서 1M 트리메틸틴 클로라이드(6mL, 5.99 mmol)를 넣은 후 상온에서 8시간 동안 교반하였다. 에틸이써로 추출한 후 아세토나이트릴로 재결정하였다. 생성된 고체를 건조하여 화합물 c-2을 얻었다(0.35g, 43%).

[0256] ^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.38 (d, 1 H), 8.27 (s, 1 H), 7.85(d, 1 H),7.38 (d, 1 H) 7.36(d, 1H),

0.42(t, 18 H)

[0257] 단계2.



5

[0258]

[0259] 상기 실시예 4의 단계6에서 수득된 b-6 (0.3000 g, 0.2887 mmol)과 상기 실시예 5의 단계1에서 수득된 c-2(0.1859g, 0.2887 mmol)을 넣었다. 클로로벤젠(5mL)을 넣은 후 질소치환하였다. $Pd_2(dba)_3$(0.0052g, 0.0057mmol) 및 $P(o\text{-}tol)_3$ (0.0070g, 0.0231mmol)을 넣고 110℃에서 48시간 동안 교반하였다. 생성물을 메탄올에 침전시킨 후 유리 거르개로 거른 후 속실렛(sohxlet)을 통해 메탄올, 아세톤, 헥산, THF, 클로로포름 순으로 정제하였다. 마지막 클로로포름에서 얻어진 액체를 감압 건조하여 고체인 화합물 5(PDHPFBT)를 얻었다(0.26g, 76%).

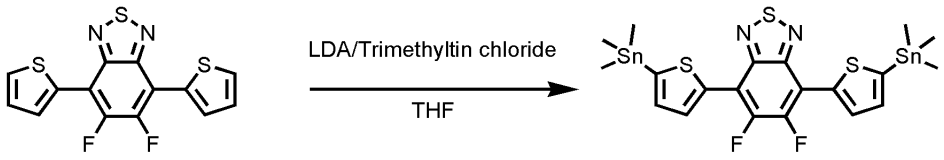
[0260] M_n = 81,742 g mol^{-1},

[0261] M_w = 148,431 g mol^{-1},

[0262] PDI = 1.81 (against PS standard).

[0263] (실시예 6) PDHP2FBT 의 합성

[0264] 단계1.



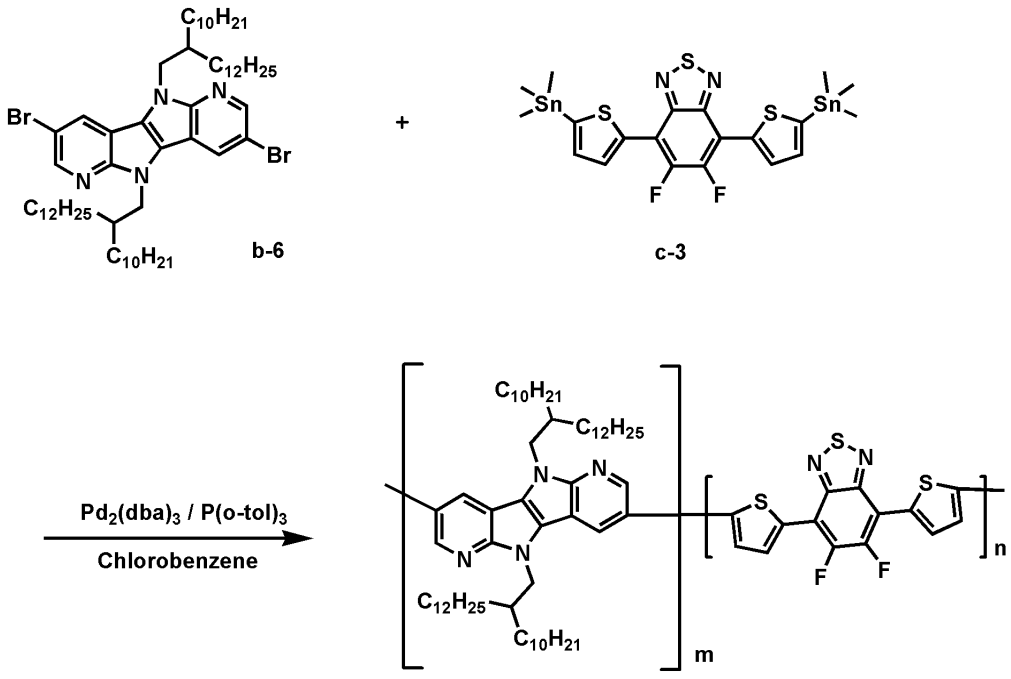
c-3

[0265]

