



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0103062
 (43) 공개일자 2019년09월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08G 61/12 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
 H01L 51/50 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 C08G 61/126 (2013.01)
 H01L 51/0043 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2019-0023486
 (22) 출원일자 2019년02월27일
 심사청구일자 2019년02월27일
 (30) 우선권주장
 1020180023593 2018년02월27일 대한민국(KR)

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

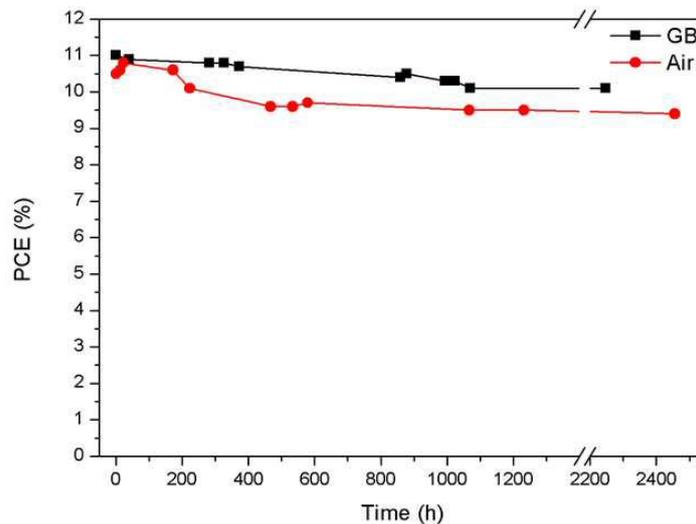
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **유기반도체용 삼성분 공중합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 유기반도체소자**

(57) 요약

본 발명은 유기반도체용 삼성분 공중합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 유기반도체소자에 관한 것으로, 상기 삼성분 고분자는 BDT-BDD 기본 주쇄에 전자주개 물질(D) 또는 전자받개 물질(A)를 적절한 비율로 도입하여 입체 장애가 최소화 되고 용해도와 산화안정성이 우수한 삼성분 공중합체를 제공할 수 있다. 또한, 상기 삼성분 공중합체를 포함하는 유기태양전지는 높은 광전변환효율을 보이며 대기안정성이 우수하다.

대표도 - 도14



(52) CPC특허분류

- H01L 51/5012 (2013.01)
- H01L 51/5048 (2013.01)
- C08G 2261/146 (2013.01)
- C08G 2261/3223 (2013.01)
- C08G 2261/3243 (2013.01)

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

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 2017.09.01 ~ 2018.02.28

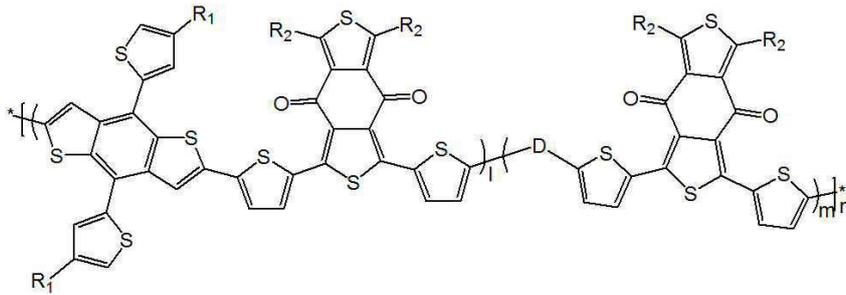
명세서

청구범위

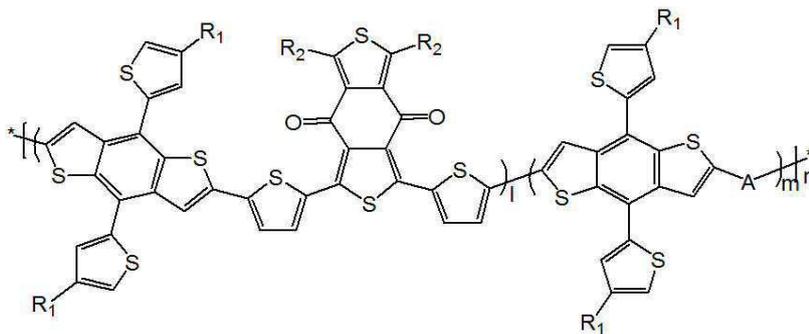
청구항 1

하기 구조식 1 및 구조식 2로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 반복단위를 포함하는 삼성분 공중합체:

[구조식 1]



[구조식 2]



상기 구조식 1 및 2에 있어서,

D는 벤조디티오펜(BDT, benzodithiophene), 벤조디티에노티오펜(BDTT, benzodithienothiophene), 나프토디티오펜(NDT, naphthodithiophene), 바이티오펜(BiT, bithiophene)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종의 레지오규러(Regioregular) 유도체인 전자주개(donor) 분자이고,

A는 벤조디티오펜디온(BDD, benzodithiophene-dione), 티에노피롤리디온(TPD, thienopyrroledione), 프탈리이미드(PT, phthalimide), 디케토피롤로피롤(DPP, diketopyrrolopyrrole), 인디고(ID, Indigo), 나프토티오펜디이미드(NDI, naphthothiothiophene dimide), 페릴렌디이미드(PDI, perylene dimide), 벤조사이아디아졸(BT, benzothiadiazole), 벤조트리아졸(BTz, benzotriazole), 퀴녹살린(Qu, quinoxaline), 페나진(Pz, phenazine), 벤조사이아디아졸디온(BTI, benzothiadiazole-dicarboxylic imide), 벤조비스트리아졸(BBTz, benzobistriazole), 나프토벤조트리아졸(NBTz, naphthobenzobistriazole)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종의 유도체인 전자받개(acceptor) 분자이며,

R₁ 및 R₂는 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 알카이닐기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폰시기; 또는 N, P, S, Se, Te 원자 중 1개 이상을 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택되는 치환기이고,

l은 독립적으로 0 ≤ l < 1인 실수이며,

m은 독립적으로 0 < m ≤ 1인 실수이고,

l+m은 1이며,

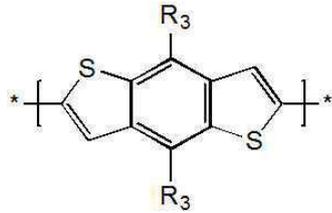
n는 1 내지 10,000의 정수이다.

청구항 2

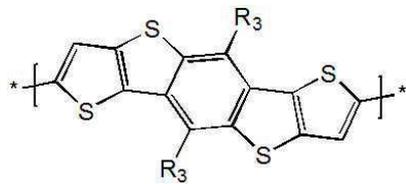
제1항에 있어서,

구조식 1에서 D는 하기 화학식 1-1 내지 1-6의 반복단위 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 삼성분 공중합체:

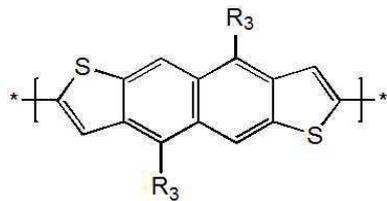
[화학식 1-1]



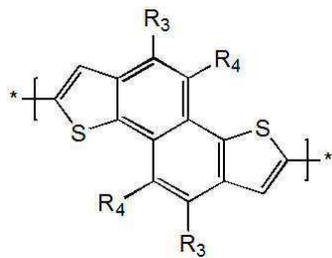
[화학식 1-2]



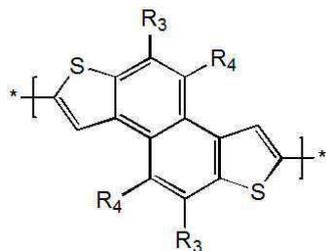
[화학식 1-3]



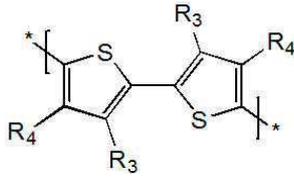
[화학식 1-4]



[화학식 1-5]



[화학식 1-6]



화학식 1-1 내지 화학식 1-6에서,

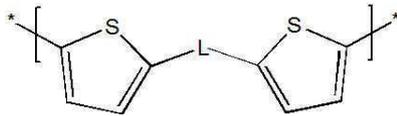
R₃ 및 R₄는 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 알카이닐기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폭시기; 또는 N, P, S, Se, Te 원자 중 1개 이상을 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택되는 치환기일 수 있다.

청구항 3

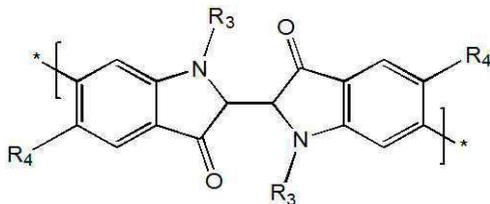
제1항에 있어서,

구조식 2에서 A는 하기 화학식 2-1 내지 2-3의 반복단위 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 삼성분 공중합체:

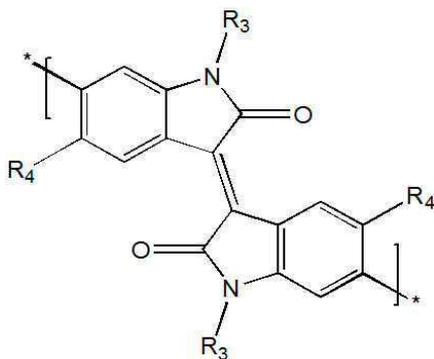
[화학식 2-1]



[화학식 2-2]



[화학식 2-3]



화학식 2-1 내지 화학식 2-3에서,

L은 또는 N, P, S, Se, Te 원자 중 1개 이상을 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리 중 1개이거나 인접한 2개의 치환기가 축합고리를 형성한 것이고,

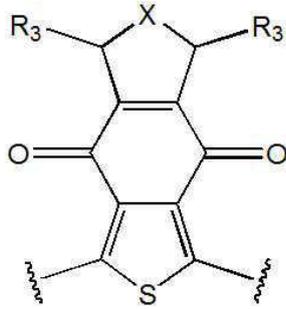
R₃ 및 R₄는 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 알카이닐기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폭시기; 또는 N, P, S, Se, Te 원자 중 1개 이상을 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택되는 치환기일 수 있다.

청구항 4

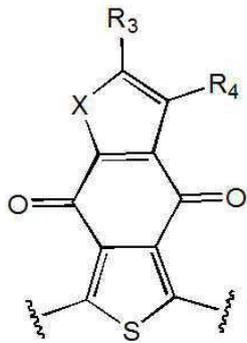
제3항에 있어서,

화학식 2-1 내지 화학식 2-3에서, L은 하기 화학식 3-1 내지 3-17로 표시되는 분자인 것을 특징으로 하는 삼성 분 공중합체:

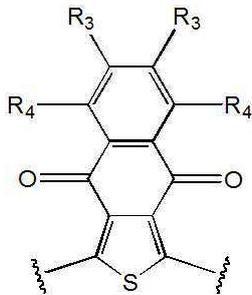
[화학식 3-1]



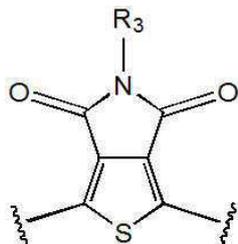
[화학식 3-2]



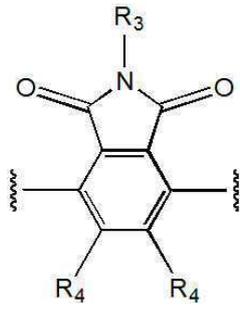
[화학식 3-3]



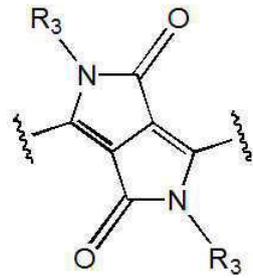
[화학식 3-4]



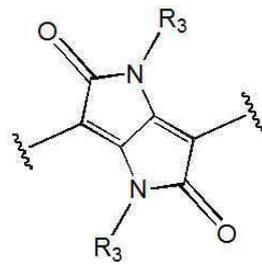
[화학식 3-5]



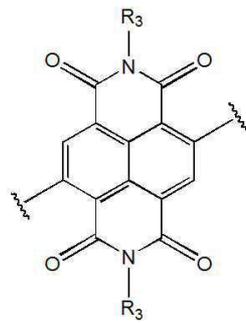
[화학식 3-6]



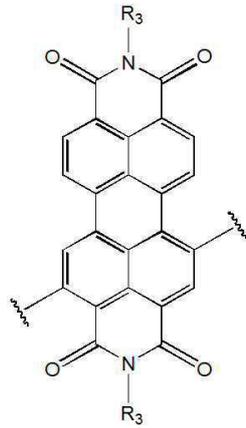
[화학식 3-7]



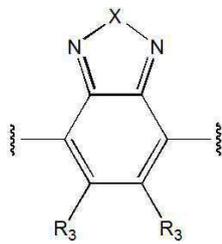
[화학식 3-8]



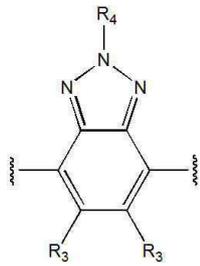
[화학식 3-9]



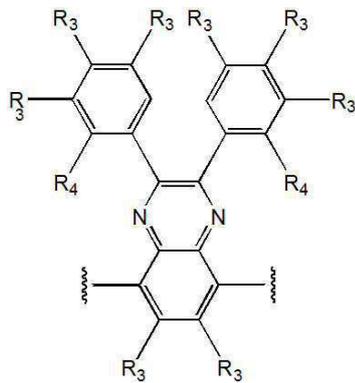
[화학식 3-10]



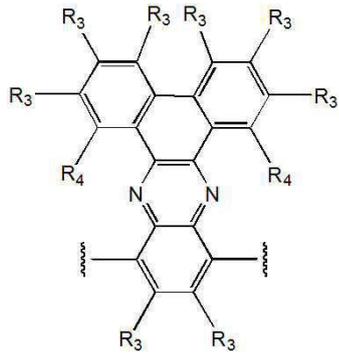
[화학식 3-11]



[화학식 3-12]



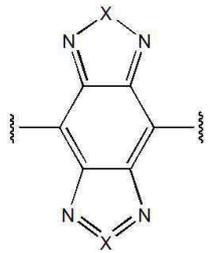
[화학식 3-13]



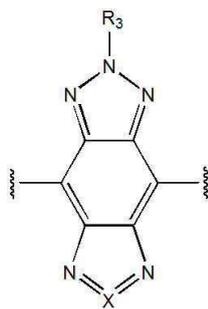
[화학식 3-14]



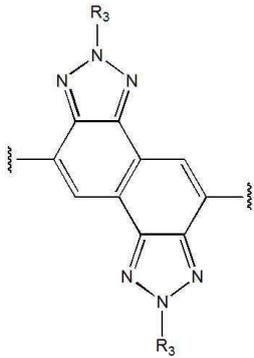
[화학식 3-15]



[화학식 3-16]



[화학식 3-17]



화학식 3-1 내지 3-17에서,

X는 서로 동일하거나 상이하고, 독립적으로, 질소, 산소, 황, 셀레늄 또는 텔루륨이고,

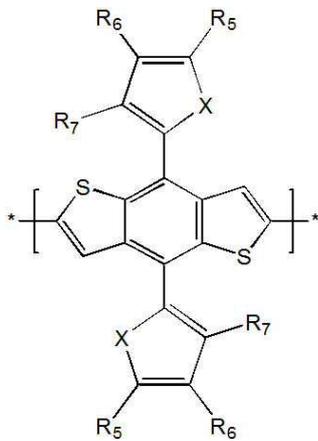
R₃ 및 R₄는 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 알카이닐기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폰시기; 또는 N, P, S, Se, Te 원자 중 1개 이상을 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택되는 치환기일 수 있다.

청구항 5

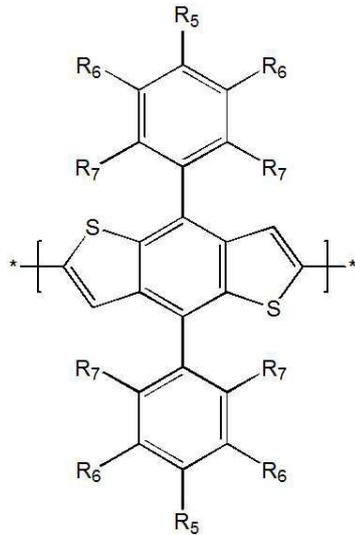
제1항에 있어서,

구조식 1에서 D는 화학식 4-1 및 화학식 4-2로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 반복단위를 포함하는 삼 성분 공중합체:

[화학식 4-1]



[화학식 4-2]



화학식 4-1 및 4-2에서,

X는 서로 동일하거나 상이하고, 독립적으로, 질소, 산소, 황, 셀레늄 또는 텔루륨이고,

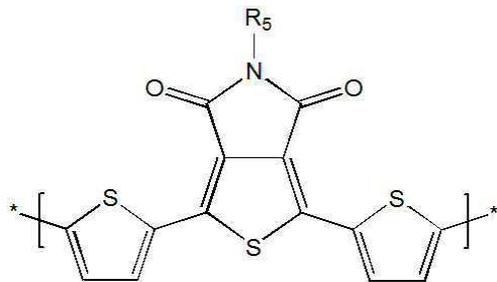
R₅ 내지 R₇은 독립적으로, 수소; 싸아노기; 할로젠기; 탄소수 1 내지 20의 알킬티오기; 탄소수 1 내지 20의 알킬기; 탄소수 1 내지 20의 티오닐기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이다.

청구항 6

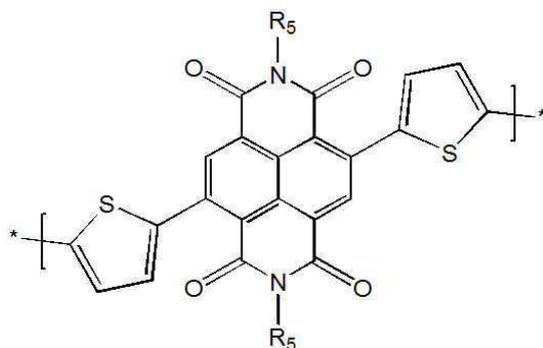
제1항에 있어서,

구조식 2에서 A는 화학식 5-1 및 화학식 5-2로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 반복단위를 포함하는 삼성분 공중합체:

[화학식 5-1]



[화학식 5-2]



화학식 5-1 및 5-2에서,

R₅는 독립적으로, 수소; 싸아노기; 할로젠기; 탄소수 1 내지 20의 알킬티오기; 탄소수 1 내지 20의 알킬기; 탄

소수 1 내지 20의 티오닐기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이다.

청구항 7

제1항에 있어서,
구조식 1에서, 1은 0.1 내지 0.7인 것을 특징으로 하는 삼성분 공중합체.

청구항 8

제1항에 있어서,
구조식 2에서, 1은 0.5 내지 0.95인 것을 특징으로 하는 삼성분 공중합체.

