

(19) 세계지 식재산 권기구

국제사무국

(43) 국제공개일

2017년 1월 19일 (19.01.2017)



(10) 국제공 개번호

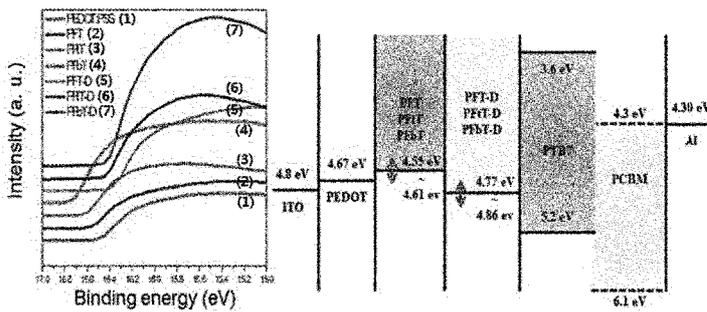
W O 2017/010847 A 2

- (51) 국제특허 분류: H01L 31/02
- (21) 국제출원 번호: PCT/KR2016/007757
- (22) 국제출 원일: 2016년 7월 15일 (15.07.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권 정보: 10-2015-01003 14 2015년 7월 15일 (15.07.2015) KR
- (71) 출원인 : 건국대학교 산학협력단 (KONKUK UNIVERSITY INDUSTRIAL COOPERATION CORP) [KR/KR]; 05029 서울시 광진구 능동로 120, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 문두경 (MOON, Doo Kyung); 06670 서울특별시 서초구 효령로 49길 57, 203동 802호 (서초동, 서초 2차 이편한세상), Seoul (KR). 최민희 (CHOI, Min-Hee); 14774 경기도 부천시 소사로 78번길 81,106동 14이호 (소사본동, 삼성아파트), Gyeonggi-do (KR). 이의진 (LEE, Eui Jin); 13462 경기도 성남시 분당구 산은로 98, 804-203 (은중동, 산은마을 8단지아파트), Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 다나 (DANA PATENT LAW FIRM); 06242 서울시 강남구 역삼로 3길 11 광성빌딩 신관 5층, Seoul (KR).

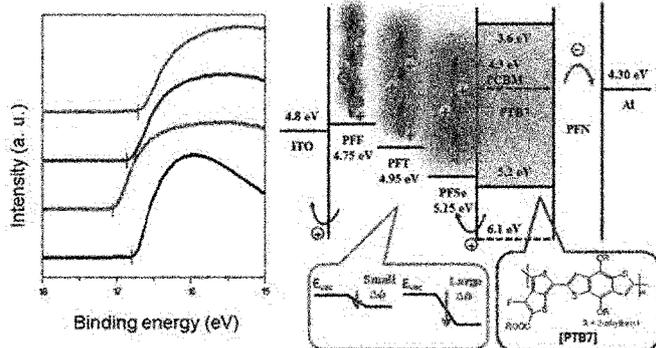
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MW, MX, MY, ML, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
  - (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 공개: — 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: ORGANIC HOLE TRANSPORTING COMPOUND USING P-DOPED CONJUGATED POLYMER ELECTROLYTE, ORGANIC ELECTRONIC DEVICE USING SAME, AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭 : p-도핑된 공액 고분자 전해질을 이용한 유기 정공 수송 화합물, 이를 이용한 유기 전자 소자 및 이들의 제조 방법



(57) Abstract: An organic hole transporting compound and an organic photovoltaic device comprising the same are provided. The organic hole transporting compound has a P-doped structure and an SO<sub>3</sub> functional group at the end of the main chain of a conjugated polymer, and thus has excellent solubility in alcohol-based solvents. Also, the organic hole transporting compound does not exhibit an acidity, and thus can implement highly-efficient hole mobility with excellent long-term stability, and can be effectively applied to organic photovoltaic devices, etc.



(57) 요약서: 유기 정공수송 화합물 및 이를 포함하는 유기 광전변환 소자를 제공하며, 상기 유기 정공수송 화합물은 p-도핑된 구조이며, 공액 고분자의 주쇄에 SO<sub>3</sub> 작용기를 말단에 가져 알코올류 용매에 용해성이 우수하면서, 산성을 띄지 않아 장기 안정성이 우수한 고효율의 정공 이동도를 구현할 수 있으며, 유기 광전변환 소자 등에 효과적으로 적용 가능하다.

## 명세서

### 발명의 명칭: P-도핑된 공액 고분자 전해질을 이용한 유기 정공 수송 화합물, 이를 이용한 유기 전자 소자 및 이들의 제조방법

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 scv 작용기를 주쇄에 도입한 공액 고분자 유기 전해질 및 이를 정공수송 층으로 채용한 유기 광전변환 소자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 상기 공액 고분자 유기 전해질은 P-도핑된 구조일 수 있다.

#### 배경기술

- [2] 고유가 및 환경오염 문제가 대두되면서 저가의 친환경 에너지원에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔으며, 그 중 가장 주목받고 있는 분야는 유기 광전변환 소자(Organic photovoltaic devices, OPVs) 이다. 유기 광전변환 소자는 유기 전기발광현상 (photovoltaic, PV) 을 이용하여 태양광을 받은 유기활성층에서 광자나 전자(electron) 와 정공(hole) 쌍으로 형성된 여기자(exciton) 를 이루고, 이는 전자주개 (donor) 와 전자받개 (acceptor) 물질의 계면을 따라 이동하다 각각의 LUMO 레벨의 차이에 의해 분리되어 전기를 생산하는 소자를 의미한다.
- [3] 유기 광전변환 소자는 박막형으로 그 구조가 간단하고, 가벼워 휴대하기 편하고, 저비용의 공정으로 제작 가능하며, 휘어질 수 있는 특성을 갖는 등의 장점을 갖는다. 특히, 신규 물질 개발과 함께 소자 구조의 개선을 통하여 낮은 에너지 전환 효율을 극복하기 위한 많은 연구가 진행 중이다. 제작 공정 측면에서 살펴보면, 고분자 및 올리고머는 진공 증착 공정이 필요 없어 용액 공정을 통해 제작 공정이 간단하며, 대량 생산 및 대면적 생산에 용이한 점을 가지고 있다.
- [4] 이러한 용액 공정이 가능한 고분자 및 올리고머 광전변환 소자를 구현하기 위해 많은 연구가 진행되고 있지만, 현재는 증착 공정에 의한 태양전지에 비해 낮은 효율을 나타내고 있다. 이러한 여러 이유 중 하나로 증착 공정을 통해 여러 가지 전가수송층(Electron transport layer) 및 정공수송층(Hole transport layer) 을 도입하기 때문이다. 그 중 PEDOT:PSS 고분자는 용액 공정성 및 수용성 등의 장점으로 인해 유기발광소자와 유기태양전지의 정공수송층의 재료로 현재 가장 많이 활용되고 있으며, 소자 구조 개선에도 적용되고 있다. 그러나 PEDOT:PSS 는 활성층과의 계면에서 여기자(exciton) 의 쿼칭(quenching) 이 심하게 일어난다는 보고가 있으며, 강한 산성을 띠기 때문에 양극을 산화시켜 소자의 수명 및 효율에 악영향을 미칠 수 있는 문제가 있다. 따라서, PEDOT:PSS 를 대체할 수 있도록 용액 공정을 통해 적용이 가능하면서도 활성층의 모폴로지에 영향을 미치지 않는 알코올 용액 공정이 가능한 고분자 정공수송층에 대한 연구 및 개발이 요구되고 있다. 그러나 공액 고분자의 경우 고분자의 견고한 주쇄로 인해 알코올류에 좋은 용해도를 갖지 않고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

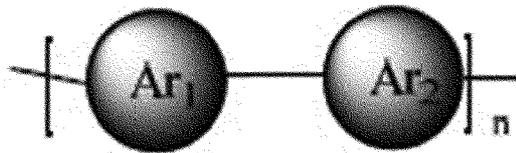
[5] 본 발명의 목적은 우수한 정공전달능력을 가지며, 유기태양전지의 에너지 전환 효율을 향상시킬 수 있는 P-도핑된 유기 전해질 및 이를 정공수송층으로 채용한 유기 광전변환 소자를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[6] 본 발명은, 하나의 예로서, 하기 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 유기 정공수송 화합물을 제공한다.

