



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0004770  
(43) 공개일자 2020년01월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08G 79/12 (2006.01) C08G 61/12 (2006.01)  
H01L 31/0256 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)  
H01L 51/42 (2006.01) H01L 51/44 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C08G 79/12 (2013.01)  
C08G 61/126 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2019-0080943  
(22) 출원일자 2019년07월04일  
심사청구일자 2019년07월04일  
(30) 우선권주장  
1020180077635 2018년07월04일 대한민국(KR)

(71) 출원인  
건국대학교 산학협력단  
서울특별시 광진구 능동로 120, 건국대학교내 (화양동)  
(72) 발명자  
문두경  
서울특별시 서초구 효령로49길 57, 203동 802호 (서초동)  
전성재  
서울특별시 동작구 상도로34나길 15, 001호 (상도동, 스마트빌)  
한용운  
경기도 하남시 하남대로887번길 25, 108동 301호 (덕풍동, 한솔솔파크아파트)  
(74) 대리인  
특허법인다나

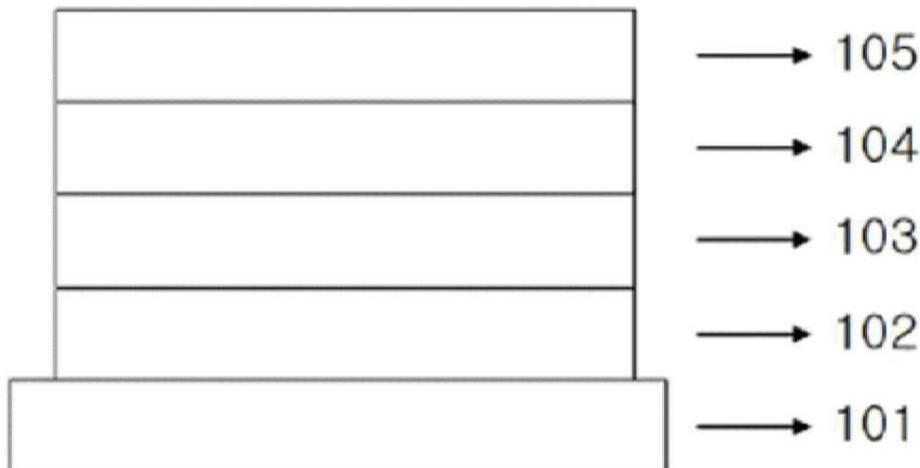
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 고성능 에너지변환 유기반도체 고분자, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 유기반도체소자

(57) 요약

본 발명은 고성능 에너지변환 유기반도체 고분자, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 유기반도체소자에 관한 것으로, 본 발명의 넓은 밴드갭을 갖는 전자공여 단량체(D, electron donor)와 염소 원자가 도입된 헤테로환 화합물인 전자수여 단량체(A, electron acceptor)를 포함하여 산화 안정성이 우수하며 용해도가 높고, 이에 따라 이를 포함하는 유기반도체소자는 에너지변환효율 및 안정성이 우수한 장점이 있다.

대표도 - 도15



(52) CPC특허분류

- H01L 51/0037 (2013.01)
- H01L 51/42 (2013.01)
- H01L 51/44 (2013.01)
- C08G 2261/146 (2013.01)
- C08G 2261/91 (2013.01)
- C08G 2261/95 (2013.01)
- H01L 2031/0344 (2013.01)
- Y02E 10/549 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

- 과제고유번호 20174010201540
- 부처명 산업통상자원부
- 연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
- 연구사업명 에너지인력양성사업
- 연구과제명 수요관리를 위한 스마트센서 기반 에너지 하베스팅 인력 양성 사업 고급 트랙
- 기 여 율 1/2
- 주관기관 건국대학교 산학협력단
- 연구기간 2018.03.01 ~ 2018.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

- 과제고유번호 20153010140030
  - 부처명 산업통상자원부
  - 연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
  - 연구사업명 에너지기술개발사업
  - 연구과제명 유연 유기태양전지 모듈 및 이를 적용한 off-grid 지능형 광고 미디어 제품 개발
  - 기 여 율 1/2
  - 주관기관 건국대학교 산학협력단
  - 연구기간 2017.10.01 ~ 2018.07.31
-

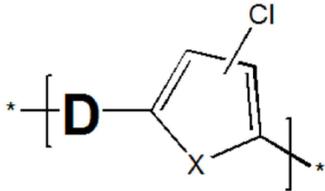
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 나타내는 중합단위를 포함하는 유기반도체 고분자:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

X는 N, O, S, Se 또는 Te이고,

D는 벤조디티오펜(BDT, benzodithiophene), 벤조디티에노티오펜(BDTT, benzodithienothiophene), 나프토디티오펜(NDT, naphthodithiophene), 티에노티오펜(TT, thienothiophene) 및 바이티오펜(BiT, bithiophene)으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 전자공여 단량체고,

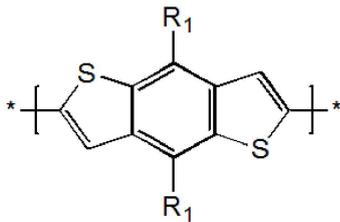
n은 10 내지 10,000의 정수이다.

청구항 2

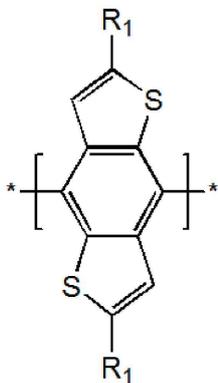
제 1 항에 있어서,

전자공여 단량체는 하기 화학식 2-1 내지 2-8로 나타내는 중합단위로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 유기반도체 고분자:

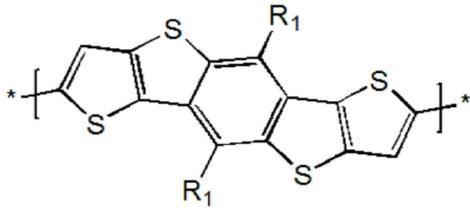
[화학식 2-1]



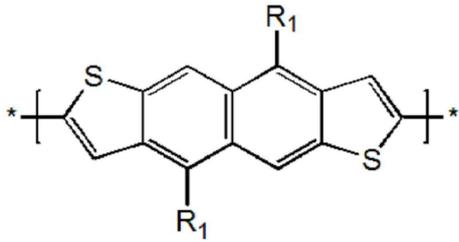
[화학식 2-2]



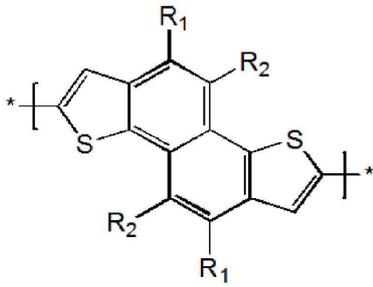
[화학식 2-3]



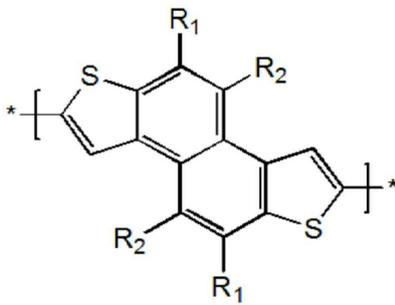
[화학식 2-4]



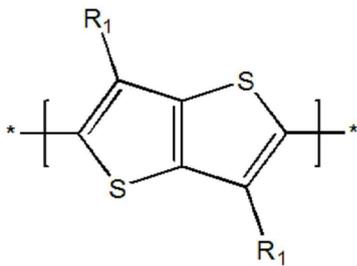
[화학식 2-5]



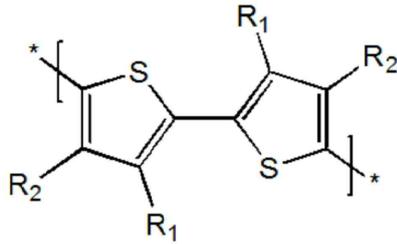
[화학식 2-6]



[화학식 2-7]



[화학식 2-8]



화학식 2-1 내지 화학식 2-8에서,

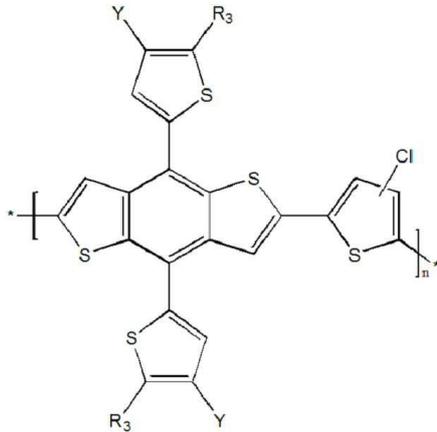
R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 수소, 시아노기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폰시기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 카바졸기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 싸이오닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 에스터기; 및 N, O, S, Se, Te 원자 중 1개 이상을 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택되거나 인접한 2개의 치환기는 축합고리로 치환될 수 있다.

### 청구항 3

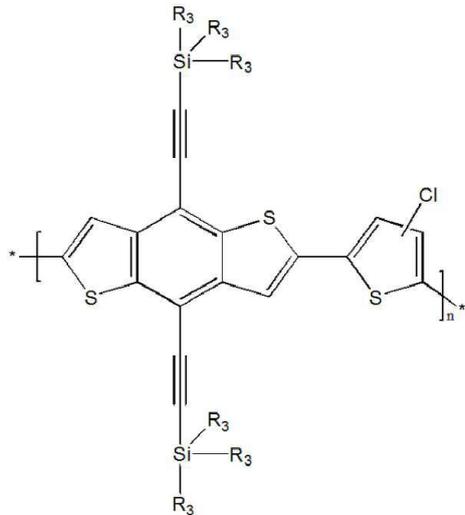
제 1 항에 있어서,

하기 화학식 3 및 화학식 4로 나타내는 중합단위로부터 중 어느 하나 이상을 포함하는 유기반도체 고분자:

[화학식 3]



[화학식 4]



상기 화학식 3 및 화학식4에서,

n은 10 내지 10,000의 정수이고,

Y는 불소, 염소, 브롬, 시아노기 또는 수소를 포함하고,

R<sub>3</sub>는 각각 독립적으로 수소; 시아노기; 또는 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지형의 알킬기일 수 있다.

**청구항 4**

제 1 항에 있어서,

열분해 온도가 300℃ 이상인 것을 특징으로 하는 유기반도체 고분자.

**청구항 5**

전자공여 전구체; 및 전자수여 전구체를 용매에 용해시켜 혼합용액을 제조하는 단계;

상기 혼합용액에 촉매를 첨가하고 중합시키는 단계; 및

엔드-캡핑제(End-capping agent)를 사용하여 중합반응을 종결시키는 단계를 포함하는 유기반도체 고분자의 제조 방법.

**청구항 6**

제 1 항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 유기반도체 고분자를 포함하는 유기반도체 소자.

**청구항 7**

제6항에 있어서,

비폴러렌 화합물 또는 폴러렌 화합물; 및 유기반도체 고분자를 포함하는 유기반도체소자.

**청구항 8**

제 7 항에 있어서,

상기 비폴러렌 화합물은 3,9-비스(2-메틸렌-(3-(1,1-디시아노메틸렌)-인다논))-5,5,11,11-테트라키스(4-헥실페닐)-디티오펴노[2,3-d:2',3'-d']-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펴(ITIC), 3,9-비스(2-메틸렌-(3-(1,1-디시아노메틸렌)-인다논))-5,5,11,11-테트라키스(5-헥실티에닐)-디티오펴노[2,3-d:2',3'-d']-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펴(ITIC-Th), 2,7-비스(3-디시아노메틸렌-2Z-메틸렌-인단-1-원)-4,4,9,9-테트라헥실-4,9-디히드로-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펴(IDIC), 3,9-비스(2-메틸렌-((3-(1,1-디시아노메틸렌)-6,7-디플루오로)-인다논))-5,5,11,11-테트라키스(4-헥실페닐)-디

티에노[2,3-d:2',3'-d']-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜(ITIC-4F), 2,2' -((2Z,2' Z)-((4,4,9-트리스(4-헥실페닐)-9-(4-펜틸페닐)-4,9-디히드로-s-인다세노[1,2-b:5,6-b]-디티오펜-2,7-디일)비스(4-((2-에틸헥실)옥시)티오펜-5,2-디일))비스(메타닐일리텐))비스(5,6-디플루오로-3-옥소-2,3-디히드로-1H-인텐-2,1-디일리텐))디말로노니트릴(IEICO-4F), 2,2' -((2Z,2' Z)-((4,4,9-트리스(4-헥실페닐)-9-(4-펜틸페닐)-4,9-디히드로-s-인다세노[1,2-b:5,6-b]-디티오펜-2,7-디일)비스(4-((2-에틸헥실)옥시)티오펜-5,2-디일))비스(메타닐일리텐))비스(5,6-디클로로-3-옥소-2,3-디히드로-1H-인텐-2,1-디일리텐))디말로노니트릴(IEICO-4C1), 2,2' -((2Z,2' Z)-((12,13-비스(2-에틸헥실)-3,9-디운데실-12,13-디히드로-[1,2,5]티아디아졸로[3,4-e]티에노[2',3':4',5']티에노[2',3':4,5]피롤로[3,2-g]티에노[2',3':4,5]티에노[3,2-b]인돌-2,10-디일)비스(메타닐일리텐))비스(5,6-디플루오로-3-옥소-2,3-디히드로-1H-인텐-2,1-디일리텐))디말로노니트릴(Y6 or BTP-4F) 및 2,2' -((2Z,2' Z)-((12,13-비스(2-에틸헥실)-3,9-디운데실-12,13-디히드로-[1,2,5]티아디아졸로[3,4-e]티에노[2',3':4',5']티에노[2',3':4,5]피롤로[3,2-g]티에노[2',3':4,5]티에노[3,2-b]인돌-2,10-디일)비스(메타닐일리텐))비스(5,6-디클로로-3-옥소-2,3-디히드로-1H-인텐-2,1-디일리텐))디말로노니트릴(Y7 or BTP-4C1) 중 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기반도체소자.

**청구항 9**

제 7 항에 있어서,

풀러렌 화합물은 C<sub>60</sub> 풀러렌 유도체 및 C<sub>70</sub> 풀러렌 유도체 중 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기반도체소자.

**청구항 10**

제6항에 있어서,

에너지 변환효율이 9% 이상인 것을 특징으로 하는 유기반도체소자.

**청구항 11**

제 1 항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 유기반도체 고분자를 포함하는 페로브스카이트 태양전지.

**청구항 12**

제 1 항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 유기반도체 고분자를 포함하는 유기전계효과 트랜지스터.

**청구항 13**

제 1 항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 유기반도체 고분자를 포함하는 유기발광다이오드.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 넓은 밴드갭을 갖는 전자공여 단량체(D, electron donor)와 염소 원자가 도입된 헤테로환 화합물인 전자수여 단량체(A, electron acceptor)를 포함하는 유기반도체 고분자 및 이를 포함하는 유기반도체소자에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 전 세계적으로 고유가 및 화석연료 사용에 따른 환경오염 문제가 대두되면서 지속가능한 친환경 에너지원에 대한 요구가 급격히 증대되고 있다. 친환경 에너지원으로는 태양광, 풍력, 수력, 파력, 지열 등이 대표적인데, 이중 태양광을 이용하여 전력을 생산할 수 있는 태양전지가 장소 구애가 가장 적고 무한한 전기 에너지원으로서 주목 받고 있다. 지구 표면에 도달하는 태양에너지 1.7×10<sup>5</sup>TW로부터 실질적으로 발굴 가능한 태양에너지 양은 600TW인 것으로 추정된다. 이때 10% 효율을 갖는 태양광 발전소를 이용할 수 있다면 약 60TW의 전력을 공급할 수 있다. 이는 지구의 에너지 예상 요구량 2050년 28TW인 것과 비교하면 지속가능한 에너지원에 대한 미래의 요구를 만족시키고도 남을 막대한 양이다.

[0003] 현재 태양전지는 무기물을 이용한 1세대 결정형 실리콘 태양전지가 태양광 발전 시장의 90%를 차지하고 있다.

