



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0103064
 (43) 공개일자 2019년09월04일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 61/12 (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)
H01L 31/0256 (2006.01) *H01L 51/00* (2006.01)
H01L 51/42 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08G 61/126 (2013.01)
C08K 3/045 (2017.05)
- (21) 출원번호 10-2019-0023488
 (22) 출원일자 2019년02월27일
 심사청구일자 2019년02월27일
- (30) 우선권주장
 1020180023558 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)
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인다나

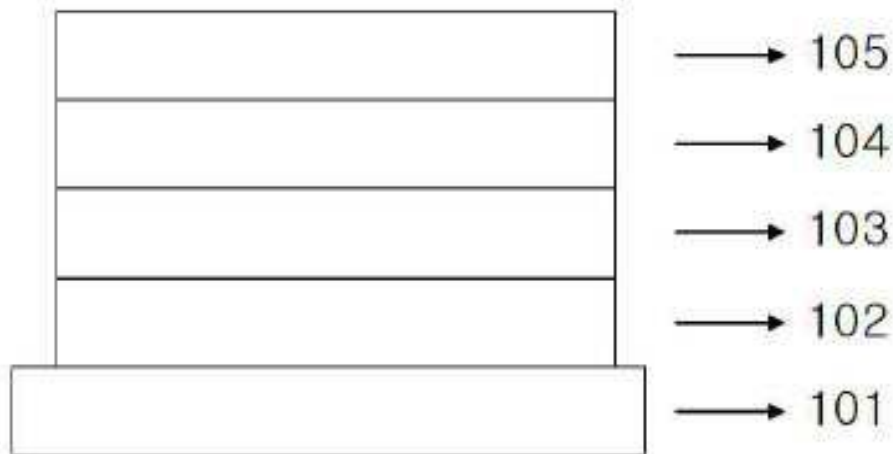
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **할로젠 원자가 도입된 헤테로환 화합물을 포함하는 전도성 고분자 및 이를 포함하는 유기반도체소자**

(57) 요약

본 발명은 전도성 고분자 및 이를 포함하는 유기반도체소자에 관한 것으로, 본 발명의 전도성 고분자는 고분자 주쇄에 할로젠 원자와 탄화수소 사슬을 동시에 도입하여 산화 안정성이 우수하며 용해도가 높고, 이에 따라 이를 포함하는 유기반도체소자는 에너지변환효율 및 안정성이 우수한 장점이 있다.

대표도 - 도5



(52) CPC특허분류

H01L 51/0046 (2013.01)
H01L 51/0068 (2013.01)
H01L 51/424 (2013.01)
C08G 2261/146 (2013.01)
C08G 2261/3223 (2013.01)
C08G 2261/3243 (2013.01)
C08G 2261/91 (2013.01)
H01L 2031/0344 (2013.01)
Y02E 10/549 (2013.01)

전성재

서울특별시 동작구 상도로34나길 15, 001호 (상도동, 스마트빌)

(72) 발명자

최란희

경기도 부천시 길주로363번길 40, 1층(춘의동)

유정은

서울특별시 구로구 신도림로11가길 36, 7동 903호
 (신도림동, 미성아파트)

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
 기여율 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
 기여율 1/2
 주관기관 건국대학교 산학협력단
 연구기간 2017.09.01 ~ 2018.02.28

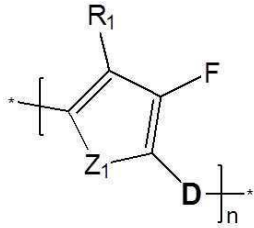
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 나타내는 화합물을 포함하는 전도성 고분자:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

Z₁는 N, O, S, Se 또는 Te이고,

R₁은 각각 독립적으로 싸아노기; 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 축합고리를 형성할 수 있으며,

D는 전자공여 단량체고,

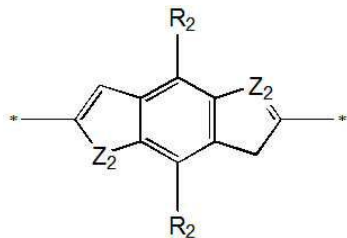
n은 10 내지 10,000의 정수이다.

청구항 2

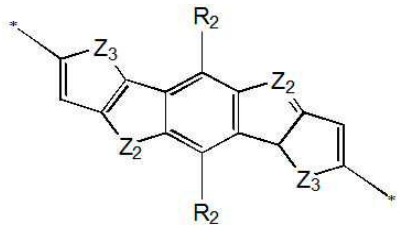
제 1 항에 있어서,

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

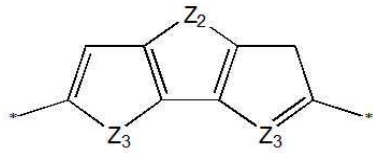
[화학식 2-1]



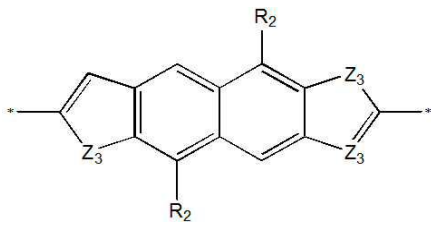
[화학식 2-2]



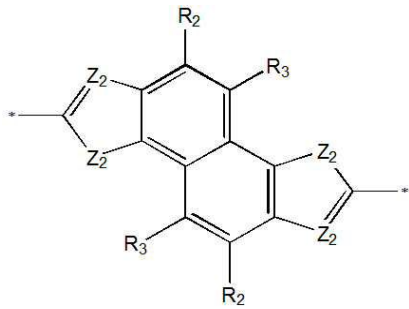
[화학식 2-3]



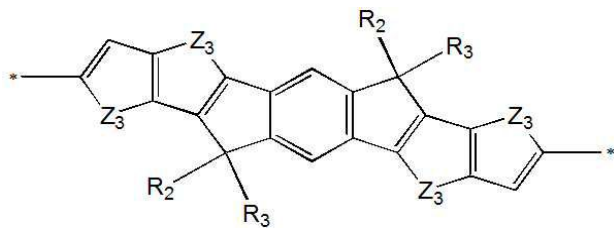
[화학식 2-4]



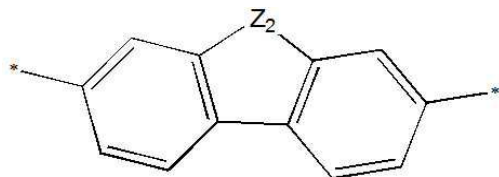
[화학식 2-5]



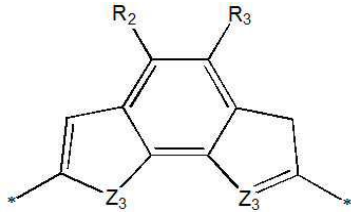
[화학식 2-6]



[화학식 2-7]



[화학식 2-8]



화학식 2-1 내지 화학식 2-8에서,

Z₂ 및 Z₃는 독립적으로, N, O, S, Se, Te 또는 치환 또는 비치환된 탄소를 포함하고,

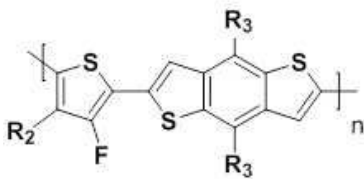
R₂ 및 R₃는 각각 독립적으로 싸아노기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폰시기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 카바졸기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 싸이오닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 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

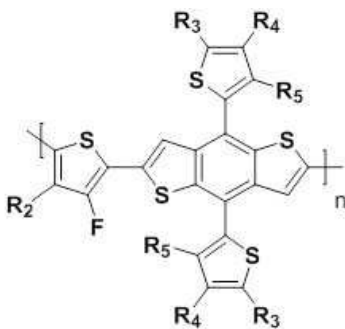
제 1 항에 있어서,

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

[화학식 3]



[화학식 4]



상기 화학식 3 및 화학식4에서,

n은 10 내지 10,000의 정수이며,

R₂는 각각 독립적으로 싸아노기; 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 있고,

R₃, R₄ 및 R₅는 각각 독립적으로 수소; 싸아노기; 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 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 4

제 1 항에 있어서,

열분해 온도가 300℃ 이상인 것을 특징으로 하는 전도성 고분자.

청구항 5

제 1 항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 전도성 고분자를 포함하는 유기태양전지.

청구항 6

제5항에 있어서,

비폴러렌 화합물 또는 폴러렌 화합물; 및 전도성 고분자를 포함하는 유기태양전지.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 비폴러렌 화합물은 ITIC(3,9-bis(2-methylene-(3-(1,1-dicyanomethylene)-indanone))-5,5,11,11-tetrakis(4-hexylphenyl)-dithieno[2,3-d:2',3'-d']-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene) 및 ITIC-Th(3,9-bis(2-methylene-(3-(1,1-dicyanomethylene)-indanone))-5,5,11,11-tetrakis(5-hexylthienyl)-dithieno[2,3-d:2',3'-d']-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene) 중 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기태양전지.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

폴러렌 화합물은 C₆₀ 폴러렌 유도체 및 C₇₀ 폴러렌 유도체 중 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기태양전지.

청구항 9

제6항에 있어서,

유기태양전지는

기재;

제1 버퍼층;

제1항에 따른 전도성 고분자를 포함하는 광활성층;

제2 버퍼층 및

전극을 포함하는 유기태양전지.

청구항 10

제5항에 있어서,

에너지 변환효율이 9% 이상인 것을 특징으로 하는 유기태양전지.

청구항 11

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

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 할로젠 원자가 도입된 헤테로환 화합물을 포함하는 전도성 고분자 및 이를 포함하는 유기반도체소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 석유자원의 고갈과 천연가스의 수요증가, 2016년 말 파리협정 발효에 따른 온실가스 감축 필요, IT기술과의 융복합 등으로 인하여 전 세계적으로 신재생 에너지가 주목받고 있다. 신재생 에너지원으로는 태양광, 풍력, 수력, 파력, 지열 등이 있는데, 이중 태양광을 이용하는 태양광 발전은 장소에 구애받지 않고 다양한 용도에 적용할 수 있기 때문에 시장과 기술의 발달이 이루어져왔다.

[0004] 이러한 이유로 이에 관한 연구는 지난 수십 년 동안 수행되었고, 실리콘이나 화합물 반도체를 이용한 태양전지가 주로 다뤄져왔다. 하지만 최근 IT기술과의 융복합으로 인하여 유연디스플레이와 결합된 유기태양전지 또는 입을 수 있는 유기반도체소자 등이 새로운 차세대 태양전지로 많은 주목을 받고 있다. 유기태양전지는 단순한 소자구조로 인해 제조공정이 간단하고 모듈화가 용이하며, 높은 흡광계수를 가져 100nm의 얇은 두께의 박막에서도 50% 이상의 빛을 흡수할 수 있는 장점을 가지고 있다. 그 뿐만 아니라, 유연한 기판을 이용한 롤투롤(roll-to-roll) 공정을 구현할 경우, 기존 무기계 태양전지에 비해 획기적으로 원가절감이 가능할 것으로 기대된다.

[0005] 유기태양전지가 빛 에너지를 전기 에너지로 변화시키는 원리는 유기반도체소자효과(photovoltaic effect)이다. 유기반도체소자효과는 태양광을 흡수한 유기활성층에서 광자(photon)가 전자(electron)와 정공(hole)으로 분리되어 엑시톤(exciton)을 형성하고, 이들이 전자공여체(donor)와 전자수용체(acceptor) 물질의 계면으로 이동하여 분리되어 전류를 발생시키는 것을 의미한다. 이를 이용하여 1986년 이스트만 코닥사(Eastmann Kodak Co.)의 탕 등(Tang et al.)이 ITO/CuPc(30nm)/PV(50nm)/Ag의 구조로 소자를 만들어 AM2.0 조건 하에서 0.95%의 유기반도체소자효율을 처음 보고하였고, 최근에는 13%에 달하는 효율을 달성하고 있다.

[0006] 이런 높은 효율을 달성한 배경에는 2015년부터 활발히 연구되기 시작한 비풀러렌 엑셉터(Non-fullerene acceptor)가 있다. 기존의 유기태양전지에서 활발히 이용되었던 풀러렌(fullerene)유도체는 높은 전자이동도와 전자친화도를 갖고 물질의 구조상 등방성을 갖는다는 장점을 갖고 있지만, 흡광영역이 좁고 높은 제조 단가를 가지며 에너지레벨(energy level)의 조절이 어렵고 안정성이 떨어진다는 단점이 있다. 이를 극복하기 위해 비풀러렌 엑셉터가 연구 개발 되었고, 그에 따라 비풀러렌 엑셉터에 맞는 도너물질의 연구도 활발해졌다.

[0007] 비풀러렌 엑셉터와 고효율을 내기 위해서는 넓은 범위의 태양광을 흡수하여 광자 수집(photon harvesting) 특성이 좋아야 하고, 엑시톤의 재결합을 막기 위해 광활성층과 전극, 고분자 도너와 비풀러렌 엑셉터의 효과적인 전자 및 정공 수송이 가능하도록 고분자 구조 설계가 이루어져야 한다.

[0008] 본 발명에서는 위와 같은 특성에 더해 성능을 향상시키기 위해서 고분자의 주쇄에 할로젠 원자를 도입하였다. 상용 고분자 중 Teflon 고분자의 경우, F(Fluorine atom)의 도입으로 인하여 일반적인 탄화수소로 이루어진 PE(polyethylene)에 비해 열적안정성, 내구성 등 물리적인 특성들이 향상되어 새로운 분야에 적용될 수 있었다. 이에 착안하여, 본 발명에서는 고분자의 주쇄에 할로젠 원자를 도입하여 산화 안정성을 향상시키고자 하였다. 하지만 할로젠 원자를 도입할 경우 고분자의 용해도가 감소하여 가공성이 떨어져 유기태양전지에 적용이 어려워진다. 이를 보완하기 위하여 고분자의 주쇄에 할로젠 원자와 탄화수소사슬을 같이 도입하여 용해도와 산화 안정성이 동시에 향상되고 비풀러렌 엑셉터와 효과적인 전자 및 정공 수송이 가능해지는 효과를 기대하였다.