청구항 9

제1항에 있어서,
공중합체의 수평균 분자량은 30 kDa 내지 1,000 kDa인 것을 특징으로 하는 삼성분 공중합체.

청구항 10

청구항 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 삼성분 공중합체를 광활성층으로 포함하는 유기태양전지.

청구항 11

제10항에 있어서,
상기 광활성층은 삼성분 공중합체 및 비폴러렌 유도체를 포함하는 유기태양전지.

청구항 12

제10항에 있어서,
상기 광활성층은 삼성분 공중합체 및 풀러렌 유도체를 포함하는 유기태양전지.

청구항 13

청구항 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 삼성분 공중합체를 전하수송층으로 포함하는 페로브스카이트 태양전지.

청구항 14

청구항 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 삼성분 공중합체를 포함하는 전계효과 트랜지스터.

청구항 15

청구항 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 삼성분 공중합체를 포함하는 유기발광다이오드.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기반도체용 삼성분 공중합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 유기반도체소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 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 1.7×10⁵TW로부터 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.

[0004] 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 사용될 뿐이며, 그 응용 가치가 떨어진다. 이로 인해 실리콘을 대체하는 2세대 박막형 태양전지 기술(CdTe, CIGS 등)이 급부상 하였으며 나머지 10%의 시장을 점유하고 있다. 그러나 2세대 태양전지 기술 또한 일부 소재가 귀금속으로 분류 되고 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.

[0005] 유기태양전지 실용화를 위해서는 효율 향상, 수명 연장, 대면적화, 인쇄 가능한 소재 개발 및 투명전극의 확보가 선결과제이다. 이중에서도 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 연속적으로 해결 할 수 있다. 최근 유기태양전지는 광활성층 전자받개 물질의 종류에 따라서 풀러렌계와 비풀러렌계 유기태양전지로 나뉜다. 현재 유기태양전지 효율은 풀러렌계의 경우 NREL(National Renewable Energy Laboratory) 인증 기준 11.5%가 세계 최고이며, 비풀러렌계의 경우 비공식적으로 13.1%이다. 지금의 수준까지 발전하는데 풀러렌계 유기태양전지가 약 15년 이상 걸린데 반해 비풀러렌계 유기태양전지는 불과 5년도 걸리지 않았다. 또한, 유기태양전지의 안정성 측면에서도 비풀러렌계가 대체로 풀러렌계보다 우수한 것으로 보고되고 있다. 대표적으로 풀러렌계 유기태양전지에서 세계 최고 효율을 나타내고 있는 유사유도체, PCE11의 경우 대기중에서 5일의 노화를 거칠 시 번-인(Burn-in) 분해가 나타나 효율이 약 39% 감소하는 것을 볼 수 있다. 반면 비풀러렌계의 경우 5일 노화 후에도 효율이 15% 채 감소되지 않았다.

[0006] 이에 본 발명자들은 효율 및 안정성이 우수한 비풀러렌계에서 고성능을 가질 수 있는 전자주개용 넓은 밴드갭 공중합체를 설계 및 합성하는 방법을 기술한다. 설계된 공중합체는 적절한 결정성, 용해도 그리고 상대 전자받개용 물질과 최적의 HOMO(High Occupied Molecular Orbital) 오프셋 에너지를 가지도록 공중합체 구성성분 비율을 조절되었다. 또한 이들의 구조적, 광학적, 전기화학적 특성의 체계적인 연구를 수행하였고 유기태양전지 소자를 제작하여 성능 및 안정성 평가를 하였다. 평면성, 산화안정성 및 이동도가 우수한 수평 구조의 벤조디티오펜(BDT, benzo[1,2-b:4,5-b'] dithiophene)을 D1으로 수직 구조의 벤조디티오펜디온(BDD, benzo[1,2-c:4,5-c'] dithiophene-4,8-dione)을 A1으로, D1-A1의 push-pull 형태를 기본 주쇄로 하였다. 주쇄 고분자의 커버처(curvature)를 고려하여 다양한 특성을 가진 D2 또는 A2를 적절한 비율로 도입했다. 본 삼성분 공중합체 시스템을 통해 기존의 D1-A1 고분자 보다 고성능을 갖는 소재 합성에 성공하였다. 특히 합성된 신규 공중합체 중 M(BDD-T)S=0.5는 원 소재보다 30% 적은 양이 사용되어 상대적으로 저가이며, 열처리가 필요 없어 저온 용액 공정이 가능하다. 또한 ITIC-Th 조합에서 에너지변환효율이 최대 11.63%로 기존 D1-A1 고분자보다 3.6% 증가되었다. 따라서 본 발명은 공중합체 설계 방법의 우수성과 효과를 증명하기에 이상적이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

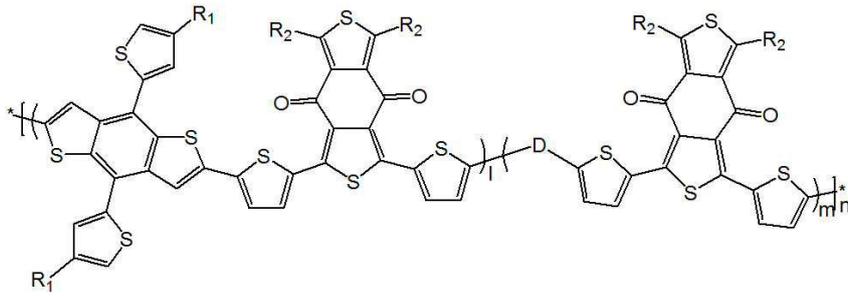
[0008] 본 발명의 목적은 BDT-BDD 기본 주쇄에 다양한 특성을 가진 전자주개 물질 또는 전자받개 물질을 적절한 비율로 도입함으로써, 적절한 결정성, 용해도를 갖고 산화안정성이 우수한 최적화된 구조의 삼성분 공중합체를 제공하는 것이다.

[0009] 또한, 본 발명의 목적은 상기 신규 삼성분 공중합체를 전자주개 화합물로 포함함으로써 상온, 상습에서 고성능 유기반도체소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

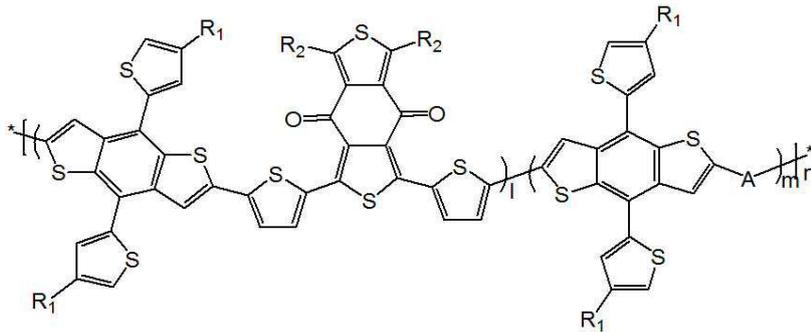
[0011] 본 발명은 하기 구조식 1 및 구조식 2로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 반복단위를 포함하는 삼성분 공중합체를 제공한다:

[0012] [구조식 1]



[0013]

[0014] [구조식 2]



[0015]

[0016] 상기 구조식 1 및 2에 있어서,

[0017] D는 벤조디티오펜(BDT, benzodithiophene), 벤조디티에노티오펜(BDTT, benzodithienothiophene), 나프토디티오펜(NDT, naphthodithiophene), 바이티오펜(BiT, bithiophene)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종의 레지오레귤러(Regioregular) 유도체인 전자주개(donor) 분자이고,

[0018] A는 벤조디티오펜디온(BDD, benzodithiophene-dione), 티에노피롤리디온(TPD, thienopyrroledione), 프탈리이미드(PT, phthalimide), 디케토피롤로피롤(DPP, diketopyrrolopyrrole), 인디고(ID, Indigo), 나프토티오펜디이미드(NDI, naphthothiophene dimide), 페릴렌디이미드(PDI, perylene dimide), 벤조사이아디아졸(BT, benzothiadiazole), 벤조트리아졸(BTz, benzotriazole), 퀴녹살린(Qu, quinoxaline), 페나진(Pz, phenazine), 벤조사이아디아졸디온(BTI, benzothiadiazole-dicarboxylic imide), 벤조비스트리아졸(BBTz, benzobistriazole), 나프토벤조트리아졸(NBTz, naphthobenzobistriazole)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종의 유도체인 전자받개(acceptor) 분자이며,

[0019] R₁ 및 R₂는 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 알카이닐기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폰시기; 또는 N, P, S, Se, Te 원자 중 1개 이상을 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택되는 치환기이고,

[0020] l은 독립적으로 0 ≤ l < 1인 실수이며,

[0021] m은 독립적으로 0 < m ≤ 1인 실수이고,

[0022] l+m은 1이며,

[0023] n는 1 내지 10,000의 정수이다.

[0024] 또한, 본 발명은 상기 서술한 삼성분 공중합체를 포함하는 유기태양전지, 페로브스카이트 태양전지, 전계효과 트랜지스터 또는 유기발광다이오드를 제공한다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 따른 삼성분 공중합체는 BDT-BDD 기본 주쇄에 전자주개 물질(D) 또는 전자받개 물질(A)를 도입하여

중합된다. 이때 D 또는 A를 적절한 비율로 도입하면, 입체장애가 최소화 되고 용해도와 산화안정성이 우수한 삼성분 공중합체를 제공할 수 있다. 따라서 본 발명의 삼성분 공중합체는 비폴러렌 유도체와 벌크헤테로정선을 형성하여 광활성층 물질로 이용될 수 있고, 고성능 유기태양전지를 제공할 수 있다.

[0027] 또한, 본 발명에 따른 삼성분 공중합체는 광활성층 혼합용액을 만들 때 상대적으로 적은 양의 공중합체가 사용되며, 만들어진 혼합용액을 스핀코팅이나 슬롯다이 등으로 박막을 형성할 때 전처리 및 후처리 공정이 필요하지 않다. 이는 롤투롤(roll-to-roll) 공정에 적합한 소재로서 차세대 유기태양전지 실용화에 유용하게 이용될 수 있는 장점이다.

[0028] 또한, 상기 유기태양전지는 높은 광전변환효율을 보이며 대기안정성이 우수하다. 효율뿐만 아니라 안정성까지 뛰어난 소재로서 고성능 유기태양전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1 내지 도 4는 본 발명에 따른 삼성분 공중합체의 합성 설계도 및 합성 메커니즘에 대한 그림이다.

도 5는 실시예 1[M(BDD-T)S=0.5]의 ¹H NMR에 대한 그림이다.

도 6는 실시예 2[M(BDD-T)4F=0.5]의 ¹H NMR에 대한 그림이다.

도 7는 실시예 3[M(BDD-T)T=0.1]의 ¹H NMR에 대한 그림이다.

도 8는 실시예 4[M(BDD-T)N=0.1]의 ¹H NMR에 대한 그림이다.

도 9는 일실시예에 따른 삼성분 공중합체의 3차원 입체 구조를 시뮬레이션한 커버처 이미지이다:(a)는 탑 뷰(Top view)이고, (b)는 사이드 뷰(Side view)이다.

도 10은 일실시예에 따른 삼성분 공중합체의 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다: (a)는 클로로포름 용액에서, (b)는 필름 상태에서의 결과이다.

도 11은 일실시예에 따른 삼성분 공중합체의 CV (Cyclic voltammetry) 그래프와 에너지밴드다이아그램을 나타낸 것이다. (a) CV 그래프; (b) 역 구조의 에너지밴드다이아그램이다.

도 12는 일실시예에 따른 삼성분 공중합체의 역 구조에 따른 유기태양전지 소자 평가 결과를 나타낸 것이다. (a) 전류밀도-전압(J-V) 그래프; (b) IPCE 그래프;

도 13는 실시예 1[M(BDD-T)S=0.5]의 대구 나노융합실용화센터에서 측정된 소자 평가 인증서를 나타낸 것이다.

도 14은 실시예 1[M(BDD-T)S=0.5]의 장기안정성 평가 그래프를 나타낸 것이다.

도 15는 본 발명에 따른 유기태양전지 소자의 모식도(101: ITO, 102: ZnO, 103: 광활성층, 104: MoO₃, 105: Ag)를 나타낸 것이다.

도 16는 본 발명의 역 구조 플렉시블 유기태양전지 모듈 사진이다.

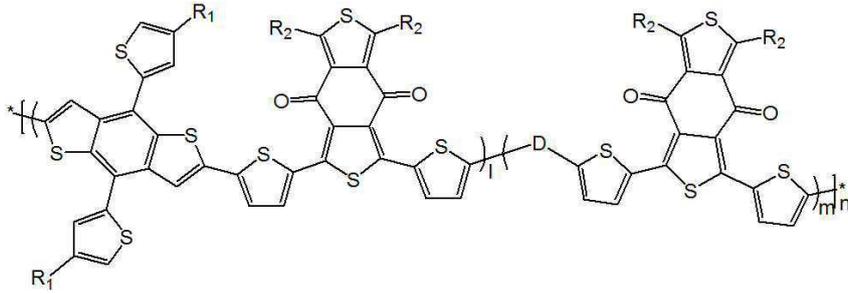
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.

[0032] 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.

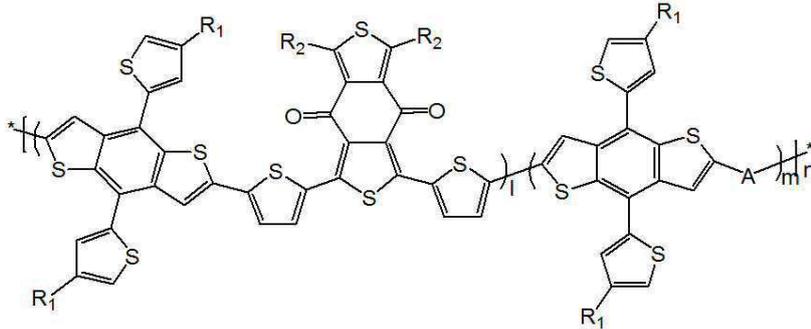
[0033] 본 발명은 하기 구조식 1 및 구조식 2로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 반복단위를 포함하는 삼성분 공중합체를 제공한다:

[0034] [구조식 1]



[0035]

[0036] [구조식 2]



[0037]

[0038] 상기 구조식 1 및 2에 있어서,

[0039] D는 벤조디티오펜(BDT, benzodithiophene), 벤조디티에노티오펜(BDTT, benzodithienothiophene), 나프토디티오펜(NDT, naphthodithiophene), 바이티오펜(BiT, bithiophene)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종의 레지오레귤러(Regioregular) 유도체인 전자주개(donor) 분자이고,

[0040] A는 벤조디티오펜디온(BDD, benzodithiophene-dione), 티에노피롤리디온(TPD, thienopyrroledione), 프탈리이미드(PT, phthalimide), 디케토피롤로피롤(DPP, diketopyrrolopyrrole), 인디고(ID, Indigo), 나프토티오펜디이미드(NDI, naphthothiophene dimide), 페릴렌디이미드(PDI, perylene dimide), 벤조사이아디아졸(BT, benzothiadiazole), 벤조트리아졸(BTz, benzotriazole), 퀴녹살린(Qu, quinoxaline), 페나진(Pz, phenazine), 벤조사이아디아졸디온(BTI, benzothiadiazole-dicarboxylic imide), 벤조비스트리아졸(BBTz, benzobistriazole), 나프토벤조트리아졸(NBTz, naphthobenzobistriazole)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종의 유도체인 전자받개(acceptor) 분자이며,

[0041] R₁ 및 R₂는 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 알카이닐기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폰시기; 또는 N, P, S, Se, Te 원자 중 1개 이상을 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택되는 치환기이고,

[0042] l은 독립적으로 0 ≤ l < 1인 실수이며,

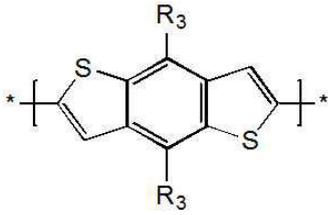
[0043] m은 독립적으로 0 < m ≤ 1인 실수이고,

[0044] l+m은 1이며,

[0045] n는 1 내지 10,000의 정수이다.

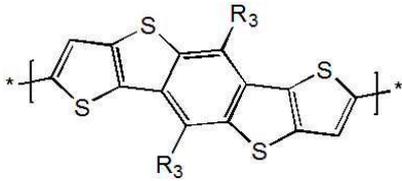
[0046] 하나의 예로서, 상기 구조식 1에서 D는 하기 화학식 1-1 내지 1-6의 반복단위 중 어느 하나일 수 있다:

[0047] [화학식 1-1]



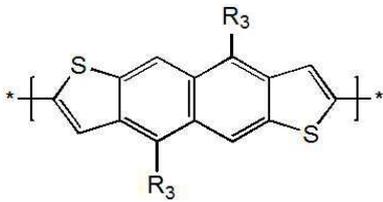
[0048]

[0049] [화학식 1-2]



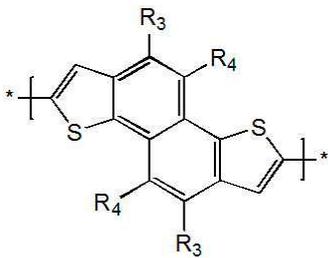
[0050]

[0051] [화학식 1-3]



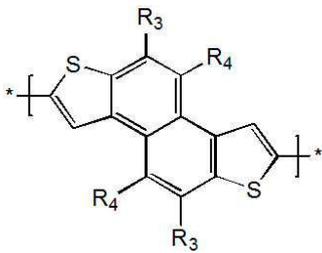
[0052]

[0053] [화학식 1-4]



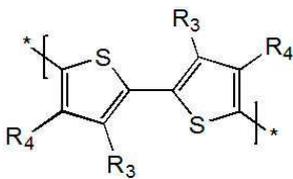
[0054]

[0055] [화학식 1-5]



[0056]

[0057] [화학식 1-6]



[0058]

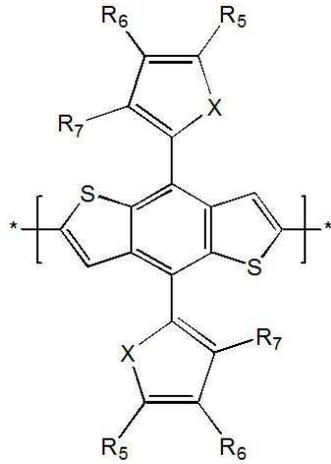
[0059] 화학식 1-1 내지 화학식 1-6에서,

[0060] R₃ 및 R₄는 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 알카이닐기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기;

치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환또는 비치환된 아릴술폰시기; 또는 N, P, S, Se, Te 원자 중 1개 이상을 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택되는 치환기일 수 있다.