[7] [화학식 1]

[8]



[9] 화학식 1에서,

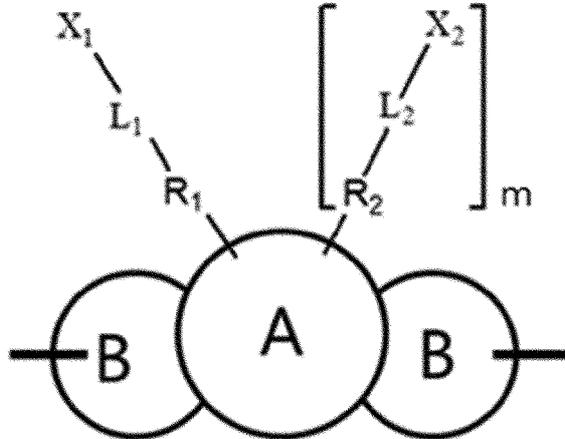
[10] Ar<sub>1</sub>은 하기 화학식 2로 표시되며,

[11] Ar<sub>2</sub>는 하기 화학식 3으로 표시되고,

[12] n은 1 내지 1,000,000 의 정수이고,

[13] [화학식 2]

[14]



[15] 화학식 2에서,

[16] A는 탄소수 3 내지 16의 환형 구조이며, 환형 구조 A를 형성하는 탄소 중 어느 하나 이상은 N 또는 Si로 치환 또는 비치환된 구조이고,

[17] B는 환형 구조 A에 양 말단이 연결된 고리 구조를 형성하고,

[18] L<sub>1</sub> 및 L<sub>2</sub>는 각각 독립적으로, 단일 결합, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌, 탄소수 6 내지 16의 아릴렌 또는 탄소수 3 내지 15의 헤테로 아릴렌 구조이고,

[19] R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로, 단일 결합, 이중결합, -O-, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌; 탄소수 1 내지 6의 알콕실렌; 싸이오펜; 탄소수 1 내지 25의 알킬시기가 치환된 싸이오펜; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 싸이오펜; 셀레노펜;

탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환된 셀레노펜; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 셀레노펜; 피롤; 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환된 피롤; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 피롤; 아릴렌기; 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환된 아릴렌기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 아릴렌기; 아릴기; 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환된 아릴기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 아릴기; 싸이아졸; 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환된 싸이아졸; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 싸이아졸; 융합된 방향족 고리화합물을 갖는 탄소수 10 내지 24의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이고,

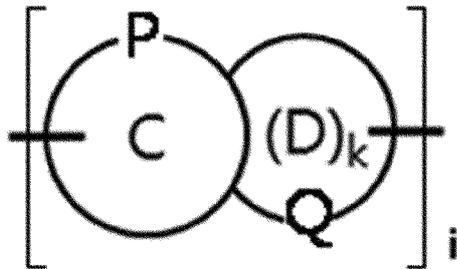
[20] X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 SCV, SO<sub>3</sub>M<sup>+</sup>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>Br 또는 N(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH)<sub>2</sub>이며,

[21] M은 H, K, Na 또는 Li이고,

[22] m은 0 또는 1이고,

[23] [화학식 3]

[24]



[25] 화학식 3에서,

[26] C 및 D는 각각 독립적으로 탄소수 3 내지 20인 고리구조이고, P 또는 Q로 표시되는 원소를 포함하며,

[27] k는 0 또는 1의 정수이고, k가 0인 경우는 D로 표시되는 고리구조가 존재하지 않는 경우를 나타내고,

[28] i는 1 또는 2의 정수이고,

[29] P 및 Q는 각각 독립적으로 탄소, 산소, 황 및 셀레늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이다.

[30]

[31] 또 다른 하나의 예로서, 본 발명은 앞서 설명한 유기 정공수송 화합물을 포함하는 유기 광전변환 소자를 제공한다.

**발명의 효과**

[32] 본 발명에 따른 유기 정공수송 화합물은, 공액고 분자의 주쇄에 SCV 작용기를 말단에 가져 알코올류 용매에 용해성이 우수하 면서, 산성을 띄지 않아 장기안정성이 우수한 고효율의 정공 이동도를 구현할 수 있으며, 유기 광전변환 소자 등에 효과적으로 적용 가능하다.

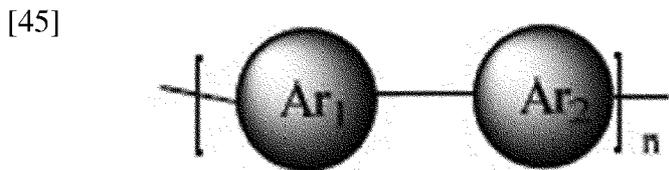
**도면의 간단한 설명**

[33] 도 1a 내지 도 1f는 제조예 1 내지 9에서 제조된 전구체를 대상으로 UV-Vis

스펙트럼의 흡광도를 측정 한 결과 이다.

- [34] 도 2a 내지 도 2e는 본 발명에 따른 화학식 5로 표시되는 화합물의 UV 흡수 및 PL 스펙트럼 이다.
  - [35] 도 3a 내지 도 3c의 왼쪽 그래프 는 흡광그래프 이다. 도 2b, 도 2d, 도 2e에서는 PFT, PFT-T, PFbT 의 도핑 정도를 확인하기 위하여 흡광 영역의 변화를 측정 한 반면, 도 3a 내지 도 3c의 흡광그래프는 도핑 이 완전히 완료된 PFT-D, PFT-T-D, PFbT-D 고 분자를 회수하여 화학식 4로 표기된 화합물 PFT, PFT-T, PFbT 와 화학식 5로 표기된 화합물 PFT-D, PFT-T-D, PFbT-D 의 흡광그래프를 비교 한 것이다. PFT-D, PFT-T-D, PFbT-D 의 흡광 영역이 PFT, PFT-T, PFbT 에 비하여 단파장 영역(지표면에 도달하는 태양광에서 photon 에너지를 적게 포함하는 영역)이기 때문에 대부분의 태양광을 광활성 층으로 통과시킬 수 있어 에너지 수확(energy harvesting) 에 유리하다.
  - [36] 도 4 는 본 발명에 따른 화학식 5로 표시되는 화합물의 전기화학적 특성을 평가한 CV(cyclic voltammetry) 그래프 및 화합물들의 밴드다이 어그램이다.
  - [37] 도 5 는 PFF, PFT, PFSe, PFT-T, PFbT 그리고 이들 고 분자를 도핑 한 PFT-D, PFT-T-D, PFbT-D 를 ITO glass 에 sping coating 하여 UPS 로 측정 한 일함수 값을 나타 낸다.
  - [38] 도 6a 내지 6b는 본 발명에 따른 화학식 4와 5로 표시되는 화합물과 비교 예인 PEDOT:PSS 를 각각 정공수송 층으로 도입한 광 전변환 소자의 전류-전압 곡선을 나타 낸 것이다.
  - [39] 도 7a 및 도 7b는 각각 화학식 4로 표기된 화합물과 이들 고 분자를 도핑 한 화학식 5에 속하는 고 분자를 각각 HTL 로 유기태양전지에 적용했을 때 외부양 자효율 (external quantum efficiency, EQE) 을 측정 한 결과이다.
  - [40] 도 8a 및 도 8b는 각각 본 발명에 따른 고 분자를 이용한 유기태양전지와 PEDOT:PSS 를 이용한 유기태양전지의 장기안정성 테스트 결과 이다.
  - [41] 도 9은 본 발명의 하나의 실시 예 19에 따른 유기태양전지의 전압-전류 밀도를 비교 측정 한 그래프 이다.
  - [42] 도 10은 본 발명의 하나의 실시 예 19에 따른 유기태양전지 의 장기안정성 평가 결과 이다.
- 발명의 실시를 위한 최선의 형태
- [43] 하나의 실시 예에서, 본 발명 유기 정공수송 화합물은 은 하기 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함 한다.