발명의 내용

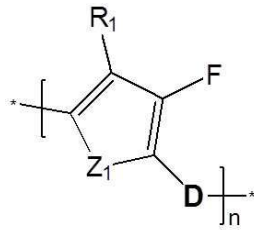
해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은, 고분자 주쇄에 할로겐 원자(halogen atom)와 탄화수소사슬을 동시에 도입하여 산화 안정성이 우수하며 용해도가 높은 전도성 고분자를 설계하고 이를 포함하는 유기반도체소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은,
 [0013] 하기 화학식 1로 나타내는 화합물을 포함하는 전도성 고분자를 제공한다:

[0014] [화학식 1]



[0015]
 [0016] 상기 화학식 1에서,
 [0017] Z₁는 N, O, S, Se 또는 Te이고,
 [0018] R₁은 각각 독립적으로 싸아노기; 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 에스테르기; 및 N, O, S, Se, Te 원자 중 1개 이상을 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택되거나 인접한 2개의 치환기는 축합고리를 형성할 수 있으며,
 [0019] D는 전자공여 단량체고,
 [0020] n은 10 내지 10,000의 정수이다.
 [0021] 또한, 본 발명은 상기 서술한 전도성 고분자를 포함하는 유기반도체소자를 제공한다.

발명의 효과

[0023] 본 발명에 따른 전도성 고분자는 산화 안정성이 우수하며 용해도가 높고 깊은 HOMO 준위를 가져 우수한 특성을 나타낼 수 있기 때문에, 이를 이용한 유기반도체소자는 개방전압 상승 및 효율 상승, 수명 특성 등에서 우수한 특성을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 일실시예에 따른 전도성 고분자의 NMR(Nuclear Magnetic Resonance) 분석 결과 그래프를 나타낸 것이다: 도 1a는 실시예 1, 도 1b는 실시예 2, 도 1c는 실시예 3의 NMR 분석 결과이다.
 도 2는 일실시예에 따른 전도성 고분자의 UV 흡수 스펙트럼(UV-vis absorption spectra)을 나타낸 것이다: 도 2a는 실시예 1, 도 2b는 실시예 2, 도 2c는 실시예 3의 UV 스펙트럼이다.
 도 3은 일실시예에 따른 전도성 고분자의 순환전압전류법(Cyclic Voltammetry)의 실험 결과 그래프를 나타낸 것이다: 도 3a는 실시예 1, 도 3b는 실시예 2, 도 3c는 실시예 3의 그래프이다.

도 4는 일실시예에 따른 전도성 고분자의 열적 특성(Thermal decomposition temperature)을 나타낸 것이다: 도 4a는 실시예 3, 도 4b는 실시예 4, 도 4c는 실시예 5의 그래프이다.

도 5는 본 발명에 따른 유기태양전지의 모식도이다.

도 6은 일실시예에 따른 유기태양전지의 전류-전압 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 7은 일실시예에 따른 유기태양전지의 안정성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.

[0027] 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.

[0028] 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.

[0029] 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.

[0030] 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.

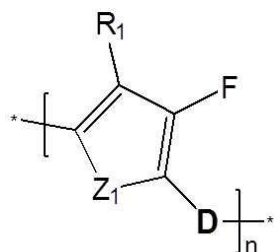
[0032] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[0034] 전도성 고분자

[0035] 본 발명은 일실시예에서,

[0036] 하기 화학식 1로 나타내는 화합물을 포함하는 전도성 고분자를 제공한다:

[0037] [화학식 1]



[0038]

[0039] 상기 화학식 1에서,

[0040] Z₁는 N, O, S, Se 또는 Te이고,

[0041] R₁은 각각 독립적으로 싸아노기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폭시기; 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

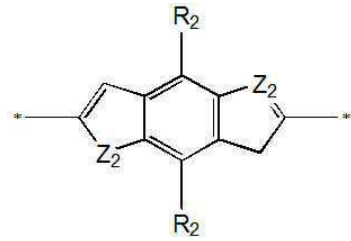
비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 싸이오닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 에스터기; 및 N, O, S, Se, Te 원자 중 1개 이상을 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택되거나 인접한 2개의 치환기는 축합고리를 형성할 수 있으며,

[0042] D는 전자공여 단량체이고,

[0043] n은 10 내지 10,000의 정수이다.

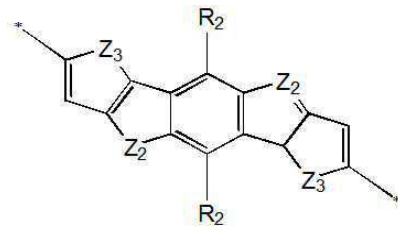
[0044] 하나의 예시에서, 전자공여 단량체는 하기 화학식 2-1 내지 2-8로 나타내는 화합물 중 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다:

[0045] [화학식 2-1]



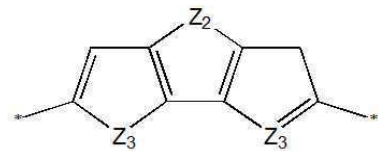
[0046]

[0047] [화학식 2-2]



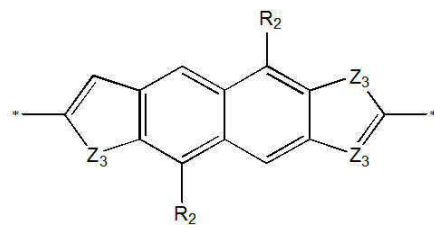
[0048]

[0049] [화학식 2-3]



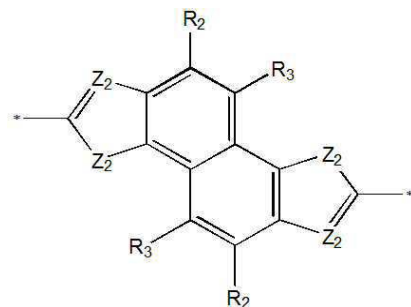
[0050]

[0051] [화학식 2-4]



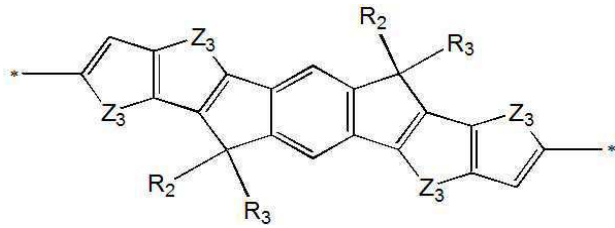
[0052]

[0053] [화학식 2-5]



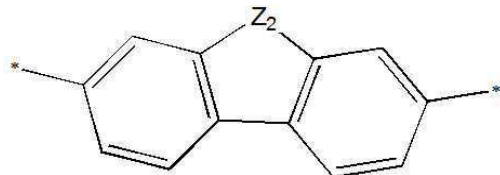
[0054]

[0055] [화학식 2-6]



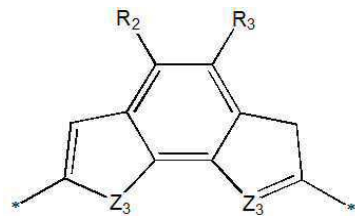
[0056]

[0057] [화학식 2-7]



[0058]

[0059] [화학식 2-8]



[0060]

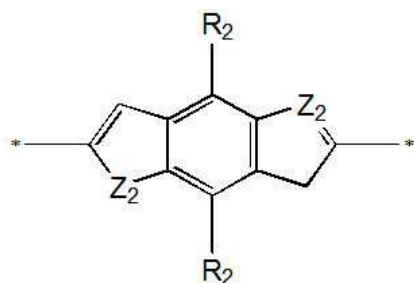
[0061] 화학식 2-1 내지 화학식 2-8에서,

[0062] Z_2 및 Z_3 는 독립적으로, N, O, S, Se, Te, 치환 또는 비치환된 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 알케닐기를 포함하고,

[0063] R_2 및 R_3 는 각각 독립적으로 싸아노기; 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.

[0064] 구체적으로, 상기 전자공여 단량체는 하기 화학식 2-1로 나타내는 중합단위를 포함할 수 있다:

[0065] [화학식 2-1]



[0066]

[0067] 상기 화학식 2-1에서,

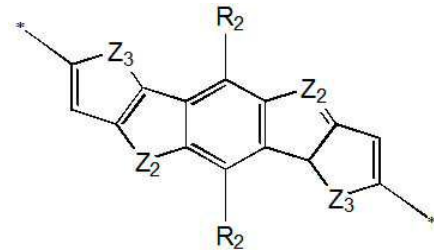
[0068] Z_2 는 O, S 또는 Se이고,

[0069] R_2 는 싸아노기; 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.

[0070] 상기 전자공여 단량체는 하기 화학식 2-2로 나타내는 중합단위를 포함할 수 있다:

[0071] [화학식 2-2]



[0072]

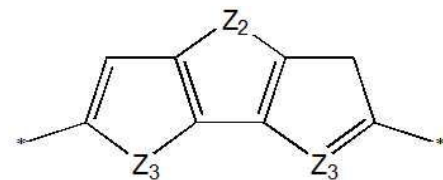
[0073] 상기 화학식 2-2에서,

[0074] Z₂ 및 Z₃은 O, S 또는 Se이고,

[0075] R₂는 싸아노기; 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.

[0076] 상기 전자공여 단량체는 하기 화학식 2-3으로 나타내는 중합단위를 포함할 수 있다:

[0077] [화학식 2-3]



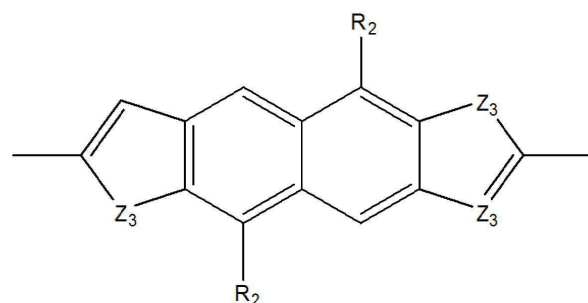
[0078]

[0079] 상기 화학식 2-3에서,

[0080] Z₂ 및 Z₃은 O, S, Se 또는 치환 또는 비치환된 탄소이다.

[0081] 상기 전자공여 단량체는 하기 화학식 2-4로 나타내는 중합단위를 포함할 수 있다:

[0082] [화학식 2-4]



[0083]

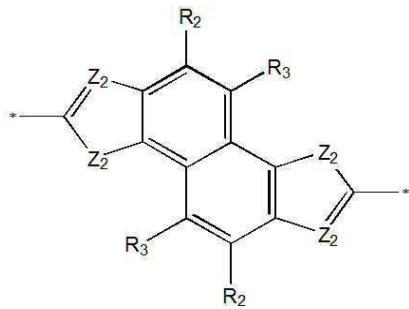
[0084] 상기 화학식 2-4에서,

[0085] Z_3 은 O, S 또는 Se이고,

[0086] R_2 는 싸아노기; 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.

[0087] 상기 전자공여 단량체는 하기 화학식 2-5로 나타내는 중합단위를 포함할 수 있다:

[0088] [화학식 2-5]



[0089]

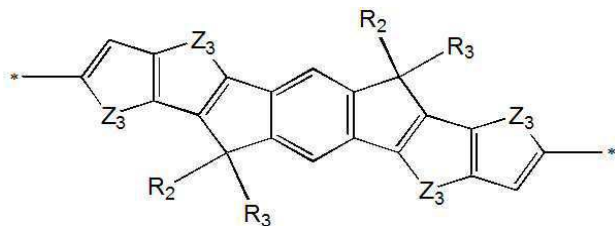
[0090] 상기 화학식 2-4에서,

[0091] Z_3 은 O, S 또는 Se이고,

[0092] R_2 및 R_3 은 독립적으로 싸아노기; 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.

[0093] 상기 전자공여 단량체는 하기 화학식 2-6로 나타내는 중합단위를 포함할 수 있다:

[0094] [화학식 2-6]



[0095]

[0096] 상기 화학식 2-6에서,

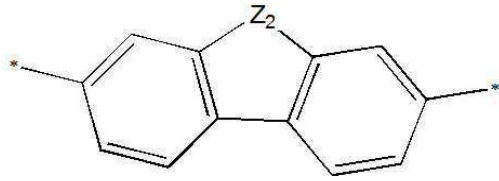
[0097] Z_3 은 O, S 또는 Se이

[0098] R_2 및 R_3 은 독립적으로 싸아노기; 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.

[0099] 상기 전자공여 단량체는 하기 화학식 2-7로 나타내는 중합단위를 포함할 수 있다:

[0100] [화학식 2-7]



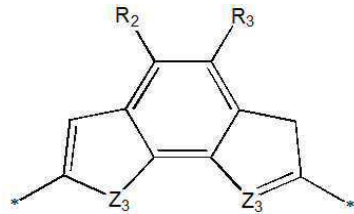
[0101]

[0102] 상기 화학식 2-7에서,

[0103] Z_2 는 치환 또는 비치환된 황; 치환 또는 비치환된 탄소; 또는 치환 또는 비치환된 산소이다.

[0104] 상기 전자공여 단량체는 하기 화학식 2-8로 나타내는 중합단위를 포함할 수 있다:

[0105] [화학식 2-8]



[0106]

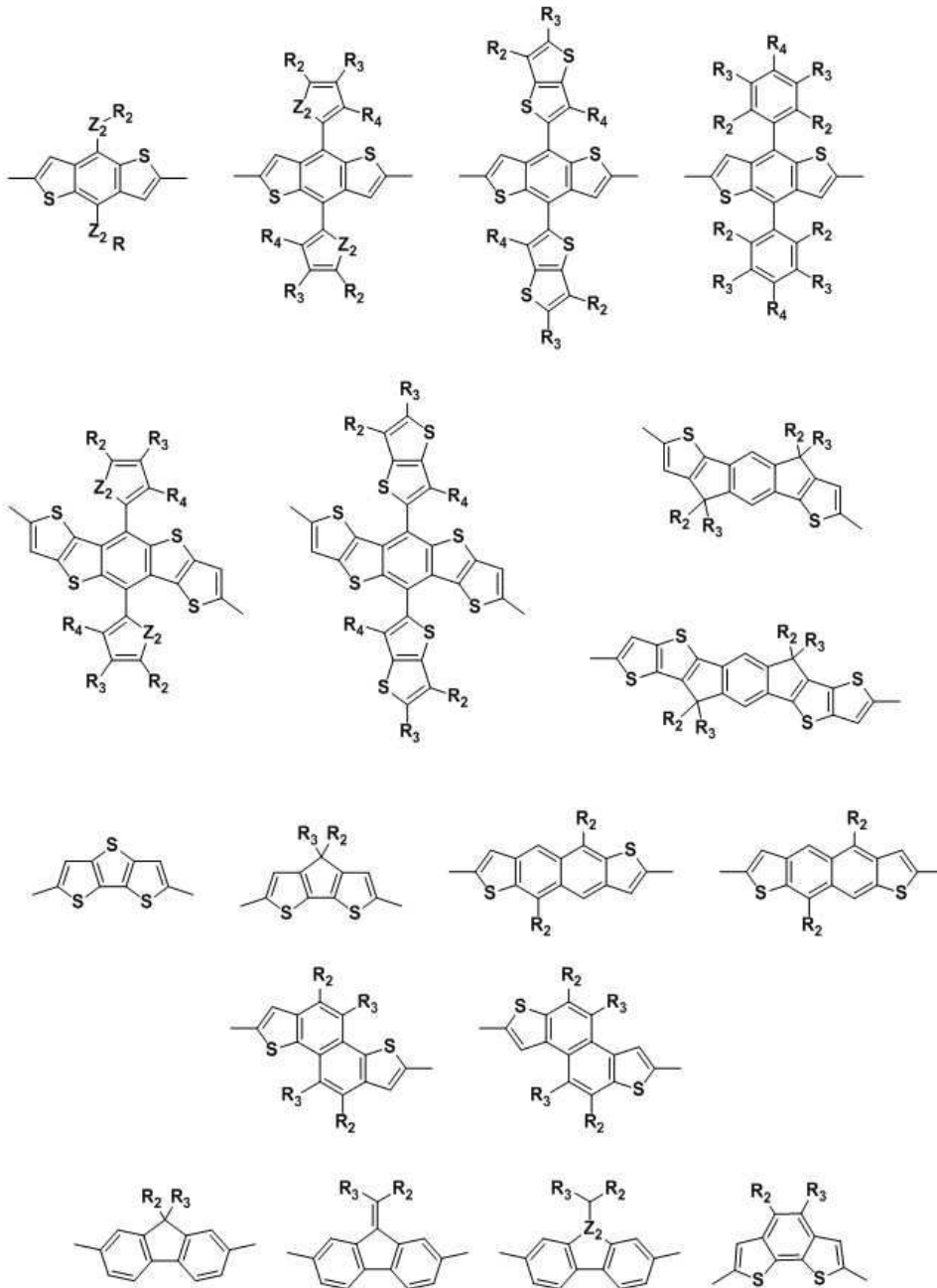
[0107] 상기 화학식 2-8에서,

[0108] Z_3 은 O, S 또는 Se이고,

[0109] R_2 및 R_3 은 독립적으로 싸아노기; 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.