[0266] 100 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 5,6-디클로로-4,7-디(티오펜-2-일)벤조[c][1,2,5]티아디아졸(5,6-difluoro-4,7-di(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole, 0.4 g, 1.19 mmol)을 넣었다. -78℃에서 LDA(3.3mL, 6.66 mmol)를 적가한 후 -55℃에서 2시간 동안 교반하였다. -78℃에서 1M 트리메틸틴 클로라이드(6mL, 5.99 mmol)를 넣은 후 상온에서 8시간 동안 교반하였다. 에틸이써로 추출한 후 아세토나이트릴로 재결정하였다. 생성된 고체를 건조하여 화합물 c-3을 얻었다(0.35g, 44%).

[0267] ^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.40 (d, 2 H), 7.41 (d, 2 H), 0.49(t, 18 H)

[0268] 단계2.



6

[0269]

[0270] 상기 실시예 4의 단계6에서 수득된 b-6 (0.3000 g, 0.2887 mmol)과 상기 실시예 6의 단계1에서 수득된 c-3 (0.1911g, 0.2887 mmol)을 넣었다. 클로로벤젠(5mL)를 넣은 후 질소치환하였다. $Pd_2(dba)_3$(0.0052g, 0.0057mmol) 및 $P(o\text{-}tol)_3$ (0.0070g, 0.0231mmol)을 넣고 110℃에서 48시간 동안 교반하였다. 생성물을 메탄올에 침전시킨 후 유리 거르개로 거른 후 속실렛(sohxlet)을 통해 메탄올, 아세톤, 헥산, THF, 클로로포름 순으로 정제하였다. 마지막 클로로포름에서 얻어진 액체를 감압 건조하여 고체인 화합물 6(PDHP2FBT)를 얻었다(0.24g, 68%).

[0271] M_n = 77,684 g mol^{1},

[0272] M_w = 209,047 g mol^{1},

[0273] PDI = 2.69 (against PS standard).

[0274] 상기 실시예 1 내지 6에서 제조된 중합체의 광 흡수영역을 용액상태와 필름상태에서 측정하여, 그 결과를 하기 표 1에 도시하였으며, 상기 실시예 1 내지 6에서 제조된 중합체의 열적특성을 측정하여, 그 결과 값을 하기 표 1에 정리하였다.

표 1

[0275]

	$T_{d,5\%}$ (℃)	λ_{max}^{sol} (nm)	λ_{max}^{film} (nm)	UV_{max}(100℃) (nm)	UV_{max}(150℃) (nm)	UV_{max}(200℃) (nm)	E_g (eV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)
실시예 1 (PDHITHT)	445	378, 532	397, 590	395, 593	394, 586	392, 581	1.76	5.38	3.62
실시예 2 (PDHITFT)	439	374, 532	400, 563(s), 602	398, 559(s), 593	395, 559(s), 593	394, 559(s), 394	1.71	5.46	3.75
실시예 3 (PDHIT2FT)	427	365, 512	390, 580	390, 581	386, 566	384, 548	1.74	5.53	3.79
실시예 4 (PDHPHBT)	348	377, 567	368, 564, 594	-	-	388, 575, 603	1.81	5.62	3.89
실시예 5 (PDHPFBT)	349	383, 567	385, 564, 598	-	-	386, 568, 602	1.86	5.65	3.79
실시예 6 (PDHP2FBT)	358	383, 552, 583	383, 547, 585	-	-	383, 548, 585	1.91	5.69	3.67

[0276] 상기 표 1의 결과에서 보이는 바와 같이, 용액상태에서보다 필름상태에서 장파장영역으로 이동하는 것으로 보아, 본 발명에 따른 중합체는 분자간 파이결합이 증가하는 특성을 가지며, 이에 따라 본 발명에 따른 중합체는 전자 밀도가 높다는 것을 알 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 중합체는 열적 안정성이 우수하여, 전자 및 정공들의 이동시 발생하는 줄열에 대한 높은 안정성을 가질 수 있을 뿐 아니라 풀림(annealing)을 하였을 때 전하 이동도가 향상됨을 알 수 있어 우수한 유기 전자 소자 재료임을 알 수 있다.