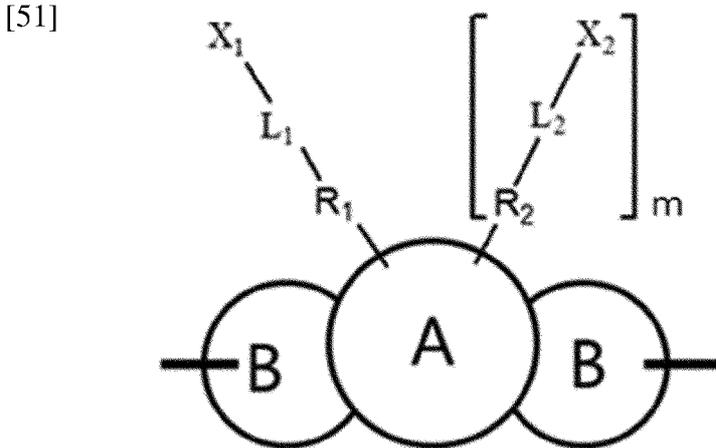
[44] [화학식 1]



[46] 화학식 1에서,  
 [47]  $Ar_1$ 은 하기 화학식 2로 표시되며,  $Ar_2$ 는 하기 화학식 3으로 표시되고,  $n$ 은 1 내지 1,000,000 의 정수이다.

[48]  
 [49] 먼저,  $sr_1$ 은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[50] [화학식 2]



[52] 화학식 2에서,  
 [53] A는 탄소수 3 내지 16의 환형 구조이며, 환형 구조 A를 형성하는 탄소 중 어느 하나 이상은 N 또는 Si로 치환 또는 비치환된 구조이고,

[54] B는 환형 구조 A에 양 말단이 연결된 고리 구조를 형성하고,

[55]  $L_1$  및  $L_2$ 는 각각 독립적으로, 단일 결합, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌, 탄소수 6 내지 16의 아릴렌 또는 탄소수 3 내지 15의 헤테로 아릴렌 구조이고,

[56]  $R_1$  및  $R_2$ 는 각각 독립적으로, 단일 결합, 이중결합, -O-, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌; 탄소수 1 내지 6의 알콕실렌; 싸이오펜; 탄소수 1 내지 25의 알킬시기가 치환된 싸이오펜; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 싸이오펜; 셀레노펜; 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환된 셀레노펜; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 셀레노펜; 피롤; 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환된 피롤; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 피롤; 아릴렌기; 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환된 아릴렌기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 아릴렌기; 아릴기; 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환된 아릴기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 아릴기; 싸이아졸; 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환된 싸이아졸; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 싸이아졸; 융합된 방향족 고리화합물을 갖는 탄소수 10 내지 24의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이고,

[57]  $X_1$  및  $X_2$ 는 각각 독립적으로 SCV,  $SO_3M^+$ ,  $N(CH_3)_2$ ,  $N(CH_3)_3^+Br$  또는  $N(C_2H_4OH)_2$ 이며,

[58] M은 H, K, Na 또는 Li이고,

[59] m은 0 또는 1이다.

[60]

- [61] 하기 화학식 2의 정의 부분을 보다 구체적으로 설명하면,
- [62] A는 탄소수 3 내지 16의 환형 구조이며, 환형 구조 A를 형성하는 탄소 중 어느 하나 이상은 N 또는 Si로 치환 또는 비치환된 구조이고,
- [63] B는 환형 구조 A에 양 말단이 연결된 고리 구조를 형성하고,
- [64] L<sub>1</sub> 및 L<sub>2</sub>는 각각 독립적으로, 단일 결합, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌 구조이고,
- [65] R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로, 단일 결합, -O-, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌 구조이고,
- [66] X<sup>1</sup> 및 X<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 SCV, SO<sub>3</sub>M<sup>+</sup>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>Br 또는 N(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH)<sub>2</sub>이며,
- [67] M은 H, K, Na 또는 Li이고,
- [68] m은 0 또는 1인 유기 정공수송 화합물.

[69]

[70] 위의 화학식 2의 정의 부분에서, 구체적으로는, X<sup>1</sup> 및 X<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 또는 SO<sub>3</sub>M<sup>+</sup>이거나, SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 및 SCVM<sup>+</sup>가 랜덤하게 혼재하는 경우일 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 유기 정공수송 화합물은 말단에 SCV 작용기가 도입된 구조이며, 이를 통해 알코올류 용매에 대한 용해성이 우수하다.

[71] 또한, 상기 유기 정공수송 화합물은 P-도핑되면서, SCV 말단은 M<sup>+</sup>가 결합되거나 혹은 결합되지 않은 구조일 수 있다. 도핑은 화합물 전체에 대해 고루 이루어지는 것이 아니므로, SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 말단에 M<sup>+</sup>가 결합되거나 혹은 결합되지 않은 구조가 혼재하게 된다.

[72] 예를 들어, 화학식 2의 정의 부분에서, X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>는 동일하고, SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 또는 SO<sub>3</sub>M<sup>+</sup>이다. 또한, X<sup>1</sup> 및 X<sub>2</sub>가 SO<sub>3</sub><sup>-</sup>인 경우의 수(N)에 대한 X<sup>1</sup> 및 X<sub>2</sub>가 SO<sub>3</sub>M<sup>+</sup>인 경우의 수(D)의 비율(D/N)은 0.1 내지 10 범위, 0.1 내지 0.9 범위, 1 내지 9 범위, 3 내지 9 범위 혹은 3 내지 6 범위일 수 있다. 이는 P-도핑의 정도에 따라 달라질 수 있다.

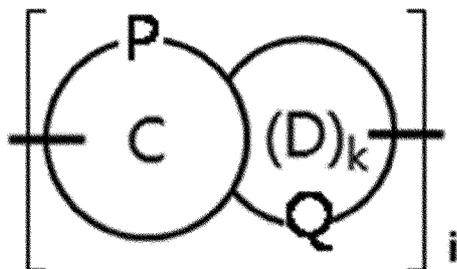
[73] 상기 M은 H, K, Na 또는 Li이고, 구체적으로는, Na일 수 있다.

[74]

[75] 또한, Ar<sub>2</sub>는 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다.

[76] [화학식 3]

[77]



[78] 화학식 3에서,

[79] C 및 D는 각각 독립적으로 탄소수 3 내지 20인 고리구조이고, P 또는 Q로 표시되는 원소를 포함하며,

[80]  $k$ 는 0 또는 1의 정수이고,  $k$ 가 0인 경우는 D로 표시되는 고리 구조가 존재하지 않는 경우를 나타내고,

[81]  $i$ 는 1 또는 2의 정수이고,

[82] P 및 Q는 각각 독립적으로 탄소, 산소, 황 및 셀레늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이다 -

[83]

[84] 구체적으로, 화학식 3의 정의 부분에서,

[85] C 및 D는 각각 독립적으로 탄소수 3 내지 6인 고리구조이고, P 또는 Q로 표시되는 원소를 포함하며 ,

[86]  $k$ 는 0 또는 1의 정수이고  $k$ 가 0인 경우는 D로 표시되는 고리 구조가 존재하지 않는 경우를 나타내고,

[87]  $i$ 는 1 또는 2의 정수이고,

[88] P 및 Q는 각각 독립적으로 탄소, 산소, 황 및 셀레늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이다.

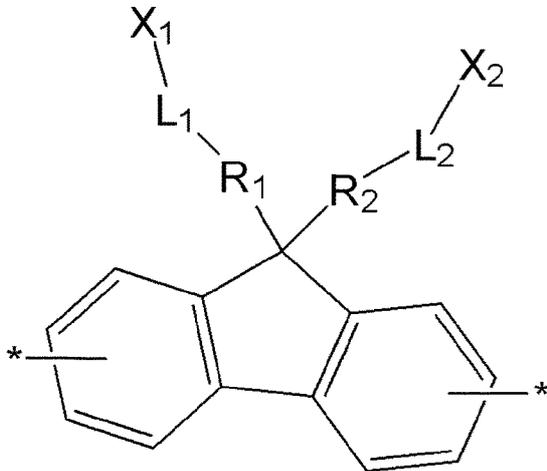
[89]

[90] 이하에서는, 화학식 1에 개시된  $A_{r1}$  및  $A_{r2}$ 의 상세 구조에 대해 구체적으로 살펴본다.

[91] 먼저,  $A_{r1}$ 의 상세 구조에 대해서 살펴보면, 하나의 예로서,  $A_{r1}$ 은 하기 화학식 2-a로 표시될 수 있다.