그러나 이는 화석연료에 비해 발전 단가가 5~20배 이상 높아 장기간의 중·대단위 발전용으로 주로 사용되며, 소재의 유한성이라는 문제점으로 인해 그 응용 가치가 제한되어 있다. 이로 인해 실리콘을 대체하는 2세대 박막형 태양전지 기술(CdTe, CIGS 등)이 급부상하였으며 나머지 10%의 시장을 점유하고 있다. 그러나 2세대 태양전지 기술 또한 일부 소재가 귀금속으로 분류되고 소자의 제작 시 진공 및 고온 공정을 통해서 반도체 박막을 형성하기 때문에 고가의 장비가 필요하다. 이러한 문제점들을 해결할 저가의 태양전지로 유기태양전지가 있다. 이는 유기물을 사용하기 때문에 용액공정이 가능하여 태양전지의 단가를 낮추고 기계적 유연성, 디자인의 용이성, 다양성으로 의류, 휴대용 전기·전자 제품 등 응용 가능성이 무궁무진하여 차세대 태양전지로 부각되고 있다.

[0004] 유기태양전지 실용화를 위해서는 효율 향상, 수명 연장, 대면적화, 인쇄 가능한 소재 개발 및 투명전극의 확보가 선결과제이다. 이 중에서도 단연, 유기태양전지의 고효율화가 반드시 이루어져야 한다. 저온 용액 공정이 가능한 고용해성 고성능(고효율 및 고안정성) 소재 개발만으로도 생산 단가를 획기적으로 낮출 수 있으며 기술적인 문제들을 연쇄적으로 해결할 수 있다. 최근 유기태양전지는 광활성층 전자 받개 물질의 종류에 따라서 풀러렌계와 비풀러렌계 유기태양전지로 나뉜다. 2018년 4월 현재 유기태양전지 효율은 풀러렌계의 경우 NREL(National Renewable Energy Laboratory) 인증 기준으로 11.5%로 세계 최고이며, 비풀러렌계의 경우 비공식 인증 기준으로 13.9%로 세계 최고 효율을 기록하고 있다. 지금의 수준까지 발전하는데 풀러렌계 유기태양전지가 약 15년 이상 걸린데 반해 비풀러렌계 유기태양전지는 불과 5년 채 걸리지 않았다. 또한, 유기태양전지의 안정성 측면에서도 비풀러렌계가 풀러렌계보다 우수한 것으로 보고되고 있어 고성능 비풀러렌계 유기태양전지 개발이 급속도로 이루어지고 있다. 대표적으로 풀러렌계 유기태양전지에서 세계 최고 효율을 나타내고 있는 유사유도체, PCE11의 경우 대기중에서 5일의 노화를 거칠 시 번-인(Burn-in) 현상이 나타나 급속도로 효율이 약 39% 감소하는 것을 볼 수 있다. 반면 비풀러렌계의 경우 5일 노화 후에도 효율이 15% 채 감소되지 않는 문제점이 있다.

**선행기술문헌**

**비특허문헌**

[0005] (비특허문헌 0001) Adv. Mater. 2018, 1800868

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

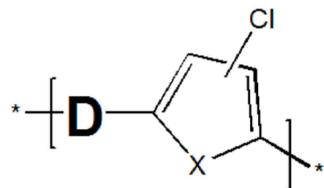
[0006] 본 발명의 목적은, 고분자 주쇄에 염소가 도입된 단일 헤테로사이클링(heterocycling) 유도체로 고정하고, 다양한 특성을 가진 전자공여 단량체를 조합함으로써 저비용 및 고성능 유기반도체용 고분자, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 유기반도체소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0007] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은,

[0008] 하기 화학식 1로 나타내는 화합물을 포함하는 유기반도체 고분자를 제공한다:

[0009] [화학식 1]



[0010]

[0011] 상기 화학식 1에서,

[0012] X는 N, O, S, Se 또는 Te이고,

[0013] D는 벤조디티오펜(BDT, benzodithiophene), 벤조디티에노티오펜(BDTT, benzodithienothiophene), 나프토디티오펜(NDT, naphthodithiophene), 티에노티오펜(TT, thienothiophene) 및 바이티오펜(BiT, bithiophene)으로부터

선택된 1종 이상을 포함하는 전자공여 단량체고,

- [0014] n은 10 내지 10,000의 정수이다.
- [0015] 또한, 본 발명은 전자공여 전구체; 및 전자수여 전구체를 용매에 용해시켜 혼합용액을 제조하는 단계;
- [0016] 상기 혼합용액에 촉매를 첨가하고 중합시키는 단계; 및
- [0017] 엔드-캡핑제(End-capping agent)를 사용하여 중합반응을 종결시키는 단계를 포함하는 유기반도체 고분자의 제조 방법을 제공한다.
- [0018] 아울러, 본 발명은 상기 서술한 유기반도체 고분자를 포함하는 유기반도체소자를 제공한다.

**발명의 효과**

- [0019] 본 발명에 따른 유기반도체 고분자는 원재료부터 최종 생산물까지 상용화된 광활성층용 고분자들이 비해 합성 단계가 단순하고 정제가 쉽고 가격 경쟁력이 우수하여 대량 생산이 가능하다. 이는 롤투롤(roll-to-roll) 공정에 적합한 소재로서 차세대 유기태양전지 실용화에 유용하게 이용될 수 있는 장점이 있다.
- [0020] 본 발명은 염소가 도입된 전자수여 단량체와 넓은 밴드갭을 갖는 전자공여 단량체를 적절한 형태로 도입 시, 평면성이 증가하고 산화안정성이 우수한 고성능의 고분자를 얻을 수 있다. 이에 본 발명의 유기반도체 고분자를 포함하는 유기반도체소자는 높은 광전변환효율을 보이며 대기안정성이 우수하다. 효율뿐만 아니라 안정성까지 뛰어난 소재로서 고성능 유기반도체소자를 제공할 수 있다.

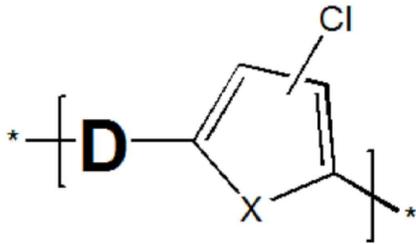
**도면의 간단한 설명**

- [0021] 도 1 내지 6은 일실시에 따른 유기반도체 고분자의 NMR(Nuclear Magnetic Resonance) 분석 결과 그래프를 나타낸 것이다: 도 1 및 2는 제조예의 Cl-Th, 도 3은 실시예 1에서 제조한 고분자, 도 4는 실시예 2에서 제조한 고분자, 도 5는 실시예 3에서 제조한 고분자, 도 6은 실시예 4에서 제조한 고분자의 NMR 분석 결과이다.
- 도 7은 본 발명에 따른 할로젠이 도입된 티오펜의 컴퓨팅 시뮬레이션 결과에 따른 쌍극자 모멘트 계산 결과 이미지이다.
- 도 8은 본 발명에 따른 유기반도체 고분자의 자외선-가시광선(UV-Vis) 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다: (a) 클로로포름 용액 상태; (b) 필름 상태에서 실험한 결과이다.
- 도 9는 본 발명에 따른 유기반도체 고분자의 순환전압전류법(Cyclic Voltammetry)의 실험 결과 그래프와 에너지 밴드 다이어그램을 나타낸 것이다: (a) 순환전압전류법 실험 결과 그래프이고; (b) 역 구조의 에너지밴드 다이어그램 이미지이다.
- 도 10은 일실시에 따른 유기반도체 고분자를 포함하는 광활성층을 원자간력 현미경(AFM)으로 촬영한 이미지이다: (a) 및 (b)는 비교예 1을 포함하는 광활성층의 2D 및 3D 이미지이고, (c) 및 (d)는 실시예 1을 포함하는 광활성층의 2D 및 3D 이미지이다.
- 도 11은 일실시에 따른 유기반도체 고분자를 포함하는 광활성층을 투과전자 현미경(TEM)으로 촬영한 이미지이다:(a) 및 (b)는 비교예 1을 포함하는 광활성층의 이미지이고 각각 스케일바의 크기는 200nm 및 20nm이며, (c) 및 (d)는 실시예 1을 포함하는 광활성층의 이미지이고 각각 스케일바의 크기는 200nm 및 20nm이다.
- 도 12는 일실시에 따른 유기반도체 고분자를 포함하는 광활성층을 에너지 분산 분광(EDX) 실험한 결과 이미지이다: (a)는 비교예 1을 포함하는 광활성층의 이미지이고, (b)는 실시예 1을 포함하는 광활성층의 이미지이고 각각 스케일바의 크기는 200nm 및 20nm이다.
- 도 13은 일실시에 따른 역 구조 유기태양전지의 평가 결과를 나타낸 것이다:(a)는 전류밀도-전압(J-V) 그래프이고; (b)는 IPCE(Incident photon to current efficiency) 그래프이다.
- 도 14는 일실시에 따른 역 구조 유기태양전지의 장기안정성을 나타낸 그래프이다:(a)는 실시예 5의 유기태양전지의 장기안정성 결과이고, (b)는 실시예 6의 유기태양전지의 봉지공정 유무에 대한 장기안정성 결과이다.
- 도 15는 본 발명에 따른 유기반도체소자의 모식도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0022] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.
- [0023] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0024] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [0025] 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0026] 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형 예들이 있을 수 있다.
- [0028] 본 발명은 효율 및 안정성이 우수한 비풀러렌계에서 보다 우수한 특성을 가질 수 있는 전자 주개용 넓은 밴드갭 고분자 제공하는 것을 목적으로 한다. 이는 저비용의 원가와 높은 가공성을 기반으로 고성능 고분자를 설계 및 합성하는 컨셉(Concept)으로 상대 전자 받개용 물질과 최적의 HOMO(High Occupied Molecular Orbital) 오프셋 에너지 레벨을 가지도록 한다. 합성된 고분자들의 구조적, 광학적, 전기화학적 특성의 체계적인 연구를 수행하였고 유기태양전지 소자를 제작하여 성능 및 안정성 평가를 하였다. 입체규칙성(Regioregularity), 평면성(Planarity), 산화안정성(Oxidation stability) 및 이동도(charge carrier mobility)가 우수한 수평/수직 구조의 벤조디티오펜(BDT, benzo[1,2-b:4,5-b'] dithiophene) 또는 다양한 전자 주개 특성을 가진 유도체들을 D<sub>1</sub>으로, 할로젠 원소 중 불소(F, Fluorine) 보다 합성 및 정제가 쉽고 쌍극자 모멘트(Dipole moment)가 큰 염소(Cl, Chlorine)를 도입한 단일 티오펜(Th, Thiophene)을 A<sub>1</sub>으로 구성하여, D<sub>1</sub>-A<sub>1</sub>의 push-pull 형태를 기본 골격으로 하였다. 주쇄 고분자의 커브처(curvature)를 고려하여 D<sub>1</sub>-A<sub>1</sub> 구조의 작용기(Functional group) 또는 사이드 체인(Side chain)의 종류, 모양 및 길이를 변형을 통하여 성능을 최적화 할 수 있다. 본 발명의 고분자 시리즈(Series)는 A<sub>1</sub>을 고정하고 D<sub>1</sub>을 변형시켜 고분자의 특성을 쉽게 조절하는데 의의가 있다. 특히, A<sub>1</sub> 모노머(Monomer)는 원재료로부터 최종 생성물까지 단 1단계의 합성 및 정제만으로 획득이 가능하다. 이는 고분자의 대량 생산(Mass production) 시 생산성 측면에서 커다란 장점으로 작용하여 유기태양전지 상업화에 초석이 될 수 있는 부분이다. 신규 합성된 고분자 4종 중 P(Cl)의 경우 비풀러렌 기반의 단일 역 구조(Inverted structure)에서 최대 11.4%의 고효율을 나타냈으며, 이는 유기태양전지 광활성층 도너용으로 상업화된 PTB7, PTB7-Th(PCE10), PfbBT4T-20D(PCE11), PBDB-T(PCE12) 등의 소재보다 성능과 가격 경쟁력이 우수하다. 따라서 본 발명은 고분자의 설계 방법의 우수성과 효과를 증명하기에 이상적이다.
- [0030] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.
- [0032] **유기반도체 고분자**
- [0033] 본 발명은 일실시예에서,
- [0034] 하기 화학식 1로 나타내는 화합물을 포함하는 유기반도체 고분자를 제공한다:

[0035] [화학식 1]



[0036]

[0037] 상기 화학식 1에서,

[0038] X는 N, O, S, Se 또는 Te이고,

[0039] D는 벤조디티오펜(BDT, benzodithiophene), 벤조디티에노티오펜(BDTT, benzodithienothiophene), 나프토디티오펜(NDT, naphthodithiophene), 티에노티오펜(TT, thienothiophene) 및 바이티오펜(BiT, bithiophene)으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 전자공여 단량체고,

[0040] n은 10 내지 10,000의 정수이다.

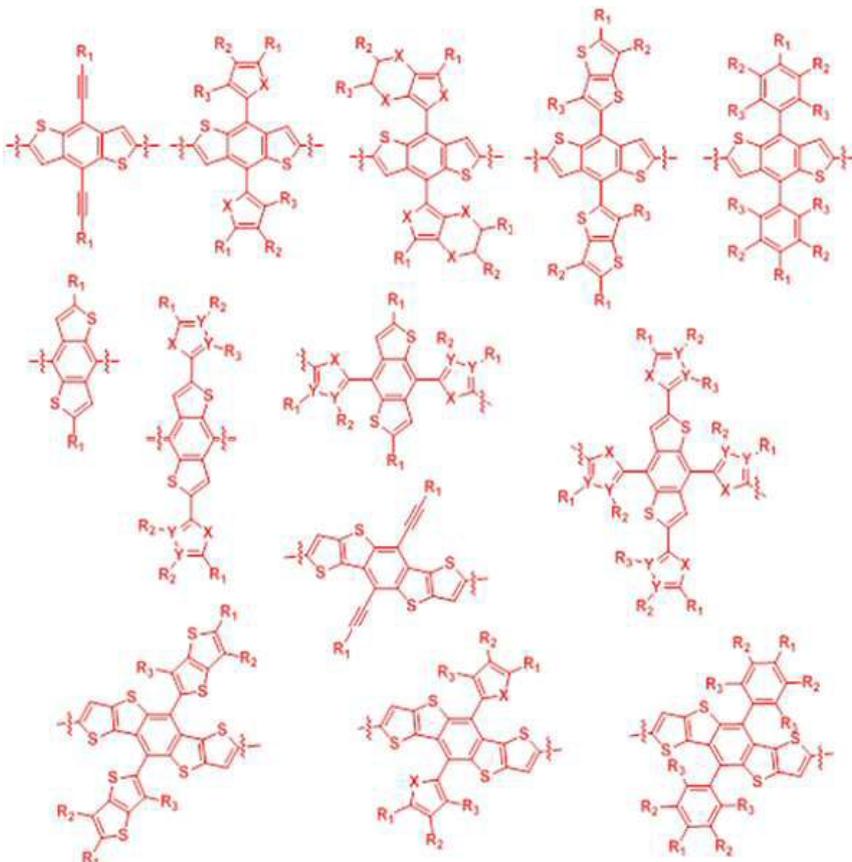
[0041] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, X는 N, O 또는 S이고,

[0042] D는 벤조디티오펜(BDT, benzodithiophene), 벤조디티에노티오펜(BDTT, benzodithienothiophene), 나프토디티오펜(NDT, naphthodithiophene), 티에노티오펜(TT, thienothiophene) 및 바이티오펜(BiT, bithiophene)으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 전자공여 단량체고,

[0043] n은 10 내지 10,000의 정수이다.