[0110] 구체적으로, 상기 전자공여 단량체는 하기 화학식 2-9로 나타내는 화합물 중 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다:

[0111] [화학식 2-9]



[0112]

[0113] 화학식 2-9에서,

[0114] Z₂는 O, S 또는 Se이고,

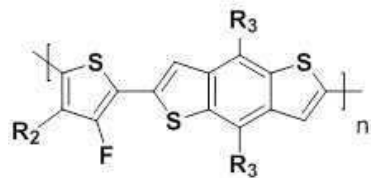
[0115] R₂는 각각 독립적으로 싸아노기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폰시기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 카바졸기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 싸이오닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 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 있고,

[0116] R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 수소; 싸아노기; 할로젠기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폰시기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치

환 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.

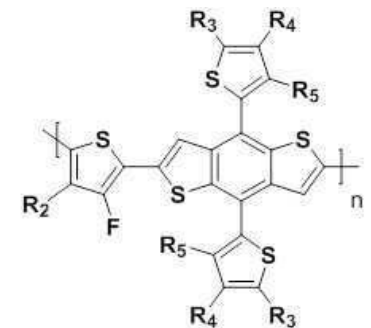
[0117] 구체적으로, 본 발명에 따른 전도성 고분자는 하기 화학식 3 및 화학식 4로 나타내는 화합물 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다:

[0118] [화학식 3]



[0119]

[0120] [화학식 4]



[0121]

[0122] 상기 화학식 3 및 화학식 4에서,

[0123] n은 10 내지 10,000의 정수이며,

[0124] R₂는 각각 독립적으로 싸아노기; 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 있고,

[0125] R₃, R₄ 및 R₅는 각각 독립적으로 수소; 싸아노기; 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 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.

[0126] 예를 들어, 본 발명에 따른 전도성 고분자는 고분자 주쇄에 할로젠 원자와 탄화수소 사슬을 동시에 도입하여 열적 안정성이 우수할 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 전도성 고분자는 열분해 온도가 300℃ 이상일 수 있다. 보다 구체적으로, 본 발명의 전도성 고분자는 열분해 온도가 305℃ 이상, 310℃ 이상, 315℃ 이상, 330℃ 이상 또는 340℃ 이상일 수 있다.

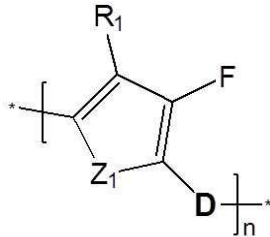
[0128] **유기반도체소자**

[0129] 본 발명은 상기 서술한 전도성 고분자를 포함하는 유기반도체소자를 제공한다.

[0130] 상기 유기반도체소자는 유기태양전지, 염료감응형 태양전지, 페로브스카이트 태양전지, 유기전계효과 트랜지스터 또는 유기발광 다이오드를 포함할 수 있다.

[0131] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 유기태양전지는 하기 화학식 1로 나타내는 전도성 고분자를 포함할 수 있다:

[0132] [화학식 1]



[0133]

[0134] 상기 화학식 1에서,

[0135] Z₁는 N, O, S, Se 또는 Te이고,

[0136] R₁은 각각 독립적으로 써아노기; 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 아릴알킬아민기; 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 이상을 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택되거나 인접한 2개의 치환기는 축합고리를 형성할 수 있으며,

[0137] D는 전자공여 단량체고,

[0138] n은 10 내지 10,000의 정수이다.

[0139] 예를 들어, 본 발명에 따른 유기태양전지는 비풀러렌 화합물 또는 풀러렌 화합물; 및 전도성 고분자를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 유기태양전지는 비풀러렌 화합물 또는 풀러렌 화합물; 및 전도성 고분자를 광활성층에 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 전도성 고분자는 전자 주개 화합물이고, 비풀러렌 화합물 또는 풀러렌 화합물은 전자 받개 화합물일 수 있다.

[0140] 상기와 같이 전자주개 화합물로 비풀러렌 화합물 또는 풀러렌 화합물을 포함하는 경우 이를 포함하는 유기반도체소자의 전자 이동이 원활해지는 이점이 있을 수 있다.

[0141] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 유기태양전지는 기재; 제1 버퍼층; 상기 서술한 전도성 고분자를 포함하는 광활성층; 제2 버퍼층 및 전극을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 유기태양전지는 기재; 제1 버퍼층; 상기 서술한 전도성 고분자를 포함하는 광활성층; 제2 버퍼층 및 전극이 순차적으로 적층된 구조일 수 있다.

[0142] 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.

[0143] 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. 보

다 구체적으로, 제1 버퍼층 및 제2 버퍼층을 각각 독립적으로 아연산화물 또는 몰리브데넘 산화물일 수 있다.

[0144] 더욱이, 상기 광활성층은 비풀러렌 화합물 또는 풀러렌 화합물; 및 전도성 고분자를 포함할 수 있다. 구체적으로, 전도성 고분자는 전자 주개 화합물이고, 비풀러렌 화합물 또는 풀러렌 화합물은 전자 받게 화합물일 수 있다.

[0145] 예를 들어, 상기 비풀러렌 화합물은 ITIC(3,9-bis(2-methylene-(3-(1,1-dicyanomethylene)-indanone))-5,5,11,11-tetrakis(4-hexylphenyl)-dithieno[2,3-d':2',3'-d']-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene) 및 ITIC-Th(3,9-bis(2-methylene-(3-(1,1-dicyanomethylene)-indanone))-5,5,11,11-tetrakis(5-hexylthienyl)-dithieno[2,3-d':2',3'-d']-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene) 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 비풀러렌 화합물은 ITIC(3,9-bis(2-methylene-(3-(1,1-dicyanomethylene)-indanone))-5,5,11,11-tetrakis(4-hexylphenyl)-dithieno[2,3-d':2',3'-d']-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene) 또는 ITIC-Th(3,9-bis(2-methylene-(3-(1,1-dicyanomethylene)-indanone))-5,5,11,11-tetrakis(5-hexylthienyl)-dithieno[2,3-d':2',3'-d']-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene)일 수 있다. 보다 구체적으로, 비풀러렌 화합물은 ITIC(3,9-bis(2-methylene-(3-(1,1-dicyanomethylene)-indanone))-5,5,11,11-tetrakis(4-hexylphenyl)-dithieno[2,3-d':2',3'-d']-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene)일 수 있다.

[0146] 또한, 상기 풀러렌 화합물은 C₆₀ 풀러렌 유도체 및 C₇₀ 풀러렌 유도체 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 풀러렌 화합물은 C₆₀ 풀러렌 유도체 또는 C₇₀ 풀러렌 유도체일 수 있다. 보다 구체적으로, 풀러렌 화합물은 C₆₀ 풀러렌 유도체일 수 있다. 예를 들어, 상기 풀러렌 화합물은 PC₆₁BM ([6,6]-Phenyl-C61-butyric acid methyl ester), PC₇₁BM ([6,6]-Phenyl-C71-butyric acid methyl ester), IC60BA (1',1'',4',4''-tetrahydro-di[1,4]methanonaphthaleno[5,6]fullerene-C60), Bis-PC--₆₀BM (Bis(1-[3-(methoxycarbonyl)propyl]-1-phenyl)-[6,6]C62) 및 Bis-PC70BM, Bis-PC₇₀BM (Bis(1-[3-(methoxycarbonyl)propyl]-1-phenyl)-[6,6]C72)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 풀러렌 화합물은 PC₆₁BM ([6,6]-Phenyl-C61-butyric acid methyl ester), PC₇₁BM ([6,6]-Phenyl-C71-butyric acid methyl ester), IC60BA (1',1'',4',4''-tetrahydro-di[1,4]methanonaphthaleno[5,6]fullerene-C60), Bis-PC--₆₀BM (Bis(1-[3-(methoxycarbonyl)propyl]-1-phenyl)-[6,6]C62) 또는 Bis-PC70BM, Bis-PC₇₀BM (Bis(1-[3-(methoxycarbonyl)propyl]-1-phenyl)-[6,6]C72)일 수 있다.

[0147] 본 발명에 따른 유기태양전지는 상기와 같은 구성을 가짐으로써 우수한 에너지 변환효율을 나타낼 수 있다. 구체적으로, 본 발명에 따른 유기태양전지는 에너지 변환효율이 9% 이상일 수 있다. 보다 구체적으로, 본 발명의 유기태양전지는 에너지 변환효율이 9% 이상, 9.5% 이상, 10% 이상 또는 11% 이상일 수 있다.

[0148] 하나의 예로서 페로브스카이트 태양전지는 정공수송층으로서 본 전도성 고분자가 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.

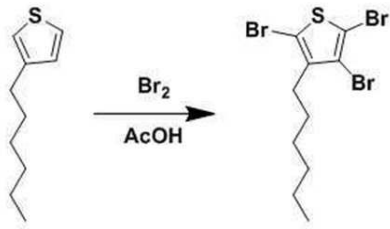
[0149] 더욱이 본 발명에 따른 전계효과 트랜지스터는 상기 서술한 전도성 고분자를 유기반도체층에 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 전계효과 트랜지스터는 활성반도체층으로서 상기 전도성 고분자가 사용될 수 있으며, 실리콘이나 금속산화물 무기반도체를 유기물로 대체할 수 있다.

[0150] 또한, 본 발명에 따른 유기발광다이오드는 상기 전도성 고분자를 정공운송층 또는 정공주입층에 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 유기발광다이오드는 정공운송층 또는 정공주입층으로서 본 전도성 고분자가 사용될 수 있으며, 단분자를 대체할 수 있다.

[0152] 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.

[0154] 제조예 1 : fTh-C6 모노머 합성

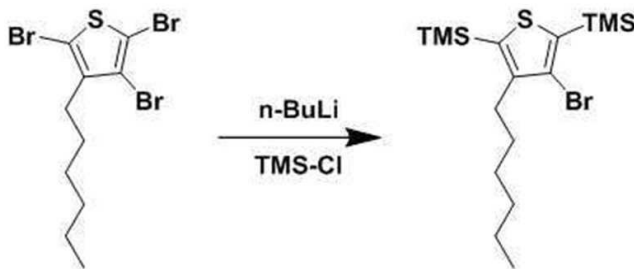
[0155] 제조예 1-1. 2,3,5-트리브로모-4-헥실사이오펜 (2,3,5-tribromo-4-hexylthiophene)의 합성



[0156]

[0157] 먼저, 진공에서 질소로 치환한 후, 질소 분위기에서 2구 플라스크에 3-헥실사이오펜 (3-hexylthiophene, 5g, 29.7mmol)과 아세트익시드 (acetic acid, 10ml)를 넣는다. 이 용액에 브로민 (bromine, 7.82mL, 151mmol, 4.5eq)을 천천히 적가한 후 상온에서 4시간 동안 교반시킨다. 그 후에 60℃로 가열하여 24시간 더 교반시킨다. 이 후 아황산수소나트륨 (sodium bisulfite) 포화수용액으로 중화시킨 후, 클로로포름으로 추출한다. 추출한 용액은 무수 황산 마그네슘(Magnesium sulfate, MgSO4) 하에서 건조 후 n-헵탄(N-Heptane)을 이용하여 컬럼 정제하여 연 노란색의 점성이 있는 액체를 수득률 53%로 얻었다. 1H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 2.65-2.61 (m, 2H), 1.54-1.46 (m, 2H), 1.39-1.26 (m, 6H), 0.93-0.86 (m, 3H).

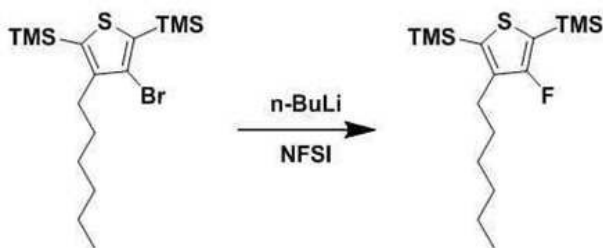
[0159] 제조예 1-2. 3-브로모-4-헥실사이오펜-2,5-다이일비스트리메틸실레인 (3-bromo-4-hexylthiophene-2,5-diyl)bis(trimethylsilane)의 합성



[0160]

[0161] 먼저, 진공에서 질소로 치환한 후, 질소 분위기에서 2구 플라스크에 2,3,5-트리브로모-4-헥실사이오펜(2,3,5-tribromo-4-hexylthiophene, 6.4g, 15.8mmol)과 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, 35ml)을 넣는다. 이 용액에 -78℃에서 2.5M n-부틸리튬(2.5M n-BuLi in hexane) 13ml, 31.6mmol, 2eq)를 천천히 적가한 후 30분 동안 교반시키고 클로로트리메틸실레인(Chlorotrimethylsilane, 4.28mL, 34.76mmol, 2.2eq)을 첨가한 후 배스를 제거하여 30분 동안 교반시킨다. 그 후에 물과 클로로포름으로 추출했다. 추출한 용액은 무수 황산 마그네슘 하에서 건조 후 n-헵탄을 이용하여 컬럼 정제하여 연 노란색의 점성이 있는 액체를 수득률 95%로 얻었다. 1H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 2.67-2.63 (m, 2H), 1.56-1.52 (m, 2H), 1.45-1.33 (m, 6H), 0.95-0.92 (m, 3H), 0.39-0.31 (m, 18H).