[92] [화학식 2-a]

[93]



[94] 화학식 2-a에서,

[95]  $L_1$  및  $L_2$ 는 각각 독립적으로, 단일 결합, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌 구조이고,

[96]  $R_1$  및  $R_2$ 는 각각 독립적으로, 단일 결합, -O-, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌 구조이고,

[97]  $X_1$  및  $X_2$ 는 각각 독립적으로  $SO_3^-$ ,  $SO_3M^+$ ,  $N(CH_2)_2$ ,  $N(CH_3)_3^+Br$  또는  $N(C_2H_4OH)_2$ 이고,

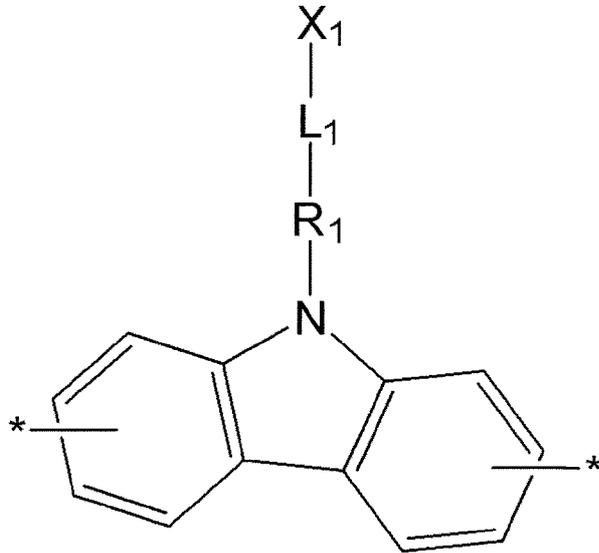
[98] M은 H, K, Na 또는 Li이다.

[99]

[100] 또 다른 하나의 예로서,  $R_1$ 은 하기 화학식 2-b로 표시될 수 있다.

[101] [화학식 2-b]

[102]



[103] 화학식 2-b에서,

[104]  $L_1$ 은 단일 결합, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌 구조이고,

[105]  $R_1$ 은 단일 결합, -O-, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌 구조이고,

[106]  $X_1$ 은  $SO_3^-$ ,  $SO_3^-M^+$ ,  $N(CH_3)_2$ ,  $N(CH_3)_3^+Br^-$  또는  $N(C_2H_4OH)_2$ 이고,

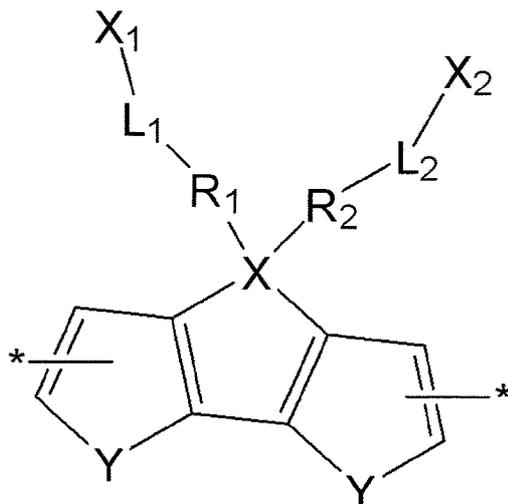
[107] M은 H, K, Na 또는 Li이다.

[108]

[109] 또 다른 하나의 예로서, 사, 은 하기 화학식 2-c로 표시될 수 있다.

[110] [화학식 2-c]

[111]



[112] 화학식 2-c에서,

[113]  $L_1$  및  $L_2$ 는 각각 독립적으로, 단일 결합, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌 구조이고,

[114]  $R_1$  및  $R_2$ 는 각각 독립적으로, 단일 결합, -O-, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌

구조 이고,

[115]  $X_1$  및  $X_2$ 는 각각 독립적으로  $SO_3^-$ ,  $SO_3^-M^+$ ,  $N(CH_3)_2$ ,  $N(CH_3)_3^+Br$  또는  $N(C_2H_4OH)_2$  이고,

[116]  $M$ 은 H, K, Na 또는 Li 이고,

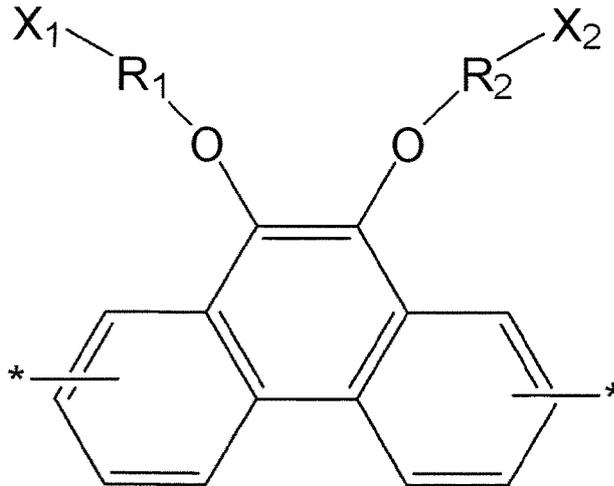
[117]  $X$  및  $Y$ 는 각각 독립적으로 탄소, 규소 또는 황이다.

[118]

[119] 또 다른 하나의 예로서,  $A_{i1}$ 은 하기 화학식 2-d로 표시될 수 있다.

[120] [화학식 2-d]

[121]



[122] 화학식 2-d에서,

[123]  $L_1$  및  $L_2$ 는 각각 독립적으로, 단일 결합, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌 구조 이고,

[124]  $R_1$  및  $R_2$ 는 각각 독립적으로, 단일 결합, -O-, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌

구조 이고,

[125]  $X_1$  및  $X_2$ 는 각각 독립적으로  $SO_3^-$ ,  $SO_3^-M^+$ ,  $N(CH_3)_2$ ,  $N(CH_3)_3^+Br$  또는  $N(C_2H_4OH)_2$  이고,

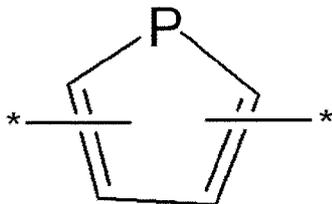
[126]  $M$ 은 H, K, Na 또는 Li 이다.

[127]

[128] 다음으로,  $A_{r2}$ 는 하기 화학식 3-a 내지 3-c 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

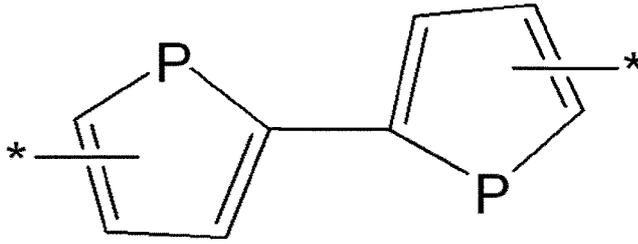
[129] [화학식 3-a]

[130]



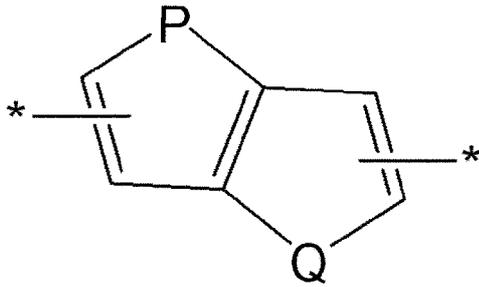
[131] [화학식 3-b]

[132]



[133] [화학식 3-c]

[134]



[135] 화학식 3-a 내지 3-c 에서,

[136] P 및 Q는 각각 독립적으로 탄소, 산소, 황 및 셀레늄으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[137]

[138] 예를 들어, 화학식 1에서, Ar<sub>1</sub>은 하기 표 1에 표시된 구조로부터 선택된다.

[139] [표 1]

[140]

No.	$\bar{A}_{r1}$
1	
2	
3	
4	
5	

[141] 위 표 1에서,  $X_1$  및  $X_2$ 는 각각 독립적으로 SCV,  $SO_3M^+$ ,  $N(CH_3)_2$ ,  $N(CH_3)_3^+Br$

또는  $N(C_2H_4OH)_2$  이고, 구체적으로는 SCV 또는 SCVM+이다. 또한, M은 H, K, Na 또는 Li 이고, 구체적으로는 Na이다.