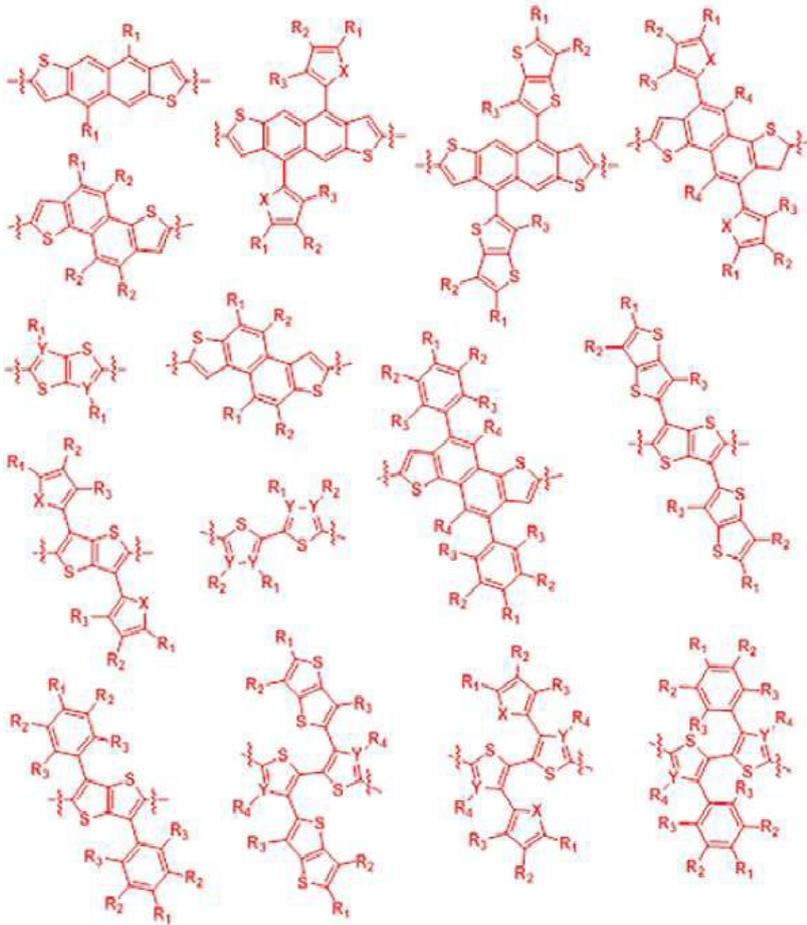
[0044] 하나의 예시에서, 전자공여 단량체는 구조식 1 및 구조식 2로 나타내는 화합물 중 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다:

[0045] [구조식 1]



[0046]

[0047] [구조식2]



[0048]

[0049] 상기 구조식 1 및 2에서,

[0050] X는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 N, O, S, Se 또는 Te이고,

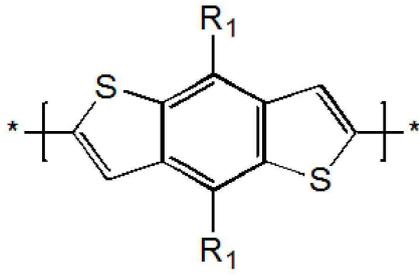
[0051] Y는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 C 또는 N이며,

[0052] R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 시아노기; 할로젠기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폰시기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비치환된 아릴아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 카바졸기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 싸이오닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 에스터기; 및 N, O, S, Se, Te 원자 중 1개 이상일 수 있다.

[0053] 구체적으로, 전자공여 단량체는 상기 구조식 1 또는 구조식 2로 나타내는 화합물 중 어느 하나 이상일 수 있다.

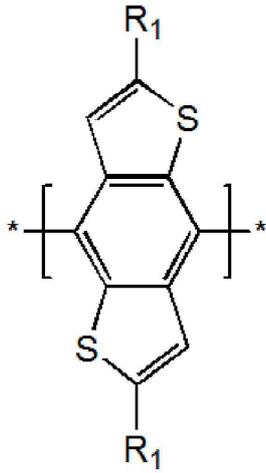
[0054] 또 하나의 예시에서, 전자공여 단량체는 하기 화학식 2-1 내지 2-8로 나타내는 화합물 중 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다:

[0055] [화학식 2-1]



[0056]

[0057] [화학식 2-2]



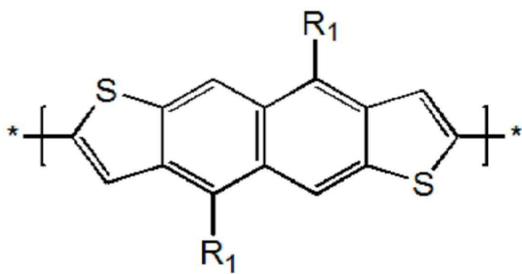
[0058]

[0059] [화학식 2-3]



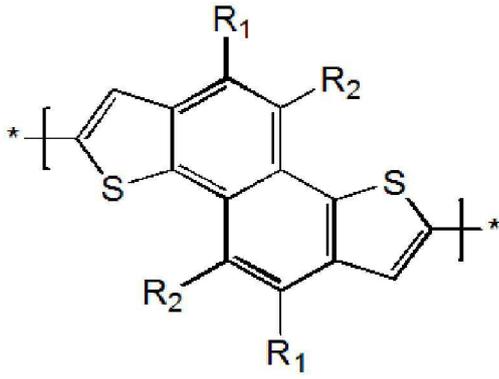
[0060]

[0061] [화학식 2-4]



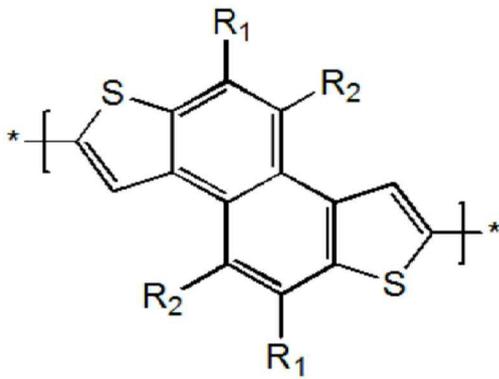
[0062]

[0063] [화학식 2-5]



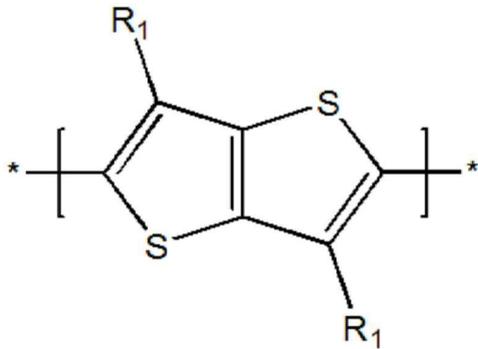
[0064]

[0065] [화학식 2-6]



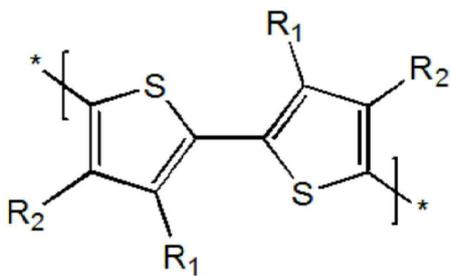
[0066]

[0067] [화학식 2-7]



[0068]

[0069] [화학식 2-8]



[0070]

[0071] 화학식 2-1 내지 화학식 2-8에서,

[0072] R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 수소, 시아노기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폰시기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴아민기; 치환 또는 비치환된 헤

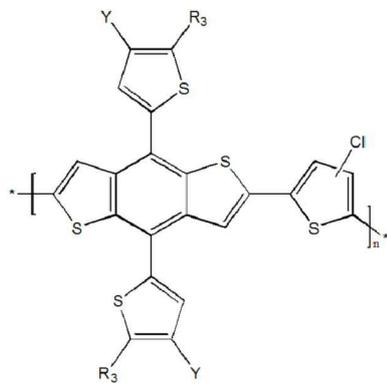
테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 카바졸기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 티오닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 에스터기; 및 N, O, S, Se, Te 원자 중 1개 이상을 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택되거나 인접한 2개의 치환기는 축합고리로 치환될 수 있다.

[0073] 구체적으로, 화학식 2-1 내지 화학식 2-8에서,

[0074] R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 수소, 시아노기; 탄소수 1 내지 20의 알킬기; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기; 탄소수 2 내지 20의 알케닐기; 탄소수 1 내지 20의 알콕시기; 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기; 탄소수 6 내지 20의 아릴술폰시기; 붕소기; 탄소수 1 내지 20의 알킬아민기; 탄소수 6 내지 20의 아랄킬아민기; 탄소수 6 내지 20의 아릴아민기; 탄소수 5 내지 20의 헤테로아릴아민기; 탄소수 6 내지 20의 아릴기; 플루오레닐기; 카바졸기; 티오닐기; 실릴기; 또는 에스터기이다.

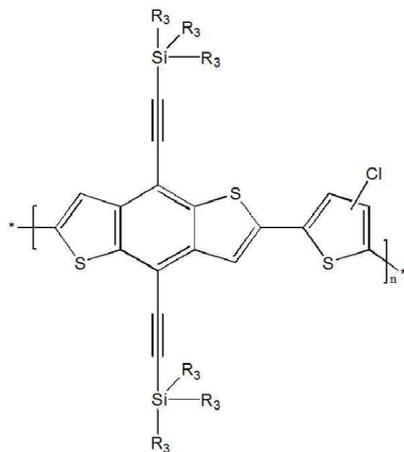
[0075] 구체적으로, 본 발명에 따른 유기반도체 고분자는 하기 화학식 3 및 화학식 4로 나타내는 화합물 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다:

[0076] [화학식 3]



[0077]

[0078] [화학식 4]



[0079]

[0080] 상기 화학식 3 및 화학식4에서,

[0081] n은 10 내지 10,000의 정수이고,

[0082] Y는 불소, 염소, 브롬, 시아노기 또는 수소를 포함하고,

[0083] R<sub>3</sub>는 각각 독립적으로 수소; 시아노기; 또는 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지형의 알킬기일 수 있다.

[0084] 예를 들어, 본 발명에 따른 유기반도체 고분자는 고분자 주쇄에 염소 원자와 탄화수소 사슬을 동시에 도입하여 열적 안정성이 우수할 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 유기반도체 고분자는 열분해 온도가 300℃ 이상일 수 있다. 보다 구체적으로, 본 발명의 유기반도체 고분자는 열분해 온도가 305℃ 이상, 310℃ 이상, 315℃ 이상, 330℃ 이상 또는 340℃ 이상일 수 있다.

- [0085] 본 발명에 따른 유기반도체 고분자는 유기 전도체, 예를 들어 전계 효과 트랜지스터 및 페로브스카이트 태양전지의 전하 수송층; 유기 발광 다이오드, 평면 스크린 및 터치 스크린에서 전하 주입층; ITO 평탄화층; 정전기 방지막; 인쇄 회로; 및 커패시터로서 사용될 수 있으며, 이에 한정되지 않는다.
- [0086] **유기반도체 고분자의 제조방법**
- [0087] 본 발명은 전자공여 전구체; 및 전자수여 전구체를 용매에 용해시켜 혼합용액을 제조하는 단계;
- [0088] 상기 혼합용액에 촉매를 첨가하고 중합시키는 단계; 및
- [0089] 엔드-캡핑제(End-capping agent)를 사용하여 중합반응을 종결시키는 단계를 포함하는 유기반도체 고분자의 제조 방법을 제공한다.
- [0090] 구체적으로, 본 발명의 유기반도체 고분자의 제조방법은 하기와 같다.
- [0091] 1)전자공여 전구체 및 전자수여 전구체를 용매에 용해시켜 혼합용액을 제조하는 단계;
- [0092] 2)상기 혼합용액에 촉매를 첨가하고 중합시키는 단계;
- [0093] 3)엔드-캡핑제를 사용하여 중합반응을 종결시키는 단계;
- [0094] 4)중합반응으로 제조한 공중합체의 불순물 및 미반응물을 제거하고 정제하는 단계; 및
- [0095] 5)촉매를 제거하는 단계;를 포함합니다.
- [0096] 상기 혼합용액을 제조하는 단계에서 전자공여 전구체는 벤조디티오펜(BDT, benzodithiophene), 벤조디티에노티오펜(BDTT, benzodithienothiophene), 나프토디티오펜(NDT, naphthodithiophene), 티에노티오펜(TT, thienothiophene) 및 바이티오펜(BiT, bithiophene)으로 이루어진 유도체 군으로부터 선택된 1종 이상을 한다. 구체적으로, 전자공여 전구체는 알킬 또는 알킬옥시 또는 사이오 알킬과 불소 또는 염소 또는 브롬이 치환된 벤조디티오펜일 수 있다.
- [0097] 또한, 전자수여 전구체는 염소가 치환된 N, O, S, Se 또는 Te 으로 이루어진 헤테로사이클 유도체 군으로부터 선택된 1종 이상을 한다. 구체적으로, 전자수여 전구체는 염소가 치환된 티오펜 또는 염소가 치환된 퓨란일 수 있다.
- [0098] 더불어, 용매는 톨루엔, 벤젠, 에틸벤젠, 디메틸포름아마이드, 클로로벤젠 및 디클로로벤젠으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함한다. 구체적으로, 용매는 톨루엔, 벤젠, 에틸벤젠, 톨루엔과 디메틸포름아마이드(1:10부피%) 혼합물, 클로로벤젠 또는 디클로로벤젠일 수 있다.
- [0099] 상기 혼합용액에 촉매를 첨가하고 중합시키는 단계에서 촉매는 착화합물 촉매 또는 조촉매일 수 있다. 예를 들어, 착화합물 촉매는 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), 비스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(Pd(dba)<sub>2</sub>) 및 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>) 중에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 구체적으로 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), 비스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(Pd(dba)<sub>2</sub>) 또는 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>)일 수 있다. 조촉매는 트리스(o-톨릴)포스핀(P(o-tolyl)<sub>3</sub>), 트리페닐포스핀(pph<sub>3</sub><sup>-</sup>), 및 트리스클로헥실포스핀 테트라플루오로보레이트(Pcy<sub>3</sub>HBF<sub>4</sub>) 중에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 구체적으로, 트리스(o-톨릴)포스핀(P(o-tolyl)<sub>3</sub>), 트리페닐포스핀(pph<sub>3</sub><sup>-</sup>), 또는 트리스클로헥실포스핀 테트라플루오로보레이트(Pcy<sub>3</sub>HBF<sub>4</sub>)일 수 있다.
- [0100] 또한, 상기 혼합용액에 촉매를 첨가하고 중합시키는 단계는 혼합용액을 가열하여 중합할 수 있다. 구체적으로, 가열하는 온도는 80 내지 180℃일 수 있다. 보다 구체적으로, 가열하는 온도는 80 내지 160℃, 80 내지 140℃, 80 내지 120℃, 100 내지 160℃, 100 내지 140℃ 또는 100 내지 120℃일 수 있다.
- [0101] 상기 엔드-캡핑제를 사용하여 중합반응을 종결시키는 단계에서 엔드캡핑제는 2-브로모티오펜 및 2-(트리뷰틸스텐닐)티오펜 중에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 구체적으로 2-브로모티오펜 또는 2-(트리뷰틸스텐닐)티오펜일 수 있다.
- [0102] 상기 중합반응으로 제조한 공중합체의 불순물 및 미반응물을 제거하고 정제하는 단계는 속슬렛 추출기를 이용하여 불순물 및 올리고머를 정제할 수 있다. 구체적으로, 속슬렛 추출은 메탄올, 아세톤, 헥산, 에틸아세테이트,

디클로로메탄, 디클로로프로판, 클로로포름 및 클로로벤젠 순서로 수행될 수 있다.

[0103] 상기 촉매를 제거하는 단계는 고체상 추출법(Solid phase extraction, SPE)을 이용하여 촉매를 제거 및 정제할 수 있다. 구체적으로, 고체상 추출법은 용해도에 따라서 수행되지 않을 수 있다.

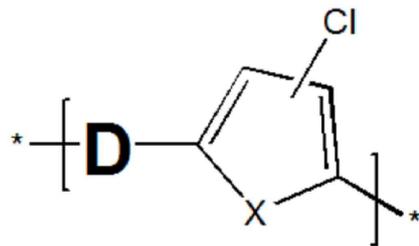
[0104] **유기반도체소자**

[0105] 본 발명은 상기 서술한 유기반도체 고분자를 포함하는 유기반도체소자를 제공한다.

[0106] 상기 유기반도체소자는 유기태양전지, 염료감응형 태양전지, 페로브스카이트 태양전지, 유기전계효과 트랜지스터 또는 유기발광 다이오드를 포함할 수 있다.

[0107] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 유기반도체소자는 하기 화학식 1로 나타내는 유기반도체 고분자를 포함할 수 있다:

[0108] [화학식 1]



[0109] 상기 화학식 1에서,  
[0110] X는 N, O, S, Se 또는 Te이고,

[0111] D는 벤조디티오펜(BDT, benzodithiophene), 벤조디티에노티오펜(BDTT, benzodithienothiophene), 나프토디티오펜(NDT, naphthodithiophene), 티에노티오펜(TT, thienothiophene) 및 바이티오펜(BiT, bithiophene)으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 전자공여 단량체고,  
[0112] n은 10 내지 10,000의 정수이다,

[0113] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, X는 N, O 또는 S이고,  
[0114] D는 벤조디티오펜(BDT, benzodithiophene), 벤조디티에노티오펜(BDTT, benzodithienothiophene), 나프토디티오펜(NDT, naphthodithiophene), 티에노티오펜(TT, thienothiophene) 및 바이티오펜(BiT, bithiophene)으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 전자공여 단량체고,

[0115] n은 10 내지 10,000의 정수이다.  
[0116] 예를 들어, 본 발명에 따른 유기반도체소자는 비풀러렌 화합물 또는 풀러렌 화합물; 및 유기반도체 고분자를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 유기반도체소자는 비풀러렌 화합물 또는 풀러렌 화합물; 및 유기반도체 고분자를 광활성층에 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 유기반도체 고분자는 전자 주개 화합물이고, 비풀러렌 화합물 또는 풀러렌 화합물은 전자 받게 화합물일 수 있다.