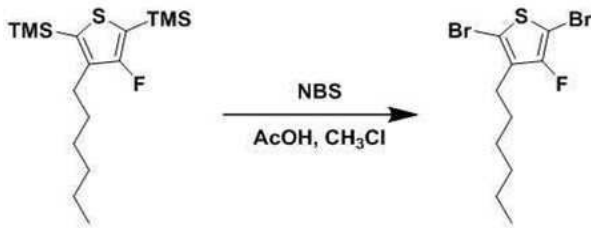
[0163] 제조예 1-3. 3-플루오로-4-헥실사이오펜-2,5-다이일비스트리메틸실레인 (3-fluoro-4-hexylthiophene-2,5-diyl)bis(trimethylsilane)의 합성



[0164]

[0165] 먼저, 진공에서 질소로 치환한 후, 질소 분위기에서 3구 플라스크에 3-브로모-4-헥실사이오펜-2,5-다이일비스 트리메틸실레인 (3-bromo-4-hexylthiophene-2,5-diyl)bis(trimethylsilane, 3.97g, 10mmol)과 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, 155ml)을 넣는다. 이 용액에 -78°C에서 2.5M n-부틸리튬(2.5M n-BuLi in hexane) 5.67ml (14.1mmol, 1.4eq)를 천천히 적가한 후 30분 동안 교반시키고 엔-플루오로벤젠설포나이드(N-Fluorobenzenesulfonamide, 5.32g, 15.4mmol, 1.5eq)을 천천히 적가하여 2시간 동안 교반시킨다. 그 후에 배스를 제거하여 상온에서 24시간 동안 추가로 교반시킨 후 물과 클로로포름으로 추출한다. 추출한 용액은 무수 황산 마그네슘 하에서 건조 후 n-헵탄을 이용하여 컬럼 정제하여 연 노란색의 점성이 있는 액체를 수득물 53%로 얻었다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 2.58-2.49 (m, 2H), 1.54-1.48 (m, 2H), 1.39-1.30 (m, 6H), 0.90-0.88 (m, 3H), 0.39-0.31 (m, 18H).

[0167] 제조예 1-4. 2,5-디브로모-3-플루오로-4-헥실사이오펜 (2,5-dibromo-3-fluoro-4-hexylthiophene)의 합성

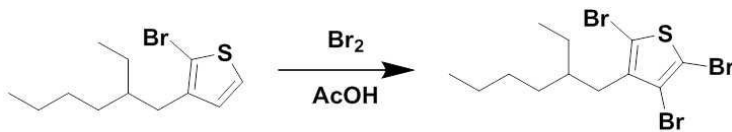


[0168]

[0169] 먼저, 진공에서 질소로 치환한 후, 질소 분위기에서 2구 플라스크에 3-플루오로-4-헥실사이오펜-2,5-다이일비스 트리메틸실레인 (3-fluoro-4-hexylthiophene-2,5-diyl)bis(trimethylsilane), 1.31g, 3.96mmol)과 아세트익시드 (acetic acid, 20ml), 클로로포름(chloroform, 170ml)를 넣는다. 이 용액에 엔-브로모석시미드(N-bromosuccinimide, 3.40g, 8.71mmol, 2.2eq)를 첨가한 후 상온에서 72시간 동안 교반시켰다. 이 후 아황산수소나트륨 (sodium bisulfite) 포화수용액으로 중화시킨 후, 클로로포름으로 추출한다. 추출한 용액은 무수 황산 마그네슘(Magnesium sulfate, MgSO₄) 하에서 건조 후 n-헵탄(N-Heptane)을 이용하여 컬럼 정제하여 연 노란색의 점성이 있는 액체를 수득물 98%로 얻었다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 2.54-2.50 (m, 2H), 1.53-1.49 (m, 2H), 1.35-1.28 (m, 6H), 0.91-0.87 (m, 2H).

[0171] 제조예 2: fTh-C8 모노머 합성

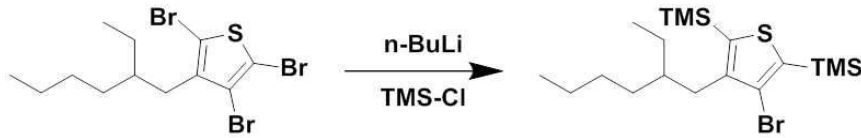
[0172] 제조예 2-1. 2,3,5-트리브로모-4-에틸헥실사이오펜 (2,3,5-tribromo-4-ethylhexylthiophene)의 합성



[0173]

[0174] 먼저, 진공에서 질소로 치환한 후, 질소 분위기에서 2구 플라스크에 2-브로모-3-에틸헥실사이오펜 (2-bromo-3-(2-ethylhexyl)thiophene, 5.2g, 18.89mmol)과 아세트익시드 (acetic acid, 11ml)를 넣는다. 이 용액에 브로민 (bromine, 4.87mL, 94.45mmol, 5eq)을 천천히 적가한 후 상온에서 4시간 동안 교반시킨다. 그 후에 60°C로 가열하여 24시간 더 교반시킨다. 이 후 아황산수소나트륨 (sodium bisulfite) 포화수용액으로 중화시킨 후, 클로로포름으로 추출한다. 추출한 용액은 무수 황산 마그네슘(Magnesium sulfate, MgSO₄) 하에서 건조 후 n-헵탄(N-Heptane)을 이용하여 컬럼 정제하여 연 노란색의 점성이 있는 액체를 수득물 67%로 얻었다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 2.59-2.52 (m, 2H), 1.75-1.64 (m, 1H) 1.38-1.16 (m, 8H), 0.93-0.83 (m, 6H).

[0175] 제조예 2-2. (3-브로모-4-(2-에틸헥실)사이오펜-2,5-다이일)비스(트리메틸실레인) ((3-bromo-4-(2-ethylhexyl)thiophene-2,5-diyl)bis(trimethylsilane))의 합성



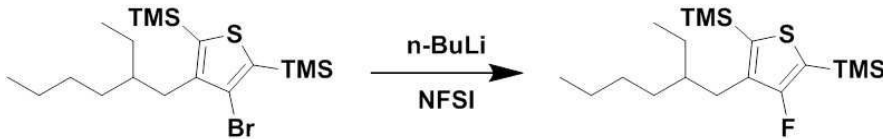
[0176]

[0177]

먼저, 진공에서 질소로 치환한 후, 질소 분위기에서 2구 플라스크에 2,3,5-트리브로모-4-에틸헥실사이오펜 (2,3,5-tribromo-4-ethylhexylthiophene, 5.50g, 12.7mmol)과 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, 28ml)을 넣는다. 이 용액에 -78℃에서 2.5M n-부틸리튬(2.5M n-BuLi in hexane) 10.2ml, 25.4mmol, 2eq)를 천천히 적가한 후 30분 동안 교반시키고 클로로트리메틸실레인(Chlorotrimethylsilane, 3.38mL, 26.67mmol, 2.2eq)을 첨가한 후 배스를 제거하여 30분 동안 교반시킨다. 그 후에 물과 클로로포름으로 추출했다. 추출한 용액은 무수 황산 마그네슘 하에서 건조 후 n-헵탄을 이용하여 컬럼 정제하여 연 노란색의 점성이 있는 액체를 수득률 88%로 얻었다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 2.67-2.60 (m, 2H), 1.18-1.73 (m, 1H), 1.33-1.14 (m, 8H), 0.90-0.80 (m, 6H), 0.41-0.30 (m, 18H).

[0179]

제조예 2-3. (3-(2-에틸헥실)-4-플루오로사이오펜-2,5-다이일)비스(트리메틸실레인) ((3-(2-ethylhexyl)-4-fluorothiophene-2,5-diyl)bis(trimethylsilane))의 합성



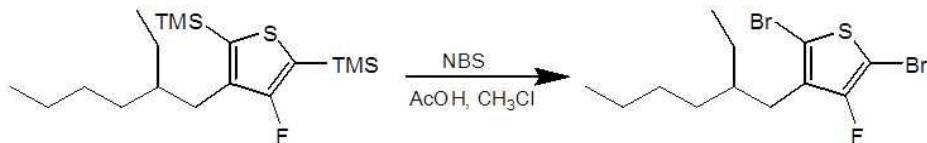
[0180]

[0181]

먼저, 진공에서 질소로 치환한 후, 질소 분위기에서 3구 플라스크에 (3-브로모-4-(2-에틸헥실)사이오펜-2,5-다이일)비스(트리메틸실레인) ((3-bromo-4-(2-ethylhexyl)thiophene-2,5-diyl)bis(trimethylsilane), 4.73g, 11.3mmol)과 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, 100ml)을 넣는다. 이 용액에 -78℃에서 2.5M n-부틸리튬(2.5M n-BuLi in hexane) 5.40ml (13.5mmol, 1.2eq)를 천천히 적가한 후 30분 동안 교반시키고 엔-플루오로벤젠설포닐이미드(N-Fluorobenzenesulfonimide, 5.33g, 16.9mmol, 1.5eq)을 천천히 적가하여 2시간 동안 교반시킨다. 그 후에 배스를 제거하여 상온에서 24시간 동안 추가로 교반시킨 후 물과 클로로포름으로 추출한다. 추출한 용액은 무수 황산 마그네슘 하에서 건조 후 n-헵탄을 이용하여 컬럼 정제하여 연 노란색의 점성이 있는 액체를 수득률 20%로 얻었다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 2.52-2.46 (m, 2H), 1.68-1.56 (m, 1H), 1.34-1.30 (m, 6H), 0.91-0.80 (m, 6H), 0.35-0.21 (m, 18H).

[0183]

제조예 2-4. 2,5-디브로모-3-(2-에틸헥실)-4-플루오로사이오펜 (2,5-dibromo-3-(2-ethylhexyl)-4-fluorothiophene)의 합성

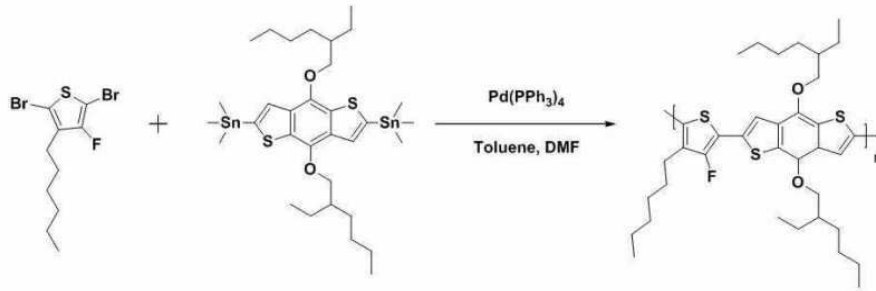


[0184]

[0185]

먼저, 진공에서 질소로 치환한 후, 질소 분위기에서 2구 플라스크에 (3-(2-에틸헥실)-4-플루오로사이오펜-2,5-다이일)비스(트리메틸실레인) ((3-(2-ethylhexyl)-4-fluorothiophene-2,5-diyl)bis(trimethylsilane), 0.8g, 2.23mmol)과 아세트산(acetic acid, 6.5ml), 클로로포름(chloroform, 65ml)를 넣는다. 이 용액에 엔-브로모석시미드(N-bromosuccinimide, 0.9g, 4.91mmol, 2.2eq)를 첨가한 후 상온에서 72시간 동안 교반시켰다. 이후 아황산수소나트륨(sodium bisulfite) 포화수용액으로 중화시킨 후, 클로로포름으로 추출한다. 추출한 용액은 무수 황산 마그네슘(Magnesium sulfate, MgSO₄) 하에서 건조 후 n-헵탄(N-Heptane)을 이용하여 컬럼 정제하여 연 노란색의 점성이 있는 액체를 수득률 61%로 얻었다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 2.48-2.37 (m, 2H), 1.67-1.57 (m, 1H), 1.40-1.15 (m, 8H), 0.95-0.80 (m, 6H).

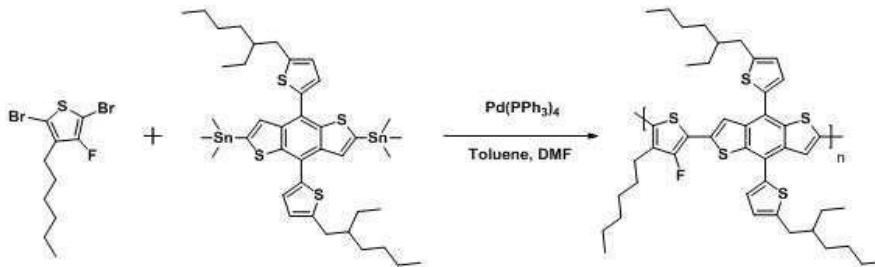
[0187] 실시예 1 : P(fTh-BDT)-C6의 중합



[0188]

[0189] 2,5-디브로모-3-플루오로-4-헥실사이오펜 (2,5-dibromo-3-fluoro-4-hexylthiophene, 34.4mg, 0.1mmol), BDT (77.2mg, 0.1mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0), 5mg, 0.0049mmol)과 톨루엔(toluene, 3ml), 디메틸포름아미드(Dimethylformamide, 0.3ml)를 진공을 30분 동안 잡은 후에 질소로 치환한다. 110℃에서 환류시키며 72시간 동안 반응시킨다. 그 후에 2-브로모사이오펜(2-bromothiophene, 0.1ml)을 넣고 4시간 반응시킨 후에 2-트리부틸스테인일사이오펜(2-(Tributylstannyl)thiophene, 0.1ml)을 넣고 4시간 더 반응시켰다. 혼합물을 실온까지 냉각하여 메탄올에 부은 후 반응 종료 후, 고순도의 고분자를 얻기 위해 메탄올, 아세톤, 헥산, 에틸아세테이트, 클로로포름으로 속슬렛 추출(S Soxhlet extraction)하여 짙은 빨간색의 고체 생성물(P(fTh-BDT)-C6)을 얻었고, 수율은 15%였다. 1H NMR (400 MHz, CDCl₃)은 도 1a와 같이 나타났다.