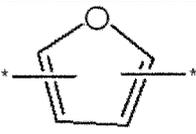
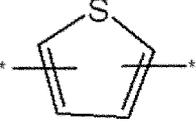
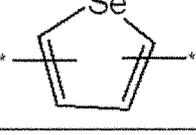
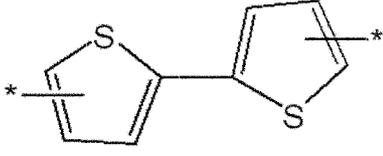
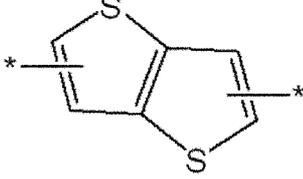
[142]

[143] 예를 들어, 화학식 1에서,  $Ar_2$ 는 하기 표 2에 표시된 구조로부터 선택된다.

[144]

[표 2]

[145]

No.	$Ar_2$
1	
2	
3	
4	
5	

[146] 본 발명은, 또한, 앞서 설명한 유기 정공수송 화합물을 포함하는 유기소자를 제공하며, 상기 유기소자로는 유기 광전변환 소자를 포함한다.

[147] 하나의 예로서, 상기 유기 광전변환 소자는,

[148] 기판; 상기 기판 상에 형성되는 제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 유기 정공수송 화합물을 포함하는 정공수송층; 상기 정공수송층 상에 형성되는 광활성층; 및 상기 광활성층 상에 형성된 전극을 포함한다.

[149]

[150] 상기 전극은, 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 알루미늄(A1), 인듐 주석 산화물 (indium tin oxide, ITO), 금 (Au), 은 (Ag), 플로린이 도핑된 주석 산화물 (fluorine doped tin oxide; FTO), 알루미늄이 도핑된 아연 산화물 (aluminium doped zink oxide, AZO), 인듐 아연 산화물 (indium zink oxide, IZO), 인듐 아연 주석 산화물 (indium zink tin oxide, IZTO)  $ZnO-Ga_2O_3$ ,  $ZnO-Al_2O_3$  및 안티모니 주석 산화물 (antimony tin oxide, ATO) 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함한다.

[151]

[152] 하나의 예로서, 상기 정공수송 층은, 앞서 설명한 유기 정공수송 화합물; 및 금속산 화물과 상기 금속산 화물의 전구체를 포함하는 복합체일 수 있다.

[153]

상기 금속산 화물의 전구체는, 예를 들어, 아세트산 아연 (zinc acetate), 티타늄 이소프로폭사이드 (titanium(IV) isopropoxide), 몰리브데늄 디아세틸아세토네이트 디옥사이드 (molybdenum diacetylacetonate dioxide), 니켈 아세틸아세토네이트 (nickel(II) acetylacetonate), 니켈 아세테이트 (nickel(II) acetate), 텅스텐 에톡사이드 (tungsten(V,VI) ethoxide), 인몰리브덴산 (phosphomolybdic acid) 및 포스포텅스텐산 (phosphotungstic acid) 중 1종 이상일 수 있다.

[154]

또한, 상기 금속산 화물은 금속산 화물의 전구체가 금속산 화물로 전이된 성분일 수 있다. 예를 들어, 금속산 화물은 아연 산화물, 티타늄 산화물, 몰리브덴 산화물, 니켈 산화물 및 텅스텐 산화물 중 1종 이상일 수 있다.

[155]

본 발명에서는, 예를 들어, 고온의 열처리 공정 없이, 상온에서 스프인코팅을 통해서 정공수송층을 도입할 수 있다. 본 발명의 발명자들은, 금속산화물 전구체와 공액고분자 전해질 재료를 이용하여 저온-용액 공정을 통해 유-무기 복합 전하수송층을 도입한 인버티드 (inverted) 구조의 유기태양전지를 완성하였다. 이러한 유-무기 복합체를 정공수송 층으로 유기태양전지에 도입함으로써, 상기 유기태양전지는 봉지공정을 거치지 않고, 상온, 30% 습도 조건에서 30일 이상 70% 이상의 성능을 유지함을 실험적으로 확인하였다. 이는 기존의 증착 공정을 대체할 수 있고, 가격 경쟁력을 높이고 공정을 단순화하는 효과가 있다.

[156]

[157] 하나의 예로서, 상기 정공수송 층은, 본 발명에 따른 유기 정공수송 화합물; 및 금속산 화물과 상기 금속산 화물의 전구체의 합산 함량의 비는, 1:10 내지 2:1 (중량비 기준) 범위일 수 있다. 상기 함량의 비는, 1:10 내지 1.5:1, 1:5 내지 2:1 또는 1:5 내지 1:1 범위일 수 있다. 상기 함량의 비를 제어함으로써, 소자의 물성저하를 방지하면서, 수명 특성 향상이 가능하다.

발명의 실시를 위한 형태

[158]

이하 실시예를 들어 본 발명을 더 상세히 설명한다. 본 발명의 실시예는 발명의 상세한 설명을 위한 것일뿐, 이에 의해 권리범위를 제한하려는 것은 아니다.

[159]

[160] [제조예 1 내지 9] 유기 정공수송 화합물의 전구체 제조(1)

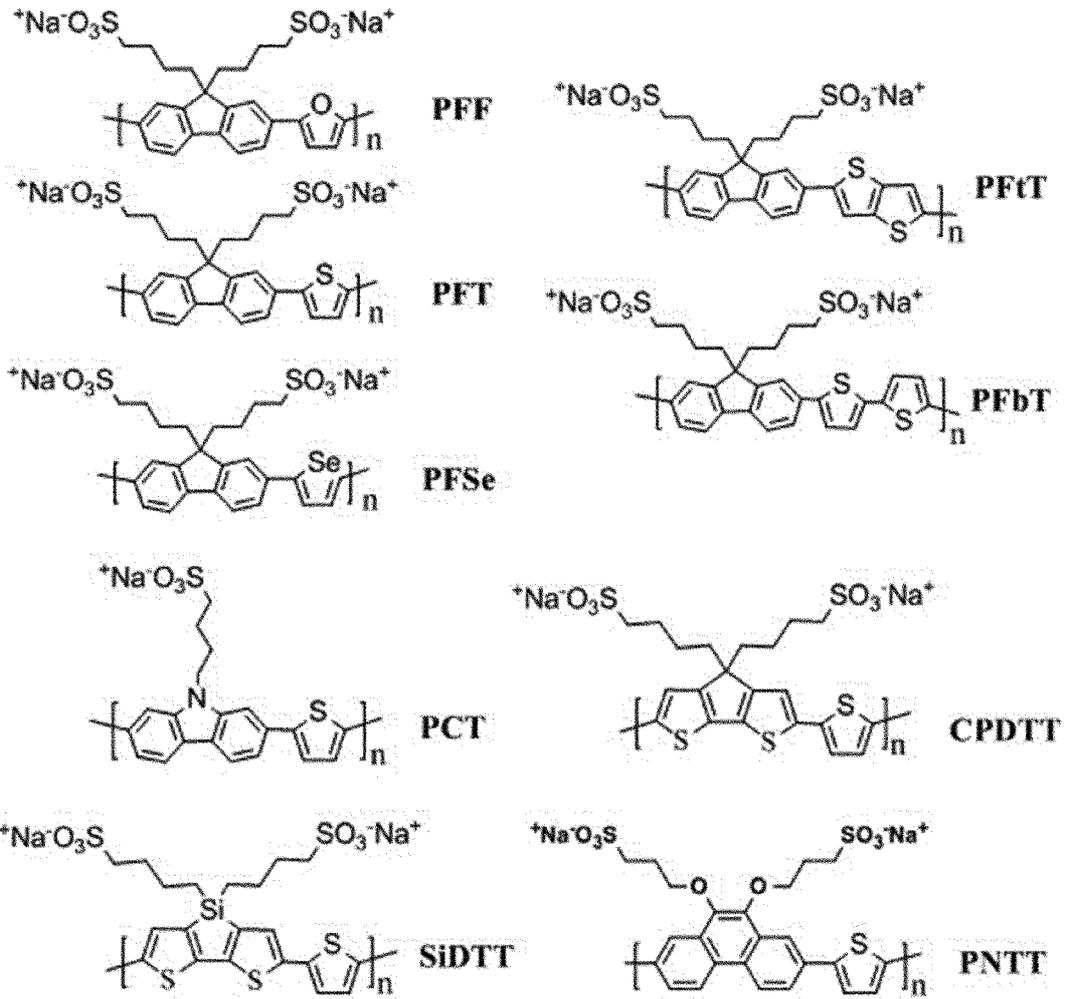
[161]

제조예 1 내지 9에서는, 하기 화학식 4로 표시되는 정공수송 화합물의 전구체를 각각 제조하였다.