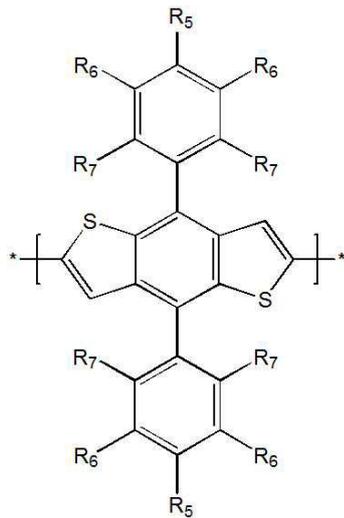
[0061] 구체적으로, 상기 구조식 1에서 D는 화학식 4-1 및 화학식 4-2로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 반복 단위를 포함할 수 있다:

[0062] [화학식 4-1]



[0063]

[0064] [화학식 4-2]



[0065]

[0066] 화학식 4-1 및 4-2에서,

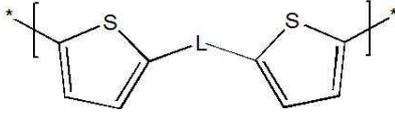
[0067] X는 서로 동일하거나 상이하고, 독립적으로, 질소, 산소, 황, 셀레늄 또는 텔루륨이고,

[0068] R₅ 내지 R₇은 독립적으로, 수소; 싸이노기; 할로젠기; 탄소수 1 내지 20의 알킬티오기; 탄소수 1 내지 20의 알킬기; 탄소수 1 내지 20의 티오닐기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이다.

[0069] 예를 들어, 상기 R₅ 내지 R₇은 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지형의 알킬기가 치환된 알콕시기; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지형의 알킬기가 치환된 티오닐기; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지형의 알킬기가 치환된 에스터기일 수 있고, 적어도 하나 이상은 수소가 아닌 알콕시기, 티오닐기 또는 에스터기일 수 있다.

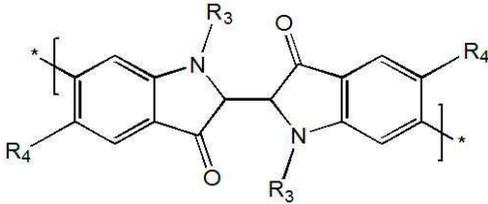
[0070] 또한, 상기 구조식 2에서 A는 하기 화학식 2-1 내지 2-3의 반복단위 중 어느 하나일 수 있다:

[0071] [화학식 2-1]



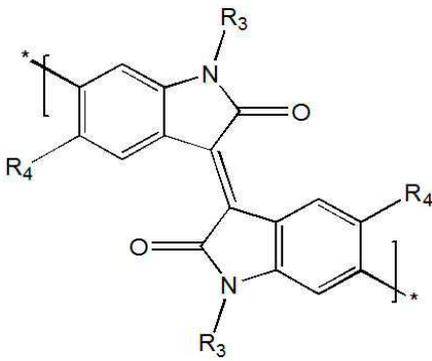
[0072]

[0073] [화학식 2-2]



[0074]

[0075] [화학식 2-3]



[0076]

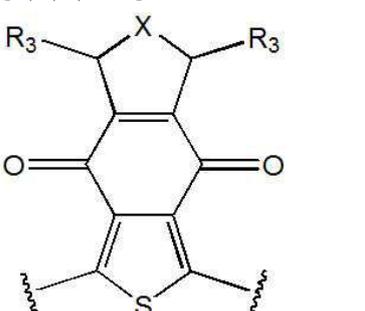
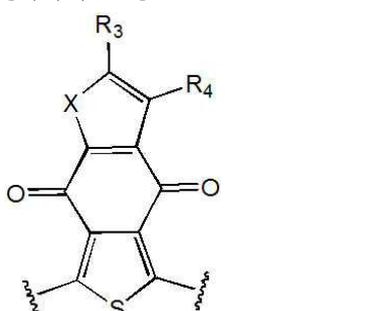
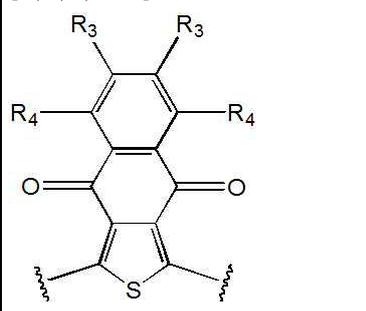
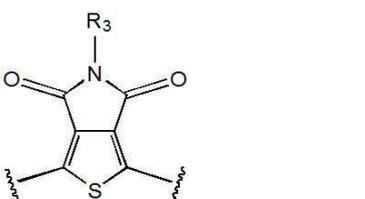
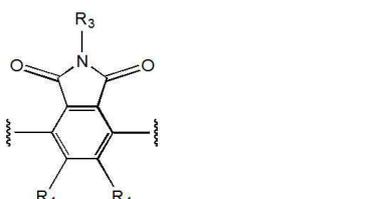
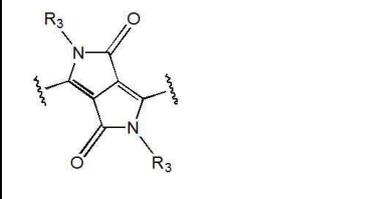
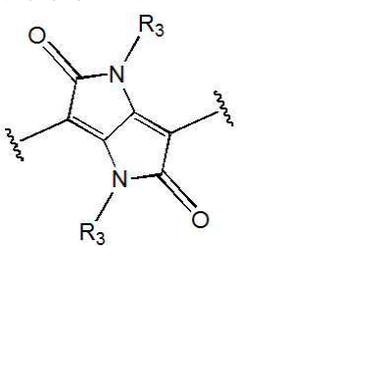
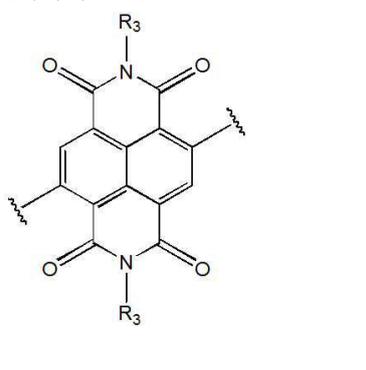
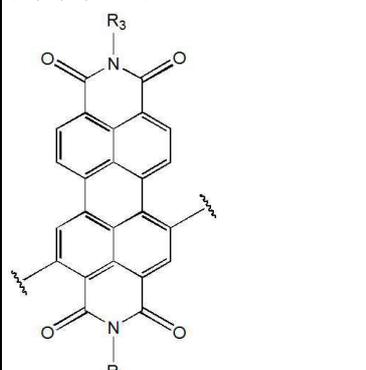
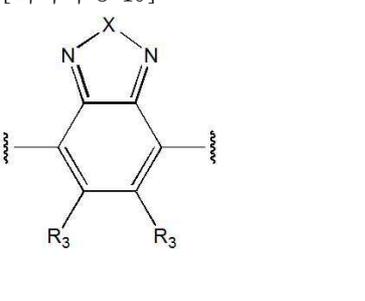
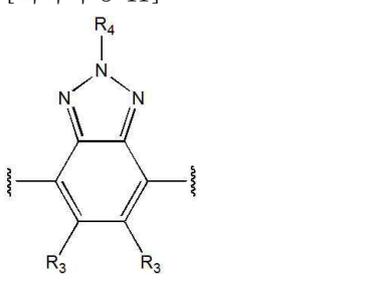
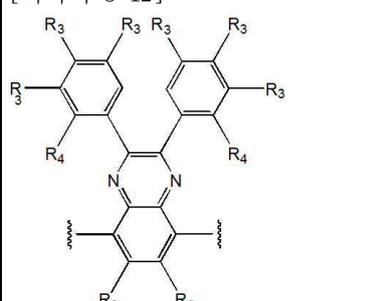
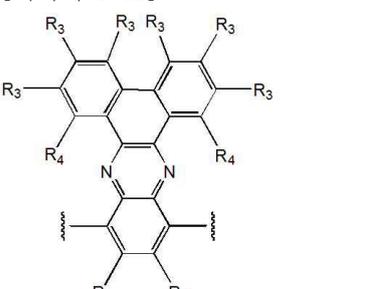
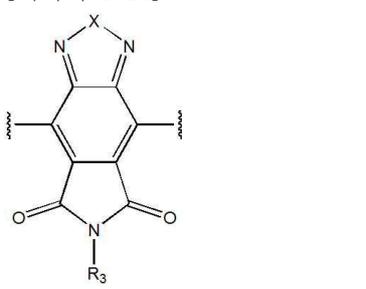
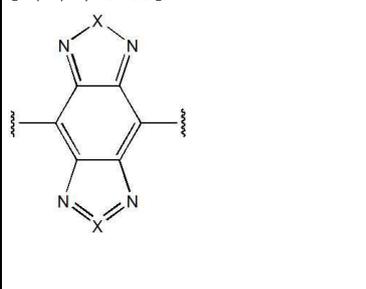
[0077] 화학식 2-1 내지 화학식 2-3에서,

[0078] L은 또는 N, P, S, Se, Te 원자 중 1개 이상을 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기 중 1개이거나 인접한 2개의 치환기가 축합고리를 형성한 것이고,

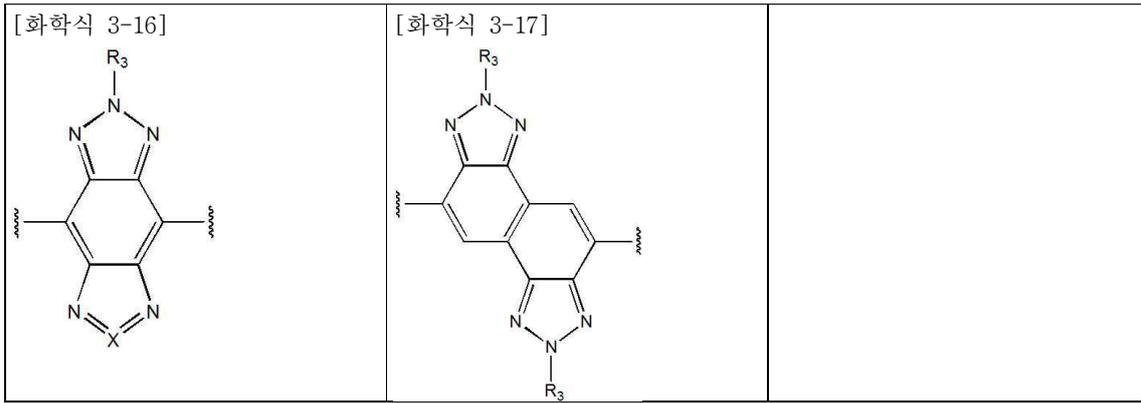
[0079] R₃ 및 R₄는 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 알카이닐기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폰시기; 또는 N, P, S, Se, Te 원자 중 1개 이상을 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택되는 치환기일 수 있다.

[0080] 구체적으로, 상기 화학식 2-1 내지 화학식 2-3에서, L은 하기 화학식 3-1 내지 3-17로 표시되는 반복단위일 수 있다:

표 6

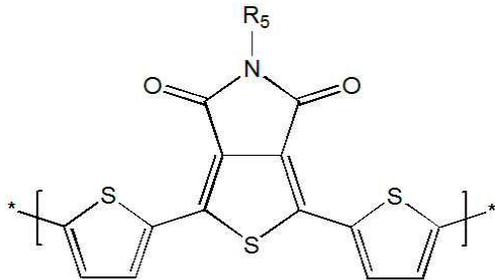
<p>[화학식 3-1]</p> 	<p>[화학식 3-2]</p> 	<p>[화학식 3-3]</p> 
<p>[화학식 3-4]</p> 	<p>[화학식 3-5]</p> 	<p>[화학식 3-6]</p> 
<p>[화학식 3-7]</p> 	<p>[화학식 3-8]</p> 	<p>[화학식 3-9]</p> 
<p>[화학식 3-10]</p> 	<p>[화학식 3-11]</p> 	<p>[화학식 3-12]</p> 
<p>[화학식 3-13]</p> 	<p>[화학식 3-14]</p> 	<p>[화학식 3-15]</p> 

[0081]



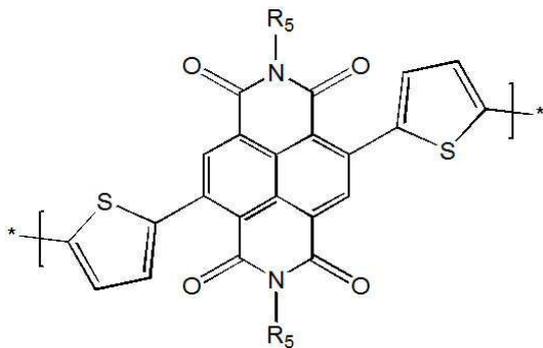
- [0082] 화학식 3-1 내지 3-17에서,
- [0083] X는 서로 동일하거나 상이하고, 독립적으로, 질소, 산소, 황, 셀레늄 또는 텔루륨이고,
- [0084] R₃ 및 R₄는 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 알카이닐기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폰시기; 또는 N, P, S, Se, Te 원자 중 1개 이상을 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택되는 치환기일 수 있다.
- [0085] 보다 구체적으로, 구조식 2에서 A는 화학식 5-1 및 화학식 5-2로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 반복 단위를 포함할 수 있다:

[0086] [화학식 5-1]



[0087]

[0088] [화학식 5-2]



[0089]

- [0090] 화학식 5-1 및 5-2에서,
- [0091] R₅는 독립적으로, 수소; 싸이노기; 할로젠기; 탄소수 1 내지 20의 알킬티오기; 탄소수 1 내지 20의 알킬기; 탄소수 1 내지 20의 티오닐기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이다.
- [0092] 예를 들어, 상기 R₅는 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지형의 알킬기가 치환된 알콕시기; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지형의 알킬기가 치환된 티오닐기; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지형의 알킬기가 치환된 에스터기일 수 있다.

- [0093] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 삼성분 공중합체는 구조식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 경우, 1의 값은 0.1 내지 0.7일 수 있다. 구체적으로, 1의 값은 0.1 내지 0.6, 0.1 내지 0.55, 0.1 내지 0.5, 0.2 내지 0.7, 0.2 내지 0.6, 0.2 내지 0.55, 0.2 내지 0.5, 0.3 내지 0.7, 0.3 내지 0.6, 0.3 내지 0.55, 0.3 내지 0.5, 0.4 내지 0.7, 0.4 내지 0.6, 0.4 내지 0.55, 0.4 내지 0.5 또는 0.45 내지 0.55일 수 있다.
- [0094] 또 하나의 예로서, 본 발명에 따른 삼성분 공중합체는 구조식 2로 표시되는 반복단위를 포함하는 경우, 1의 값은 0.5 내지 0.95일 수 있다. 구체적으로, 1의 값은 0.5 내지 0.95, 0.5 내지 0.9, 0.1 내지 0.5, 0.2 내지 0.7, 0.2 내지 0.6, 0.2 내지 0.55, 0.2 내지 0.5, 0.3 내지 0.7, 0.3 내지 0.6, 0.3 내지 0.55, 0.3 내지 0.5, 0.4 내지 0.7, 0.4 내지 0.6, 0.4 내지 0.55, 0.4 내지 0.5 또는 0.45 내지 0.55일 수 있다.
- [0095] 본 발명에 따른 삼성분 공중합체의 수평균 분자량은 30 kDa 내지 1,000 kDa일 수 있다. 구체적으로, 삼성분 공중합체의 수평균 분자량은 30 kDa 내지 1,000 kDa, 40 kDa 내지 1,000 kDa, 50 kDa 내지 1,000 kDa, 60 kDa 내지 1,000 kDa, 70 kDa 내지 1,000 kDa, 100 kDa 내지 1,000 kDa, 30 kDa 내지 800 kDa, 40 kDa 내지 800 kDa, 50 kDa 내지 800 kDa, 60 kDa 내지 800 kDa, 70 kDa 내지 800 kDa, 100 kDa 내지 800 kDa, 30 kDa 내지 500 kDa, 40 kDa 내지 500 kDa, 50 kDa 내지 500 kDa, 60 kDa 내지 500 kDa, 70 kDa 내지 500 kDa, 100 kDa 내지 500 kDa, 30 kDa 내지 250 kDa, 40 kDa 내지 250 kDa, 50 kDa 내지 250 kDa, 60 kDa 내지 250 kDa, 70 kDa 내지 250 kDa, 100 kDa 내지 250 kDa, 30 kDa 내지 150 kDa, 40 kDa 내지 150 kDa, 50 kDa 내지 150 kDa, 60 kDa 내지 150 kDa, 70 kDa 내지 150 kDa 또는 50 kDa 내지 100 kDa일 수 있다.
- [0096] 본 발명에 따른 삼성분 공중합체는 유기 전도체, 예를 들어 전계효과 트랜지스터 및 페로브스카이트 태양전지의 전하 수송층; 유기발광 다이오드, 평면 스크린 및 터치 스크린에서 전하주입층; ITO 평탄화층; 정전기 방지막; 인쇄 회로; 및 커패시터로서 사용될 수 있으며, 이에 한정되지 않는다.
- [0097] 구체적으로, 상기 삼성분 공중합체는 1) 상기 구조식 2로 표시되는 화합물 및 상기 구조식 3으로 표시되는 화합물을 용매에 용해시켜 혼합용액을 제조하는 단계; 2) 상기 혼합용액에 착화합물 촉매 및 조촉매를 첨가하여 혼합물을 제조하는 단계; 3) 상기 혼합물을 가열하여 중합시키는 단계; 4) 엔드-캡핑제(End-capping agent)를 사용하여 상기 중합반응을 종결시키는 단계; 5) 속슬렛 추출기를 통해 형성된 공중합체의 불순물 및 올리고머를 정제하는 단계; 6) SPE(Solid phase extraction)를 통해 공중합체의 촉매를 제거 및 정제하는 단계; 를 거쳐 제조될 수 있다.
- [0098] 상기 단계 1)의 용매는 톨루엔, 벤젠, 에틸벤젠, 톨루엔과 디메틸포름아마이드(1:10 vol%), 클로로벤젠, 디클로로벤젠 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0099] 상기 단계 2)의 착화합물 촉매는 Pd(PPh₃)₄, Pd(dba)₂ 및 Pd₂(dba)₃ 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 조촉매는 P(o-tolyl)₃, pph₃, 및 Pcy₃HBF₄ 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0100] 상기 단계 3)의 가열 온도는 80 내지 180℃의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0101] 상기 단계 4)의 엔드캡핑제는 2-브로모티오펜 및 2-(트리부틸스텐닐)티오펜 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0102] 상기 단계 5)의 속슬렛 추출은 메탄올, 아세톤, 헥산, 에틸아세테이트, 디클로로메탄, 디클로로프로판, 클로로포름 및 클로로벤젠 순서로 수행될 수 있다.
- [0103] 상기 단계 6)의 SPE 정제는 용해도에 따라서 수행되지 않을 수 있다.
- [0105] 또한, 본 발명은 상기 서술한 삼성분 공중합체를 전하수송층에 포함하는 유기반도체소자를 제공한다. 상기 유기반도체소자는 유기태양전지, 페로브스카이트 태양전지, 전계효과 트랜지스터 또는 유기발광다이오드를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 삼성분 공중합체는 유기 전도체, 예를 들어 전계효과 트랜지스터 및 페로브스카이트 태양전지의 전하 수송층; 유기발광 다이오드, 평면 스크린 및 터치 스크린에서 전하주입층; ITO 평탄화층; 정전기 방지막; 인쇄 회로; 및 커패시터로서 사용될 수 있으며, 이에 한정되지 않는다.
- [0106] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 유기태양전지는 상기 서술한 삼성분 공중합체를 광활성층에 포함할 수 있다. 상기 유기태양전지는 상기 서술한 삼성분 공중합체를 전자주개 재료로 포함할 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 유기태양전지는 상기 삼성분 공중합체와 비폴러렌 유도체를 광활성층에 포함할 수 있다.
- [0107] 구체적으로, 상기 광활성층은 삼성분 공중합체 및 비폴러렌 유도체를 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기

지 1:1.5, 1:1.0 내지 1:1.5, 1:1.1 내지 1:1.5, 1:1.2 내지 1:1.5, 1:1.25 내지 1:1.5, 1:1.3 내지 1:1.5, 1:1.4 내지 1:1.5, 1:0.5 내지 1:1.3, 1:0.8 내지 1:1.3, 1:0.9 내지 1:1.3, 1:1.0 내지 1:1.3, 1:1.1 내지 1:1.3, 1:1.2 내지 1:1.3, 1:1.25 내지 1:1.3, 1:0.5 내지 1:1.2, 1:0.8 내지 1:1.2, 1:0.9 내지 1:1.2, 1:1.0 내지 1:1.2, 1:1.1 내지 1:1.2 또는 1:0.5 내지 1:0.8일 수 있다.