[0117] 상기와 같이 전자 주개 화합물로 비풀러렌 화합물 또는 풀러렌 화합물을 포함하는 경우 이를 포함하는 유기반도체소자의 전자 이동이 원활해지는 이점이 있을 수 있다.  
[0118] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 유기반도체소자는 기재; 제1 버퍼층; 상기 서술한 유기반도체 고분자를 포함하는 광활성층; 제2 버퍼층 및 전극을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 유기반도체소자는 기재; 제1 버퍼층; 상기 서술한 유기반도체 고분자를 포함하는 광활성층; 제2 버퍼층 및 전극이 순차적으로 적층된 구조일 수 있다.

[0119] 구체적으로, 상기 기재는 알루미늄(Al), 인듐 주석 산화물(indium tin oxide, ITO), 금(Au), 은(Ag), 플로린이 도핑된 주석 산화물(fluorine doped tin oxide; FTO), 알루미늄이 도핑된 아연 산화물(aluminium doped zinc oxide, AZO), 인듐 아연 산화물(indium zinc oxide, IZO), 인듐 아연 주석 산화물(indium zinc tin oxide, IZTO) ZnO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 안티모니 주석 산화물(antimony tin oxide, ATO)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로 상기 기재는 알루미늄(Al), 인듐 주석 산화물(indium tin oxide, ITO), 인듐 아연 산화물(indium zinc oxide, IZO) 또는 인듐 아연 주석 산화물(indium

zinc tin oxide, IZTO)일 수 있다.

[0121] 또한, 상기 제1 버퍼층 및 제2 버퍼층은 각각 독립적으로 아연 산화물, 티타늄 산화물, 몰리브덴 산화물, 니켈 산화물 및 텅스텐 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 제1 버퍼층 및 제2 버퍼층은 각각 독립적으로 아연산화물, 티타늄 산화물 또는 몰리브덴 산화물을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 제1 버퍼층 및 제2 버퍼층을 각각 독립적으로 아연산화물 또는 몰리브덴 산화물일 수 있다.

[0122] 더욱이, 상기 광활성층은 비풀러렌 화합물 또는 풀러렌 화합물; 및 유기반도체 고분자를 포함할 수 있다. 구체적으로, 유기반도체 고분자는 전자 주개 화합물이고, 비풀러렌 화합물 또는 풀러렌 화합물은 전자 받게 화합물일 수 있다.

[0123] 예를 들어, 상기 비풀러렌 화합물은 3,9-비스(2-메틸렌-(3-(1,1-디시아노메틸렌)-인다논))-5,5,11,11-테트라키스(4-헥실페닐)-디티에노[2,3-d:2',3'-d']-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜(ITIC), 3,9-비스(2-메틸렌-(3-(1,1-디시아노메틸렌)-인다논))-5,5,11,11-테트라키스(5-헥실티에닐)-디티에노[2,3-d:2',3'-d']-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜(ITIC-Th), 2,7-비스(3-디시아노메틸렌-2Z-메틸렌-인단-1-원)-4,4,9,9-테트라헥실-4,9-디히드로-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜(IDIC), 3,9-비스(2-메틸렌-((3-(1,1-디시아노메틸렌)-6,7-디플루오로)-인다논))-5,5,11,11-테트라키스(4-헥실페닐)-디티에노[2,3-d:2',3'-d']-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜(ITIC-4F), 2,2'-((2Z,2'Z)-((4,4,9-트리스(4-헥실페닐)-9-(4-펜틸페닐)-4,9-디히드로-s-인다세노[1,2-b:5,6-b-디티오펜-2,7-디일)비스(4-((2-에틸헥실)옥시)티오펜-5,2-디일))비스(메타닐일리덴))비스(5,6-디플루오로-3-옥소-2,3-디히드로-1H-인덴-2,1-디일리덴))디말로노니트릴(IEICO-4F), 2,2'-((2Z,2'Z)-((4,4,9-트리스(4-헥실페닐)-9-(4-펜틸페닐)-4,9-디히드로-s-인다세노[1,2-b:5,6-b-디티오펜-2,7-디일)비스(4-((2-에틸헥실)옥시)티오펜-5,2-디일))비스(메타닐일리덴))비스(5,6-디클로로-3-옥소-2,3-디히드로-1H-인덴-2,1-디일리덴))디말로노니트릴(IEICO-4C1), 2,2'-((2Z,2'Z)-((12,13-비스(2-에틸헥실)-3,9-디운데실-12,13-디히드로-[1,2,5]티아디아졸로[3,4-e]티에노[2'',3''':4',5']티에노[2',3':4,5]피롤로[3,2-g]티에노[2',3':4,5]티에노[3,2-b]인돌-2,10-디일)비스(메타닐일리덴))비스(5,6-디플루오로-3-옥소-2,3-디히드로-1H-인덴-2,1-디일리덴))디말로노니트릴(Y6 or BTP-4F) 및 2,2'-((2Z,2'Z)-((12,13-비스(2-에틸헥실)-3,9-디운데실-12,13-디히드로-[1,2,5]티아디아졸로[3,4-e]티에노[2'',3''':4',5']티에노[2',3':4,5]피롤로[3,2-g]티에노[2',3':4,5]티에노[3,2-b]인돌-2,10-디일)비스(메타닐일리덴))비스(5,6-디클로로-3-옥소-2,3-디히드로-1H-인덴-2,1-디일리덴))디말로노니트릴(Y7 or BTP-4C1) 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 비풀러렌 화합물은 3,9-비스(2-메틸렌-(3-(1,1-디시아노메틸렌)-인다논))-5,5,11,11-테트라키스(4-헥실페닐)-디티에노[2,3-d:2',3'-d']-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜(ITIC), 3,9-비스(2-메틸렌-(3-(1,1-디시아노메틸렌)-인다논))-5,5,11,11-테트라키스(5-헥실티에닐)-디티에노[2,3-d:2',3'-d']-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜(ITIC-Th), 2,7-비스(3-디시아노메틸렌-2Z-메틸렌-인단-1-원)-4,4,9,9-테트라헥실-4,9-디히드로-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜(IDIC), 3,9-비스(2-메틸렌-((3-(1,1-디시아노메틸렌)-6,7-디플루오로)-인다논))-5,5,11,11-테트라키스(4-헥실페닐)-디티에노[2,3-d:2',3'-d']-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜(ITIC-4F), 2,2'-((2Z,2'Z)-((4,4,9-트리스(4-헥실페닐)-9-(4-펜틸페닐)-4,9-디히드로-s-인다세노[1,2-b:5,6-b-디티오펜-2,7-디일)비스(4-((2-에틸헥실)옥시)티오펜-5,2-디일))비스(메타닐일리덴))비스(5,6-디플루오로-3-옥소-2,3-디히드로-1H-인덴-2,1-디일리덴))디말로노니트릴(IEICO-4F), 2,2'-((2Z,2'Z)-((4,4,9-트리스(4-헥실페닐)-9-(4-펜틸페닐)-4,9-디히드로-s-인다세노[1,2-b:5,6-b-디티오펜-2,7-디일)비스(4-((2-에틸헥실)옥시)티오펜-5,2-디일))비스(메타닐일리덴))비스(5,6-디클로로-3-옥소-2,3-디히드로-1H-인덴-2,1-디일리덴))디말로노니트릴(IEICO-4C1), 2,2'-((2Z,2'Z)-((12,13-비스(2-에틸헥실)-3,9-디운데실-12,13-디히드로-[1,2,5]티아디아졸로[3,4-e]티에노[2'',3''':4',5']티에노[2',3':4,5]피롤로[3,2-g]티에노[2',3':4,5]티에노[3,2-b]인돌-2,10-디일)비스(메타닐일리덴))비스(5,6-디플루오로-3-옥소-2,3-디히드로-1H-인덴-2,1-디일리덴))디말로노니트릴(Y6 or BTP-4F) 또는 2,2'-((2Z,2'Z)-((12,13-비스(2-에틸헥실)-3,9-디운데실-12,13-디히드로-[1,2,5]티아디아졸로[3,4-e]티에노[2'',3''':4',5']티에노[2',3':4,5]피롤로[3,2-g]티에노[2',3':4,5]티에노[3,2-b]인돌-2,10-디일)비스(메타닐일리덴))비스(5,6-디클로로-3-옥소-2,3-디히드로-1H-인덴-2,1-디일리덴))디말로노니트릴(Y7 or BTP-4C1)일 수 있다.

[0124] 또한, 상기 풀러렌 화합물은 C<sub>60</sub> 풀러렌 유도체 및 C<sub>70</sub> 풀러렌 유도체 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 풀러렌 화합물은 C<sub>60</sub> 풀러렌 유도체 또는 C<sub>70</sub> 풀러렌 유도체일 수 있다. 보다 구체적으로, 풀러렌 화합물은 C<sub>60</sub> 풀러렌 유도체일 수 있다. 예를 들어, 상기 풀러렌 화합물은 [6,6]-페닐-C<sub>61</sub>-부틸산메틸에스터(PC<sub>61</sub>BM), [6,6]-페닐-C<sub>71</sub>-부틸산메틸에스터(PC<sub>71</sub>BM), 1',1'',4',4''-테트라히드로-디[1,4]메타노나프탈레노[5,6]풀러렌-C<sub>60</sub>(IC<sub>60</sub>BA), 비스(1-[3-(메톡시카보닐)프로필]-1-페닐)-[6,6]C<sub>62</sub>(Bis-PC<sub>60</sub>BM) 및 비스(1-[3-(메톡시카보닐)프로

필]-1-페닐)-[6,6]C<sub>72</sub>(Bis-PC<sub>70</sub>BM)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 풀러렌 화합물은 [6,6]-페닐-C<sub>61</sub>-부틸산메틸에스터(PC<sub>61</sub>BM), [6,6]-페닐-C<sub>71</sub>-부틸산메틸에스터(PC<sub>71</sub>BM), 1',1'',4',4''-테트라히드로-디[1,4]메타노나프탈레노[5,6]풀러렌-C<sub>60</sub>(IC<sub>60</sub>BA), 비스(1-[3-(메톡시카보닐)프로필]-1-페닐)-[6,6]C<sub>62</sub>(Bis-PC<sub>60</sub>BM) 또는 비스(1-[3-(메톡시카보닐)프로필]-1-페닐)-[6,6]C<sub>72</sub>(Bis-PC<sub>70</sub>BM)일 수 있다.

[0125] 본 발명에 따른 유기반도체소자는 상기와 같은 구성을 가짐으로써 우수한 에너지 변환효율을 나타낼 수 있다. 구체적으로, 본 발명에 따른 유기반도체소자는 에너지 변환효율이 9% 이상일 수 있다. 보다 구체적으로, 본 발명의 유기반도체소자는 에너지 변환효율이 9% 이상, 9.5% 이상, 10% 이상 또는 11% 이상일 수 있다.

[0126] 본 발명에 따른 페로브스카이트 태양전지는 정공수송층으로서 본 유기반도체 고분자를 포함할 수 있으며, 페로브스카이트에서 대표적으로 사용되는 spiro-OMeTAD(2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-4-methoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene)을 대체할 수 있다.

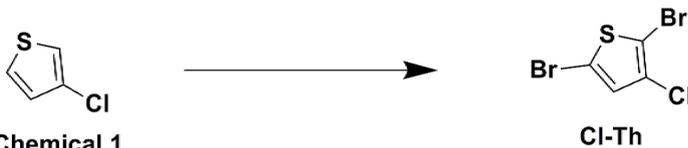
[0127] 또한, 본 발명에 따른 전계효과 트랜지스터는 상기 서술한 유기반도체 고분자를 유기반도체층에 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 전계효과 트랜지스터는 활성반도체층으로서 상기 유기반도체 고분자가 사용될 수 있으며, 실리콘이나 금속산화물 무기반도체를 유기물로 대체할 수 있다.

[0128] 더불어, 본 발명에 따른 유기발광다이오드는 상기 유기반도체 고분자를 정공운송층 또는 정공주입층에 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 유기발광다이오드는 정공운송층 또는 정공주입층으로서 본 유기반도체 고분자가 사용될 수 있으며, 단분자를 대체할 수 있다.

[0130] 이하, 상기 서술한 내용을 바탕으로, 실시예와 도면을 참조하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위를 한정하려는 것은 아니다.

[0132] **제조예: Cl-Th 모노머의 합성**

[0133] 2,5-디브로모-4-클로로티오펜의 제조(Cl-Th) [도 1, 2 참고]

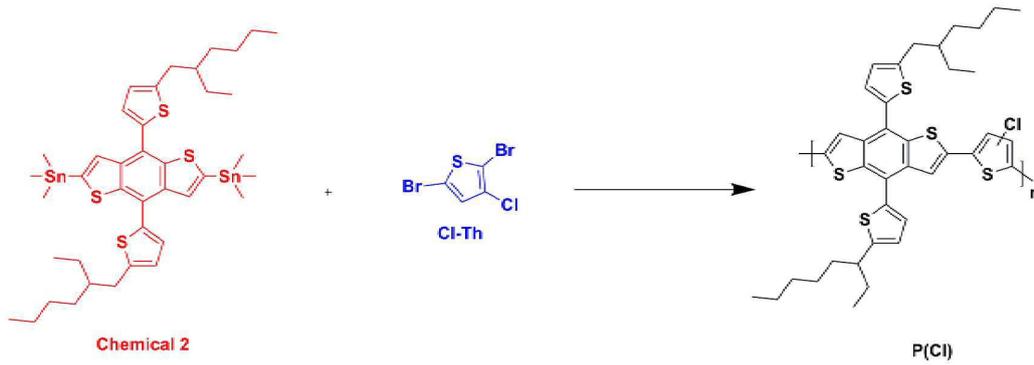


[0134] **Chemical 1**

[0135] 250 mL 3구 플라스크를 진공 및 질소 치환한다. 질소분위기 하에서 5.1 g (42.0 mmol)의 화합물 1(Chemical 1)과 45 mL의 무수 다이옥센(Dioxane)을 넣고 30분 동안 교반한다. 상온의 어두운 상태에서 7.58 mL (147.0 mmol)의 브롬(Bromine)을 드롭핑 펀넬(dropping funnel)에 넣고 약 10분 동안 천천히 적가한다. 상온에서 4시간 교반 후, 70° C에서 24시간 가열한다. 상온으로 식히고 TLC(Thin layer chromatography)로 반응 상태를 확인하고 아세트산 또는 황산 또는 BPO를 반응 상태에 따라 소량 첨가하여 반응물을 모두 소모시킨다. 열음 욕조 하에서 포화 수산화나트륨 수용액을 넣어 중화시키고 클로로포름으로 3번 이상 추출하고 유기층을 마그네슘 설페이트(MgSO<sub>4</sub>, Magnesium sulfate)로 수분 제거한다. 용매를 제거한 후 실리카 겔 컬럼 크로마토피(헥산, R<sub>f</sub> = 1.0)로 정제 또는 메탄올로 재결정한다. 10.4 g (37.8 mmol, 90.0%)의 무색 결정(Crystal)을 수득하고 냉동 보관한다. 도 1 및 2를 살펴보면, <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 6.883 (s, 1H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 130.0, 126.8, 111.2, 107.9.인 것을 알 수 있다.