[162]

[화학식 4]

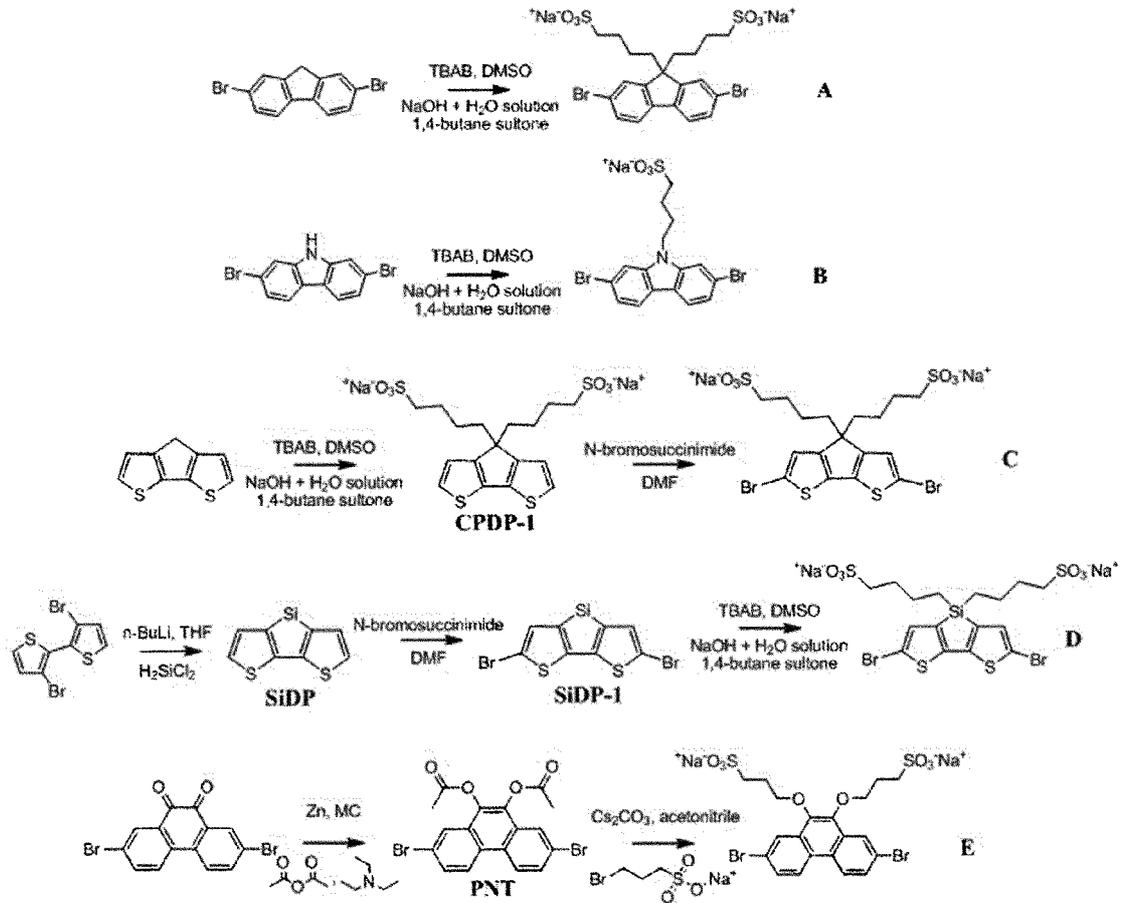
[163]



[164] 먼저, 하기 반응식 1의 과정으로 제조된 화합물 A 내지 E를 얻었다.

[165] [반응식 1]

[166]



[167]

상기 제조과정을 구체적으로 살펴보면, 다음과 같다.

[168]

(1) 질소 분위기에서 2,7- 디브로모 -9H- 플루오렌 (2,7-dibromo-9H-fluorene) 3g 및 테트라부 틸암모늄브로 마 이드(TBAB) 90mg 을 디메틸술폭사이드(dimethylsulfoxide, DMSO) 45ml 에 용해시켜 혼합용 액을 제조하 였다. 소듐하 이드록사 이드(NaOH) 3g을 증류수 (H<sub>2</sub>O ) 6ml 에 녹여 수용액을 만든 후, 상기 혼합용 액에 제조한 수용액을 10분 이상에 걸쳐 천천히 첨가하고 30분간 교반했다. 다음으로, 교반한 용액에 1,4-부 텐술폰 (1,4-butane sultone) 3.15g 을 첨가한 후 100°C로 온도를 높여 12 내지 24시간 동안 교반하여 반응시 켰다. 상기 반응이 종결되면 반응이 종결된 용액을 상온(25°C)로 온도를 낮춘 다음 100ml 의 아세톤 (Acetone) 에 첨가하고, 첨가 후 생성된 침전물을 필터하여 회수했다. 상기 필터하여 회수한 침전물을 아세톤(Acetone) 으로 여러 번 씻어서 화합물 A 5.2g(수율 88.3%) 을 얻었다.

[169]

[170]

(2) 질소 분위기에서 2,7- 디브로모 -9H- 카바졸 (2,7-dibromo-9H-carbazole) 1g 및 테트라부 틸암모늄브로 마 이드(TBAB) 30mg 을 디메틸술폭사이드(dimethylsulfoxide, DMSO) 15ml 에 넣고 용해시켜 혼합용액을 제조하 였다. 소듐하 이드록사 이드(NaOH) 1g을 증류수 (H<sub>2</sub>O) 2ml 에 녹여 수용액을 만든 후, 상기 혼합용 액에 제조한 수용액을 10분 이상에 걸쳐 천천히

첨가하고 30분간 교반하였다. 다음으로, 교반한 용액에 1,4-부텐술폰 (1,4-butane sultone) 1.05g 을 첨가한 후 100 °C로 온도를 높여 12 내지 24 시간 동안 교반하여 반응시켰다. 상기 반응이 종결되면 반응이 종결된 용액을 상온(25 °C)로 온도를 낮춘 다음 100ml 의 아세톤 (Acetone) 에 첨가하고, 첨가 후 생성된 침전물을 필터하여 회수했다. 상기 필터하여 회수한 침전물을 아세톤 (Acetone) 으로 여러 번 씻어서 화합물 B 1.27g (수율 85.2%) 을 얻었다.

[171]

[172] (3) 질소 분위기에서 싸이클로펜타디티오펜 (Cyclopenta[2,1-b:3,4-b]dithiophene) 0.4g 및 테트라부틸암모늄브로마이드 (TBAB) 0.02mg 을 디메틸술폭사이드 (dimethylsulfoxide, DMSO) 11ml 에 용해시켜 혼합용액을 제조하였다. 상기 혼합용액에 12.5M 소듐하이드록사이드 (NaOH) 수용액을 1.5ml 을 넣고 교반하였다. 다음으로, 교반한 용액에 1,4-부텐술폰 (1,4-butane sultone) 0.76g 을 첨가한 후 100 °C에서 12시간 교반하여 반응시켰다. 상기 반응이 종결되면 반응이 종결된 용액에 아세톤 (Acetone) 을 첨가하고, 첨가 후 생성된 침전물을 필터하여 화합물 CPDT-1 을 0.75g (수율 71%) 을 얻었다.