[0110] 예를 들어, 본 발명에 따른 유기태양전지는 전형적인 구조(Conventional structure) 또는 역 구조(Inverted structure)일 수 있다. 구체적으로, 유기태양전지는 기재; 제1 버퍼층; 상기 서술한 고분자를 포함하는 광활성층; 제2 버퍼층 및 전극을 포함할 수 있다.

[0111] 구체적으로, 상기 기재는 알루미늄(Al), 인듐 주석 산화물(indium tin oxide, ITO), 금(Au), 은(Ag), 플로린 이 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-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃ 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.

[0112] 또한, 상기 제1 버퍼층 및 제2 버퍼층은 각각 독립적으로 아연 산화물, 티타늄 산화물, 몰리브데늄 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 몰리브데늄 산화물을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 제1 버퍼층 및 제2 버퍼층을 각각 독립적으로 아연산화물 또는 몰리브데늄 산화물일 수 있다.

[0113] 본 발명에 따른 유기태양전지는 상기와 같이 광활성층에 삼성분 공중합체를 포함함으로써 플렉시블(flexible) 유기태양전지를 제공할 수 있다.

[0114] 또한, 본 발명에 따른 페로브스카이트 태양전지는 상기 서술한 삼성분 공중합체를 전자주개 재료로 정공수송층에 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 페로브스카이트 태양전지는 정공수송층으로서 삼성분 공중합체가 사용될 수 있으며, 페로브스카이트에서 대표적으로 사용되는 spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-4-methoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene)을 대체할 수 있다.

[0115] 더욱이 본 발명에 따른 전계효과 트랜지스터는 상기 서술한 삼성분 공중합체를 유기반도체층에 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 전계효과 트랜지스터는 활성반도체층으로서 삼성분 공중합체가 사용될 수 있으며, 실리콘이나 금속산화물 무기반도체를 유기물로 대체할 수 있다.

[0116] 또한, 본 발명에 따른 유기발광다이오드는 상기 서술한 삼성분 공중합체를 정공운송층 또는 정공주입층에 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 유기발광다이오드는 정공운송층 또는 정공주입층으로서 삼성분 공중합체가 사용될 수 있으며, 단분자를 대체할 수 있다.

[0117] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 유기태양전지는 1) 제1전극을 준비하는 단계; 2) 상기 삼성분 공중합체의 제조 방법에 따라 제조된 공중합체와 비폴러렌계 유도체를 유기용매에 넣어 혼합용액을 제조하는 단계; 3) 제1전극 위에 상기 혼합용액을 코팅하고 건조하여 광활성층을 형성하는 단계; 및 4) 광활성층 위에 제2전극을 형성하는 단계를 거쳐 제조할 수 있다. 1) 단계와 2) 단계 사이; 및 3) 단계와 4) 단계 사이에는 정공수송층 및 전자수송층을 제조 및 코팅하고 건조하여 층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 유기태양전지 소자 구조는 전형적인 구조(Conventional structure) 혹은 역 구조(Inverted structure) 모두 가능하다.

[0118] 상기 단계 2)의 광활성층은 상기 구조식 1 및 2로 표시되는 삼성분 공중합체; 비폴러렌 유도체 또는 폴러렌 유도체를 포함하는 벌크헤테로접선(Bulkheterojunction)으로 형성되는 것을 특징으로 하며, 이에 한정되지 않는다.

[0120] 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.

[0122] <실시예 1> M(BDD-T)S=0.5 공중합체의 합성

- [0123] 1.1: 2-(2-에틸헥실사이오)티오펜의 제조(1)
- [0124] 100mL 3구 플라스크를 진공 및 질소 치환한다. 질소분위기 하에서 5.0 g (59.5 mmol)의 티오펜과 30 mL의 무수 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF)을 넣고 교반하면서 0°C로 냉각한다. 30분 온도 유지 후에 23.8 mL (59.5 mmol)의 n-부틸리튬 (2.5M 헥산 용액)을 드롭핑 펀넬(dropping funnel)에 넣고 약 10분 동안 천천히 적가한다. 30분 온도 유지 후에 -78°C로 냉각하고, 1.9 g (59.5 mmol)의 황을 한 번에 넣는다. 30분 온도 유지 후 상온에서 3시간 반응한다. 11.5 g (59.5 mmol)의 2-에틸헥실 브로마이드를 한 번에 넣고 24시간 교반한다. 34.5% 염산 수용액, 물, 헥산을 넣고 반응을 종결한다. 물과 헥산으로 3번 이상 추출하고 유기층을 마그네슘 설페이트(Magnesium sulfate, MgSO₄)로 수분 제거한다. 용매를 제거한 후 실리카 겔 컬럼 크로마토피로 정제한다. 8.5 g (37,21 mmol, 62.5%)의 무색 오일(oil)을 수득한다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.32-7.29 (m, 1H), 7.10-7.07 (m, 1H), 6.96-6.92 (m, 1H), 2.81 (d, 2H), 1.67-1.65 (m, 1H), 1.58-1.16 (m, 8H), 0.90-0.79 (m, 6H).
- [0126] 1.2: 4,8-비스(5-(2-에틸헥실사이오)티오펜-2-일)벤조[1,2-b:4,5-b'] 디티오펜의 제조(2)
- [0127] 100mL 3구 플라스크를 진공 및 질소 치환한다. 질소분위기 하에서 5.0 g (17.61 mmol)의 화합물 (1)과 35 mL의 무수 테트라하이드로퓨란을 넣고 교반하면서 -78°C로 냉각한다. 30분 온도 유지 후에 8.1 mL (19.4 mmol)의 n-부틸리튬 (2.5M 헥산 용액)을 드롭핑 펀넬(dropping funnel)에 넣고 약 5분 동안 천천히 적가한다. 상온에서 2시간30분 반응한다. 0.97 g (4.45 mmol)의 벤조[1,2-b:4,5-b'] 디티오펜-4,8-디온을 한 번에 넣고 50°C에서 2시간 교반한다. 상온으로 식힌 후 7.73 g (34.5 mmol)의 틴(II) 클로라이드 이수화물을 17mL의 10% 염산 수용액에 녹여서 넣고, 1시간30분 반응한다. 물과 에테르로 3번 이상 추출하고 유기층을 마그네슘 설페이트로 수분 제거한다. 용매를 제거한 후 헥산을 사용해서 실리카 겔 컬럼 크로마토피로 정제한다. 1.35 g (2.10 mmol, 47.2%)의 노란색 끈적끈적한 오일(oil)을 수득한다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.62-7.61 (d, 2H), 7.48-7.47 (d, 2H), 7.34-7.33 (d, 2H), 7.23-7.22 (d, 2H), 2.94-2.93 (m, 4H), 1.70-1.68 (m, 2H), 1.65-0.90 (m, 16H), 0.85-0.60 (m, 12H).
- [0129] 1.3: 2,6-비스(트리메틸틴)-4,8-비스(5-(2-에틸헥실사이오)티오펜-2-일)벤조[1,2-b:4,5-b'] 디티오펜의 제조(3)
- [0130] 50mL 2구 플라스크를 진공 및 질소 치환한다. 질소분위기 하에서 1.0 g (1.34 mmol)의 화합물 (2)와 17 mL의 무수 테트라하이드로퓨란을 넣고 교반하면서 -78°C로 냉각한다. 30분 온도 유지 후에 1.4 mL (3.37 mmol)의 n-부틸리튬 (2.5M 헥산 용액)을 2분 동안 천천히 적가한다. -78°C에서 1시간 온도 유지 후, 상온에서 1시간 반응한다. 다시 -78°C로 냉각하고 30분 온도 유지 후 4.0 mL의 트리메틸틴 클로라이드 (1.0M 헥산 용액)을 한 번에 넣고 상온에서 24시간 교반한다. 소듐 바이카보네이트(Sodium bicarbonate, NaHCO₃) 포화 수용액을 넣어 반응을 종결한다. 물과 에테르를 넣어 3번 이상 추출하고 유기층을 마그네슘 설페이트로 수분 제거한다. 용매를 제거한 후 에탄올로 재결정한다. 1.21 g (1.25 mmol, 93.3%)의 노란색 입자(powder)를 수득한다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.64-7.63 (s, 2H), 7.34-7.33 (d, 2H), 7.23-7.22 (d, 2H), 2.95-2.94 (m, 4H), 1.70-1.68 (m, 2H), 1.65-0.90 (m, 16H), 0.85-0.60 (m, 12H), 0.52-0.40 (m, 18H).
- [0132] 1.4: M(BDD-T)S=0.5의 중합
- [0133] 10-20mL 바이알을 준비한다. 화학식 153.4 mg (0.20 mmol)의 1(EH-2DBDT), 90.5 mg (0.10 mmol)의 화학식 2(EH-DTBDD) 그리고 96.9 mg (0.10 mmol)의 화합물 (3)을 넣는다. 이어서 16 mg (0.01385 mmol, 6.925 몰%)의 Pd(PPh₃)₄를 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, 보라색 그리고 파란색으로 색이 변하는 과정을 감시한다. 흔들어보았을 때 버블링과 석출된 부분이 발견되면, 즉시 0.1mL의 2-브로모티오펜을 넣고 1시간30분 동안 앤드캡핑한다. 이어서 0.2mL의 2-(트리부틸스텐닐)티오펜을 넣고 1시간30분 동안 앤드캡핑한다. 온도를 내리고 상온에서 3 mL의 클로로벤젠을 첨가한다. 열풍기(Heating gun)로 가열하여 고분자를 완전히 녹이고 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. M(BDD-T)S=0.5는 진공오븐에서 50°C로 24시간 동안 건조한다. 184 mg (0.15 mmol, 75.1%)의 어두운 파란색 입자(powder)를 수득한다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃)은 도 5와 같이 나타났다. 또한, 상기 실시예 1의 삼성분 공중합체[M(BDD-T)S=0.5]를 합성하는 과정은 도 1에 구체적으로 나타내었다.

[0135]

<실시예 2> M(BDD-T)4F=0.5 공중합체의 합성

[0136]

2.1: 4,8-디하이드록시벤조[1,2-b:4,5-b'] 디티오펜의 제조(1)

[0137]

250mL 2구 플라스크를 진공 및 질소 치환한다. 질소분위기 하에서 6.94 g (31.5 mmol)의 벤조[1,2-b:4,5-b'] 디티오펜-4,8-디온과 100 mL의 무수 에탄올을 넣고 교반하면서 0°C로 냉각한다. 30분 온도 유지 후에 2.64 g (69.5 mmol)의 소듐 보로하이드라이드(Sodium borohydride, NaBH₄)를 한 번에 넣는다. 85°C에서 12시간 교반한다. 25mL의 1M 염산 수용액으로 반응을 종결한다. 물로 필터하고 진공오븐에서 70°C로 24시간 동안 건조한다. 6.96 g (31,3 mmol, 99.4%)의 무색 오일(oil)을 수득한다. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 9.80 (s, 2H), 7.60-7.59 (d, 2H), 7.54-7.53 (d, 2H).

[0139]

2.2: 4,8-비스(트리플루오르메탄설포닐옥시)벤조[1,2-b:4,5-b'] 디티오펜의 제조(2)

[0140]

500mL 3구 플라스크를 진공 및 질소 치환한다. 질소분위기 하에서 6.0 g (27.0 mmol)의 화합물 (1), 6.6 mL의 무수 피리딘 그리고 150 mL의 무수 디클로로메탄을 넣고 교반하면서 0°C로 냉각한다. 30분 온도 유지 후에 13.6 mL (80.0 mmol)의 트리플릭 안하이드라이드(Triflic anhydride)를 드롭핑 편널에 넣고 약 10분 동안 천천히 적가한다. 0°C에서 12시간 교반한다. 100mL의 1M 염산 수용액으로 반응을 종결한다. 물과 디클로로메탄을 넣어 3번 이상 추출하고 유기층을 마그네슘 설페이트로 수분 제거한다. 용매를 제거한 후 에틸 아세테이트와 헥산 혼합용액을 사용해서 실리카 겔 컬럼 크로마토피로 정제한다. 8.93 g (18,36 mmol, 68.0%)의 흰색 고체(Solid)를 수득한다. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 8.22-8.21 (d, 2H), 7.57-7.56 (d, 2H).

[0142]

2.3: 5-브로모-2-(2-에틸헥실옥시)-1,3-디플루오르벤젠의 제조(3)

[0143]

100mL 2구 플라스크를 진공 및 질소 치환한다. 질소분위기 하에서 2.5 g (11.96 mmol)의 4-브로모-2,6-디플루오르페놀, 3.0 g (15.55 mmol)의 2-에틸헥실 브로마이드, 6.6 g (47.84 mmol)의 포타슘 카보네이트(Potassium carbonate, K₂CO₃) 그리고 30 mL의 디메틸포름아마이드(Dimethylformamide, DMF)를 넣고 교반한다. 버블링이 생기지 않을 때까지 약 10분 동안 진공 및 질소 치환한다. 300W의 마이크로웨이브 오븐으로 100°C에서 2시간 교반한다. 물과 클로로포름을 넣어 3번 이상 추출하고 유기층을 마그네슘 설페이트로 수분 제거한다. 용매를 제거한 후 헥산을 사용해서 실리카 겔 컬럼 크로마토피로 정제한다. 3.25 g (10.12 mmol, 84.6%)의 무색 액체(liquid)를 수득한다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.07-7.04 (s, 2H), 4.00-3.99 (d, 2H), 1.68-1.63 (m, 1H), 1.51-1.41 (m, 4H), 1.34-1.29 (m, 4H), 0.94-0.91 (m, 6H), ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 157.4, 154.89, 135.77, 116.06, 115.96, 113.50, 40.21, 30.05, 28.96, 23.43, 23.01, 14.05, 10.97.

[0145]

2.4: 2-(4-(2-에틸헥실옥시)-3,5-디플루오르페닐)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로레인의 제조(4)

[0146]

100mL 2구 플라스크를 진공 및 질소 치환한다. 질소분위기 하에서 1.73 g (5.39 mmol)의 화합물 (3), 1.64 g (6.46 mmol)의 비스(피나콜라토)디보론, 1.59 g (16.20 mmol)의 포타슘 아세테이트(Potassium acetate) 그리고 25 mL의 무수 디옥세인(dioxane)을 넣고 교반한다. 질소를 강하게 충전 하면서 132 mg (0.162 mmol)의 Pd(dppf)Cl₂ · CH₂Cl₂를 넣고 80°C에서 12시간 교반한다(어두운 상태 유지). 혼합물을 셀라이트(Celite)를 통과시켜 필터(filter)한다. 용매를 제거한 후 에틸 아세테이트와 헥산 혼합용액을 사용해서 실리카 겔 컬럼 크로마토

피로 정제한다. 1.36 g (3.68 mmol, 68.2%)의 노란 액체(liquid)를 수득한다. ¹H NMR (400 MHz, CDC13): δ 7.31-7.29 (s, 2H), 4.07-4.05 (d, 2H), 1.67-1.66 (m, 1H), 1.52-1.42 (m, 4H), 1.35-1.29 (m, 16H), 0.94-0.90 (m, 6H).

[0148] 2.5: 4,8-비스(4-(2-에틸헥실옥시)-3,5-디플루오르페닐)벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜의 제조(5)

[0149] 10-20mL 바이알을 준비한다. 0.4 g (0.82 mmol)의 화합물 (2), 0.91 g (2.46 mmol)의 화합물 (4), 55 mg (0.0476 mmol, 5.80 몰%)의 Pd(PPh₃)₄ 그리고 10 mL의 무수 톨루엔(Toluene)을 넣고, 뚜껑을 캡핑(Capping)한다. 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 30분 동안 진공을 잡는다. 질소 치환 후 5 mL의 2M 포타슘 카보네이트 수용액을 넣는다. 이어서 두 방울의 Aliquat 336를 첨가한다. 100°C에서 24시간 반응한다. 물과 클로로포름을 넣어 3번 이상 추출하고 유기층을 마그네슘 설페이트로 수분 제거한다. 용매를 제거한 후 헥산을 사용해서 실리카 겔 컬럼 크로마토피로 정제한다. 0.44 g (0.65 mmol, 79.3%)의 무색 오일을 수득한다. ¹H NMR (400 MHz, CDC13): δ 7.47-7.46 (d, 2H), 7.33-7.32 (d, 2H), 7.24-7.23 (s, 4H), 4.18-4.16 (m, 4H), 1.77-1.76 (m, 2H), 1.65-1.48 (m, 8H), 1.39-1.36 (m, 8H), 0.94-0.91 (m, 12H).

[0151] 2.6: 2,6-비스(트리메틸틴)-4,8-비스(4-(2-에틸헥실옥시)-3,5-디플루오르페닐)벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜의 제조(6)

[0152] 10-20mL 바이알을 준비한다. 0.2 g (0.30 mmol)의 화합물 (5)와 5 mL의 무수 테트라하이드로퓨란을 넣고, 뚜껑을 캡핑(Capping)한다. 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 10분 동안 진공을 잡는다. 질소 치환 후 -78°C로 냉각시키고 30분 유지한다. 0.4 mL (0.96 mmol)의 n-부틸리튬 (2.5M 헥산 용액)을 1분 동안 천천히 적가한다. 1시간 온도 유지 후 1.0 mL의 트리메틸틴 클로라이드 (1.0M 헥산 용액)을 한 번에 넣고 상온에서 24시간 교반한다. 소듐 바이카보네이트 포화 수용액을 넣어 반응을 종결한다. 물과 에테르를 넣어 3번 이상 추출하고 유기층을 마그네슘 설페이트로 수분 제거한다. 용매를 제거한 후 에탄올로 재결정한다. 0.26 g (0.26 mmol, 86.7%)의 노란색 입자(powder)를 수득한다. ¹H NMR (400 MHz, CDC13): δ 7.31 (s, 2H), 7.24 (s, 4H), 4.19-4.18 (m, 4H), 1.78-1.77 (m, 2H), 1.65-1.48 (m, 8H), 1.39-1.36 (m, 8H), 1.02-0.93 (m, 12H), 0.46-0.32 (m, 18H).