[0136] **실시예 1: P(Cl) 고분자의 합성**

[0137] 1.1: P(Cl)의 중합 [도 3 참고]

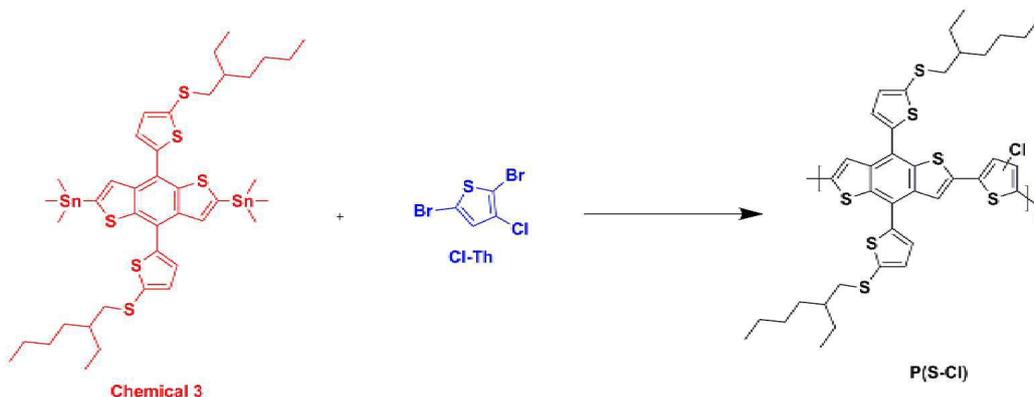


[0138]

[0139] 10-20mL 바이알을 준비한다. 54.8 mg (0.20 mmol)의 2,5-디브로모-3-클로로티오펜(Cl-Th), 180.8 mg (0.20 mmol)의 4,8-비스[5-(2-에틸헥실)티오펜-2-일]-2,6-비스(트리메틸스태닐)벤조-[1,2-b:4,5-b']디티오펜 (Chemical 2)을 각각 넣는다. 이어서 16 mg (0.01385 mmol, 6.925 몰%)의 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>를 넣고 뚜껑을 캡핑 (Capping)한다. 진공상태에서 1시간 교반한다. 질소 치환 후에 7 mL의 무수 톨루엔(Toluene)을 넣고 버블링 (Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 10분 동안 진공을 잡는다. 질소 치환 후 110°C에서 3시간 반응한다. 반응 도중 노란색에서 붉은색 그리고 점도가 높아지는 과정을 감시한다. 흔들어보았을 때 버블링과 석출된 부분이 발견되면, 즉시 0.1mL의 2-브로모티오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑한다. 이어서 0.2mL의 2-(트리부틸스텐닐)티오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑한다. 상온으로 식히고 메탄올에 침전 시킨다. 골무(Thimble)에 고분자를 넣고 메탄올, 아세톤, 헥산, 에틸 아세테이트, 디클로로메탄, 디클로로프로펜 그리고 클로로포름 순으로 속슬렛 추출을 통해서 정제한다. 각각의 분획에서의 여과액은 감압 하에서 농축되고, 특히 클로로포름에 용해된 물질은 SPE 정제하여 차가운 메탄올로 재침전한다. 필터 후, 진공오븐에서 50° C로 24시간 동안 건조한다. 120 mg(0.17 mmol, 85.0%)의 붉은색 입자(powder)를 수득한다. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)은 도 3과 같이 나타났다.

[0140] 실시예 2: P(S-Cl) 고분자의 합성

[0141] 2.1: P(S-Cl)의 중합 [도 4 참고]



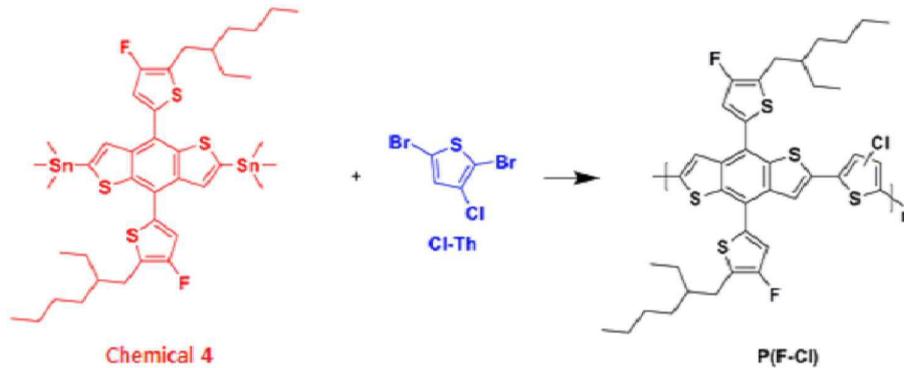
[0142]

[0143] 10-20mL 바이알을 준비한다. 54.8 mg (0.20 mmol)의 2,5-디브로모-3-클로로티오펜(Cl-Th), 193.6 mg (0.20 mmol)의 4,8-비스[5-(2-싸이오에틸헥실)티오펜-2-일]-2,6-비스(트리메틸스태닐)벤조-[1,2-b:4,5-b']디티오펜 (Chemical 3)를 각각 넣는다. 이어서 16 mg (0.01385 mmol, 6.925 몰%)의 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>를 넣고 뚜껑을 캡핑 (Capping)한다. 진공상태에서 1시간 교반한다. 질소 치환 후에 7 mL의 무수 톨루엔(Toluene)을 넣고 버블링 (Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 10분 동안 진공을 잡는다. 질소 치환 후 110°C에서 3시간 반응한다. 반응 도중 노란색에서 붉은색 그리고 점도가 높아지는 과정을 감시한다. 흔들어보았을 때 버블링과 석출된 부분이 발견되면, 즉시 0.1mL의 2-브로모티오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑한다. 이어서 0.2mL의 2-(트리부틸스텐닐)티오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑한다. 상온으로 식히고 메탄올에 침전 시킨다. 골무(Thimble)에 고분자를 넣고 메탄올, 아세톤, 헥산, 에틸 아세테이트, 디클로로메탄, 디클로로프로펜 그리고 클로로포름 순으로 속슬렛 추출을 통해서 정제한다. 각각의 분획에서의 여과액은 감압 하에서 농축되고, 특히 클로로포름에 용해된 물질은 SPE 정제하여 차가운 메탄올로 재침전한다. 필터 후, 진공오븐에서 50° C로 24시간 동안 건조한다. 85

mg (0.11 mmol, 55.0%)의 붉은색 입자(powder)를 수득한다. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)은 도 4와 같이 나타났다.

[0144] 실시예 3. P(F-Cl) 고분자의 합성

[0145] 3.1: P(F-Cl)의 중합 [도 5 참고]

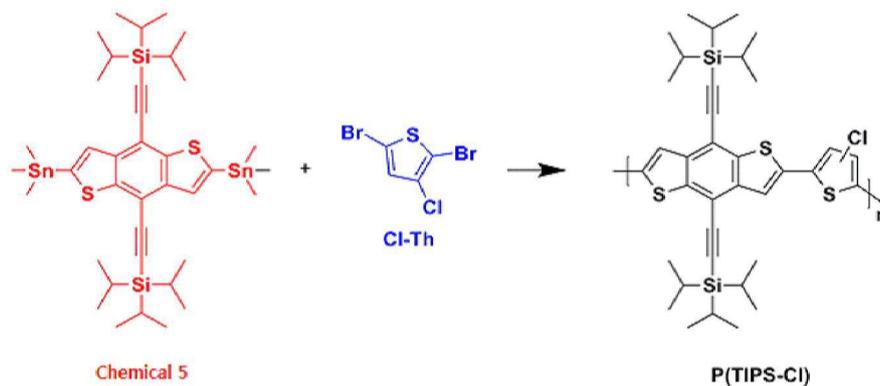


[0146]

[0147] 10-20mL 바이알을 준비한다. 54.8 mg (0.20 mmol)의 2,5-디브로모-3-클로로티오펜(Cl-Th), 193.6 mg (0.20 mmol)의 4,8-비스[5-(2-에틸헥실-3-플루오르)티오펜-2-일]-2,6-비스(트리메틸스테닐)벤조-[1,2-b:4,5-b']디티오펜 (Chemical 4)를 각각 넣는다. 이어서 16 mg (0.01385 mmol, 6.925 몰%)의 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>를 넣고 뚜껑을 캡핑(Capping)한다. 진공상태에서 1시간 교반한다. 질소 치환 후에 7 mL의 무수 톨루엔(Toluene)을 넣고 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 10분 동안 진공을 잡는다. 질소 치환 후 110° C에서 3시간 반응한다. 반응 도중 노란색에서 붉은색 그리고 점도가 높아지는 과정을 감시한다. 흔들어보았을 때 버블링과 석출된 부분이 발견되면, 즉시 0.1mL의 2-브로모티오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑한다. 이어서 0.2mL의 2-(트리뷰틸스텐닐)티오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑한다. 상온으로 식히고 메탄올에 침전 시킨다. 골무(Thimble)에 고분자를 넣고 메탄올, 아세톤, 헥산, 에틸 아세테이트, 디클로로메탄, 디클로로프로펜 그리고 클로로포름 순으로 속슬렛 추출을 통해서 정제한다. 각각의 분획에서의 여과액은 감압 하에서 농축되고, 특히 클로로포름에 용해된 물질은 SPE 정제하여 차가운 메탄올로 재침전한다. 필터 후, 진공오븐에서 50°C로 24시간 동안 건조한다. 114 mg (0.154 mmol, 76.9%)의 붉은색 입자(powder)를 수득한다. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)은 도 5와 같이 나타났다.

[0148] 실시예 4. P(TIPS-Cl) 고분자의 합성

[0149] 4.1: P(TIPS-Cl)의 중합 [도 6 참고]



[0150]

[0151] 10-20mL 바이알을 준비한다. 54.8 mg (0.20 mmol)의 2,5-디브로모-3-클로로티오펜(Cl-Th), 193.6 mg (0.20 mmol)의 화합물 5(Cheimal 5)를 각각 넣는다. 이어서 16 mg (0.01385 mmol, 6.925 몰%)의 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>를 넣고 뚜껑을 캡핑(Capping)한다. 진공상태에서 1시간 교반한다. 질소 치환 후에 7 mL의 무수 톨루엔(Toluene)을 넣고 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 10분 동안 진공을 잡는다. 질소 치환 후 110°C에서 3시간 반응한다. 반응 도중 노란색에서 붉은색 그리고 점도가 높아지는 과정을 감시한다. 흔들어보았을 때 버블링과 석출된 부분이 발견되면, 즉시 0.1mL의 2-브로모티오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑한다. 이어서 0.2mL의 2-(트리뷰틸스텐닐)티오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑한다. 상온으로 식히고 메탄올에 침전 시킨다. 골무(Thimble)에 고분자를 넣고 메탄올, 아세톤, 헥산, 에틸 아세테이트, 디클로로메탄, 디클로로프로펜 그리고 클로로포름 순으로

로 속슬렛 추출을 통해서 정제한다. 각각의 분획에서의 여과액은 감압 하에서 농축되고, 특히 클로로포름에 용해된 물질은 SPE 정제하여 차가운 메탄올로 재침전한다. 필터 후, 진공오븐에서 50°C로 24시간 동안 건조한다. 34.5 mg (0.05 mmol, 25.0%)의 붉은색 입자(powder)를 수득한다. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)은 도 6과 같이 나타났다.

[0152] **실시예 5: 유기태양전지의 제조**

[0153] 상기 합성된 고분자들의 물적 및 광학적·전기화학적 특성 분석을 하였다. 이를 토대로 공중합체들의 역 구조 유기태양전지 소자를 제작하여 성능을 평가하였다. 역 구조 유기태양전지는 ITO/ZnO/고분자:ITIC-Th=1:1/MoO<sub>3</sub>/Ag와 같이 제작되었다[도 12 참고]. 우선 패터화된 ITO 유리 기판을 세척제(Alconox), 아세톤, 아이소프로판올(Isopropanol, IPA), 초순수 순서로 세척했다. 건조 후, UV-오존 처리로 표면을 하이드로필릭(Hydrophilic) 특성으로 개질했다. 그 다음 졸-겔 법으로 ZnO 전구체 용액을 제조하여 약 30-40 nm의 두께를 갖는 ZnO 박막을 형성했다. 상기 박막은 대기 중에서 200° C로 1시간 동안 가열했다. 이 후 과정들은 글러브박스 내 질소 분위기 하에서 수행했다. 광활성층은 각 용액의 조건에 따라 90-100 nm 두께로 스핀 코팅했다. 더욱 자세하게는 광활성층 용액은 실시예 1에서 제조한 P(C1) 고분자와 비폴러렌계 전자 받개인 ITIC-Th를 1:1, 1.2 wt% 농도로 혼합하고 클로로벤젠(CB, Chlorobeznene)에 디아이오도옥텐(DIO, Diiodooctane)를 0.5% 소량 첨가하여 준비하였다. 최종적으로 5 nm의 MoO<sub>3</sub>/100 nm Ag 막의 전극 상부가 고 진공(10<sup>-6</sup> Torr 미만) 하에서 열적으로 증착되었다. 제조된 소자의 광활성 면적은 0.04 내지 0.12 cm<sup>2</sup>였다. 솔라 시뮬레이터(Newport Oriel, 1000 W)는 대기 질량(Air mass: AM) 1.5G 필터로 특성화되었다. 솔라 시뮬레이터의 세기는 AIST-인증된 실리콘 기준 소자를 이용하여 100 mW·cm<sup>-2</sup>으로 맞추었다. 전류-전압 거동은 Keithley 2400 SMU를 이용하여 측정되었다. EQE(External quantum efficiency) 거동은 Polaronix K3100 IPCPE 측정 시스템(McScience Inc.)을 이용하여 측정되었다.

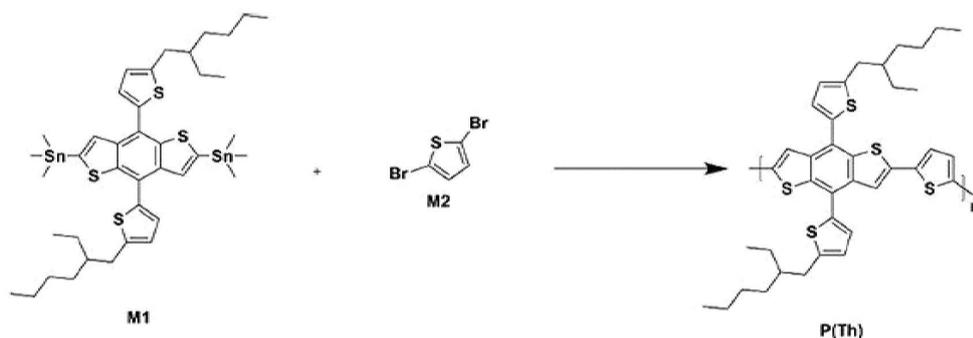
[0154] **실시예 6**

[0155] 실시예 1에서 제조한 P(C1) 고분자와 비폴러렌계 전자 받개인 ITIC-Th를 1:1.25, 1.2 wt% 농도로 혼합하고 클로로벤젠(CB, Chlorobeznene)에 디아이오도옥텐(DIO, Diiodooctane)를 0.5% 소량 첨가하여 제조한 광활성층 용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 유기태양전지를 제조하였다.

[0156] **실시예 7**

[0157] 실시예 2에서 제조한 P(S-C1) 고분자와 비폴러렌계 전자 받개인 ITIC-Th를 1:1, 1.0 wt% 농도로 혼합하고 클로로벤젠(CB, Chlorobeznene)에 디아이오도옥텐(DIO, Diiodooctane)를 0.5% 소량 첨가하여 제조한 광활성층 용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 유기태양전지를 제조하였다.

[0158] **비교예 1:P(Th) 고분자의 합성**



[0159]

[0160] 10-20mL 바이알을 준비한다. 48.38 mg (0.20 mmol)의 2,5-디브로모티오펜(M2), 180.8 mg (0.20 mmol)의 4,8-비스[5-(2-에틸헥실)티오펜-2-일]-2,6-비스(트리메틸스테인)벤조-[1,2-b:4,5-b']디티오펜(M1)을 각각 넣는다. 이어서 16 mg (0.01385 mmol, 6.925 몰%)의 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>를 넣고 뚜껑을 캡핑(Capping)한다. 진공상태에서 1시간 교반한다. 질소 치환 후에 7 mL의 무수 톨루엔(Toluene)을 넣고 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 10분 동안 진공을 잡는다. 질소 치환 후 110°C에서 3시간 반응한다. 반응 도중 노란색에서 붉은색 그리고 점도가 높아지는 과정을 감시한다. 흔들어보았을 때 버블링과 석출된 부분이 발견되면, 즉시 0.1mL의 2-브로모티오펜을

넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑한다. 이어서 0.2mL의 2-(트리뷰틸스텐닐)티오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑한다. 상온으로 식히고 메탄올에 침전 시킨다. 골무(Thimble)에 고분자를 넣고 메탄올, 아세톤, 헥산, 에틸아세테이트, 디클로로메탄, 디클로로프로펜 그리고 클로로포름 순으로 속슬렛 추출을 통해서 정제한다. 각각의 분획에서의 여과액은 감압 하에서 농축되고, 특히 클로로포름에 용해된 물질은 SPE 정제하여 차가운 메탄올로 재침전한다. 필터 후, 진공오븐에서 50℃로 24시간 동안 건조한다. 71 mg (0.134 mmol, 67.0%)의 붉은색 입자 (powder)를 수득한다.