[0277] 본 발명에 따른 중합체는 낮은 HOMO 및 LUMO 에너지 준위값을 가져 높은 광산화 안정성을 가질 수 있으며, 유기 반도체 재료로써 캐소드와 광활성층의 접촉 장벽을 자발분극을 통해 낮추어 정공 전송과 주입의 향상, 전자 이동도의 향상 및 전자-정공 재결합의 최적화를 구현함으로써, 이를 채용한 유기 전자 소자의 전력변환효율을 획기적으로 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

[0278] (실시예 7) 유기 태양 전지 제작

[0279] ITO(Indium Tin Oxide)가 코팅된 유리기판을 아세톤과 이소프로필알코올(IPA, Isopropylalcohol)로 세척한 후에, PEDOT-PSS(Baytron P TP AI 4083, Bayer AG)를 ITO층 위에 코팅하였다. 이때 두께는 40 nm 정도가 되도록 하며 120℃에서 60분간 어닐링을 실시하였다. 광활성층으로 상기 실시예 4에서 제조한 중합체와 PCBM 유도체($PC_{70}BM$)를 무게비 1:1(wt:wt)의 비율로 클로로벤젠에 용해하여 60℃에서 12 시간동안 교반시킨 후에 0.45㎛ 크기의 필터로 물질을 필터한 후에 PEDOT-PSS 층위에 스핀코팅을 이용하여 93 nm 두께로 코팅하였다. 그 후에 고진공 (10^{-6} torr)에서 알루미늄(Al)을 100 nm 두께로 증착하여 유기 태양 전지를 제작하였다.

[0280] 상기 방법으로 제작된 유기 태양 전지의 전류밀도-전압 (J-V) 특성을 Oriel 1000W solar simulator에 의해 100 mW/㎠(AM1.5G)로써 태양광을 모사한 조명하에서 측정하고, Voc(open circuit voltage), JSC(short-circuit current density), FF(fill factor), PCE(power Conversion Efficiency) 및 EQE(external quantum efficiency)를 측정하여, 그 결과를 하기 표 2 및 도 1 내지 2에 도시하였다.

[0281] 또한 상기 방법으로 제작된 유기 태양 전지에서 첨가제(다이페닐에테르, DPE, 1vol%)의 사용 유무에 따른 효과를 확인하여, 그 결과를 하기 표 2에 도시하였다. 아래 *표시의 실시예는 첨가제를 사용한 양태를 의미한다.

[0282] (실시예 8 내지 9) 유기 태양 전지 제작

[0283] 상기 실시예 7에서 광활성층에 사용된 상기 실시예 4에서 제조한 중합체 대신 상기 실시예 5 또는 실시예 6에서 제조한 중합체 각각을 사용하는 것을 제외하고는 동일한 방법으로 유기 태양 전지를 제작하였다.

[0284] 상기 방법으로 제작된 유기 태양 전지의 특성은 상기 실시예 4의 방법과 동일하게 측정하여, 그 결과를 하기 표

2 및 도 1 내지 2에 도시하였다.

[0285] 또한 상기 방법으로 제작된 유기 태양 전지에서 첨가제(다이페닐에테르, DPE, 1vol%)의 사용 유무에 따른 효과를 확인하여, 그 결과를 하기 표 2에 도시하였다.

표 2

[0286]

유기 태양 전지	광활성층		Voc	Jsc	FF	PCE
	Acceptor	Donor	[V]	[mA/cm²]	[%]	[%]
실시예 7(0F)	$PC_{70}BM$	실시예 4	0.83	3.53	0.52	1.54
실시예 7(0F*)			0.82	10.01	0.65	5.38
실시예 8(1F)	$PC_{70}BM$	실시예 5	0.87	9.19	0.64	5.09
실시예 8(1F*)			0.86	11.32	0.59	5.68
실시예 9(2F)	$PC_{70}BM$	실시예 6	0.85	7.58	0.62	4.01
실시예 9(2F*)			0.86	9.74	0.62	5.20