[0154] 2.7: M(BDD-T)4F=0.5의 중합

[0155] 10-20mL 바이알을 준비한다. 화학식 76.7 mg (0.10 mmol)의 1(EH-2DBDT), 45.2 mg (0.05 mmol)의 화학식 2(EH-DTBDD) 그리고 49.8 mg (0.05 mmol)의 화합물 (6)을 넣는다. 이어서 8 mg (0.006925 mmol, 6.925 몰%)의 Pd(PPh₃)₄를 넣고 뚜껑을 캡핑(Capping)한다. 진공상태에서 1시간 교반한다. 질소 치환 후에 3.5 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, 보라색 그리고 파란색으로 색이 변하는 과정을 감시한다. 흔들어보았을 때 버블링과 석출된 부분이 발견되면, 즉시 0.1mL의 2-브로모티오펜을 넣고 1시간30분 동안 앤드캡핑한다. 이어서 0.2mL의 2-(트리뷰틸스텐닐)티오펜을 넣고 1시간30분 동안 앤드캡핑한다. 온도를 내리고 상온에서 3 mL의 클로로벤젠을 첨가한다. 열풍기(Heating gun)로 가열하여 고분자를 완전히 녹이고 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. M(BDD-T)4F=0.5는 진공오븐에서 50°C로 24시간 동안 건조한다. 90.4 mg (0.073 mmol, 73.0%)의 어두운 파란색 입자(powder)를 수득한다. ¹H NMR (400 MHz, CDC13)은 도 6과 같이 나타났다. 또한, 상기 실시예 2의 삼성분 공중합체[M(BDD-T)4F=0.5]를 합성하는 과정은 도 2A 및 도 2B에 구체적으로 나타내었다.

[0157] <실시예 3> M(BDD-T)T=0.1 공중합체의 합성

- [0158] 3.1: 5-옥틸-1,3-디(티오펜-2-일)-4H-티에노[3,4-c]피롤-4,6(5H)-디온의 제조(1)
- [0159] 10-20mL 바이알을 준비한다. 1.5 g (3.545 mmol)의 1,3-디브로모-5-옥틸-4H-티에노[3,4-c]피롤-4,6(5H)-디온과 3.4 g (9.111 mmol)의 2-(트리뷰틸스텐닐)티오펜을 넣는다. 이어서 288 mg (0.245 mmol, 6.91 몰%)의 Pd(PPh₃)₄를 넣고 뚜껑을 캡핑(Capping)한다. 진공상태에서 1시간 교반한다. 20 mL의 무수 톨루엔을 넣고, 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 10분 동안 진공을 잡는다. 질소 치환 후 110°C에서 24시간 교반한다. 혼합물을 셀라이트(Celite)를 통과시켜 필터(filter)한다. 용매를 제거한 후 디클로로메탄과 hexan 혼합용액을 사용해서 실리카 겔 컬럼 크로마토피로 정제한다. 1.40 g (3.25 mmol, 91.7%)의 노란색 입자(powder)를 수득한다. ¹H NMR (400 MHz, CDC13): δ 8.01-8.00 (d, 2H), 7.44-7.43 (d, 2H), 7.13-7.12 (m, 2H), 3.66-3.64 (m, 2H), 1.72-1.64 (m, 2H), 1.35-1.26 (m, 10H), 0.87-0.85 (m, 3H).
- [0161] 3.2: 1-3-비스(5-브로모티오펜-2-일)-5-옥틸-4H-티에노[3,4-c]피롤-4,6(5H)-디온의 제조(2)
- [0162] 100mL 2구 플라스크를 진공 및 질소 치환한다. 질소분위기 하에서 1.2 g (2.793 mmol)의 화합물 (1)을 넣고 20 mL의 무수 클로로포름-아세트산(10:1)을 넣는다. 질소를 강하게 충전하면서 1.243 g (6.983 mmol)의 N-브로모석신이미드(N-Bromosuccinimide, NBS)를 여러 번 나누어서 넣는다. 상온에서 3시간 교반한다(어두운 상태 유지). TLC(Thin layer chromatography)로 반응이 가는 과정을 감시한다. 소듐 바이카보네이트(Sodium bicarbonate, NaHCO₃) 포화 수용액을 넣어 반응을 종결한다. 물과 클로로포름을 넣어 3번 이상 추출하고 유기층을 마그네슘 설페이트로 수분 제거한다. 용매를 제거한 후 디클로로메탄과 hexan 혼합용액을 사용해서 실리카 겔 컬럼 크로마토피로 정제한다. 최종 생성물을 에탄올로 재결정한다. 1.23 g (2.09 mmol, 75.0%)의 노란색 입자(powder)를 수득한다. ¹H NMR (400 MHz, CDC13): δ 7.64-7.63 (d, 2H), 7.06-7.05 (d, 2H), 3.64-3.62 (m, 2H), 1.68-1.64 (m, 2H), 1.33-1.25 (m, 10H), 0.87-0.85 (m, 3H).
- [0164] 3.3: M(BDD-T)T=0.1의 중합
- [0165] 10-20mL 바이알을 준비한다. 화학식 52.4 mg (0.0684 mmol)의 1(EH-2DBDT), 68.7 mg (0.076 mmol)의 화학식 2(EH-DTBDD) 그리고 4.5 mg (0.0076 mmol)의 화합물 (2)를 넣는다. 이어서 6 mg (0.0051 mmol, 6.72 몰%)의 Pd(PPh₃)₄를 넣고 뚜껑을 캡핑(Capping)한다. 진공상태에서 1시간 교반한다. 질소 치환 후에 2.7 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, 보라색 그리고 파란색으로 색이 변하는 과정을 감시한다. 흔들어보았을 때 버블링과 석출된 부분이 발견되면, 즉시 0.1mL의 2-브로모티오펜을 넣고 1시간30분 동안 엔드캡핑한다. 이어서 0.2mL의 2-(트리뷰틸스텐닐)티오펜을 넣고 1시간30분 동안 엔드캡핑한다. 온도를 내리고 상온에서 3 mL의 클로로벤젠을 첨가한다. 열풍기(Heating gun)로 가열하여 고분자를 완전히 녹이고 메탄올에 침전 시킨다. 골무(Thimble)에 고분자를 넣고 메탄올, 아세톤, hexan, 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. M(BDD-T)T=0.1은 진공오븐에서 50°C로 24시간 동안 건조한다. 74.5 mg (0.068 mmol, 89.5%)의 어두운 파란색 입자(powder)를 수득한다. ¹H NMR (400 MHz, CDC13)은 도 7과 같이 나타났다. 또한, 상기 실시예 3의 삼성분 공중합체[M(BDD-T)T=0.1]를 합성하는 과정은 도 3에 구체적으로 나타내었다.
- [0167] <실시예 4> M(BDD-T)N=0.1 공중합체의 합성
- [0168] 4.1: 2,7-비스(2-에틸헥실)-4,9-디(티오펜-2-일)벤조[1mn][3,8]퀸안트롤린-1,3,6,8(2H,7H)-테트라온의 제조(1)
- [0169] 10-20mL 바이알을 준비한다. 1.0 g (1.54 mmol)의 4,9-디브로모-2,7-비스(2-에틸헥실)벤조[1mn][3,8]퀸안트롤린-1,3,6,8(2H,7H)-테트라온과 1.724 g (4.62 mmol)의 2-(트리뷰틸스텐닐)티오펜을 넣는다. 이어서 88 mg (0.077 mmol, 5.0 몰%)의 Pd(PPh₃)₄를 넣고 뚜껑을 캡핑(Capping)한다. 진공상태에서 1시간 교반한다. 20 mL의 무수 톨루엔을 넣고, 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 10분 동안 진공을 잡는다. 질소 치환 후 110°C에서 24시간 교반한다. 혼합물을 셀라이트(Celite)를 통과시켜 필터(filter)한다. 용매를 제거한 후 디클로로메

탄과 헥산 혼합용액을 사용해서 실리카 겔 컬럼 크로마토피로 정제한다. 0.91 g (1.39 mmol, 90.3%)의 빨간색 입자(powder)를 수득한다. ¹H NMR (400 MHz, CDC13): δ 8.76-8.75 (s, 2H), 7.57-7.56 (d, 2H), 7.31-7.30 (d, 2H), 7.21-7.20 (d, 2H), 4.08-4.07 (m, 4H), 1.94-1.92 (m, 2H), 1.42-1.23 (m, 16H), 0.95-0.83 (m, 12H).

[0171] 3.2: 4,9-비스(5-브로모티오펜-2-일)-2,7-비스(2-에틸헥실)벤조[1mn][3,8]켄안트롤린-1,3,6,8(2H,7H)-테트라온의 제조(2)

[0172] 50mL 2구 플라스크를 진공 및 질소 치환한다. 질소분위기 하에서 0.658 g (1.005 mmol)의 화합물 (1)을 넣고 20 mL의 무수 클로로포름-디메틸포름아마이드(1:2)을 넣는다. 질소를 강하게 충전하면서 0.423 g (2.38 mmol)의 N-브로모석신이미드(N-Bromosuccinimide, NBS)를 여러 번 나누어서 넣는다. 상온에서 3시간 교반한다(어두운 상태 유지). TLC(Thin layer chromatography)로 반응이 가는 과정을 감시한다. 소듐 바이카보네이트(Sodium bicarbonate, NaHCO₃) 포화 수용액을 넣어 반응을 종결한다. 물과 클로로포름을 넣어 3번 이상 추출하고 유기층을 마그네슘 설페이트로 수분 제거한다. 용매를 제거한 후 디클로로메탄과 헥산 혼합용액을 사용해서 실리카 겔 컬럼 크로마토피로 정제한다. 최종 생성물을 에탄올로 재결정한다. 0.731 g (0.90 mmol, 89.6%)의 붉은색 입자(powder)를 수득한다. ¹H NMR (400 MHz, CDC13): δ 8.73-8.72 (s, 2H), 7.16-7.15 (d, 2H), 7.10-7.08 (d, 2H), 4.08-4.07 (m, 4H), 1.92-1.90 (m, 2H), 1.40-1.21 (m, 16H), 0.95-0.83 (m, 12H).

[0174] 4.3: M(BDD-T)N=0.1의 중합

[0175] 10-20mL 바이알을 준비한다. 화학식 52.4 mg (0.0684 mmol)의 1(EH-2DBDT), 68.7 mg (0.076 mmol)의 화학식 2(EH-DTBDD) 그리고 6.2 mg (0.0076 mmol)의 화합물 (2)를 넣는다. 이어서 6 mg (0.0051 mmol, 6.72 몰%)의 Pd(PPh₃)₄를 넣고 뚜껑을 캡핑(Capping)한다. 진공상태에서 1시간 교반한다. 질소 치환 후에 2.7 mL의 무수 톨루엔(Toluene)을 넣고 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 10분 동안 진공을 잡는다. 질소 치환 후 110 ° C에서 3시간 반응한다. 반응이 너무 더딜 경우 0.27 mL의 디메틸포름아마이드를 첨가하고 반응 과정을 감시한다. 흔들어보았을 때 과란색을 띠고 버블링과 석출된 부분이 발견되면, 즉시 0.1mL의 2-브로모티오펜을 넣고 1시간30분 동안 앤드캡핑한다. 이어서 0.2mL의 2-(트리뷰틸스텐닐)티오펜을 넣고 1시간30분 동안 앤드캡핑한다. 온도를 내리고 상온에서 3 mL의 클로로벤젠을 첨가한다. 열풍기(Heating gun)로 가열하여 고분자를 완전히 녹이고 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. M(BDD-T)N=0.1는 진공오븐에서 50 ° C로 24시간 동안 건조한다. 74.5 mg (0.068 mmol, 89.5%)의 어두운 과란색 입자(powder)를 수득한다. ¹H NMR (400 MHz, CDC13)은 도 8과 같이 나타났다. 또한, 상기 실시예 4의 삼성분 공중합체[M(BDD-T)N=0.1]를 합성하는 과정은 도 4에 구체적으로 나타내었다.

[0177] <실시예 5> 삼성분 공중합체들의 유기태양전지 소자 제조

[0178] 상기 합성된 삼성분 공중합체들의 커버처 계산, 물질 및 광학적·전기화학적 특성 분석을 하였다. 이를 토대로 공중합체들의 역 구조 유기태양전지 소자를 제작하여 성능을 평가하였다(도 15 참고). 역 구조 유기태양전지는 ITO/ZnO/공중합체:ITIC-Th=1:1.25/MoO₃/Ag와 같이 제작되었다. 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 200로 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 하기 6.1과 6.2에서 설명하였다. 최종적으로 5 nm의 MoO₃/100 nm Ag 막의 전극 상부가고 진공(10⁻⁶ Torr 미만) 하에서 열적으로 증착되었다. 제조된 소자의 광활성 면적은 0.04 내지 0.12 cm² 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⁻²으로 맞추었다. 전류-전압 거동은

Keithley 2400 SMU를 이용하여 측정되었다. EQE(External quantum efficiency) 거동은 Polaronix K3100 IPCE 측정 시스템 (McScience Inc.)을 이용하여 측정되었다.

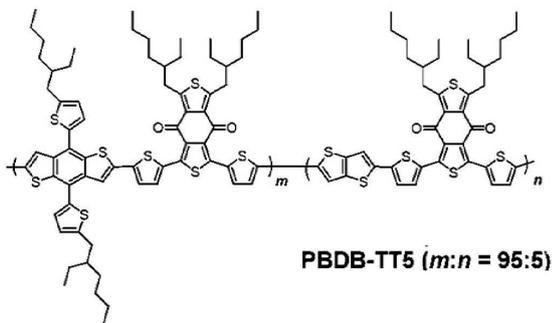
[0180] <실시예 6> M(BDD-T)S=0.5의 대면적 플렉시블 유기태양전지 모듈 제조

[0181] 상기 합성된 M(BDD-T)S=0.5의 코오롱인더스트리와 협업을 통해서 콜투롤 대면적(모듈 크기 $\geq 100\text{cm}^2$ 광활성층 면적: 72.8 cm^2) 역 구조 유기태양전지 플렉시블 모듈을 제작하여 성능을 평가하였다. (도 15 참고) 코오롱인더스트리의 전 용액공정용 콜투롤 sub-pilot 장비를 이용하여 대기중에서 대면적 역 구조 유기태양전지 플렉시블 모듈을 제작하였으며 구조는 ITO(PET)/ZnO/M(BDD-T)S=0.5:ITIC-Th=1:1.25/PEDOT:PSS(+@)/Ag와 같다. 우선 패틴화된 ITO가 코팅된 PET 기판을 세척제(Alconox), 아세톤, 아이소프로판올(Isopropanol, IPA), 초순수 순서로 간단히 wet 방식으로 전처리했다. 건조 후, 용액 공정이 가능한 ZnO 용액을 롤에 장착하여 slot-die 방식으로 $110\text{-}140^\circ\text{C}$ 의 열풍으로 가열하면서 ZnO 박막을 형성했다. (두께: 약 $40\text{-}60\text{ nm}$) 광활성층 물질은 도너-억셉터 총 0.6g 을 CB(DIO0.5%) 35mL 용액에 용해시켜 별도의 전처리 없이 롤에 장착하여 $90\text{-}110^\circ\text{C}$ 의 열풍으로 가열하면서 slot-die 방식으로 코팅했다. (두께: 약 $100\text{-}120\text{ nm}$) 더욱 자세하게는 하기 6.3에서 설명하였다. 이어서, PEDOT:PSS(+@)용액을 $110\text{-}140^\circ\text{C}$ 의 열풍으로 가열하면서 slot-die 방식으로 코팅하였다. (총 두께: 300 nm) 마지막으로 UV 경화용 Ag 용액을 사용하여 패틴화된 stripe 형태의 mask에 따라 전극을 형성하였으며, 제작된 전 용액공정용 플렉시블 유기태양전지 모듈은, 모듈 크기 $\geq 100\text{cm}^2$, 길이 $\geq 100\text{m}^2$, 광활성 면적 72.8 cm^2 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 $100\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 으로 맞추었다. 전류-전압 거동은 Keithley 2400 SMU를 이용하여 측정되었다.

[0182] 비교예

[0183] 하기 화학식 6으로 나타나는 반복단위를 포함하는 전자주개 화합물을 상업적으로 입수하여 사용하였다.

[0184] [화학식 6]



[0185]

[0187] 실험예 1 삼성분 공중합체들의 특성 분석

[0188] 1)공중합체들의 설계 및 커버처 계산

[0189] 상기 합성된 공중합체들을 합성하기 전에 다음과 같이 분자 구조 설계 및 컴퓨팅 시뮬레이션 계산을 통해 커버처를 예측 하였다. 본 공중합체들의 모체 구조인 BDT(D1)-BDD(A1)가 갖고 있는 평면성(Planarity)과 견고한 구조(Rigid structure)를 유지하고 특성을 극대화할 수 있는 D 혹은 A를 선정하였다. 입체장애와 커버처를 고려하여, 1) M(BDD-T)S=0.5의 D로는 BDT(D1)-BDD(A1)에 황이 도입된 2DBDT-EH를 전자 주개로 50 몰% 공급하였다. 이로 인하여 BDT(D1)-BDD(A1)보다 향상된 흡광도와 우수한 산화안정성을 가질 수 있다. D의 몰 공급 비율을 50%로 한정함으로써 BDT(D1)-BDD(A1) 고분자의 분자량과 용해도가 보장이 되면서 황 도입 효과가 나타나도록 하였다. 또한 2) M(BDD-T)4F=0.5의 D로는 BDT의 4,8 위치에 2-에틸헥실옥시-3,5-디플루오르페닐이 도입된 BDT를 전자 주개로 50 몰% 공급하였다. 4개의 플루오르 원소 도입으로 분자 내/외 간 패킹(Packing)이 향상되고 흡광도, 이동도 및 산화안정성이 향상될 수 있다. 이 역시 D의 몰 공급 비율을 50%로 한정함으로써 BDT(D1)-BDD(A1) 고분자의 분자량과 용해도가 보장이 되면서 플루오르 도입 효과가 나타나도록 하였다. 3) M(BDD-T)T=0.1의 A로는 BDD(A1)과 같이 인접한 분자간의 비공유결합 상호작용이 가능하도록 티오펜 스페이서(Spacer)가 도입된 1-옥틸

TPD를 전자 반개로 10 몰% 공급하였다. 이로 인해 보다 우수한 평면성과 흡광도를 기대할 수 있다. A의 몰 공급 비율을 10%로 한정함으로써 BDT(D1)-BDD(A1) 고분자의 분자량과 용해도가 보장이 되면서 TPD 효과가 나타나도록 하였다. 마지막으로, 4) M(BDD-T)N=0.1의 A로는 마찬가지로 인접한 분자간의 비공유결합 상호작용이 가능하도록 티오펜 스페이서를 도입하였으며 TPD 대신에 2-에틸헥실 NDI를 전자 반개로 10 몰% 공급하였다. 이로 인해 보다 우수한 평면성과 고이동도를 기대할 수 있다. A의 몰 공급 비율을 10%로 한정함으로써 BDT(D1)-BDD(A1) 고분자의 분자량과 용해도가 보장이 되면서 NDI 효과가 나타나도록 하였다.