[0161] **비교예 2: 유기태양전지 제조**

[0162] 비교예 1의 P(Th) 고분자와 비폴러렌계 전자 받게인 ITIC-Th를 1:1.25, 1.2 wt% 농도로 혼합하고 클로로벤젠 (CB, Chlorobeznene)에 다이이오도옥텐(DIO, Diiodooctane)를 0.5% 소량 첨가하여 제조한 광활성층 용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 유기태양전지를 제조하였다.

[0164] **실험예 1: Cl-Th의 가우시안(Gaussian) 분석**

[0165] 할로겐 치환된 티오펜들의 컴퓨팅 시뮬레이션 계산 [도 7 참고]

[0166] 다양한 형태로 할로겐이 도입된 티오펜의 밴드갭, HOMO, LUMO 및 쌍극자 모멘트 세기를 컴퓨팅 시뮬레이션을 통해 계산 및 비교 예측하였다. 다음의 단일 티오펜과(Th), 플루오르 티오펜(F-Th), 알킬(계산 시간 단축을 위해 메틸기로 치환함), 플루오르 티오펜(CH<sub>3</sub>,F-Th) 및 클로로 티오펜(Cl-Th), 총 4종의 모노머를 구조 최적화 및 DFT(Density functional theory) 계산하였다. 계산 결과 밴드갭, HOMO, LUMO 및 쌍극자 모멘트 세기 부분에서 모두 Cl-Th가 가장 우수한 특성을 갖는 것을 볼 수 있다. 특히, 유기반도체 물질에서 우수한 특성을 갖는 F-Th와 비교해보면 Cl-Th의 LUMO의 세기는 -0.614 eV로 -0.17 eV 증가하고 쌍극자 세기 또한 1.4021 D로서 0.38 이상 증가하는 것으로 나타났다. 이와 같은 특성들로 인해 본 발명에서 제안하는 염소를 포함하는 신규 D1-A1 구조의 고분자들은 F-Th가 도입된 고분자 보다 강한 전자 끌개 특성을 가지며 밴드갭이 작아질 것을 예측할 수 있었다. 또한, 다양한 전자 받게 특성을 갖는 전자공여 단량체와의 조합할 수 있는 폭이 넓어져 여러 특성을 갖는 우수한 고분자를 만들 수 있다는 장점이 있다.

[0167] **실험예 2: 염소를 포함하는 신규 고분자들의 특성 분석**

[0168] 1) 고분자들의 물적 특성

[0169] 본 발명에 따른 유기반도체 고분자의 물적 특성을 확인하기 위해, 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1에서 제조된 유기반도체 고분자를 대상으로, 하기와 같이 상기 합성된 고분자들의 구조적 변화에 따른 물적 특성 분석을 하였다. 수평균분자량(Number average molecular weight, M<sub>n</sub>), 중량평균분자량(Weight average molecular weight, M<sub>w</sub>) 및 다분산지수(Polydispersity index, PDI)와 같은 분자량 분석은 클로로포름을 사용한 GPC(Gel permeation chromatography) 측정으로 수행되었다. 열분해 온도(Thermal decomposition temperature, T<sub>d</sub>)는 TGA(Thermogravimetric analysis) 측정(NETZSCH 209 F3)으로 수행되었다(표 1 참고).

**표 1**

[0170]

	M <sub>n</sub> [Da]	M <sub>w</sub> [Da]	PDI	Td [°C]
실시예 1(P(C1))	40,220	80,945	2.01	395
실시예 2(P(S-C1))	16,200	32,333	1.96	370
실시예 3(P(F-C1))	21,112	39,880	1.89	420
실시예 4(P(TIPS-C1))	6,950	13,308	1.91	355
비교예 1(P(Th))	17,300	25,400	1.47	330

[0171]

표 1을 살펴보면, 실시예 1 내지 4에서 제조한 염소 원자가 치환된 티오펜기반 유기반도체 고분자들의 수평균 분자량이 약 0.7X10<sup>3</sup> 내지 4.0X10<sup>4</sup> g/mol이고, 중량평균 분자량이 약 1.3X10<sup>4</sup> 내지 8.1X10<sup>4</sup> g/mol이며, 다분산지수는 1.89 내지 2.01인 것을 알 수 있다. 이를 통해, 본 발명에 따른 유기반도체 고분자들은 실시예 4를 제외하고는 모두 비교예 1보다 높은 중량평균 분자량을 가져 공액 구조 확장을 의미하는 분자 사슬이 길어 경우에 따라 보다 원활한 전하 수송 특성 및 전도 특성을 가질 것을 알 수 있다. 더욱 자세하게는, 전도성 고분자는 또한 수평균분자량과 중량평균분자량의 적절한 값과 비를 갖는 것이 중요한데, 염소 치환으로 인해 고분자들의 입체

무작위구조(regio-random structures)가 증가하여 다분산 지수는 비교예 1보다 다소 높아지지만 중합체의 향상된 용해도 특성으로 인해 중량평균분자량이 증가하여 물리적인 특성이 향상될 수 있다.

[0172] 이는, 염소가 치환되지 않은 비교예 1이 실시예 1 내지 4에서 제조한 유기반도체 고분자들의 열분해 온도( $T_d$ )를 비교하면 명확히 알 수 있는데, 25°C 내지 90°C 가량 열적안정성이 우수한 것으로 증명된다. 이를 통해, 본 발명에 따른 유기반도체 고분자들은 열분해 온도가 355°C 이상으로 열적 안정성이 보다 우수한 것을 알 수 있다.

[0173] 2) 고분자들의 광학적·전기화학적 특성 [도 8, 9 참고]

[0174] 본 발명에 따른 유기반도체 고분자의 광학적, 전기화학적 특성을 확인하기 위해, 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1에서 제조된 유기반도체 고분자를 대상으로, 상기 합성된 고분자들의 구조적 변화에 따른 광학적·전기화학적 특성 분석을 하였다. HOMO(Highest occupied molecular orbital), LUMO(Lowest occupied molecular orbital) 및 밴드갭( $E_g^{opt}$ )과 같은 분석들은 UV(HP Agilent 8453 UV-Vis spectrophotometer)와 CV(Znahrer IM6eX electrochemical workstation) 측정으로 수행되었다. 상기 합성된 고분자들의 밴드갭은  $1239/\lambda_{onset}$ 을 통해 계산하였고, 측정 시의 페로센 반과준위( $E_{1/2}$ , ferrocene)는 세 고분자의 페로센 반과준위는 0.50 eV로 측정되었다. 이를 다음의 전기화학식 [ $E_{HOMO} = -4.8 - (E_{onset} - E_{1/2}, ferrocene)$ ]에 측정된 산화 onset 에너지 ( $E_{onset}$ )값과 함께 도입하여 고분자들의 HOMO 에너지 준위를 각각 구하였다(표 2 참고).

표 2

	HOMO [eV]	LUMO [eV]	$E_g^{opt}$ (eV)
실시예 1(P(C1))	-5.45	-3.53	1.92
실시예 2(P(S-C1))	-5.48	-3.53	1.95
실시예 3(P(F-C1))	-5.64	-3.66	1.98
실시예 4(P(TIPS-C1))	-5.58	-3.48	2.10
비교예 1(P(Th))	-5.32	-3.32	2.03

[0175] 표 2를 살펴보면, 실시예와 비교예의 에너지 레벨값을 확인할 수 있고, 실시예 1 내지 3에서 제조한 유기반도체 고분자는 HOMO 준위가 -5.45eV 내지 -5.64eV이고, LUMO 준위가 -3.48eV 내지 -3.66eV으로 밴드갭 에너지가 1.92 eV 내지 2.10eV인 것을 확인할 수 있다. 이를 통해, 할로젠 원자인 염소 원자의 도입으로 본 발명에 따른 유기반도체 고분자의 HOMO와 LUMO 레벨의 값이 낮아진 것을 알 수 있다.

[0177] 도 8 및 도 9를 살펴보면, 실시예의 광학적, 전기화학적 특성을 확인할 수 있다. 하기 도 8을 살펴보면, 실시예들의 유기반도체 고분자의 용액 상태 및 필름 형태에서의 광 흡수 피크를 나타낸 그래프로, 염소 치환된 티오펜 기반 유기반도체 고분자들 모두 320-650 nm에서 흡수피크(absorption peaks)를 가지며 밴드갭이 1.92 내지 2.10으로 와이드 밴드갭(wide band gap)을 가져, 로우 밴드갭(low band gap)을 갖는 상대 비폴러렌 엑셉터들과 광활적 보상과 매칭이 잘 일어날 수 있음을 나타낸다. 또한, 실시예 4를 제외하고는 비교예 1의 P(Th) 고분자보다 밴드갭을 보다 낮출 수 있어 향상된 광흡수 영역으로 인해 단락 전류밀도 측면에서 향상을 기대할 수 있다.

[0178] 이어서, 도 9를 살펴보면, 염소 치환된 티오펜 기반 유기반도체 고분자들의 순환전압전류법(Cyclic Voltammetry)의 실험 결과 그래프를 나타낸 것으로, 테트라뷰틸암모늄 헥사플루오르포스페이트( $Bu_4NPF_6$ ) 0.1 M의 수산화 칼륨 전해액에서 50 mV/s의 주사 속도 조건에서 순환전압전류법을 실시한 결과 그래프이다. 실시예 고분자 모두 -5.45 내지 -5.64 eV의 HOMO 레벨을 가져 상대 비폴러렌엑셉터와 매칭 시 낮은 에너지 오프셋을 기반으로 원활한 전하 이동을 기대할 수 있다.

[0179] 구체적으로, 염소 원자 치환 효과로는 실시예 1은 비교예 1과의 HOMO 레벨 비교에서 알 수 있듯이 약 -0.13 eV의 산화 안정성을 향상시킬 수 있었다. 이는 도너 고분자의 HOMO 레벨과 상대 비폴러렌엑셉터의 LUMO 레벨과의 차가 커짐을 의미하여 차이 만큼의 개방 전압 향상을 기대할 수 있다. 본 발명에 따른 유기반도체 고분자의 HOMO 값은 하기 식 1을 통해서 알 수 있다(표 2 참고):

[0180] [식 1]

[0181]  $E_{HOMO}$  (or LUMO) =  $-[E_{onset}(vs Ag/AgCl) - E_{1/2}(Fc/Fc+ vs Ag/AgCl)] - 4.8eV$

[0182]  $E_{1/2}(Fc/Fc^+ \text{ vs } Ag/AgCl) = 0.49 \text{ eV}$  (measured data)

[0183] **실험예 3**

[0184] 본 발명에 따른 유기태양전지의 광활성층의 표면 특성을 확인하기 위하여, 실시예 4 및 비교예 2에서 제조한 유기태양전지의 광활성층을 대상으로 원자간력 현미경(Atomic Force Microscope, AFM), 투과전자 현미경(Transmission Electronic Microscope, TEM) 및 에너지 분산 분광(Energy Dispersive spectroscopy, EDX)으로 분석하였으며, 그 결과를 도 10 내지 도 12에 나타내었다.

[0185] 도 10을 살펴보면, 비교예 1의 P(Th)와 ITIC-Th를 포함하는 경우(a,b)는 응집된 표면과 큰 마이크로스케일 크기의 분리된 도메인 영역(RMS,  $R_q=2.00\text{nm}$ ,  $R_z^{\text{max}}=33.94\text{nm}$ )을 가지는 큰 섬(islands) 영역이 뚜렷하게 나누어지는 것을 알 수 있다.

[0186] 반면, 실시예 1의 P(Cl)과 ITIC-Th를 포함하는 경우(c,d)는 부드럽고 균일한 특성을 가지며,  $R_q=1.26\text{nm}$ 이고,  $R_z^{\text{max}}=10.06\text{nm}$  이므로 비교예와 비교하여 표면거칠기 더 작게 나타났다. 이에, 본 발명에 따른 광활성층을 표면 거칠기가 작아서 전하분리와 수송이 활발한 것을 알 수 있다.

[0187] 도 11을 살펴보면, 투과전자현미경 이미지로, 광활성층 조합의 나노스케일의 구조를 확인할 수 있다. 일반적으로, 중합체 배합 필름의 나노 상 분리 형태는 중합체의 응집 효과에 의해 결정되는데, 도 11의 b, d에 표시된 확장된 TEM 이미지를 비교해도 P(Cl):ITIC-Th에 대한 큰 응집체는 관찰할 수 없다. 이는 P(Cl):ITIC-Th 필름이 나노 스케일 네트워크에서 P(Th):ITIC-Th 필름보다 표면이 훨씬 더 균질하다는 것을 의미한다. 이러한 표면 균일성을 통해, 본 발명의 광활성층은 연속적인 전하 수송 채널의 형성을 가능하게 하여 효과적인 여기자의 확산, 전하 분리 및 전하 수송에 유리하다는 것을 알 수 있다.

[0188] 도 12를 살펴보면, 결합된 유기반도체 고분자와 ITIC-Th의 혼합 분포 상태를 확인할 수 있다. 구체적으로, 도 12의 (a) 및 (b)는 녹색, 흰색, 노란색 및 빨간 점들은 각각 ITIC-Th와 혼합된 중합체의 EDX 지도에서 황, 산소, 질소 및 염소를 나타낸다. 황 맵(map)은 유기반도체 고분자와 ITIC-Th 사이의 상호연결망을 명확하게 보여주지만 산소 및 질소 맵(map)은 실시예 및 비교예 두 광활성층(필름)에서 ITIC-Th 분포를 나타낸다. 상기 맵 결과를 통해, 실시예와 비교예 광활성층에서 산소와 질소의 분산에 대한 내부균일성을 나타낸다. 염소 신호는 P(Cl)만 나타나고, 염소와 브롬 리간드 사이의 경쟁없이 발생하는 Stille C-C 커플링 중합 반응 후에도 고분자 백본에 여전히 염소 원자가 포함되어 있음을 의미한다. 이를 통해서, P(Cl)을 포함하는 유기반도체 고분자는 염소를 포함함으로써 향상된 성능을 가질 수 있음을 알 수 있다.

[0189] **실험예 4**

[0190] 본 발명에 따른 유기태양전지의 에너지 효율을 평가하기 위해 실시예 5, 실시예 7 및 비교예 2에서 제조된 유기태양전지를 대상으로 키슬러 2400 소스미터와 태양광 모의실험장치(Oriel 150W solar simulator)를 사용해 각각의 소자를 표준조건(Air Mass 1.5 Global,  $100 \text{ mW/cm}^2$ ,  $25^\circ\text{C}$ )에서 단락전류밀도(short circuit current density,  $J_{sc}$ ), 개방전압(open circuit voltage,  $V_{oc}$ ), 필 팩터(fill factor, FF), 및 에너지 전환 효율(power conversion efficiency, PCE)을 측정하였다. 이때 상기 인공태양은 Si 태양전지셀(Fraunhofer Institute for Solar Energy System, Mono-Si + KG filter, Certificate No. C-ISE269)으로 검정하였으며, 유기태양전지의 활성 영역은  $4\text{-}12 \text{ mm}^2$ 로 제어하였다. 측정된 결과는 하기 표 3 및 도 13에 나타내었다.

**표 3**

구분	단락전류밀도 $J_{sc}$ ( $\text{mA/cm}^2$ )	개방전압 $V_{oc}$ (V)	필팩터 FF (%)	에너지 변환효율 PCE (%)
실시예 5	18.6	0.899	68.1	11.4
실시예 7	16.6	0.857	55.8	8.0
비교예 2	8.8	0.779	37.3	2.6

[0192] 상기 표 3에서, 필팩터(FF)는 최대 전력점에서 전압값( $V_{max}$ ) X 전류밀도( $J_{max}$ ) / ( $J_{sc}$  X  $V_{oc}$ )이고, 에너지 변환효율(PCE)은  $FF \times (J_{sc} \times V_{oc}) / P_{in}$ 이며,  $P_{in}$ 은  $100[\text{mW/cm}^2]$ 이다. 도 13은 실시예 4 및 5에서 제조한 유기태양전지의

효율을 보여주는 그래프로, 단락전류밀도(short circuit current density,  $J_{sc}$ ), 개방전압(open circuit voltage,  $V_{oc}$ )을 나타내었다.