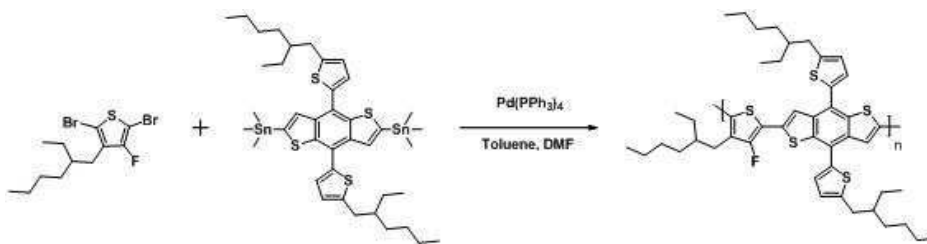
[0191] 실시예 2: P(fTh-2DBDT)-C6의 중합



[0192]

[0193] 2,5-디브로모-3-플루오로-4-헥실사이오펜 (2,5-dibromo-3-fluoro-4-hexylthiophene, 39mg, 0.113mmol), 2DBDT (102.21mg, 0.113mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0), 5.65mg, 0.0049mmol)과 톨루엔(toluene, 3.39ml), 디메틸포름아미드(Dimethylformamide, 0.34ml)를 진공을 30분 동안 잡은 후에 질소로 치환한다. 110℃에서 환류시키며 72시간 동안 반응시킨다. 그 후에 2-브로모사이오펜(2-bromothiophene, 0.1ml)을 넣고 4시간 반응시킨 후에 2-트리부틸스테인일사이오펜(2-(Tributylstannyl)thiophene, 0.1ml)을 넣고 4시간 더 반응시켰다. 혼합물을 실온까지 냉각하여 메탄올에 부은 후 반응 종료 후, 고순도의 고분자를 얻기 위해 메탄올, 아세톤, 헥산, 에틸아세테이트, 클로로포름으로 속슬렛 추출하여 짙은 빨간색의 고체 생성물(P(fTh-2DBDT)-C6)을 얻었고, 수율은 52%였다. 1H NMR (400 MHz, CDCl₃)은 도 1b와 같이 나타났다.

[0194] 실시예 3. P(fTh-2DBDT)-C8의 중합



[0195]

[0196] 2,5-디브로모-3-(2-에틸헥실)-4-플루오로사이오펜 (2,5-dibromo-3-(2-ethylhexyl)-4-fluorothiophene, 44.3mg,

0.119mmol), 2DBDT (107.68mg, 0.119mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0), 6.93mg, 0.006mmol)과 톨루엔(toluene, 3.6ml), 디메틸포름아미드(Dimethylformamide, 0.36ml)를 진공을 30분 동안 잡은 후에 질소로 치환한다. 110℃에서 환류시키며 72시간 동안 반응시킨다. 그 후에 2-브로모사이오펜(2-bromothiophene, 0.1ml)을 넣고 4시간 반응시킨 후에 2-트리부틸스테인일사이오펜(2-(Tributylstannyl)thiophene, 0.1ml)을 넣고 4시간 더 반응시켰다. 혼합물을 실온까지 냉각하여 메탄올에 부은 후 반응 종료 후, 고순도의 고분자를 얻기 위해 메탄올, 아세톤, 헥산, 에틸아세테이트, 클로로포름으로 속슬렛 추출하여 짙은 빨간색의 고체 생성물(P(fTh-2DBDT)-C8)을 얻었고, 수율은 10%였다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃)은 도 1c와 같이 나타났다.

[0198] 실시예 4. 유기태양전지소자의 제작

[0199] 유리기판 상부에 ITO(10 Ω/sq의 시트 저항, 두께 1,500Å) 투명전극이 형성된 기판(이하 ITO 기판이라 함)을 제조하였다. 이 ITO 기판을 아세톤, 알코녹스(시그마알드리지), 이소프로필 알코올((주)덕산화학제)에 담근 후 각 15 분간 초음파세정을 행한 후, 건조시켰다. 다음에, 대기압 플라즈마 표면처리 장치에서 3분 동안 ITO 기판의 표면처리를 행하였다. 다음에, ITO막으로 이루어지는 음극층 위에, 전자수송층으로서, 징크옥사이드를 스핀 코팅에 의해 40nm의 막두께로 형성했다. 이 기판을 150 °C에서 1 시간 소성시킨 후, 노점 -76°C 이하, 산소 1 ppm이하의 드라이 질소 분위기의 글러브 박스로 이송하고, 전자 공여체 재료로서 넓은 밴드갭을 갖는 실시예 4에서 제조한 P(fTh-2DBDT)-C6, 전자 수용체 재료로서 비폴러렌 억셉터인 ITIC를 사용하였다. 전자 공여체 재료와 전자 수용체 재료의 비율은 1:0.7-1:2.0 범위 내로 조정하였고, 1,8-디아이도옥탄(1,8-diiodoctane; DIO)를 포함한 클로로벤젠(Chlorobenzene; CB)에 용해하여 0.5wt%-1.5wt% 농도로 조제한 용액을 스핀 코팅에 의해 전자수송층 위에 도포하는 것에 의해, 막두께 100 nm의 광활성층을 형성했다. 이후 110 °C에서 10 분간 건조되었다. 다음에, 이 기판을 진공증착장치에 세팅하고, 광활성층 위에 물리브텐옥사이드를 5 nm의 막두께로 형성하고, 그 위에 진공증착법으로 100 nm의 막두께의 Ag 음극층을 형성시켰다.

[0200]

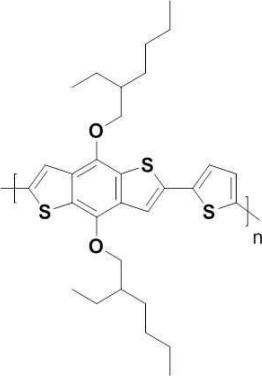
[0201] 실시예 5

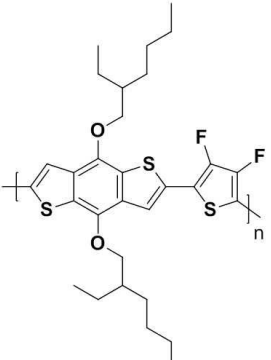
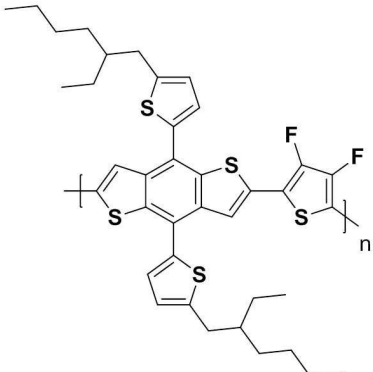
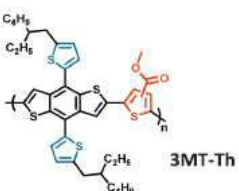
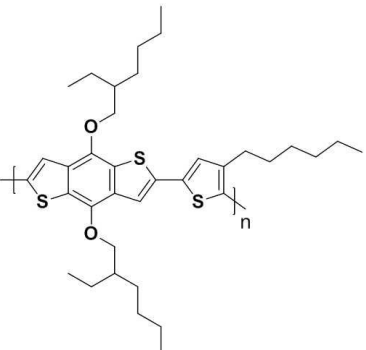
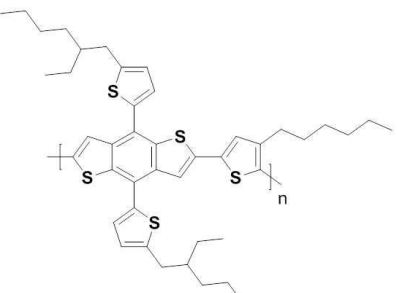
[0202] 실시예 4에서 제시한 유기태양전지 제조과정 중에서 ITIC 대신에 ITIC-Th를 사용한 것을 제외하고는 모두 동일한 방법으로 유기태양전지 (Glass/ITO/ZnO/P(fTh-2DBDT)-C6:ITIC-Th/MoO3/Ag)를 제조하였다.

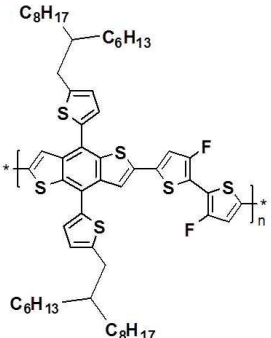
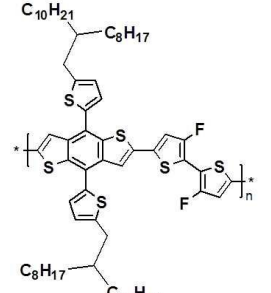
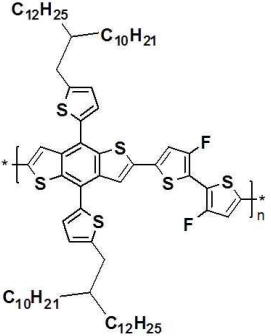
[0204] 비교예 1 내지 9

[0205] 하기 표 1에 나타낸 전도성 고분자를 상업적으로 입수하여 사용하였다.

표 1

비교예 1	화합물 구조	PBDT[2H]T
		

<p>비교예 2</p>		<p>PBDT[2F]T</p>
<p>비교예 3</p>		<p>PBDT(T)[2F]T</p>
<p>비교예 4</p>		<p>3MT-Th</p>
<p>비교예 5</p>		<p>PL6</p>
<p>비교예 6</p>		<p>P6</p>

<p>비교예 7</p>		<p>HD-PBDT2FT</p>
<p>비교예 8</p>		<p>OD-PBDT2FT</p>
<p>비교예 9</p>		<p>DT-PBDT2FT</p>

[0208] 실험예 1

[0209] 본 발명에 따른 전도성 고분자의 성분을 확인하기 위하여 NMR(Bruker ARX 400 spectrometer) 분석을 수행하였으며, 그 결과는 도 1에 나타내었다.

[0210] 도 1a를 살펴보면, ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.61-7.26 (m, 2H), 4.32-4.15 (m, 6H), 2.90-2.62 (m, 2H), 1.86-1.33 (m, 24H), 1.33-0.89 (m, 15H)로 P(fTh-BDT)-C6의 NMR 결과값을 나타내어 실시예 1의 중합이 이루어진 것을 알 수 있다.

[0211] 또한, 도 1b를 살펴보면, ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.65-7.52 (m, 2H), 7.32-7.26 (m, 2H), 6.92-6.80 (m, 2H), 2.90-2.62 (m, 8H), 1.73-1.30 (m, 24H), 1.12-0.78 (m, 15H)로 P(fTh-2DBDT)-C6의 NMR 결과값을 나타내어 실시예 2의 중합이 이루어진 것을 알 수 있다.

[0212] 더욱이 도 1c를 살펴보면, ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.78-7.72 (m, 2H), 7.32-7.26 (m, 2H), 6.93-6.84 (m, 2H), 2.89-2.71 (m, 9H), 1.74-1.15 (m, 24H), 0.97-0.70 (m, 18H)로 P(fTh-2DBDT)-C8의 NMR 결과값을 나타내어 실시예 3의 중합이 이루어진 것을 알 수 있다.

[0214] 실험예 2

[0215] 본 발명에 따른 전도성 고분자의 광학적, 전기화학적 특성을 확인하기 위해, 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 9에서 제조된 전도성 고분자를 대상으로, UV(HP Agilent 8453 UV-Vis spectrophotometer)와 CV(Znahrer

IM6eX electrochemical workstation) 기계를 이용하여 HOMO(Highest occupied molecular orbital), LUMO(Lowest occupied molecular orbital) 및 밴드갭(E_g^{opt})을 측정하였으며, 그 결과를 도 2, 도 3 및 표 2에 나타내었다.

표 2

	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g (eV)
실시예 1	-5.47	-3.39	2.08
실시예 2	-5.51	-3.48	2.03
실시예 3	-5.69	-3.68	2.01
비교예 1	-5.03	-2.93	2.1
비교예 2	-5.29	-3.19	2.1
비교예 3	-5.22	-3.22	2.0
비교예 4	-5.42	-3.40	2.02
비교예 5	-5.28	-3.38	1.9
비교예 6	-5.38	-3.63	2.0
비교예 7	-5.50	-3.50	2.0
비교예 8	-5.52	-3.52	2.0
비교예 9	-5.57	-3.57	2.0

[0216]

표 2를 살펴보면, 실시예와 비교예의 에너지 레벨값을 확인할 수 있고, 실시예 1 내지 3에서 제조한 전도성 고분자는 HOMO 준위가 -5.47eV 내지 -5.69eV이고, LUMO 준위가 -3.39eV 내지 -3.68eV으로 밴드갭 에너지가 2.01 eV 내지 2.08eV인 것을 확인할 수 있다. 이를 통해, 할로겐 원자인 플루오르 원자의 도입으로 본 발명에 따른 전도성 고분자의 HOMO와 LUMO 레벨의 값이 낮아진 것을 알 수 있다.

[0217]

[0218]

도 2 및 도 3을 살펴보면, 실시예의 광학적, 전기화학적 특성을 확인할 수 있다. 도 2a는 실시예 1의 전도성 고분자의 용액 상태 및 필름 형태에서의 광 흡수 피크를 나타낸 그래프로, 도 2a에서 실시예 1의 전도성 고분자는 320-650 nm에서 흡수피크(absorption peaks)를 나타낸다. 도 2b 및 도 2c는 각각 실시예 2 및 실시예 3의 전도성 고분자의 용액 상태 및 필름 형태에서의 광 흡수 피크를 나타낸 그래프로, 도 2b와 도 2c에서는 실시예 2와 실시예 3의 전도성 고분자는 350-500 nm와 500-650 nm 모두에서 흡수피크를 나타내는 것을 볼 수 있다. 이를 통해, 본 발명에 따른 전도성 고분자는 350-500nm의 파장의 광을 효과적으로 흡수하는 것을 알 수 있다.

[0219]

또한, 도 3a 내지 도 3c는 실시예 1 내지 3에서 제조한 전도성 고분자의 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.

[0220]

구체적으로, 도 3a에서 실시예 1의 전도성 고분자는 -1.16eV에서 E_{onset} 값을 확인할 수 있고, 도 3b에서 실시예 2의 전도성 고분자는 -1.20eV에서 E_{onset} 값을 확인할 수 있으며, 도 3c에서 실시예 3의 전도성 고분자는 -1.38eV에서 E_{onset} 값을 확인할 수 있다. 상기 개시전위(E_{onset})값을 가짐으로써, 본 발명에 따른 전도성 고분자는 깊은 HOMO 준위를 갖는 특성을 가지는 것을 알 수 있다. 이때, 본 발명에 따른 전도성 고분자의 HOMO 값은 하기 식 1을 통해서 알 수 있다(표 1 참고):

[0221]

[식 1]

[0222]

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

[0223]

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

[0225]

실례 3

[0226]

본 발명에 따른 전도성 고분자의 물리적 특성을 확인하기 위해, 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 9에서 제조된 전도성 고분자를 대상으로, 수평균분자량(Number average molecular weight, M_n), 중량평균분자량(Weight average molecular weight, M_w), 다분산지수(Polydispersity index, PDI) 및 열분해 온도(Thermal

decomposition temperature, T_d)을 측정하였으며, 그 결과를 표 3 및 도 4에 나타냈다.