[0190] 설계된 공중합체들의 삼성분 도입 영향을 예측하기 위해 MMFF94(Merck Molecular Force Field 94)와 분자간의 다이헤드랄(Dihedral) 도구(Chembio3D Ultra 11.0, CambridgeSoft)를 이용하여 반복단위 2 (n=2)에서의 커버처를 각각 계산하였다. 계산 방법은 [Polym. Chem., 2017, 8, 2979-2989] 문헌을 참고하였다. 계산한 공중합체들의 커버처는 [Macromolecules 2012, 45, 9611-9617] 문헌의 BDT(D1)-BDD(A1) 고분자 거의 유사하였다. 네 구조의 삼성분 공중합체 모두 탑 뷰(Top view)에서 볼 수 있듯이 평면에서 직선의(Linear) 커버처를 가졌다. (도 9-a 참고) TPD와 NDI가 도입된 커버처의 경우 TPD는 사이드 뷰(Side view)에서 볼 수 있듯이 굴곡(Curve)을 형성하고, NDI는 커버처에 90도 이상의 큰 틸팅(Tilting)을 발생시켜 분자 내/외 간 껍질에 지장을 줄 수 있을 것으로 예측했다. (도 9-b 참고)

[0192] 2) 공중합체들의 물적 특성

[0193] 상기 합성된 삼성분 공중합체들의 구조적 변화에 따른 물적 특성 분석을 하였다. 수평균분자량(Number average molecular weight, Mn), 중량평균분자량(Weight average molecular weight, Mw) 및 다분산지수(Polydispersity index, PDI)와 같은 분자량 분석은 클로로포름을 사용한 GPC(Gel permeation chromatography) 측정으로 수행되었다. 열분해 온도(Thermal decomposition temperature, Td)는 TGA(Thermogravimetric analysis) 측정 (NETZSCH 209 F3)으로 수행되었다(표 1 참고).

표 1

[0194]

	Mn [Da]	Mw [Da]	PDI	Td [° C]
M(BDD-T)S=0.5	81,000	153,900	1.90	395
M(BDD-T)4F=0.5	41,200	91,464	2.22	433
M(BDD-T)T=0.1	72,500	131,225	1.81	415
M(BDD-T)N=0.1	58,900	101,308	1.72	422
(BDD-TT)=0.5 ^a	24,800	-	2.50	-

[0195] ^a Ref. Adv. Energy. Mater. 2017, 1702166 공중합체 (비교예).

[0196] 3) 공중합체들의 광학적 · 전기화학적 특성

[0197] 상기 합성된 삼성분 공중합체들의 구조적 변화에 따른 광학적 · 전기화학적 특성 분석을 하였다. HOMO(Highest occupied molecular orbital), LUMO(Lowest occupied molecular orbital) 및 밴드갭(E_{gopt})과 같은 분석들은 UV(HP Agilent 8453 UV-Vis spectrophotometer)와 CV(Znahrer IM6eX electrochemical workstation) 측정으로 수행되었다. 상기 삼성분 공중합체들의 밴드갭은 1239/λ_{onset}을 통해 계산하였고, M(BDD-T)N=0.1 측정 시의 페로센 반파준위(E_{1/2}, ferrocene)는 0.55로 측정되었고, 나머지 세 고분자의 페로센 반파준위는 0.50로 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

[0198]

	HOMO [eV]	LUMO [eV]	E _{opt} (eV) g
M(BDD-T)S=0.5	-5.44	-3.66	1.78
M(BDD-T)4F=0.5	-5.60	-3.77	1.83
M(BDD-T)T=0.1	-5.40	-3.60	1.80

[0200] **실험예 2.** 고효율 역 구조 유기태양전지 특성 분석

[0201] 상기 구조적 변화에 따라 합성된 삼성분 공중합체들의 특성 분석을 토대로 상기 역 구조의 유기태양전지 소자를 제작하여 평가하였다. 효율 최적화를 위해서 광활성층 용액은 Chlorobenzene(CB)에 Diiodooctane(DIO)를 0.5% 소량 첨가하였으며, 0.5-0.7 wt% 농도를 사용하였고, 그 결과를 표 3, 도 12-a, 도 12-b 및 도 13에 나타내었다.

표 3

[0202]

공중합체	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm^2]	FF [%]	PCE [%]
M(BDD-T)S=0.5 ^a	0.899	17.3	72.6	11.3
^a Certified data	0.883	19.277	68.325	11.63
M(BDD-T)4F=0.5	0.920	16.4	67.0	10.1
M(BDD-T)T=0.1	0.879	15.8	65.4	9.1
M(BDD-T)N=0.1	0.879	15.7	70.0	9.7
PBDB-TT5 ^b	0.913	17.53	69.79	11.17

[0203] ^b Ref. Adv. Energy. Mater. 2017, 1702166, 공중합체(비교예)

[0204] 표 3은 솔라 시뮬레이터로 측정된 공중합체들의 태양 전지결과이며, 도 12-a는 이 때 측정된 전류-전압 곡선이며, 도 12-b는 공중합체들의 EQE 를 측정하여, 솔라시뮬레이터로 측정된 전류와 일치율을 볼 수 있는 외부양자 효율을 나타낸 곡선이다. 도 13은 M(BDD-T)S=0.5 소자를 대구 나노융합실용화센터에서 측정된 인증서이다. 상기 결과를 살펴보면, 본 공중합체들의 전압, 전류밀도, 충전도 및 효율을 비교하여 볼 수 있으며, 그 중 실시예 1[M(BDD-T)S=0.5]의 경우 11.3%의 높은 효율을 나타냈으며 이는 비교기술인 PBDB-TT5보다 우수한 결과이다. 심지어 실시예 1[M(BDD-T)S=0.5]은 대구 나노융합실용화센터에서 측정된 인증 결과를 표 3과 도 13에 나타냈으며, 11.63%의 가장 높은 효율을 기록하였다.

[0206] **실험예 3.** 고안정성 역 구조 유기태양전지 소자 특성 분석

[0207] 특히, 상기 실시예 1[M(BDD-T)S=0.5]는 스핀 코팅이 불가능한 물투물 공정 적용 시 안정성을 평가하기 위해 대기 중에서 광활성층을 도포하였다. 여기에 역 구조 유기태양전지 소자를 제작하여 성능을 평가하였다. 제작된 소자는 질소 분위기인 글러브 박스에서 제작된 소자와 유사한 성능을 나타냈다. 봉지 공정(Encapsulation)을 하여 상온/상습 하에서 지속적으로 성능 및 내구성 평가를 하였으며, 그 결과를 표 4 및 도 14에 나타내었다.

표 4

[0208]

	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm^2]	FF [%]	PCE [%]
M(BDD-T)S=0.5_Glove Box	0.899	17.5	69.9	11.0
M(BDD-T)S=0.5_Air	0.899	17.2	67.8	10.5
M(BDD-T)S=0.5_Glove Box (Af 2248h)	0.879	17.4	66.1	10.1
M(BDD-T)S=0.5_Air(Af 2455h)	0.859	17.2	63.4	9.4

[0209] 표 4은 솔라 시뮬레이터로 측정된 실시예 1[M(BDD-T)S=0.5]의 글러브 박스(질소 분위기) 및 대기 환경에서 제작한 소자의 초기 및 2000시간 이후의 장기안정성을 평가한 태양 전지결과이며, 도 14는 M(BDD-T)S=0.5의 글러브 박스(질소 분위기) 및 대기 환경에서 제작한 소자의 초기 및 2000시간 이후의 장기안정성을 평가한 태양 전지결과를 토대로 효율-시간 곡선을 나타낸 것이다.

[0210] 표 4 및 도 14를 살펴보면, 실시예 1의 M(BDD-T)S=0.5는 글러브 박스 환경에서 제작한 소자의 경우 초기 11.0%

효율 대비 2248시간 후에도 10.1%의 효율을 갖는 우수한 장기 안정성을 보였으며, 심지어 실시예 1의 M(BDD-T)S=0.5를 대기 환경에서 제작한 소자의 경우 초기 10.5% 효율 대비 2455시간 후에도 9.4%의 효율을 갖는 높은 대기 안정성을 나타냈다. 이를 통해, 본 발명에 따른 삼성분 공중합체를 포함하는 유기반도체소자는 산업에서 요구하는 롤투롤공정에 본 소제가 매우 적합함을 의미하며 높은 효율뿐만 아니라 높은 안정성을 보임을 의미하여 본 기술의 산업 적용에 유리하다.

[0212] **실험예 4.** 전용액공정용 역 구조 유기태양전지 플렉시블 모듈 특성 분석

[0213] 특히, 상기 M(BDD-T)S=0.5는 독일의 Merck 사에서 공급하는 도너 고분자와 비교하여 실험하였으며, 대기중에서 전용액공정용 롤투롤로 제작된 역 구조 유기태양전지 플렉시블 모듈의 성능을 각각 평가하였으며, 그 결과를 표 5 및 도 16에 나타내었다.

표 5

[0214]

	V _{oc} [V]	J _{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]
M(BDD-T)S=0.5_Air_Module	8.80	1.12	53.1	5.2
Merck(D)_Air_Module_Ref	7.49	1.48	41.8	4.7

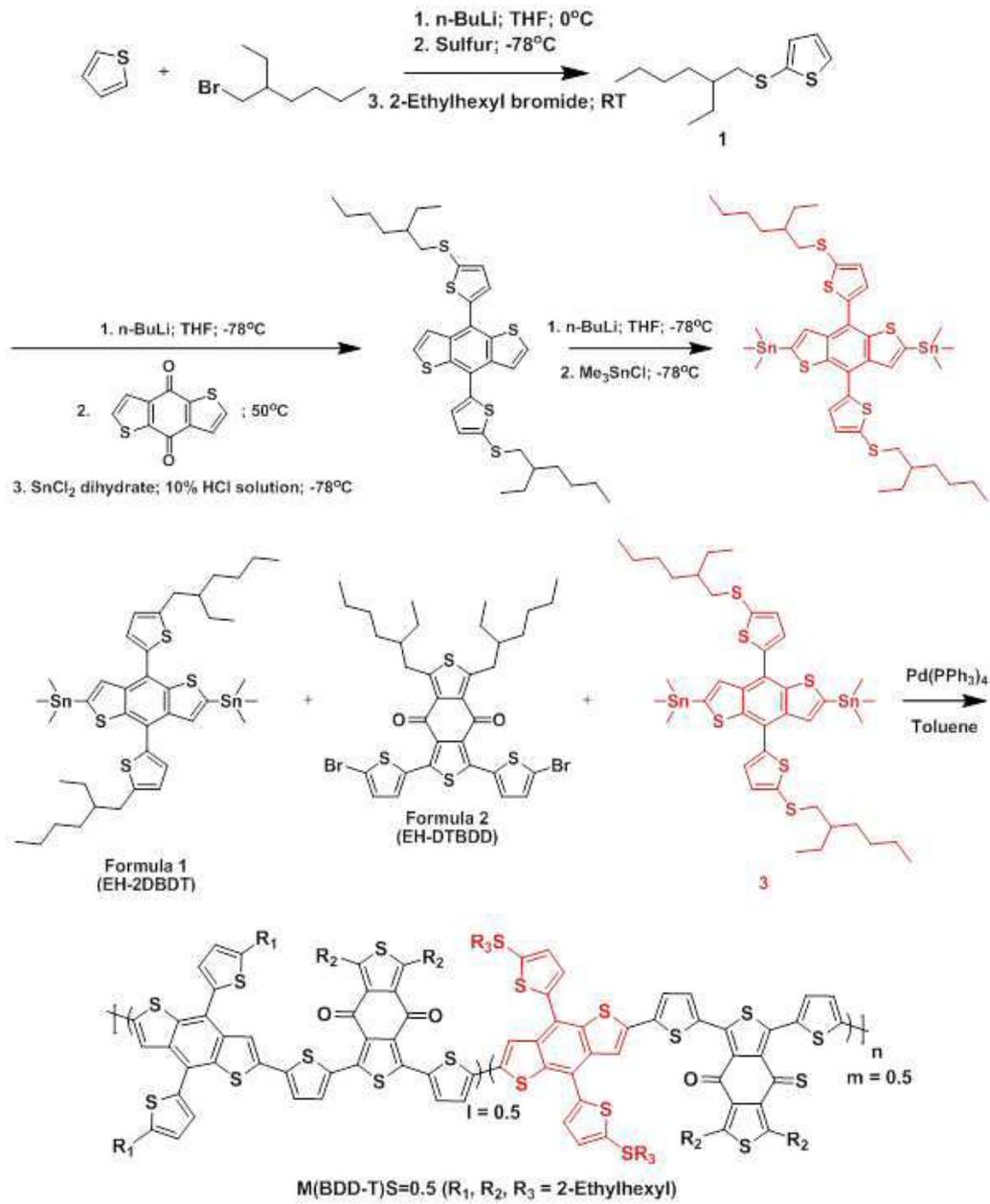
[0215] 표 5은 코오롱인더스트리의 대기 환경에서 M(BDD-T)S=0.5와 독일의 Merck 사에서 공급받는 Merck(D) 각 물질을 기반으로 제작한 모듈을 솔라 시뮬레이터로 평가한 태양 전지결과이며, 도 16는 M(BDD-T)S=0.5의 실제 플렉시블 유기태양전지 모듈 사진을 나타낸 것이다. 표 5 및 도 16에서 볼 수 있듯이 본 발명에 따른 삼성분 공중합체, 예를 들어, M(BDD-T)S=0.5는 Merck(D)보다 우수한 개방전압(Voc) 및 필팩터(FF) 특성으로 인해 에너지 변화효율(PCE)가 0.5% 높은 모듈 효율을 기록하였으며, 이를 통해, 본 발명에 따른 삼성분 공중합체를 포함하는 유기반도체 소자는 실제 롤투롤 공정에 적용이 가능함을 반증하며, 소재 국산화에 기여할 수 있음을 의미한다.

부호의 설명

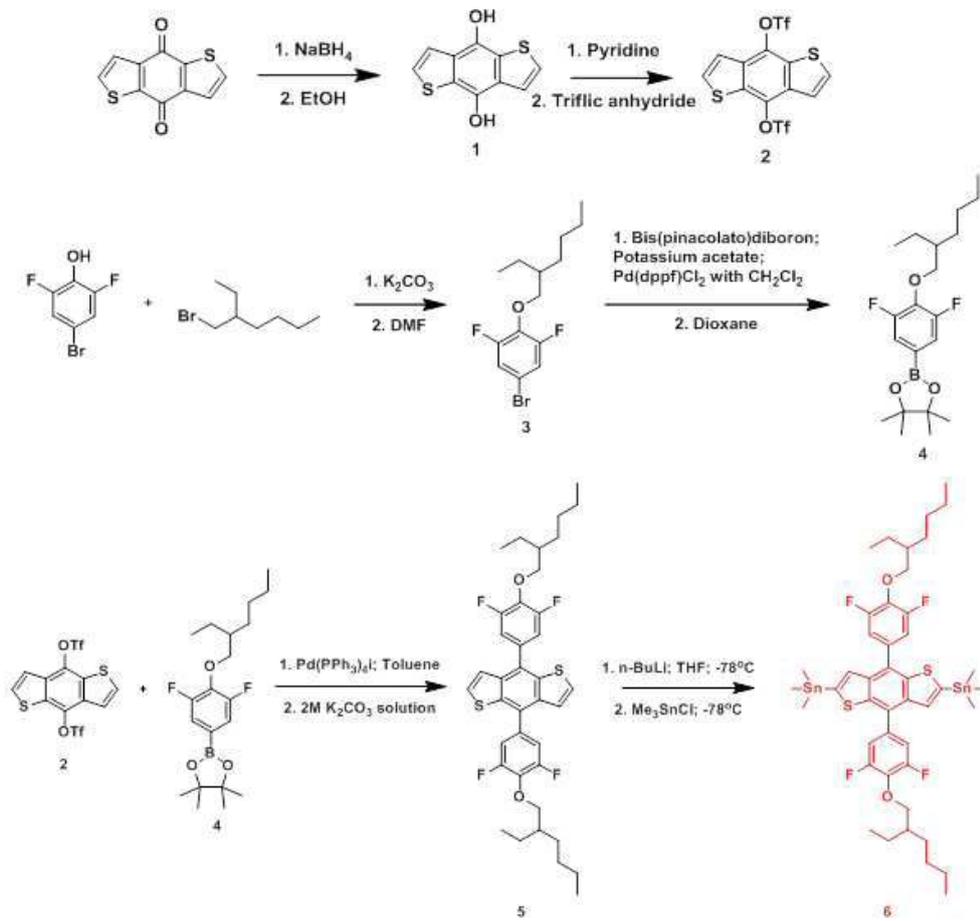
- [0217]
- 101 : 캐소드/애노드; ITO(Indium Tin Oxide) 유리 기판
 - 102 : 캐소드/애노드 버퍼층; ZnO
 - 103 : 광활성층
 - 104 : 애노드/캐소드 버퍼층; MoO3
 - 105 : 애노드/캐소드; Ag

도면

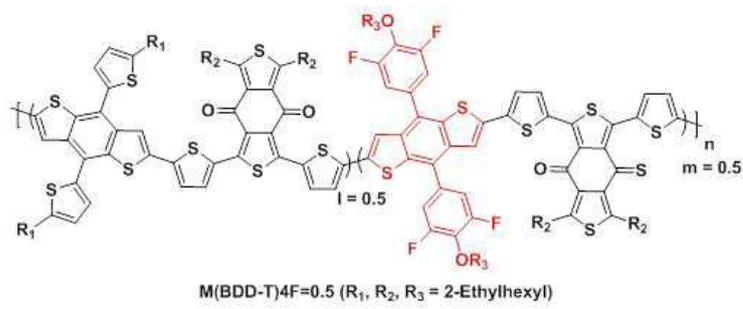
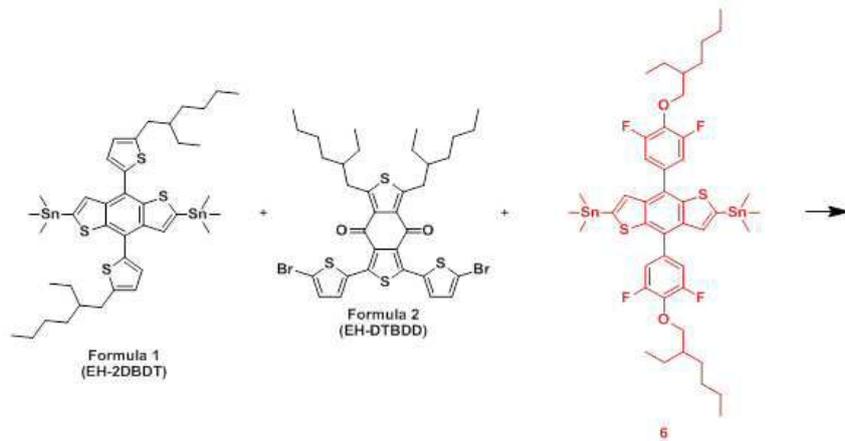
도면1