[0193] 표 3 및 도 13을 살펴보면, 본 발명의 염소 치환된 티오펜 기반 유기반도체 고분자들 중에서 P(Cl):ITIC-Th 조합이 단락전류밀도가  $18.6\text{mA}/\text{cm}^2$ , 개방전압이 0.899 V, 필팩터(fill factor)는 68.1%으로 에너지 변환효율이 11.4%로 가장 우수한 것을 확인할 수 있다. 또한 P(S-Cl)의 경우도 염소가 치환되지 않은 비교예P(Th)보다 모든 태양전지 파라미터들에서 높은 특성을 보여 상대적으로 높은 효율을 갖는 것을 볼 수 있었다. 이를 통해, 본 발명에 따른 유기반도체 고분자를 광활성층에 포함함으로써 우수한 에너지 변환효율을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0194] 또한, 본 발명에 따른 유기반도체 고분자의 내구성을 확인하기 위하여, 상기 실시예 1의 P(Cl) 고분자는 스핀 코팅이 불가한 롤투를 공정 적용 시 대기중에서 광활성층을 도포하기 때문에 봉지 공정(Encapsulation)을 거치지 않고 상온/상습 하에서 소자를 제작하고, 봉지 공정을 거친 소자를 별도로 제작하여 제작된 소자는 상온-상습 (온도 25도, 습도 40%) 대기 분위기에서 암실 보관된 상태로 시간에 따른 에너지 변환효율 변화를 측정하였다 그 결과를 하기 표 4 및 도 14에 나타내었다.

표 4

[0195]

	$V_{oc}$ [V]	$J_{sc}$ [ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ]	FF [%]	PCE [%]
P(Cl):ITIC-Th=1:1 (1.2 wt%) (Pristine, without encapsulation)	0.838	18.5	68.6	10.7
P(Cl):ITIC-Th=1:1 (1.2 wt%)(Af 167h, without encapsulation)	0.899	18.5	67.9	11.3
P(Cl):ITIC-Th=1:1.25 (1.2 wt%)(Pristine, with encapsulation)	0.859	18.2	68.9	10.8
P(Cl):ITIC-Th=1:1.25 (1.2 wt%)(Af 246h, with encapsulation)	0.899	18.6	68.1	11.4
P(Cl):ITIC-Th=1:1.25 (1.2 wt%)(Certificate, Af 246h, with encapsulation)	0.905	20.63	65.0	12.14
P(Cl):ITIC-Th=1:1 (1.2 wt%)(Pristine, without encapsulation)	0.838	18.5	68.6	10.7

[0196] 표 4 및 도 14를 살펴보면, 결과적으로 P(Cl):ITIC-Th을 포함하는 광활성층은 encapsulation 공정을 안 한 경우 초기 10.7%, 거친 경우 10.8%로, 두 셀 모두 시간이 흘러 광활성층과 상하부 전자/정공 수송층과의 접촉 계면 향상으로 효율이 증가하여 각각 11.3% (167시간 후)와 11.4%(246시간 후)로 최고 효율을 나타냈다. 특히, encapsulation 공정을 거친 셀의 경우 246시간 후 한국의 대구 나노융합실용화센터 (Nano Convergence Practical Application Center, NCPAC)에서 태양전지 셀을 평가 받았을 때 최대 12.14%의 효율을 달성할 수 있었다. 소자의 장기 안정성을 계속해서 측정한 결과, 두 셀 모두 초기 효율 대비 91% (encapsulation 공정을 안 한 경우, 2002시간 후)와 100% (encapsulation 공정을 한 경우, 2858시간 후)을 유지하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 P(Cl):ITIC-Th 조합이 광활성층으로서 매우 뛰어난 대기 안정성을 가지며 산화안정성이 우수한 것을 확인할 수 있다.

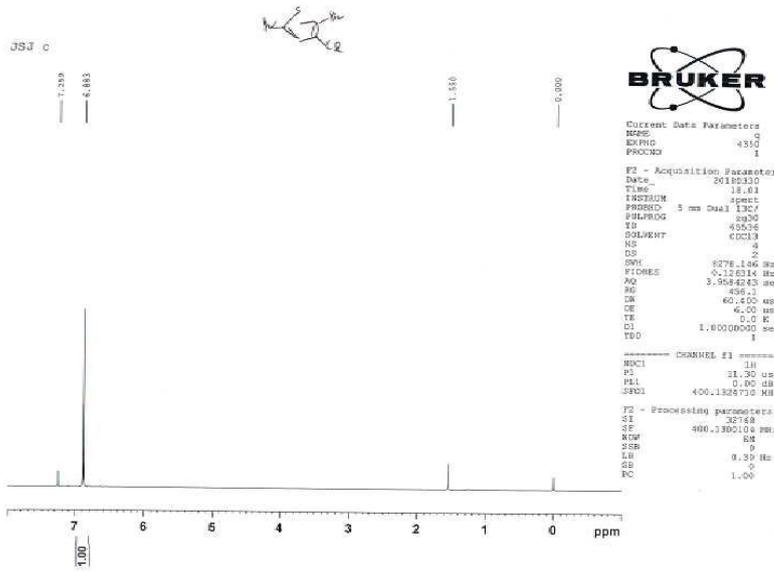
부호의 설명

[0197]

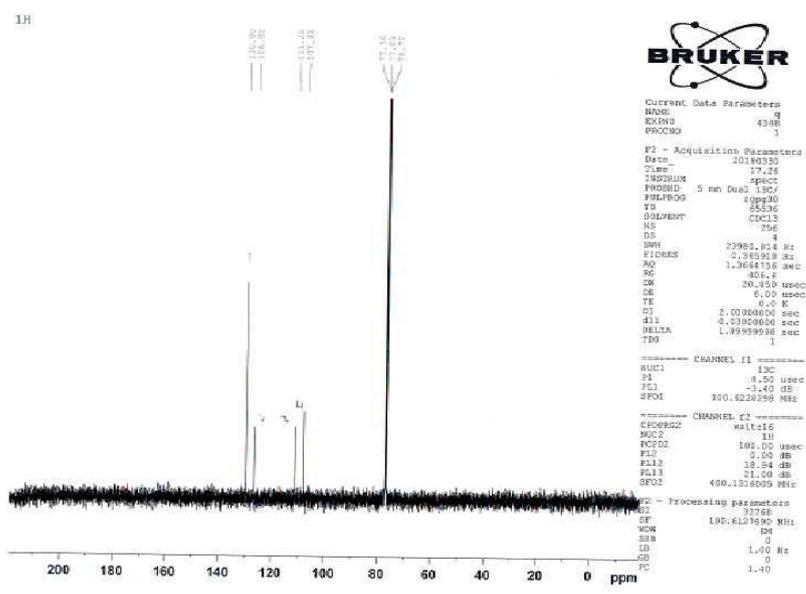
- 101 : 캐소드/애노드; ITO(Indium Tin Oxide) 유리 기판
- 102 : 캐소드/애노드 버퍼층; ZnO
- 103 : 광활성층
- 104 : 애노드/캐소드 버퍼층;  $\text{MoO}_3$
- 105 : 애노드/캐소드; Ag