표 3

	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	PDI	T_d (°C)
실시예 1	111,65	31,917	2.86	315
실시예 2	66,794	200,361	3.00	346
실시예 3	8,849	17,002	1.92	308
비교예1	28,000	48,000	1.7	-
비교예2	13,000	28,000	2.1	-
비교예3	32,000	49,000	1.5	-
비교예4	32,500	74,000	2.3	-
비교예5	11,800	17,300	1.47	320
비교예6	6,900	11,700	1.70	430
비교예7	31,600	92,114	2.92	-
비교예8	77,200	144,827	1.88	-
비교예9	107,600	240,751	2.24	-

[0227]

[0228]

도 4 및 표 3을 살펴보면, 실시예 1 내지 3에서 제조한 전도성 고분자의 수평균 분자량이 8×10^3 내지 112×10^3 g/mol이고, 중량평균 분자량이 17×10^3 내지 201×10^3 g/mol이며, 다분산지수는 1.92 내지 3.00인 것을 알 수 있다. 이를 통해, 본 발명에 따른 전도성 고분자는 비교예 1 내지 9보다 상대적으로 넓은 분자량 분포를 가지지만, 실시예 2와 같은 구조에서와 같이 20만 이상의 높은 중량평균 분자량을 갖는 경우에는 보다 원활한 전하 수송 특성 및 전도 특성을 가질 것을 알 수 있다. 전도성고분자는 GPC라는 측정 기기로 상대분자량을 측정하게 되는데 이 때 수평균분자량과 중량평균분자량의 적절한 값과 비를 갖는 것이 중요하다. 더욱 자세하게는 수평균분자량과 중량평균분자량의 비를 다분산지수, 즉 PDI를 2이상 이 되면 넓은 분자량 분포도를 갖는 것을 의미한다. 따라서 2이하의 PDI를 갖는 것이 통상적으로 좋다고 얘기하며 고순도의 분자량분포를 갖는 것을 의미하여 이는 물질 특성이 보다 우수할 수 있음을 의미한다.

[0229]

또한, 도 4a 내지 도 4c를 살펴보면, 실시예 1 내지 3에서 제조한 전도성 고분자의 열분해 온도가 300°C 내지 350°C인 것을 확인할 수 있다. 구체적으로, 실시예 1 내지 3에서 제조한 전도성 고분자의 열분해 온도는 각각 315°C, 346°C, 308°C인 것을 확인할 수 있다. 이를 통해, 본 발명에 따른 전도성 고분자는 열분해 온도가 300°C 이상으로 열적 안정성이 우수한 것을 알 수 있다.

[0231]

실험예 4

[0232]

본 발명에 따른 전도성 고분자의 용해도를 알아보기 위해, 실시예 1 내지 3에서 제조된 전도성 고분자를 대상으로 할로젠 함유 용매 또는 할로젠 미함유 용매에 1mg/mL의 농도로 용해하여 용해도를 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 4에 나타냈다. 이때, 결과값 ○는 전도성 고분자가 용매에 용해되었다는 의미이다.

표 4

		실시예 1	실시예 2	실시예 3
Halogenated Solvents	Chloroform	○	○	○
	Chlorobenzene	○	○	○
	1,2-Dichlorobenzene	○	○	○
	1,2,4-Trichlorobenzene	○	○	○
Halogen-free Solvents	Tetrahydrofuran	○	○	○
	Toluene	○	○	○
	m-Xylene	○	○	○
	p-Xylene	○	○	○
	o-Xylene	○	○	○
	Anisole	○	○	○
	1,2,4-Trimethylbenzene	○	○	○

[0233]

[0234] 표 3을 살펴보면, 실시예 3 내지 5에서 제조한 전도성 고분자는 할로겐 함유 용매 및 할로겐 미함유 용매에 모두 잘 용해되는 것을 알 수 있다. 이를 통해서 본 발명에 따른 전도성 고분자는 용해도가 우수한 것을 확인할 수 있다.

[0235] **실험예 5**

[0236] 본 발명에 따른 유기태양전지의 에너지 효율을 평가하기 위해 실시예 4, 실시예 5에서 제조된 유기태양전지와 비교예 1 내지 9의 전도성 고분자를 포함하는 유기태양전지를 대상으로 키슬리 2400 소스미터와 태양광 모의실험장치(Oriel 150W solar simulator)를 사용해 각각의 소자를 표준조건(Air Mass 1.5 Global, 100 mW/cm², 25°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 4-12 mm²로 제어하였다. 측정된 결과는 하기 표 5, 도 6 및 도 7에 나타내었다.

표 5

구분	단락전류밀도 J _{sc} (mA/cm ²)	개방전압 V _{oc} (V)	필팩터 FF (%)	에너지 변환효율 PCE (%)
실시예 4	15.3	0.96	62.4	9.7
실시예 5	17.1	0.94	62.8	11.1
비교예1	6.9	0.79	39	2.1
비교예2	11.6	0.94	53	5.8
비교예3	16.9	0.94	62	9.8
비교예4	17.01	0.95	60.08	9.73
비교예5	4.93	0.59	0.30	0.86
비교예7	14.4	0.92	65	8.7
비교예8	13.1	0.91	69	8.3
비교예9	13.1	0.95	57	7.0

[0238] 상기 표 4에서, 필팩터(FF)는 최대 전력점에서 전압값(V_{max}) X 전류밀도(J_{max}) / (J_{sc} X V_{oc})이고, 에너지 변환효율(PCE)은 FF X (J_{sc} X V_{oc}) / P_{in}이며, P_{in}은 100[mW/cm²]이다.

[0239] 도 6은 실시예 4 및 5에서 제조한 유기태양전지의 효율을 보여주는 그래프로, 단락전류밀도(short circuit current density, J_{sc}), 개방전압(open circuit voltage, V_{oc})을 나타내었다.

[0240] 표 4 및 도 6을 살펴보면, 실시예 4 및 5에서 제조한 유기태양전지는 단락전류밀도가 15mA/cm² 이상이고, 개방전압이 0.94 V 이상, 필팩터(fill factor)는 62% 이상으로 에너지 변환효율이 9.5% 이상으로 우수한 것을 확인할 수 있다. 구체적으로, 실시예의 유기태양전지의 에너지 변환효율은 9.7% 내지 11.1%이고, 보다 구체적으로 11% 이상일 수 있다. 이와 비교하여, 비교예 1 내지 9의 전도성 고분자를 포함하는 유기태양전지의 에너지 변환효율은 0.86% 내지 9.8%로 대체적으로 실시예보다 낮은 에너지 변환효율을 나타내었다. 이를 통해, 본 발명에 따른 전도성 고분자를 광활성층에 포함함으로써 우수한 에너지 변환효율을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0241] 또한, 상기 실시예 4에서 제조한 유기태양전지의 안정성을 평가하기 위해 시간에 따른 에너지 변환효율 변화를 측정하였다. 제작된 소자는 질소 분위기인 글러브 박스 안에서 보관되었으며, 측정결과는 도 7에 나타내었다.

[0242] 도 7을 살펴보면, 4000시간이 지남에도 불구하고 본 발명에 따른 전도성 고분자를 포함하는 유기태양전지는 우수한 에너지 변환효율을 나타내므로 산화안정성이 우수한 것을 확인할 수 있다.