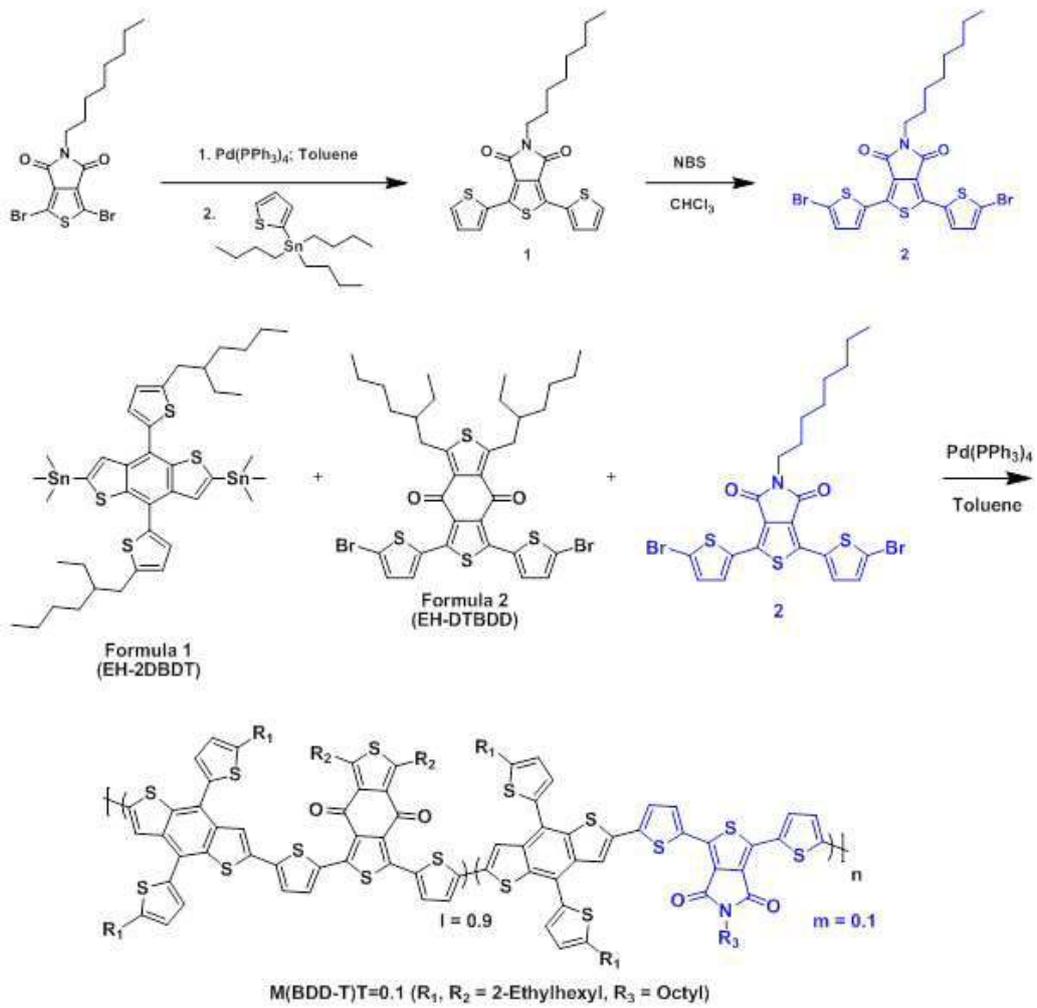
도면2a



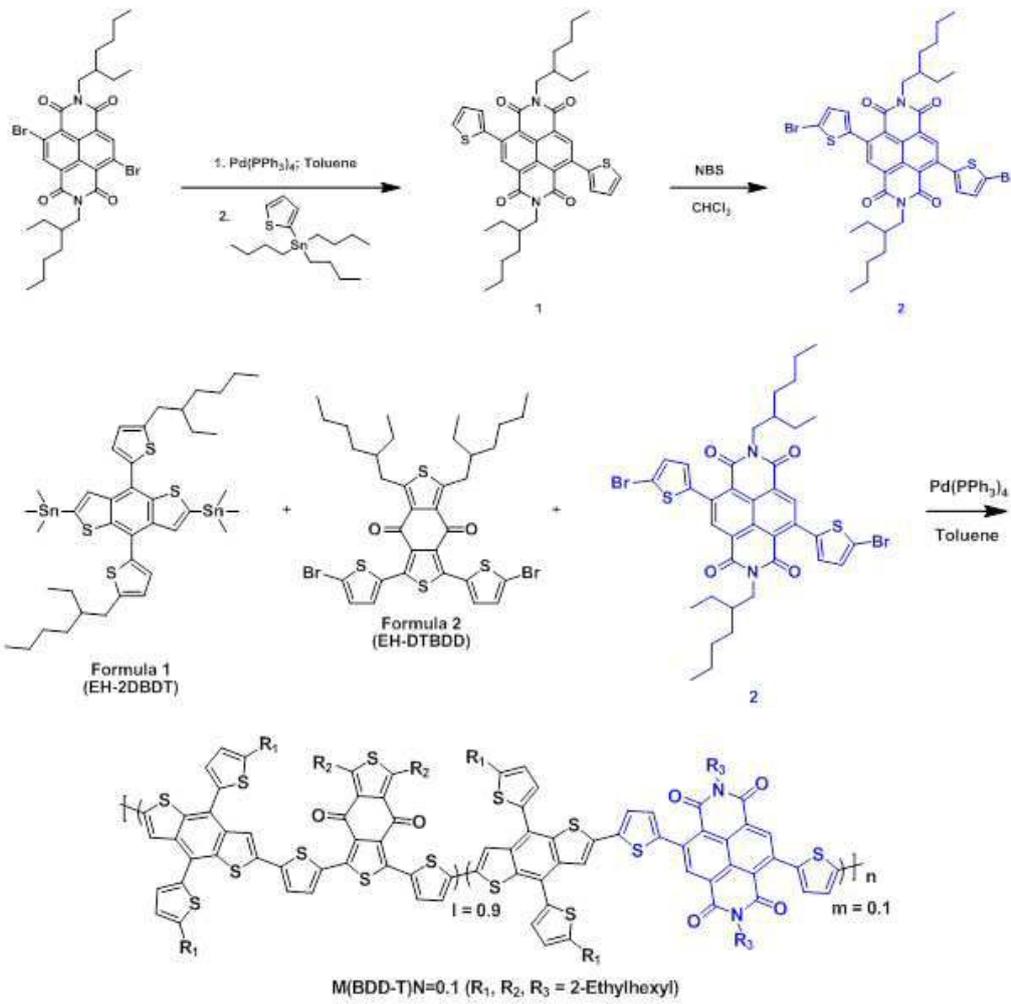
도면2b



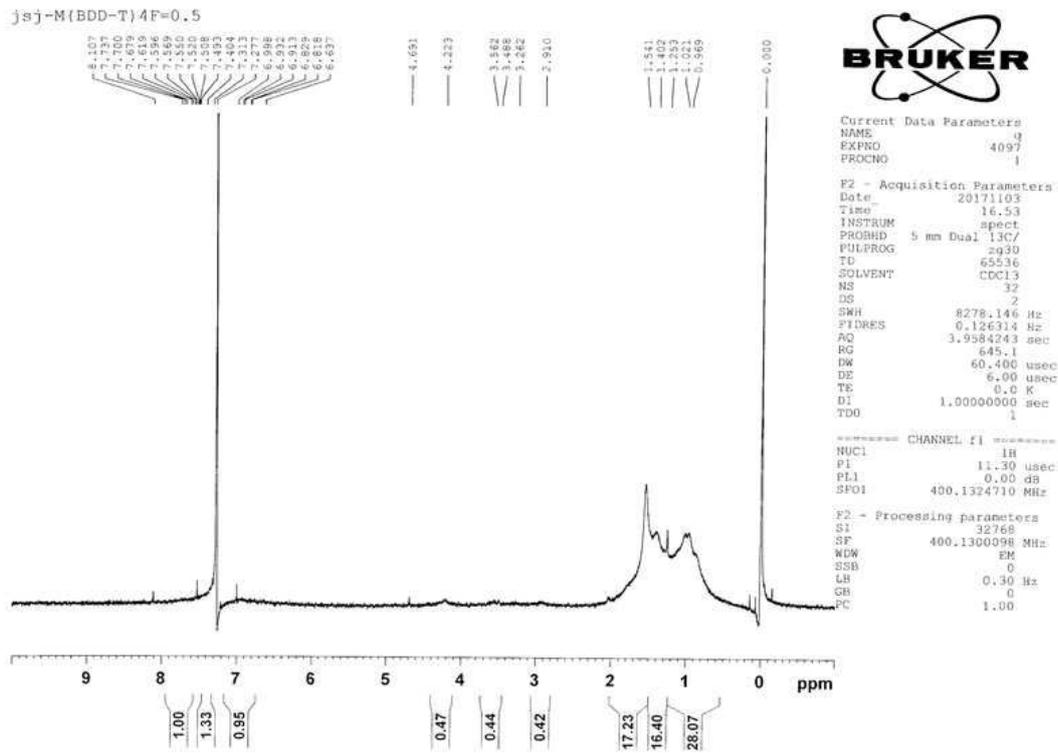
도면3



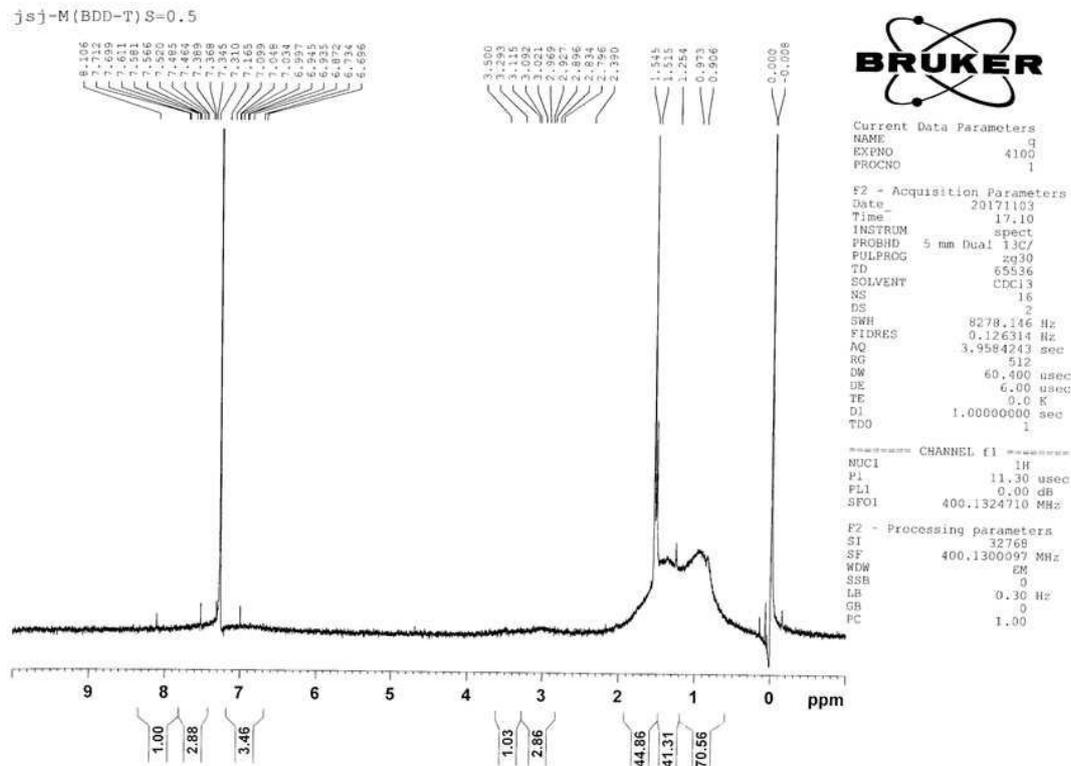
도면4



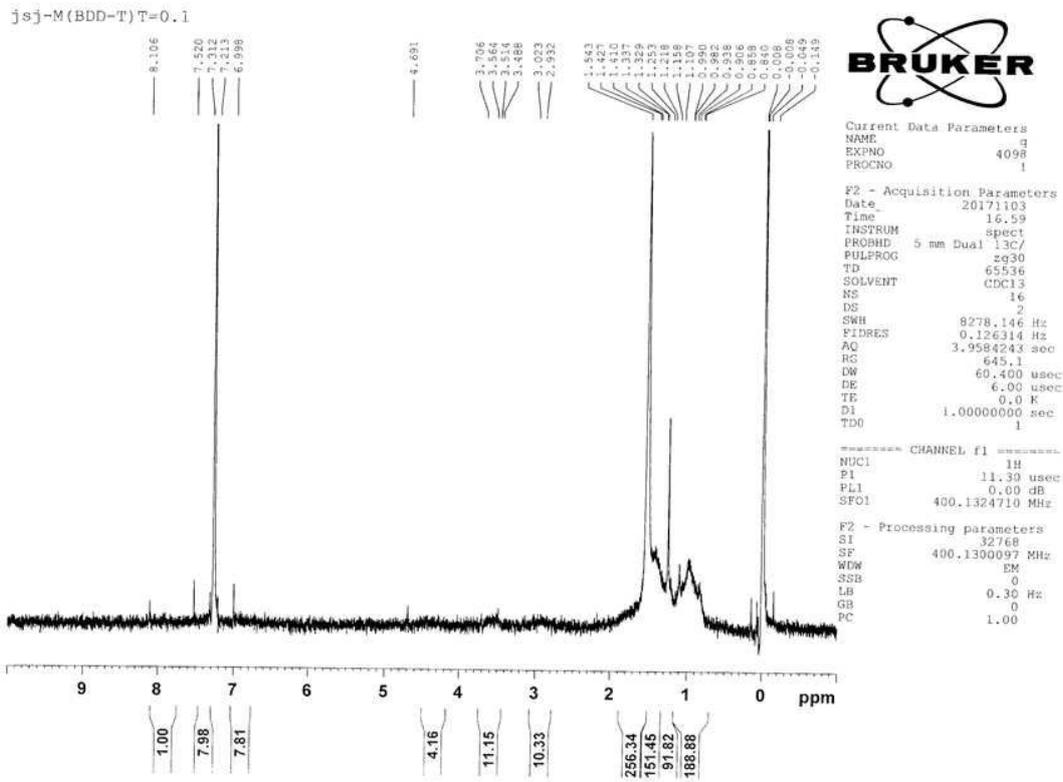
도면5



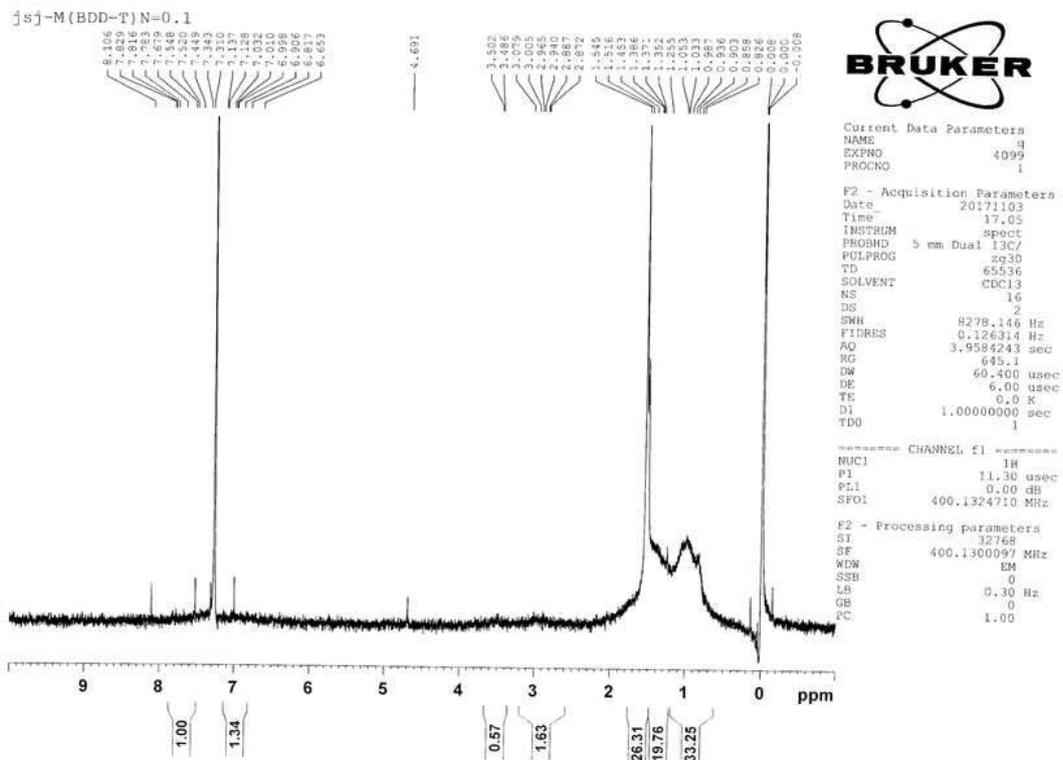
도면6



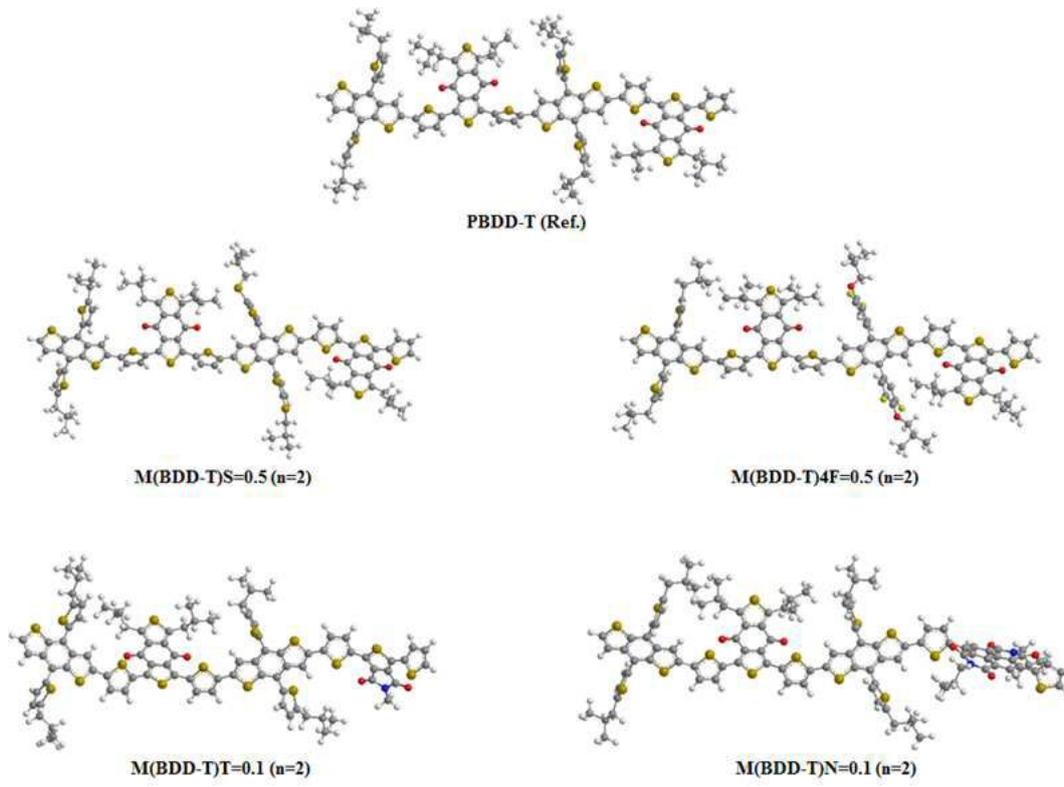
도면7



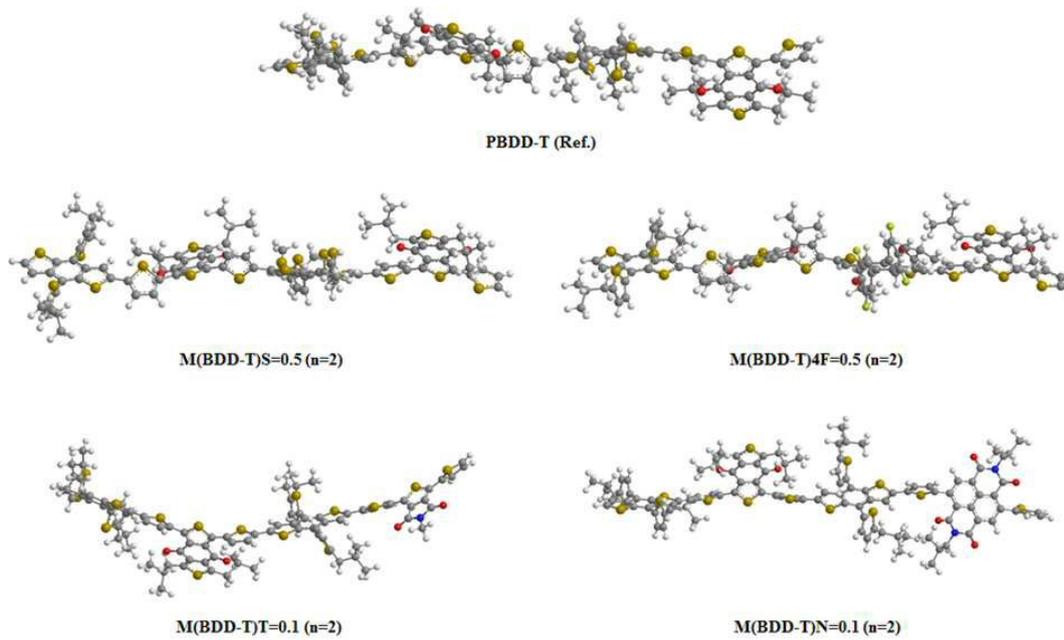
도면8



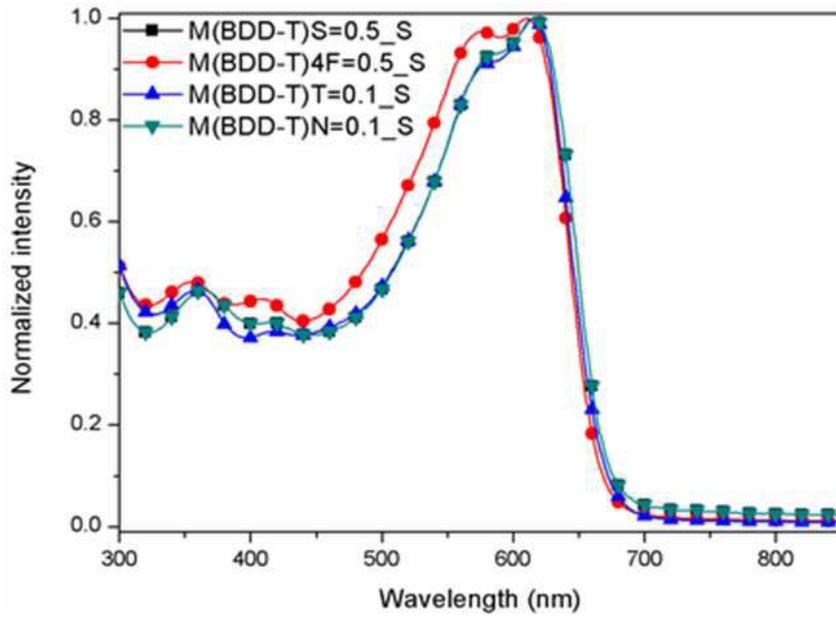