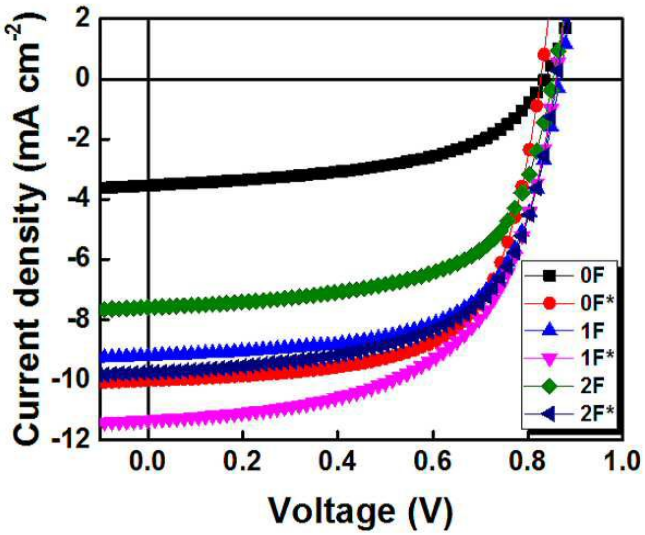
[0287] 상기 표 2 및 도 1의 결과에서 보이는 바와 같이, 본 발명의 중합체는 단락전류밀도, 충전률 및 개방전압 값의 향상을 동시에 실현시킴으로써 현저한 전력변환효율을 구현할 수 있음을 확인하였다. 특히, 본 발명의 중합체는 중합체 내 사이드체인으로 불소를 도입함으로써, 정공과 전하 이동도 사이의 탁월한 균형을 나타내었으며, 우수한 전하 생성 능력과 효과적인 엑시톤 해리를 나타내어 현저하게 향상된 단락전류밀도를 구현할 수 있음을 확인하였다. 즉, 이와 같은 특성으로 추가의 첨가제 없이도 높은 전력변환 효율을 구현할 수 있음은 물론이고 추가의 첨가제와의 높은 상용성을 구현할 수 있음을 확인하였다.

[0288] 또한 도 2의 결과에서 보이는 바와 같이, 본 발명의 중합체를 채용한 유기 태양 전지의 경우 향상된 외부양자효율을 나타냄에 따라 소비전력을 낮춤과 동시에 신뢰성을 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

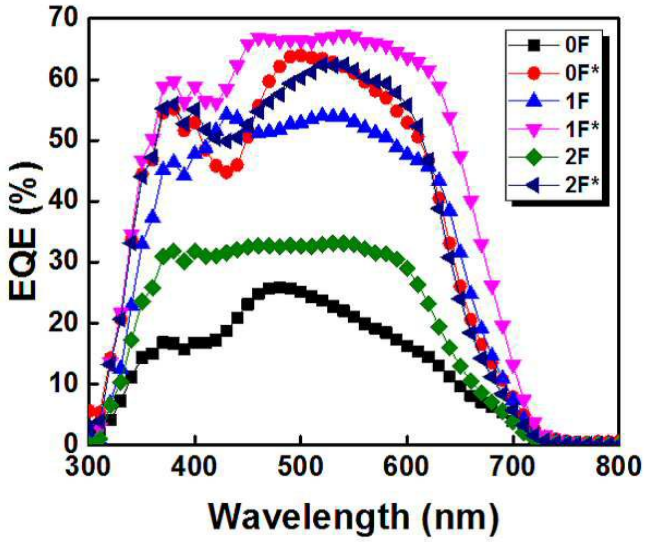
[0290] 이상에서 살펴본 바와 같이 본 발명의 실시예에 대해 상세히 기술되었지만, 본 발명이 속하는 기술분야에 있어서 통상의 지식을 가진 사람이라면, 첨부된 청구범위에 정의된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 여러 가지로 변형하여 실시할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 앞으로의 실시예들의 변경은 본 발명의 기술을 벗어날 수 없을 것이다.

도면

도면1


Current density (mA cm-2)
Voltage (V)
0F
0F*
1F
1F*
2F
2F*

도면2


EQE (%)
Wavelength (nm)
0F
0F*
1F
1F*
2F
2F*