부호의 설명

[0244] 101 : 캐소드/애노드; ITO(Indium Tin Oxide) 유리 기판

102 : 캐소드/애노드 버퍼층; ZnO

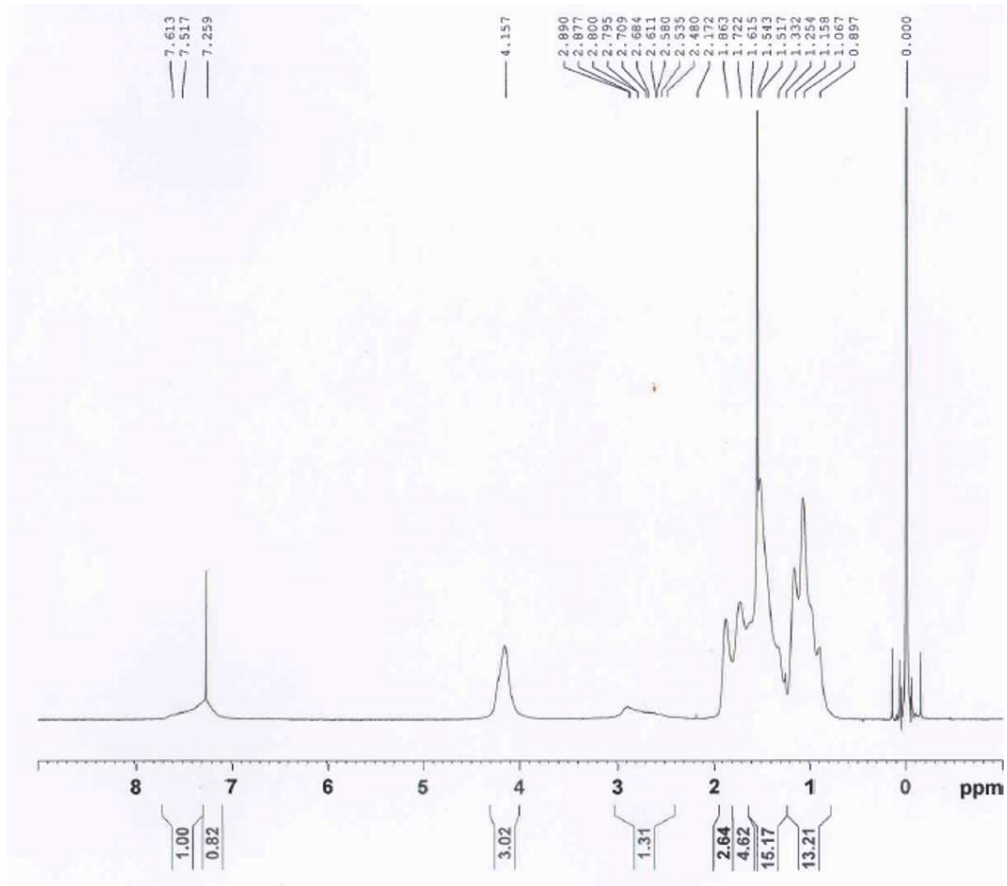
103 : 광활성층

104 : 애노드/캐소드 버퍼층; MoO₃

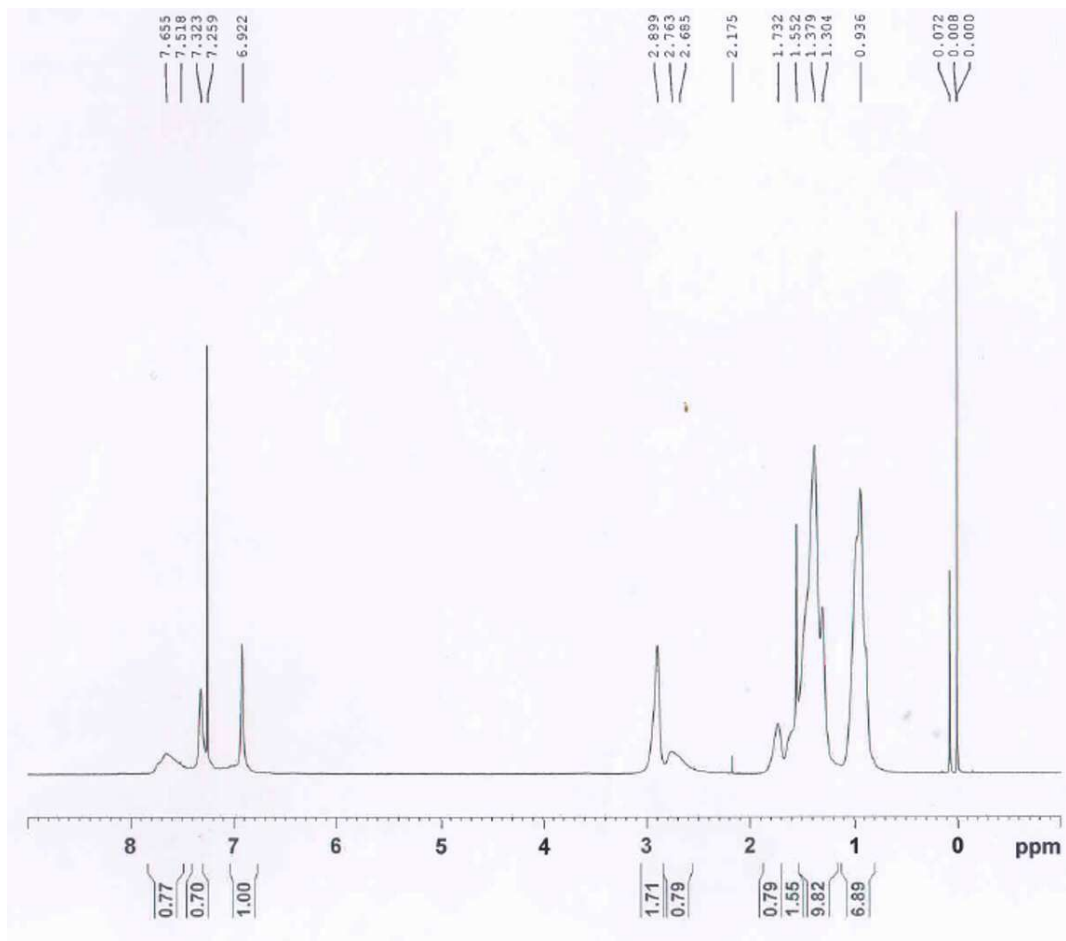
105 : 애노드/캐소드; Ag

도면

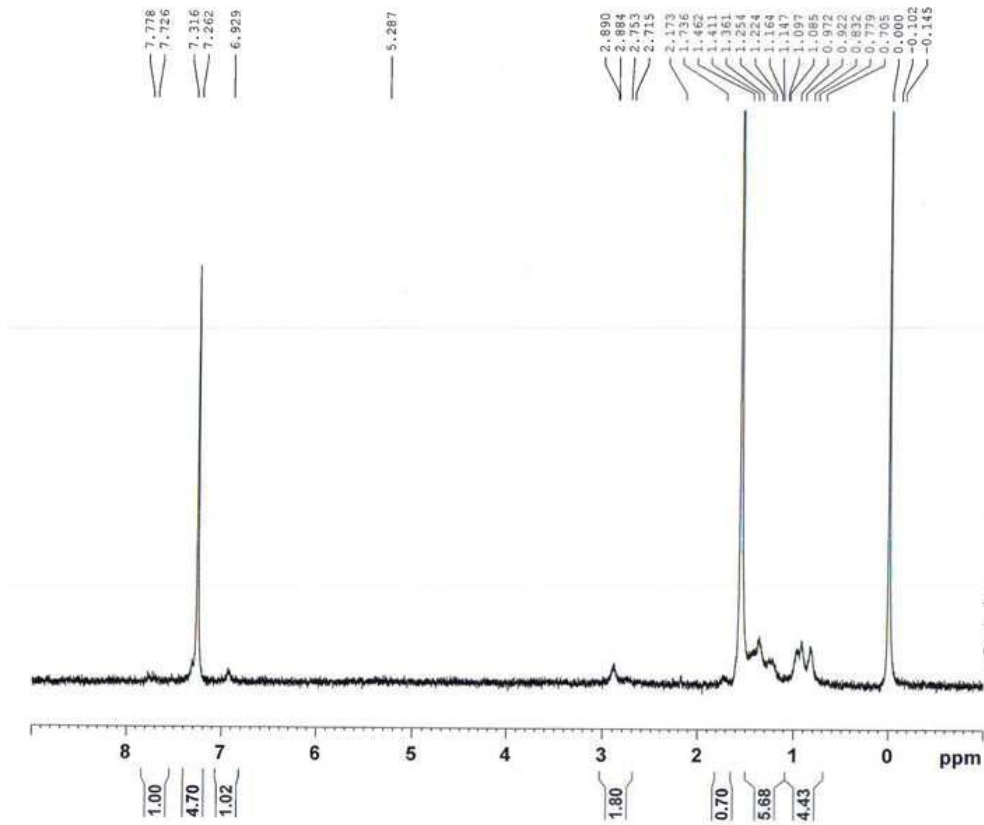
도면1a



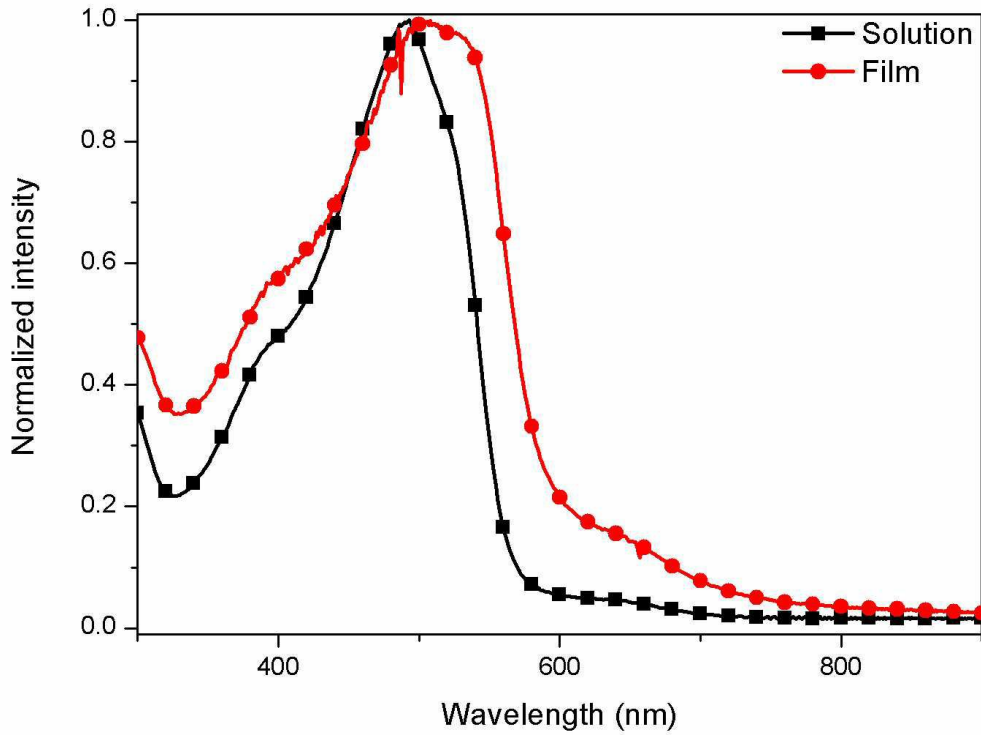
도면1b



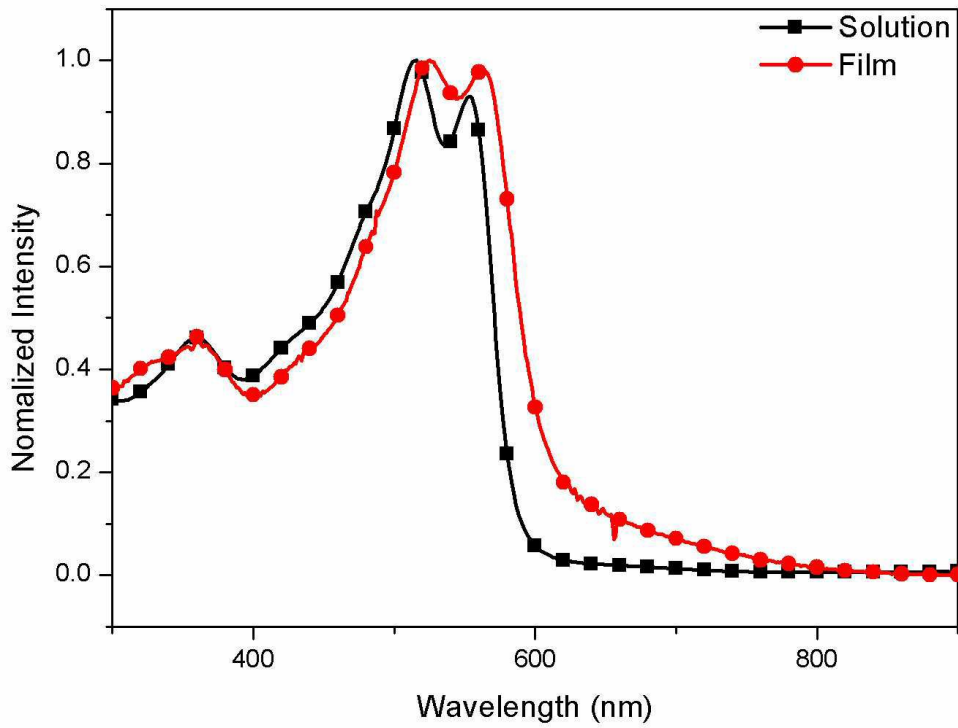
도면1c



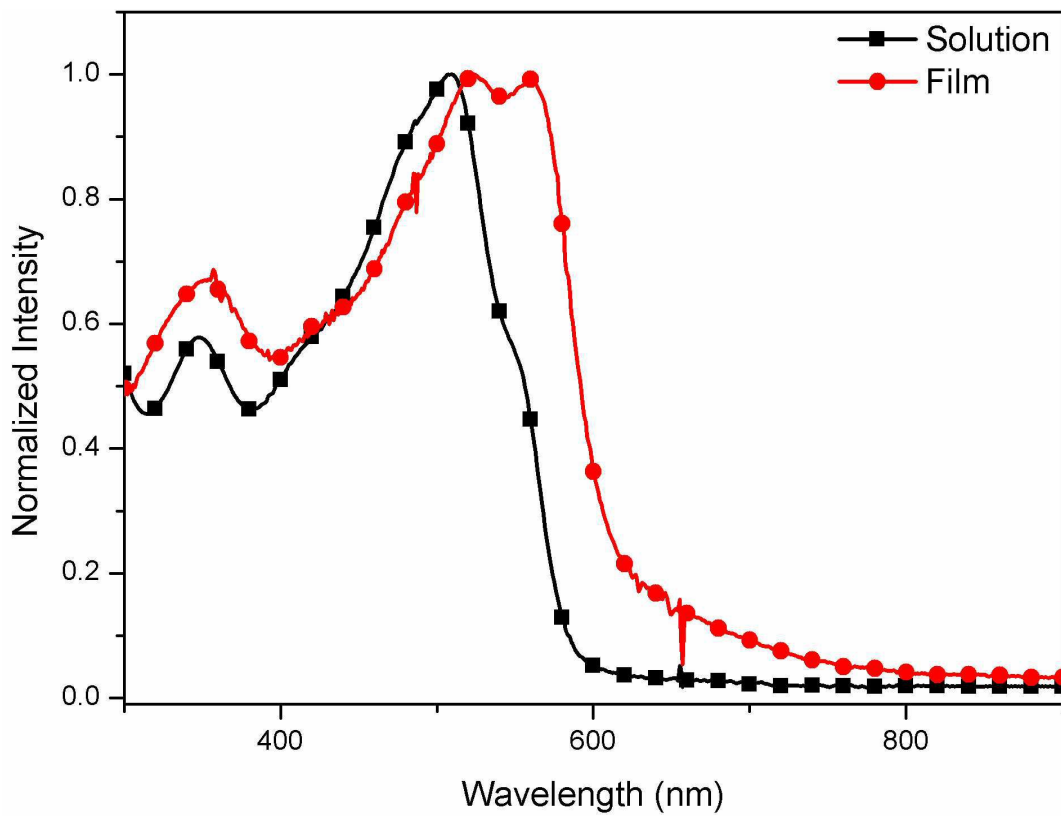