[173] 상기 얻어진 화합물 CPDT-1 0.98g 을 디메틸포름아마이드 (dimethylformamide) 10ml 에 녹여 혼합용액을 제조하였다. 상기 혼합용액에 브로모석신이미드 (n-bromosuccinimide) 0.09g 을 첨가 후 상온에서 3시간 동안 반응시켰다. 상기 반응이 종결되면 반응이 종결된 용액에 아세톤 (Acetone) 을 첨가하고 첨가 후 생성된 침전물을 필터하였다. 필터하여 얻어진 파우더는 역상 컬럼 정제하여 화합물 C 0.13 g (수율 11%) 을 얻었다.

[174]

[175] (4) 질소 분위기에서 3,3-디브로모-2,2-바이티오펜 (3,3-dibromo-2,2-bithiophene) 6.21g 을 무수 테트라하이드로퓨란 (anhydrous tetrahydrofuran) 64ml 에 첨가하여 혼합용액을 제조하고 -78 °C로 온도를 낮췄다. 제조된 혼합용액에 2.5M n-부틸리튬 (n-BuLi) 15.3ml 를 -78 °C에서 천천히 적가했다. n-부틸리튬을 적가한 혼합용액을 1시간동안 온도를 유지하며 교반하여 흰색 침전물이 발생하면, 디클로로실란 (dichlorosilane) 1.94g 을 천천히 첨가하고, 온도를 유지하며 5시간 추가 교반했다. 그런 후 온도를 상온으로 천천히 올리고 16시간 교반했다. 포화된 염화암모늄 수용액 (saturated aqueous ammonium chloride solution) 을 첨가하여 반응을 종결하고, 수용층을 에테르 (ether) 로 추출하여, 유기층을 물로 세척했다. 무수황산마그네슘 (MgSO<sub>4</sub>) 으로 수분 제거하여 필터를 한 뒤, 용매 제거를 하고 실리카겔 컬럼 정제를 하여 실릴렌-2,2-바이티오펜 (Silylene-2,2-bithiophene, SiDT) 1.86g (수율 50%) 을 얻었다.

[176] 상기 얻어진 화합물 SiDT 1.86g 을 디메틸포름아마이드 (dimethylformamide) 76.6ml 에 녹인다. 브로모석신이미드 (n-bromosuccinimide) 3.75g 을 첨가 후

상온에서 10분 동안 반응한다. 물 100ml 를 첨가하여 반응 종결 후 혼합물을 에테르(ether)(100ml) 로 추출하여, 용매를 제거한 뒤 실리카 겔 컬럼 정제를 통해 5,5-디브로모-실릴렌-2,2-바이티오펜 (5,5-Dibromo-silylene-2,2-bithiophene, SiDT-1) 3.04g (수율 90%)을 얻었다.

[177] 상기 얻어진 SiDT-1 3.04g, 테트라부틸암모늄브로마이드(TBAB) 83.4mg 을 디메틸술폭사이드(dimethylsulfoxide, DMSO) 42ml 에 녹여 혼합용액을 제조하였다. 다른 반응기에서 제작된 소듐하이드록사이드(NaOH) 2.79g 과 물 5.6ml 의 수용액을 상기 혼합용액에 넣고 교반했다. 교반한 용액에 1,4-부텐술포톤(1,4-butane sulfone) 2.93g 을 첨가한 후 100 °C에서 12시간 교반하여 반응시켰다. 상기 반응이 끝나면 반응시킨 용액에 아세톤(Acetone) 을 첨가하고, 첨가 후 생성된 침전물을 필터하여 화합물 SiDT-1 을 2.31g(수율 40%) 을 얻었다.

[178]

[179] (5) 질소 분위기에서

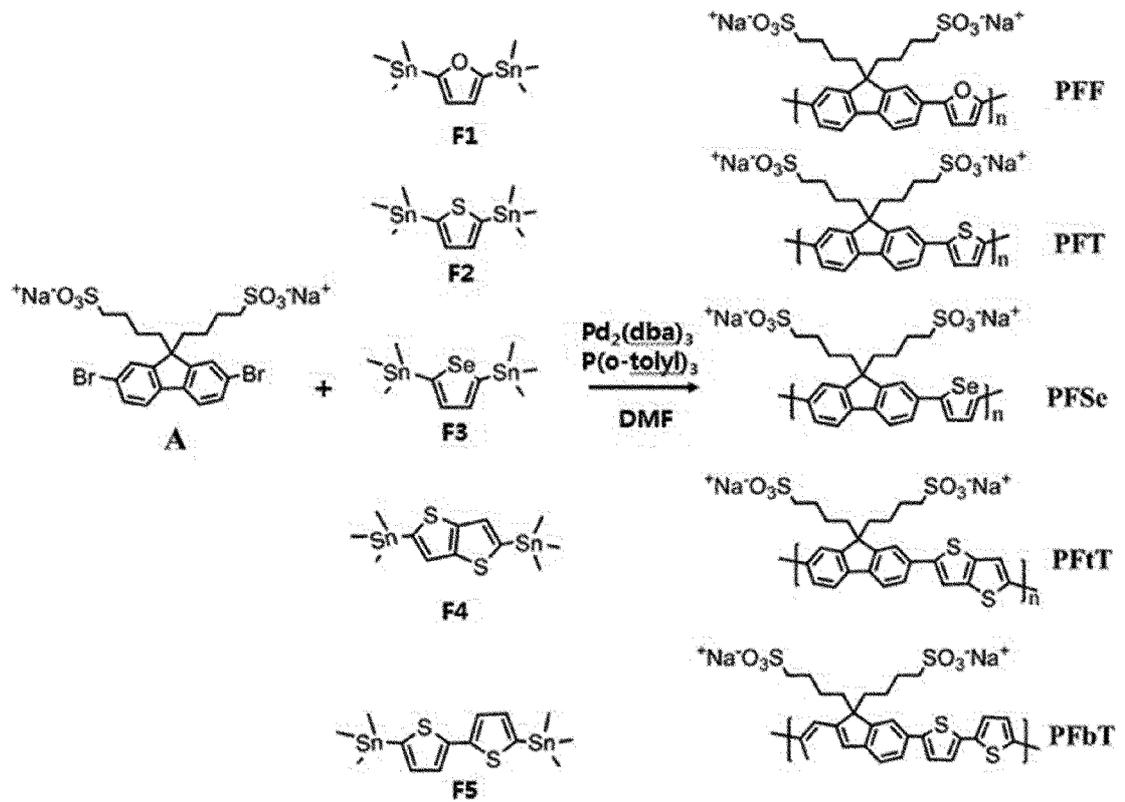
2,7-디브로모페난트렌-9,10-디온(2,7-dibromophenanthrene-9,10-dione) 0.84g, 메틸 클로라이드(Methyl chloride) 30ml 및 아연(Zn dust) 1.5g 을 혼합하여 혼합용액을 제조하였다. 아세트산무수물(Acetic anhydride) 2.2ml 및 트리에틸아민(Triethylamine) 4.8ml 를 실린지(syringe) 를 이용해서 상기 혼합용액에 빠르게 첨가한 후, 상온에서 24시간 동안 교반했다. 상기 교반한 혼합용액을 셀라이트(Celite) 로 필터한 후, 1M 염산(HCl) 수용액 및 100mL 포화 탄산수소나트륨(NaHCO<sub>3</sub>) 수용액으로 세척(washing) 하여 메틸 클로라이드(Methyl chloride) 로 추출했다. 상기 메틸클로라이드(methyl chloride) 를 에탄올(ethanol) 로 재결정하여 2,7-디브로모페난트렌-9,10-디아세테이트(2,7-dibromophenanthrene-9,10-diol diacetate, PNT) 0.59g (수율 57%) 을 얻었다.

[180] 상기 얻어진 화합물 PNT 0.84g, 탄산세슘(Cesium carbonate) 6.12g 및 아세토나이트릴(Acetonitrile) 30ml 을 혼합하여 혼합용액을 제조하였다. 상기 혼합용액에 소듐 3-브로모프로판-1-설포네이트(Sodium 3-bromopropane-1-sulfonate) 4.2g 을 첨가한 후, 75°C로 온도를 높여 72시간 동안 반응시켰다. 상기 반응에서 중간체가 모두 소모되면, 상온(25°C)으로 온도를 내린 후, 반응시킨 혼합용액에서 로터리 이베퍼레이터(Rotary evaporator) 로 아세토나이트릴(Acetonitrile) 을 제거했다. 아세토나이트릴을 제거한 혼합용액을 메틸 클로라이드(Methyl chloride) 로 추출하고 증류수로 세척(washing) 했다. 추출 및 세척을 거쳐 얻어진 유기상은 헥산:메틸클로라이드(hexane:Methyl chloride) 를 용리액(eluent) 로 정제하여 하기 화합물 E 0.98 g(수율 80%) 를 얻었다.