도면9a



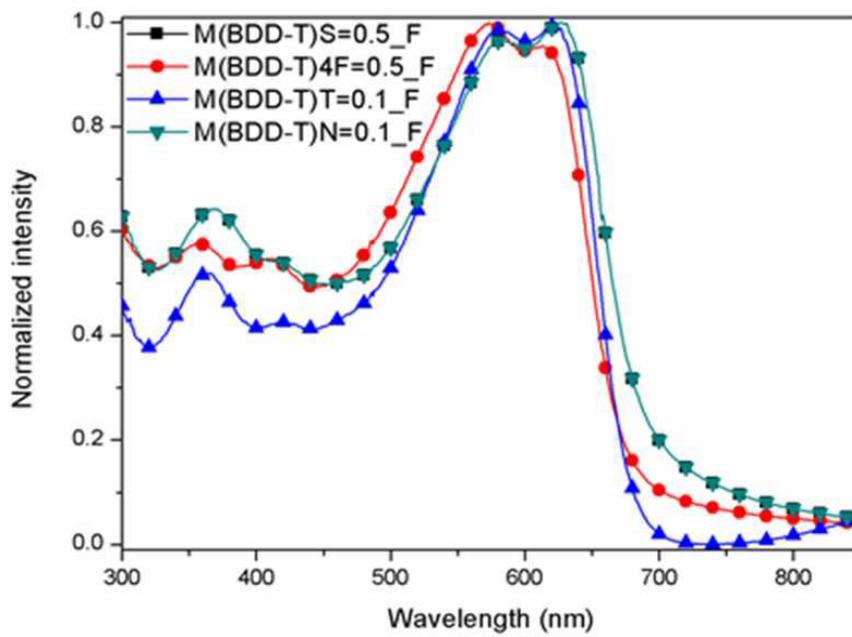
도면9b



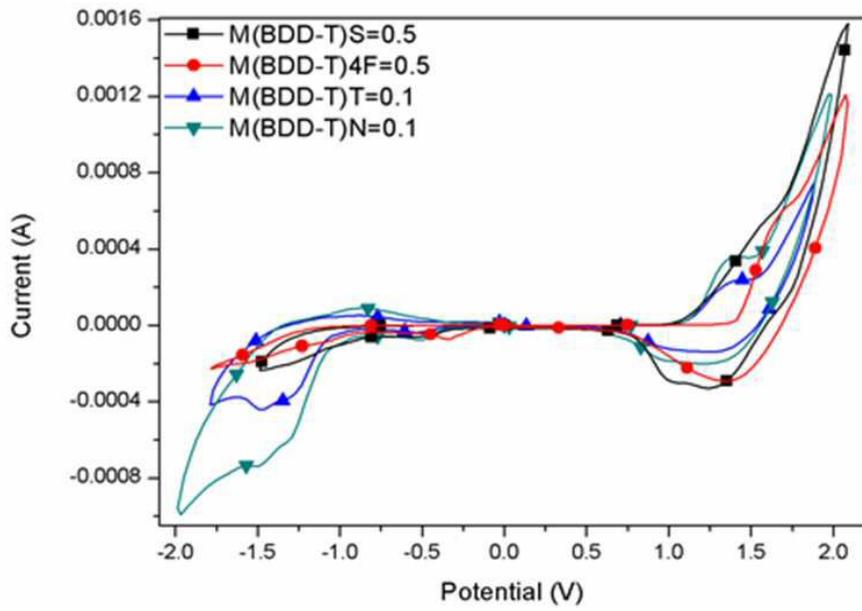
도면10a



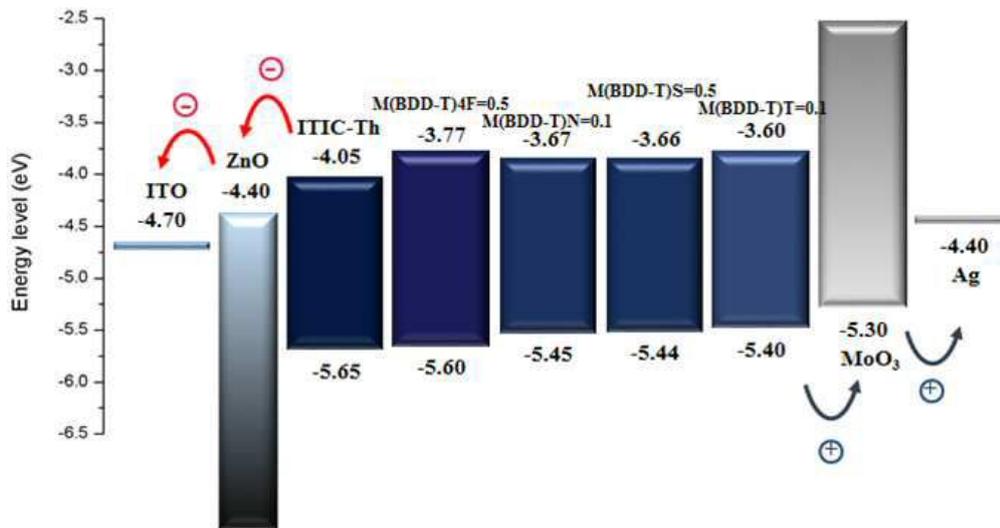
도면10b



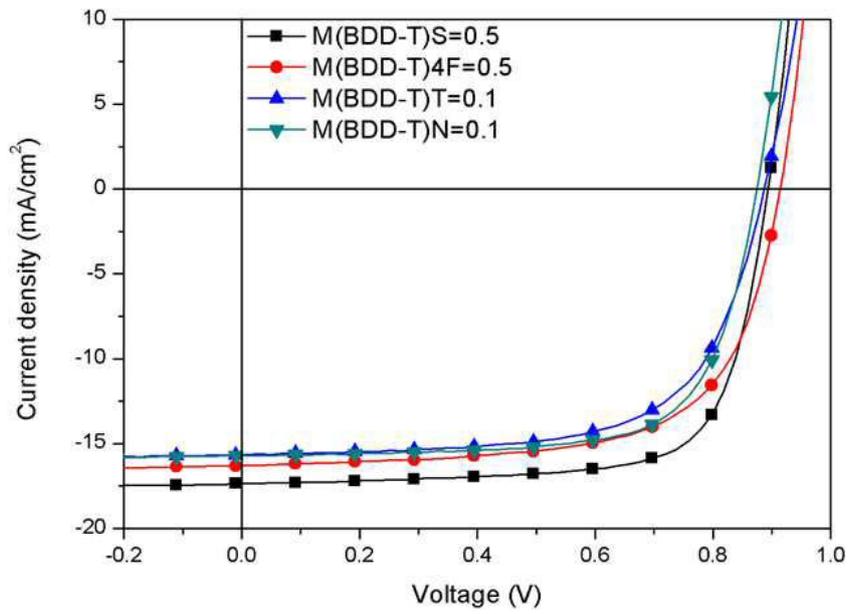
도면11a



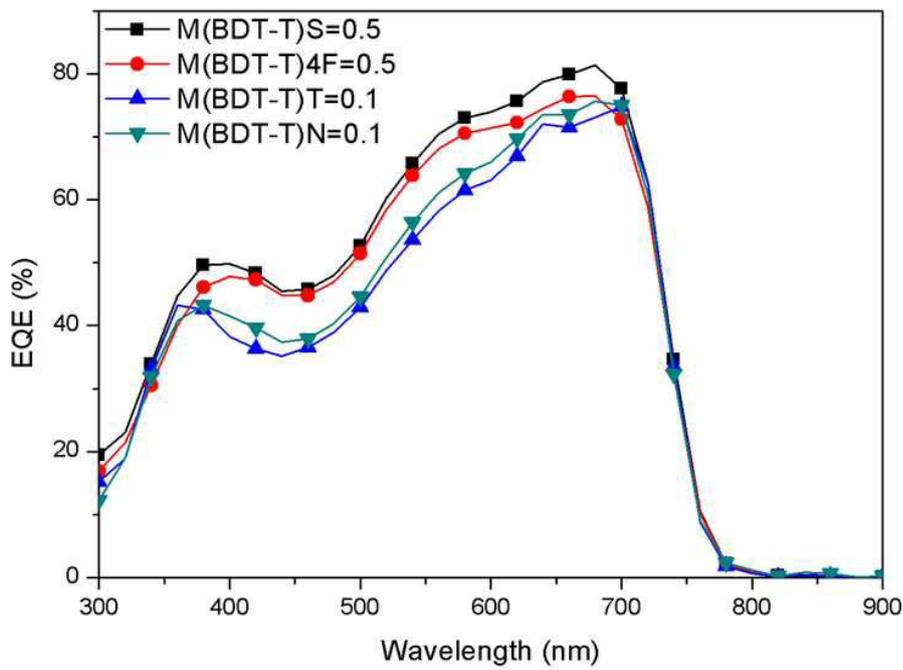
도면11b



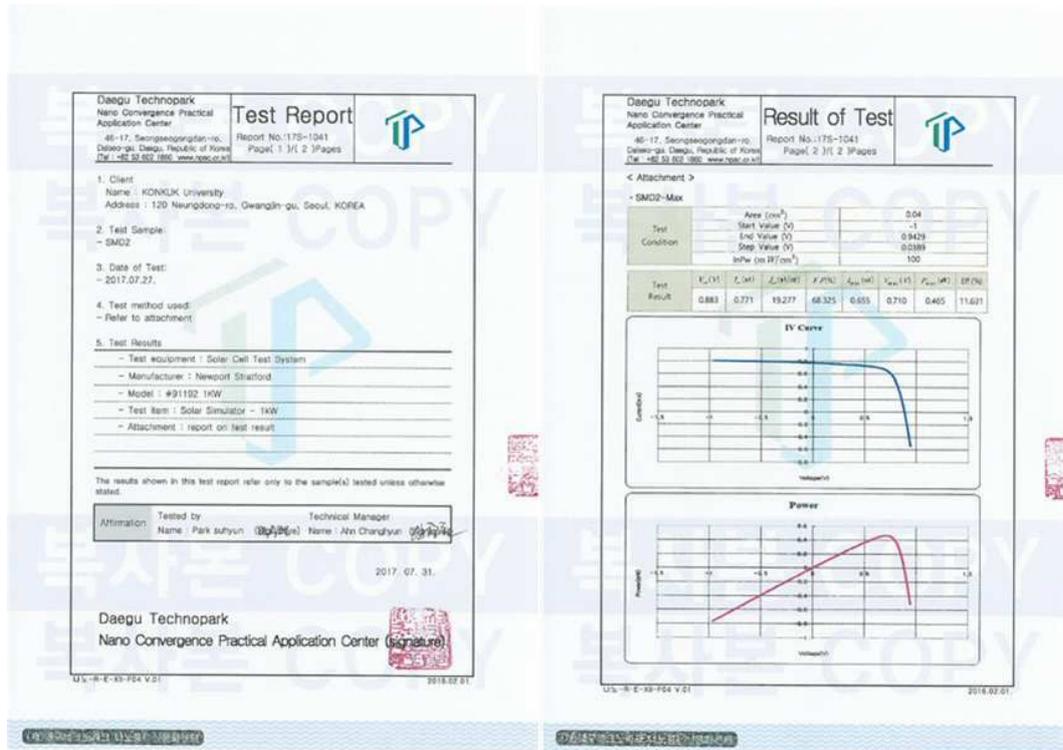
도면12a



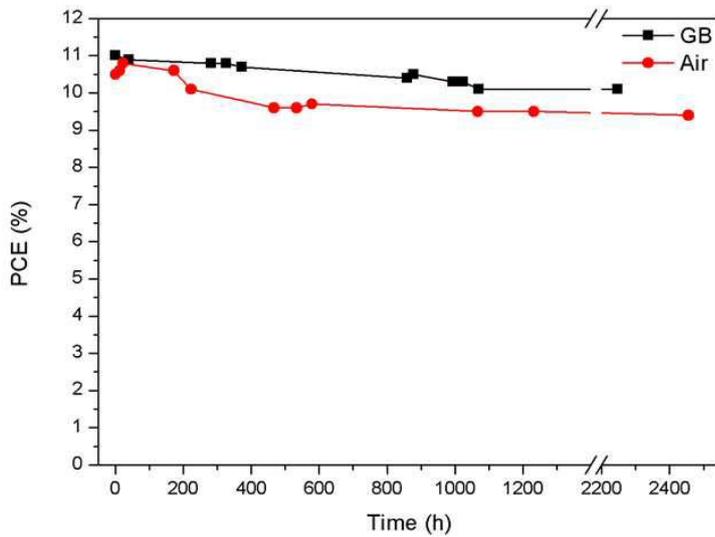
도면12b



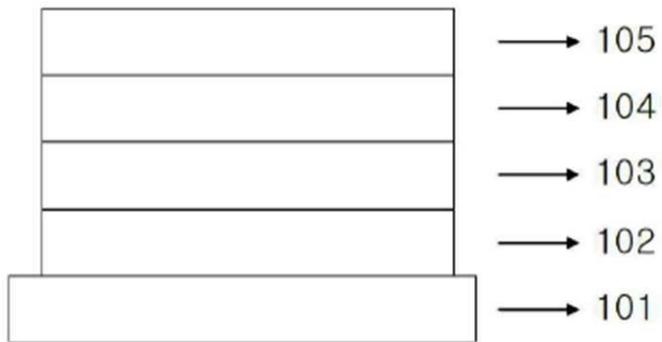
도면13



도면14



도면15



도면16