도면2a



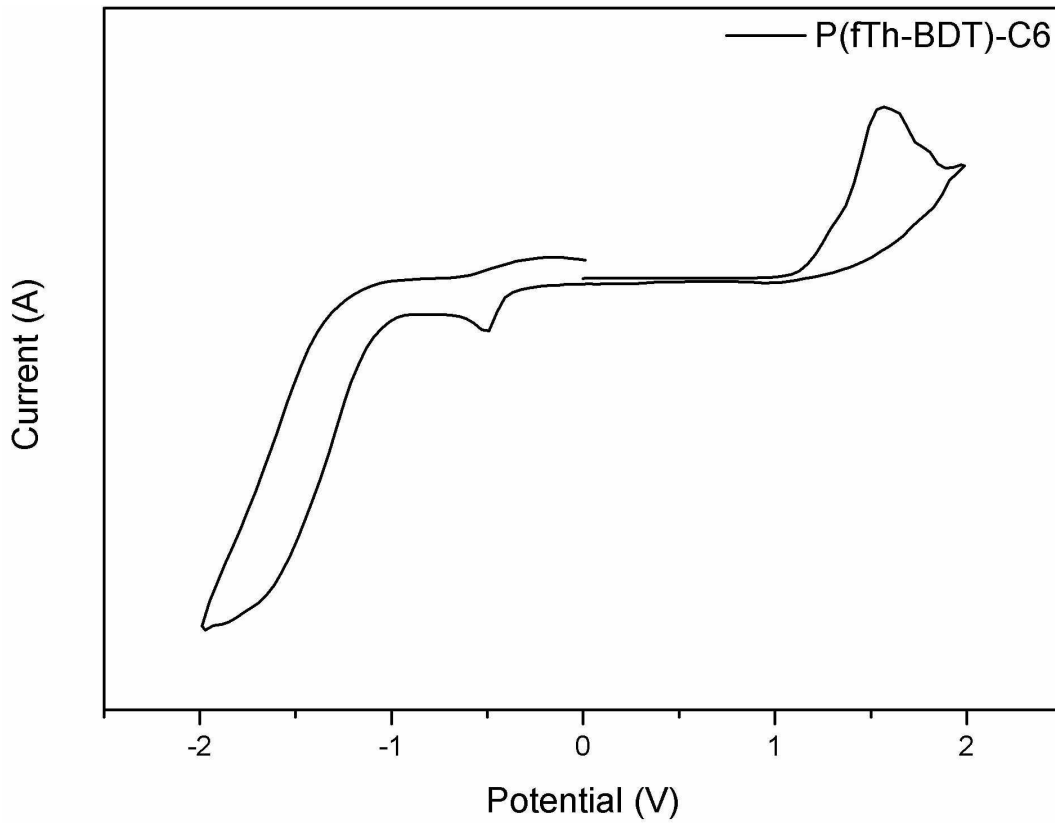
도면2b



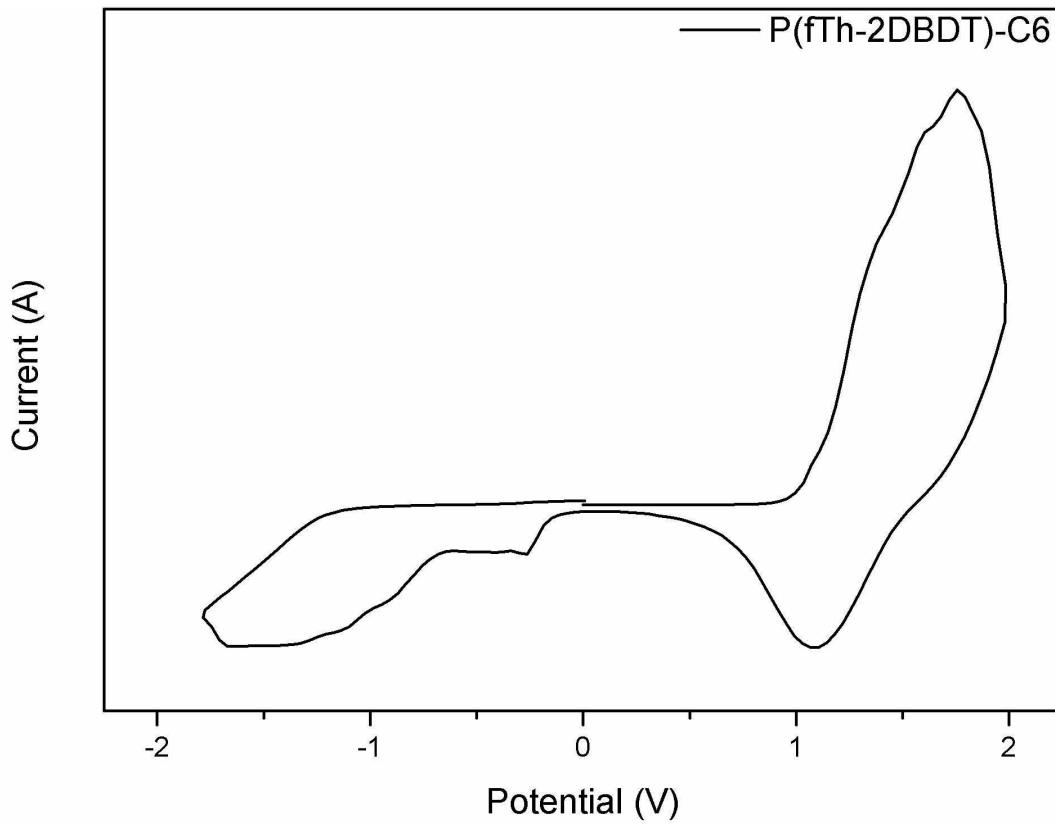
도면2c



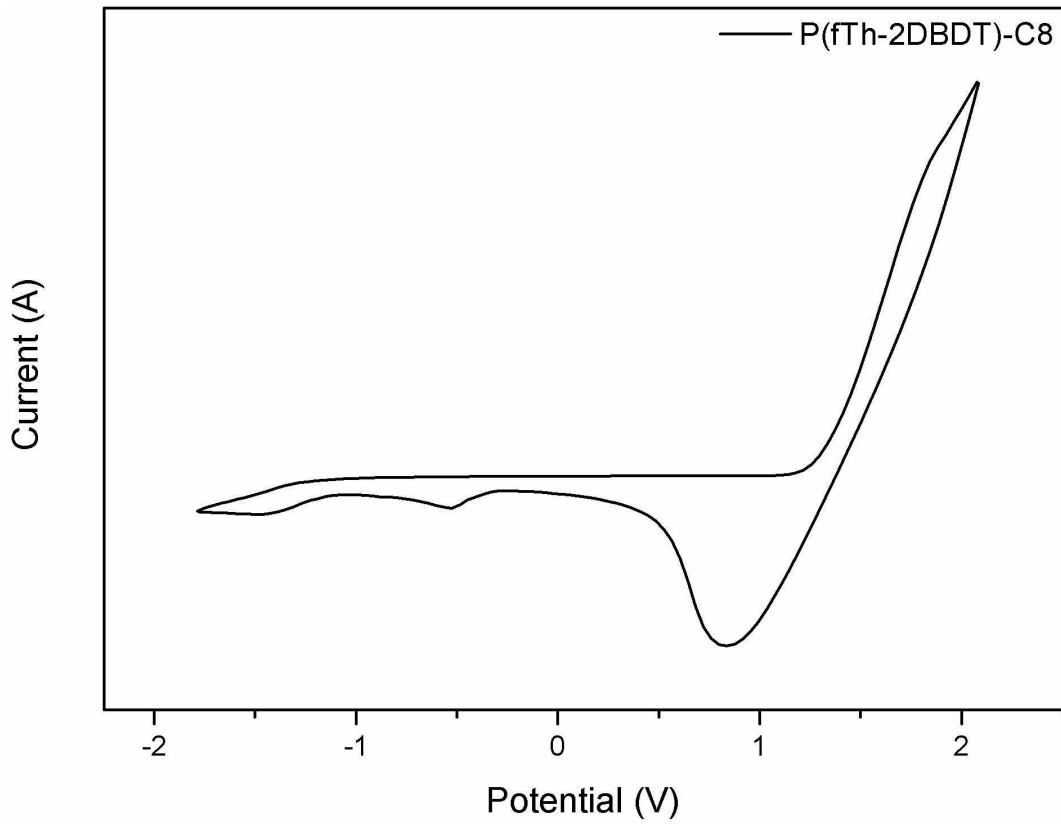
도면3a



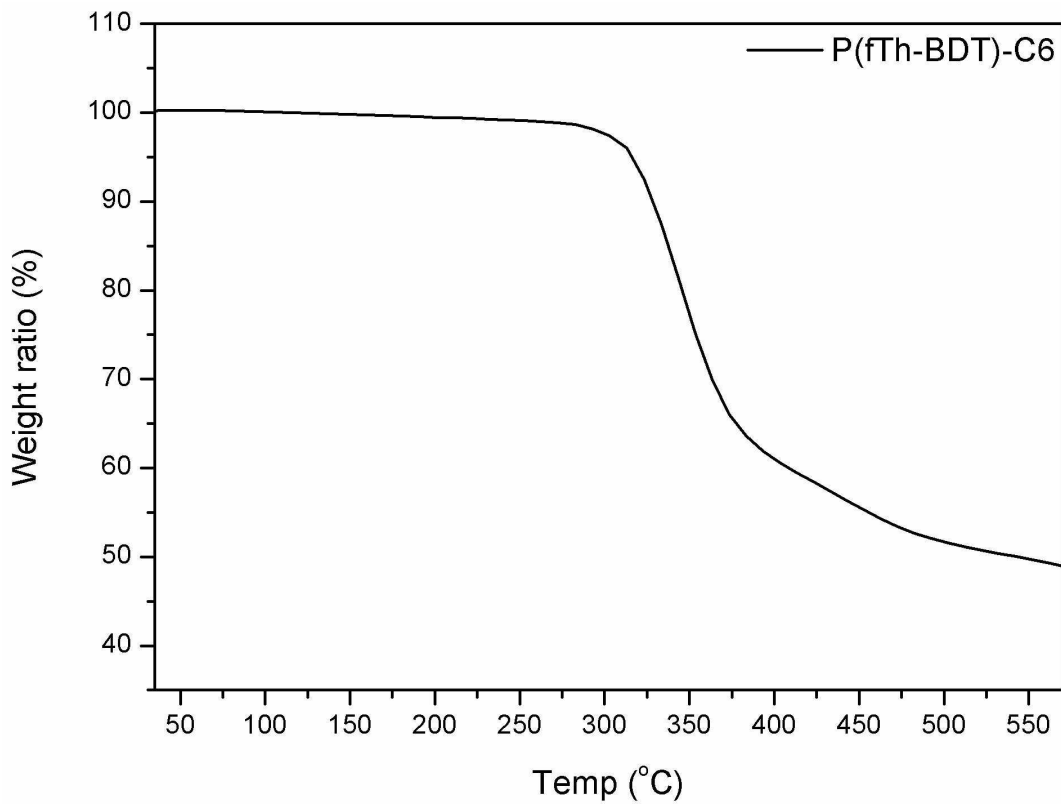
도면3b



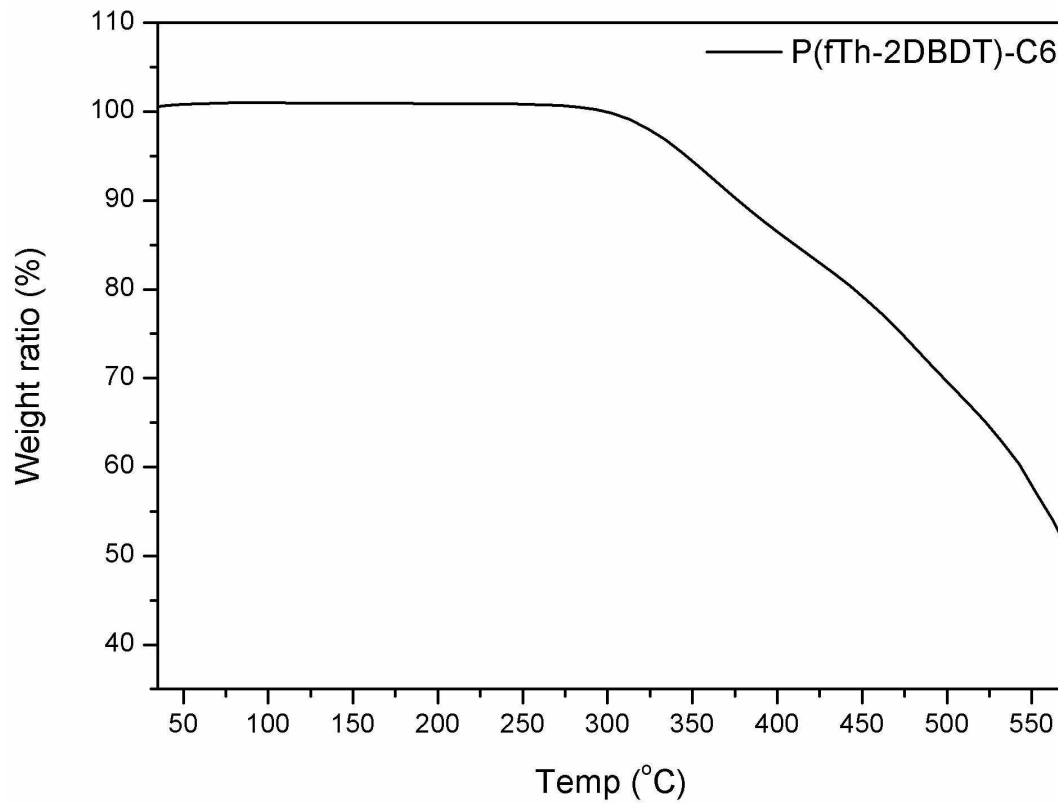
도면3c



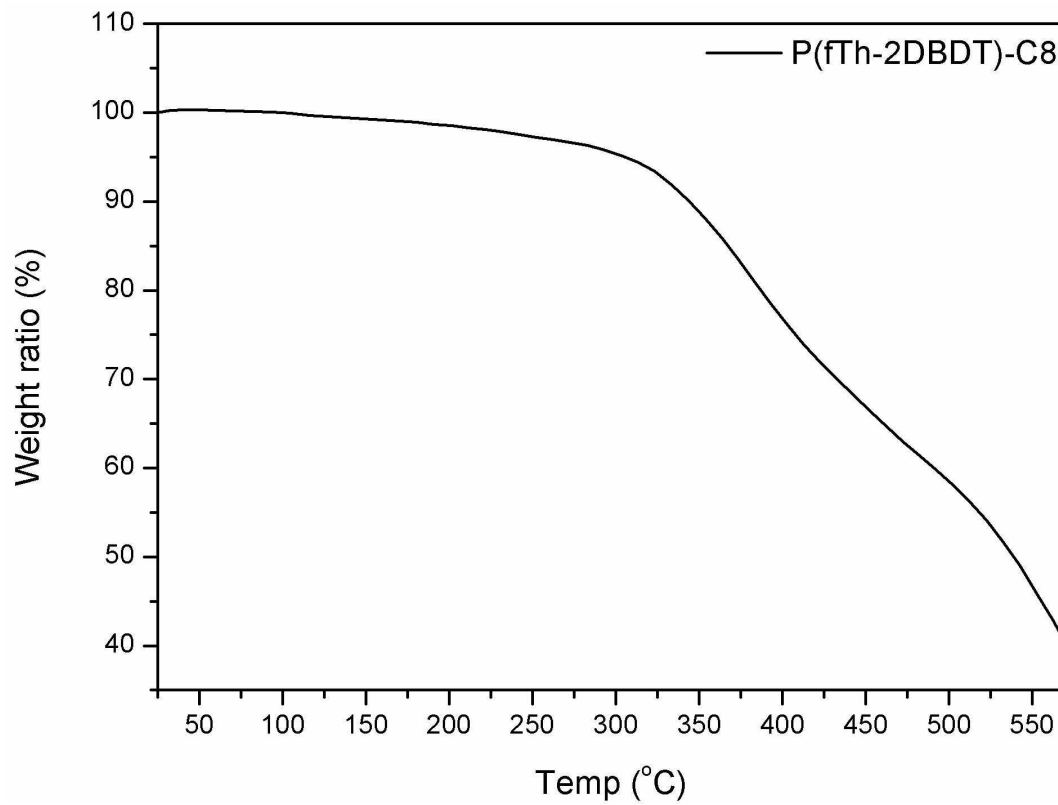
도면4a



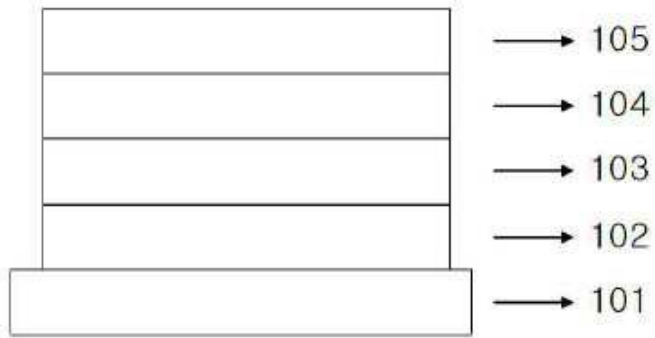
도면4b



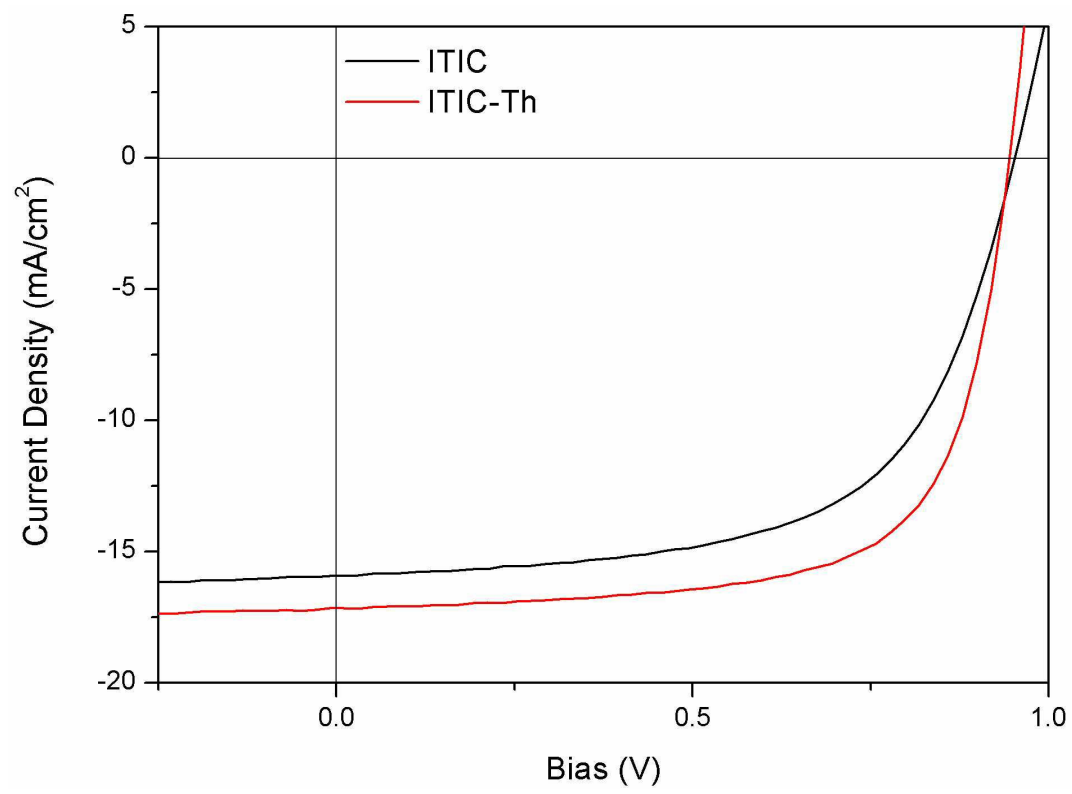
도면4c



도면5



도면6



도면7