도면

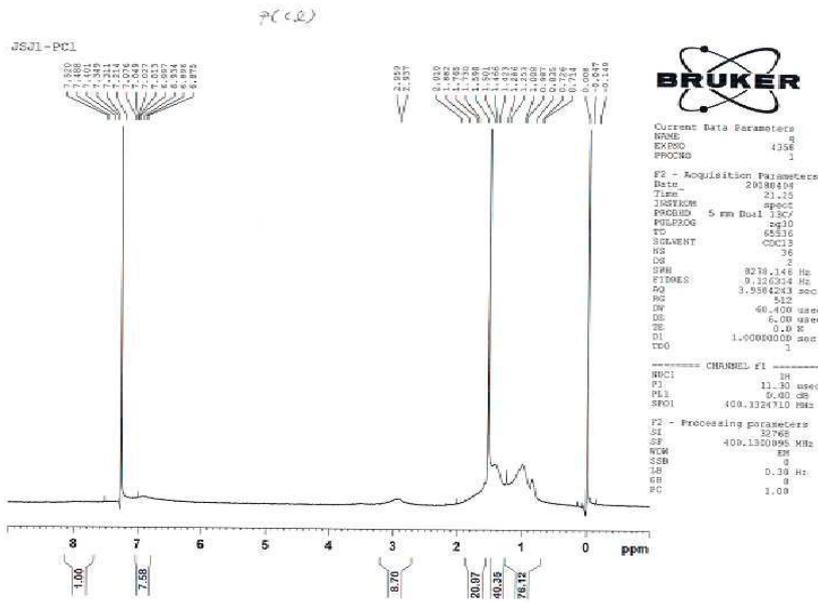
도면1



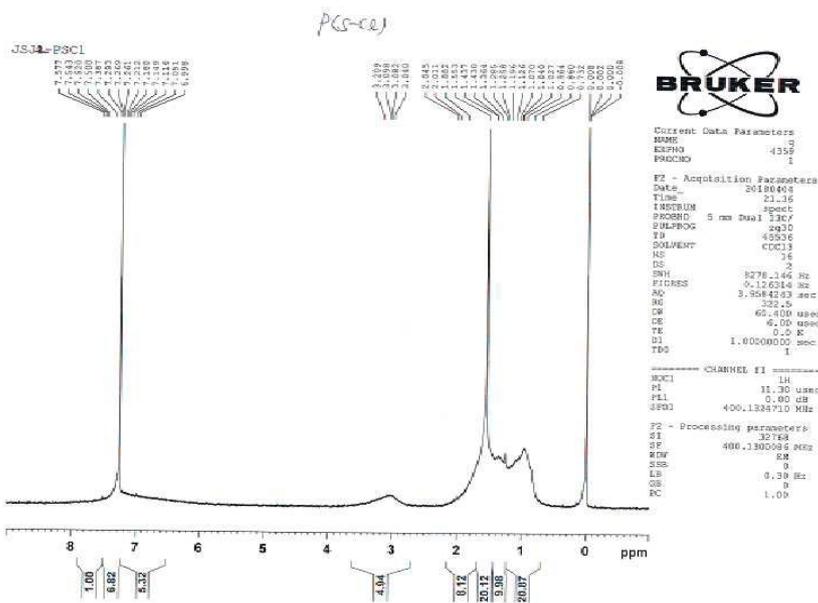
도면2



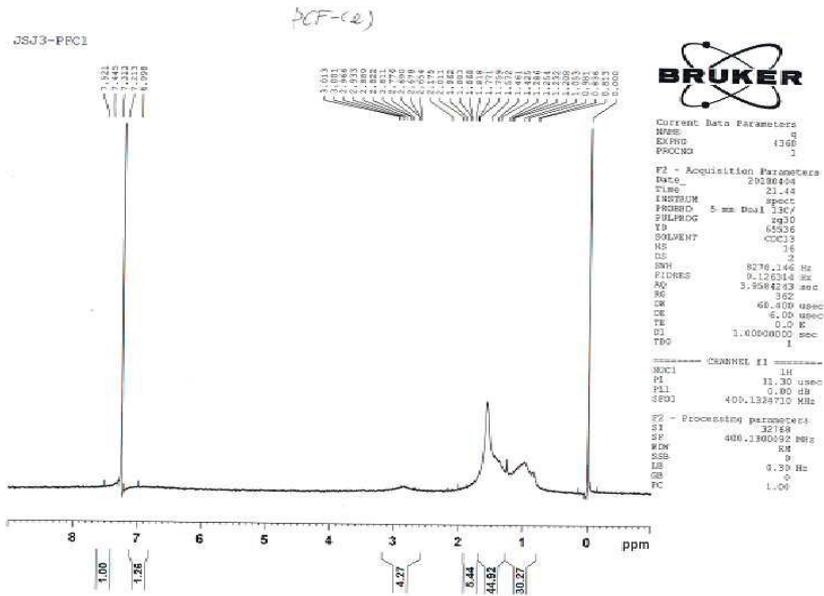
도면3



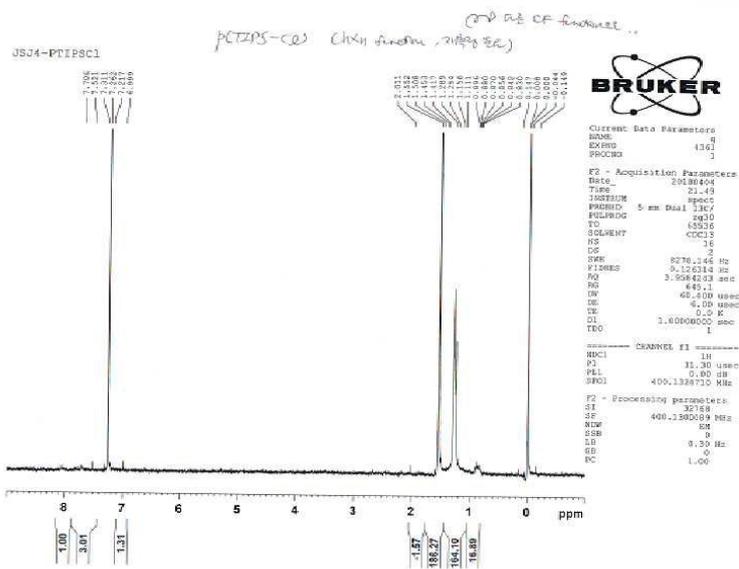
도면4



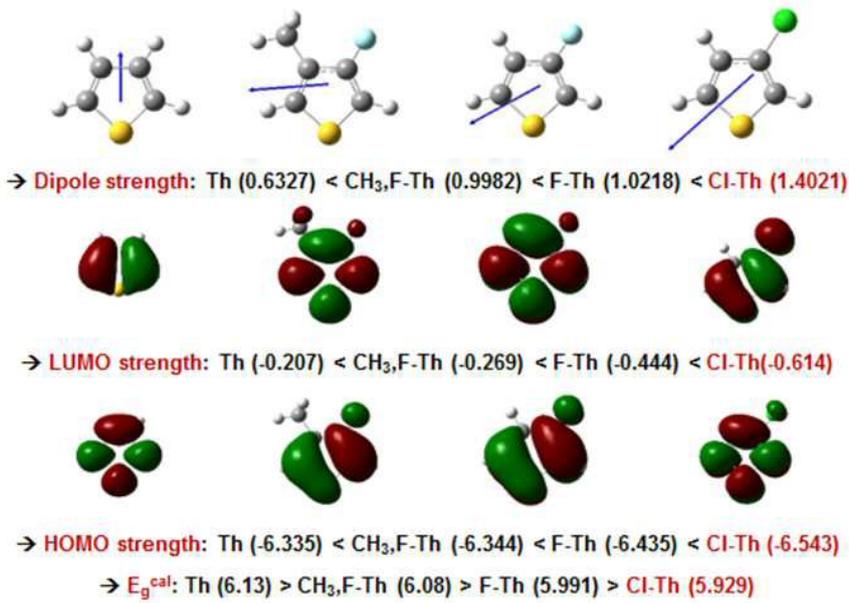
도면5



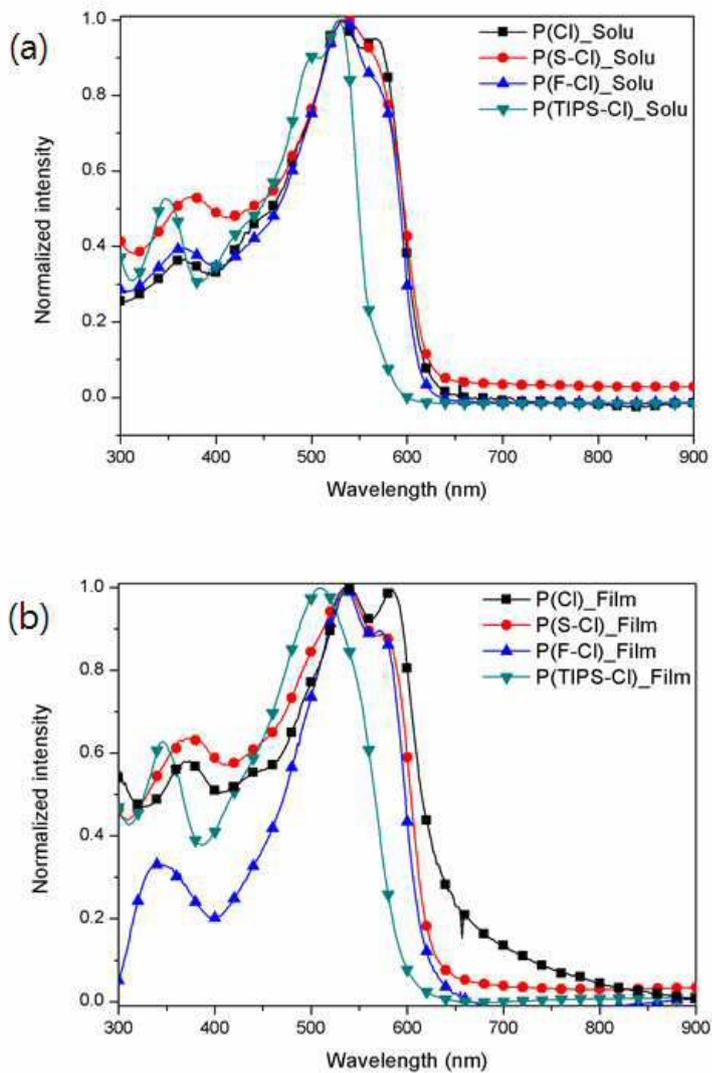
도면6



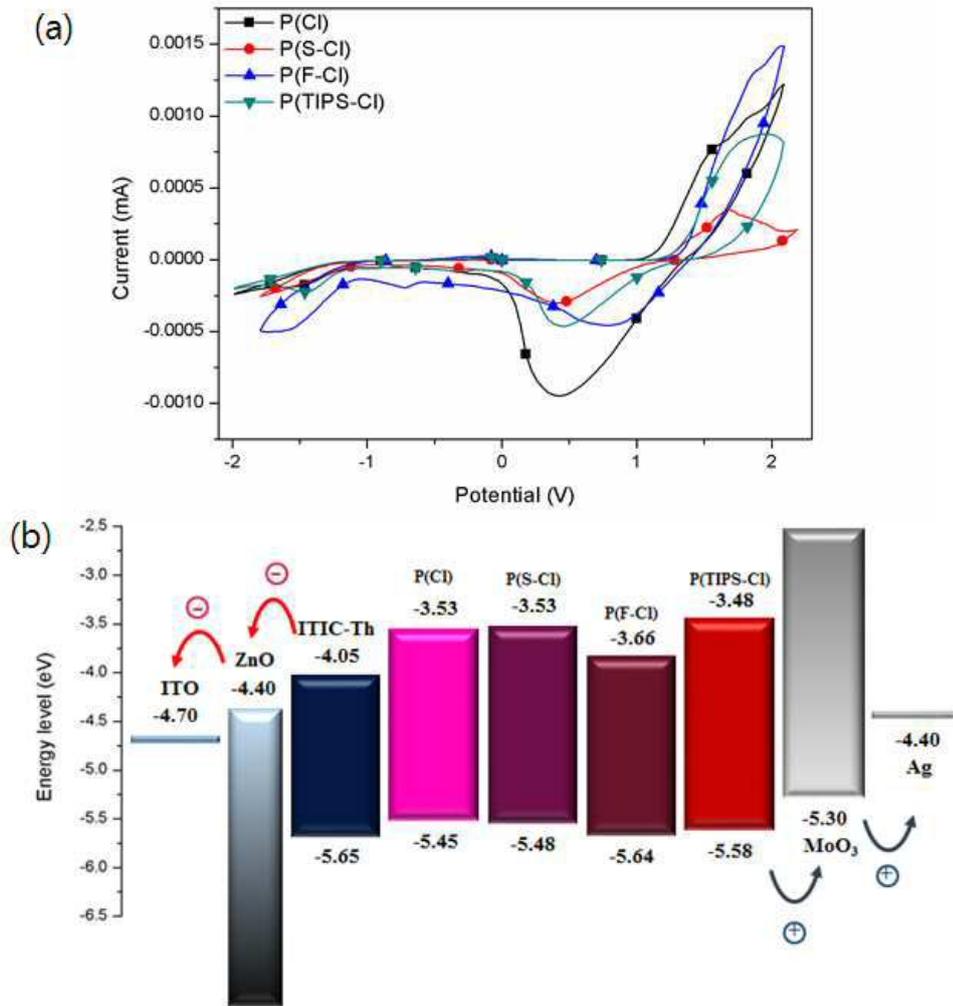
도면7



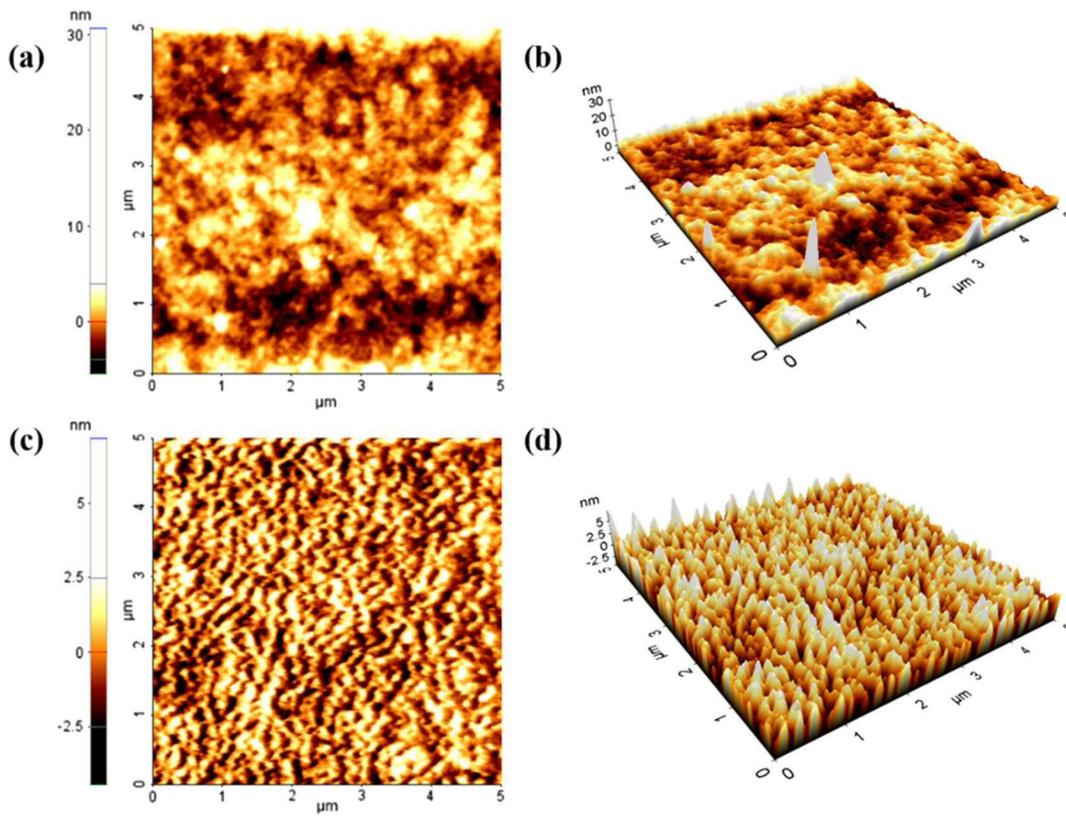
도면8



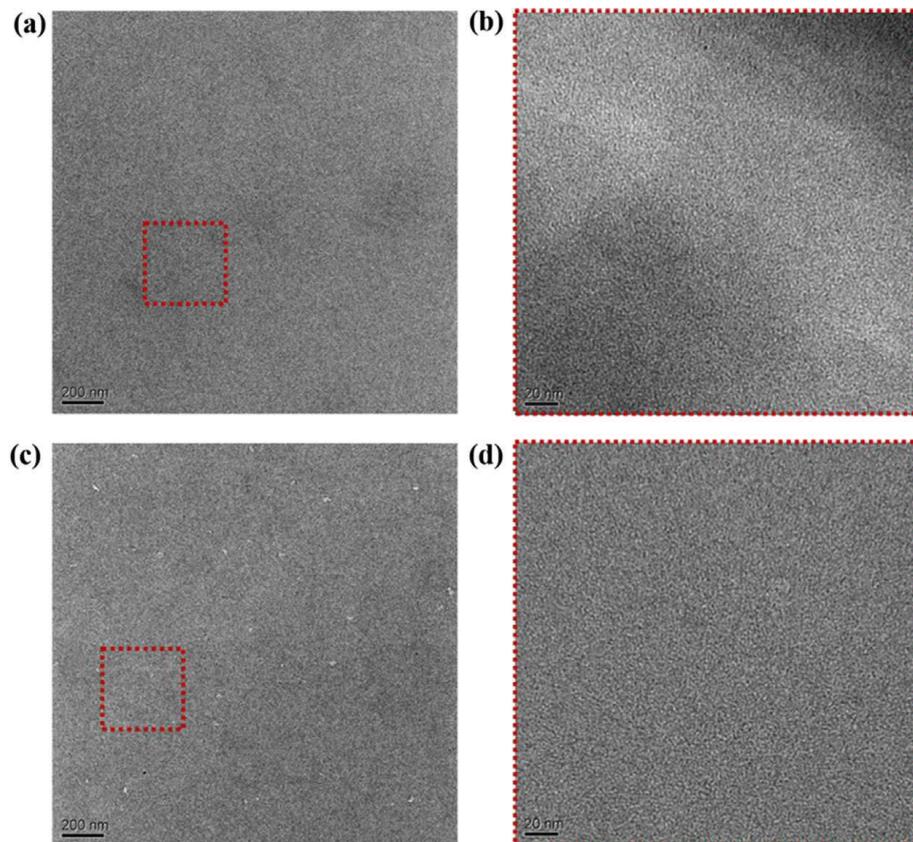
도면9



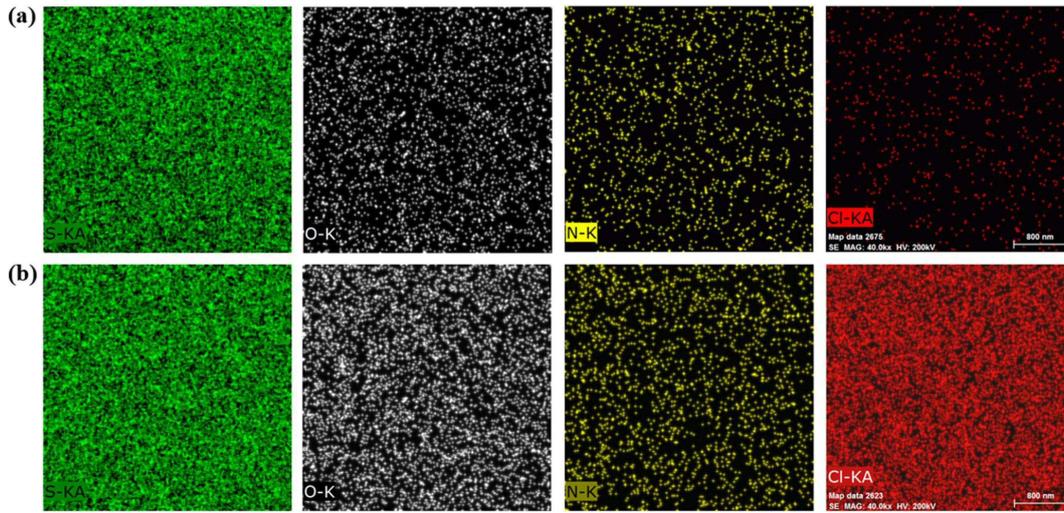
도면10



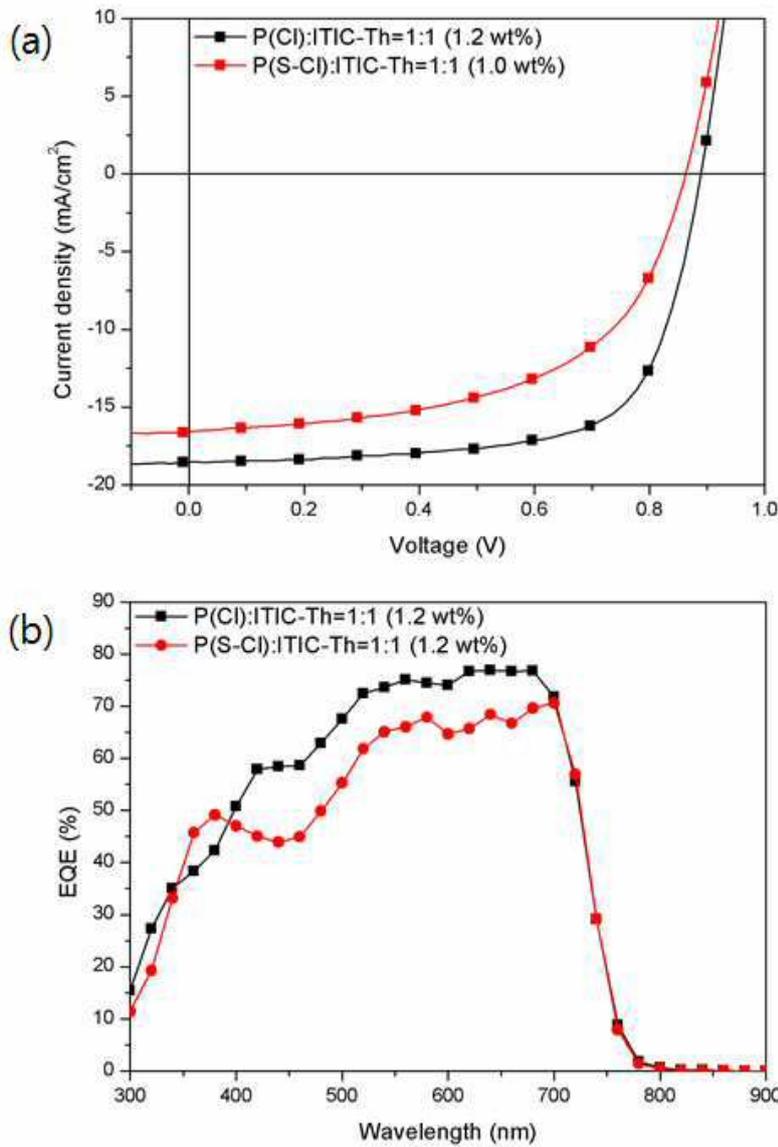
도면11



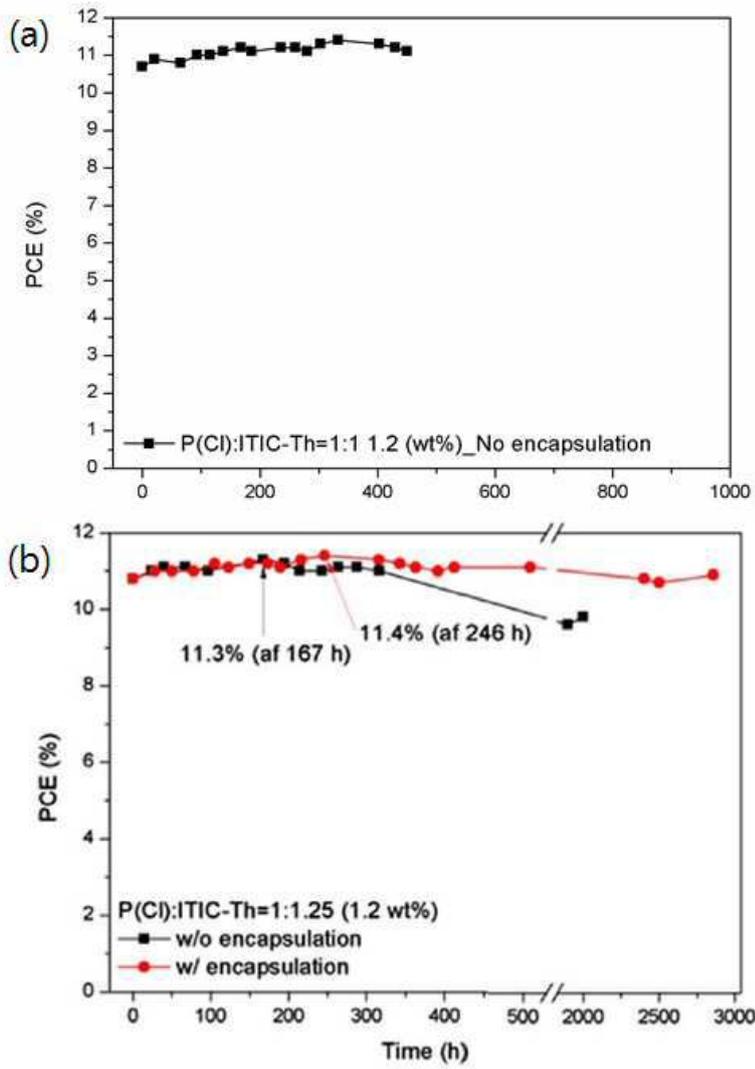
도면12



도면13



도면14



도면15