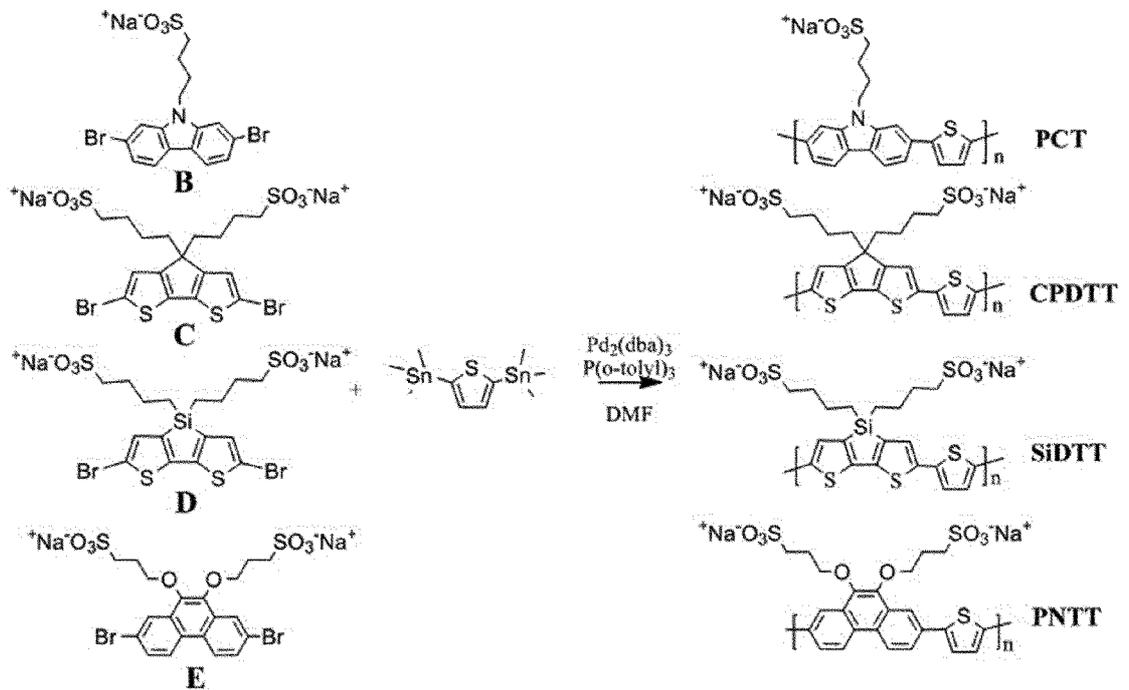
[181]

[182] [반응식 2]

[183]



[184]



[185] 위에서 제조된 화합물 A 내지 E를 이용하여, 위의 화학식 4에 도시된 정공 수송 화합물의 전구체를 각각 제조하였다. 구체적으로는 다음과 같다.

[186]

[187] [제조예 1] 질소 분위기에서 상기 화합물 A 1.28g 및 화합물 F1 0.79g 을 건조된

디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF) 54ml 에 녹인 후 15분 이상 교반하여 혼합용액을 제조하였다. 상기 혼합용액에 트리스(디벤질디아세톤)디팔라듐(O)(tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(O)) 92mg 및 트리-(o-토일)포스핀(tri-(o-toyl)phosphine) 0.12g 을 첨가하고, 100°C로 온도를 높여 48시간이상 교반하여 반응시켰다. 상기 반응이 종결되면 차가운 아세톤(acetone) 300ml 에 부어 재침전한 후, 발생한 침전물을 필터했다. 필터과정을 거친 침전물을 아세톤(Acetone)으로 2회 이상 세척하여 화합물 PFF 0.6g (수율 55.0%) 을 제조했다.

[188]

[189] [제조예 2] 화합물 F1 대신 화합물 F2 0.82g 을 사용한 것을 제외하고 제조예 1과 동일한 방법으로 화합물 PFT 1.0g (수율 88.5%) 을 제조했다.

[190]

[191] [제조예 3] 화합물 F1 대신 화합물 F3 0.91g 을 사용한 것을 제외하고 제조예 1과 동일한 방법으로 화합물 PFSe 0.31g (수율 25.0%) 을 제조했다.

[192]

[193] [제조예 4] 화합물 F1 대신 화합물 F4 0.94g 을 사용한 것을 제외하고 제조예 1과 동일한 방법으로 화합물 PFtT 0.95g (수율 73.1%) 을 제조했다.

[194]

[195] [제조예 5] 화합물 F1 대신 화합물 F5 0.98g 을 사용한 것을 제외하고 제조예 1과 동일한 방법으로 화합물 PFbT 0.95g (수율 70.5%) 을 제조했다.

[196]

[197] [제조예 6] 화합물 A 대신 화합물 B 0.96g 을 사용한 것을 제외하고 제조예 2와 동일한 방법으로 화합물 PCT 0.57g (수율 65.3%) 을 제조했다.

[198]

[199] [제조예 7] 화합물 A 대신 화합물 C 1.30g 을 사용한 것을 제외하고 제조예 2와 동일한 방법으로 화합물 CPDTT 0.71g (수율 58.6%) 을 제조했다.

[200]

[201] [제조예 8] 화합물 A 대신 화합물 D 1.30g 을 사용한 것을 제외하고 제조예 2와 동일한 방법으로 화합물 SiDTT 0.61g (수율 49.5%) 을 제조했다.

[202]

[203] [제조예 9] 화합물 A 대신 화합물 E 1.31g 을 사용한 것을 제외하고 제조예 2와 동일한 방법으로 화합물 PNNTT 0.53g (수율 43.7%) 을 제조했다.

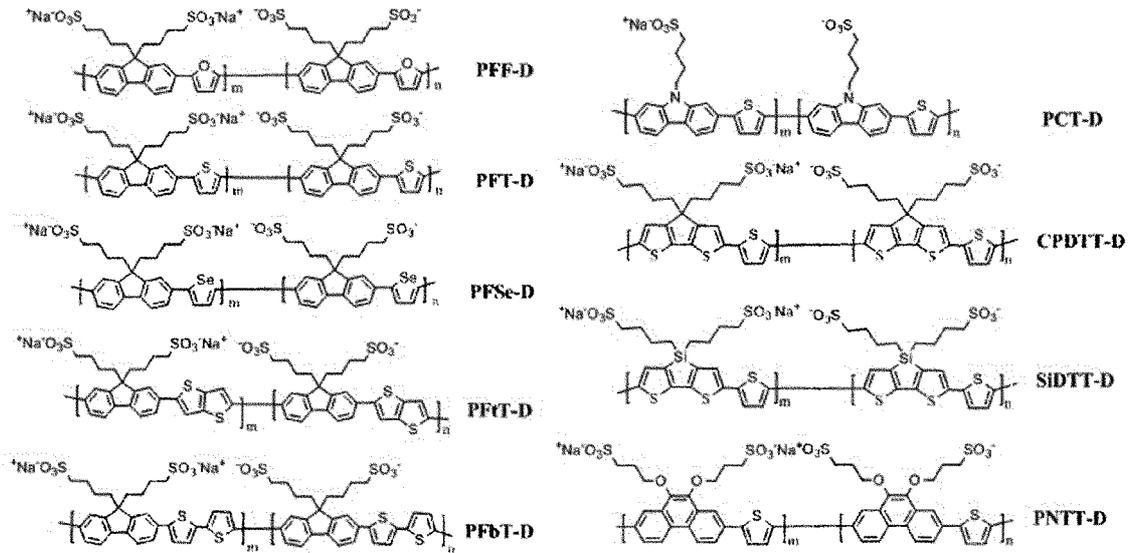
[204]

[205] [실시예 1 내지 9] 정공 수송 화합물의 제조

[206] 본 발명에 있어서 하기 화학식 5로 표시되는 유기 정공 수송 화합물을 제조하였다.

[207] [화학식 5]

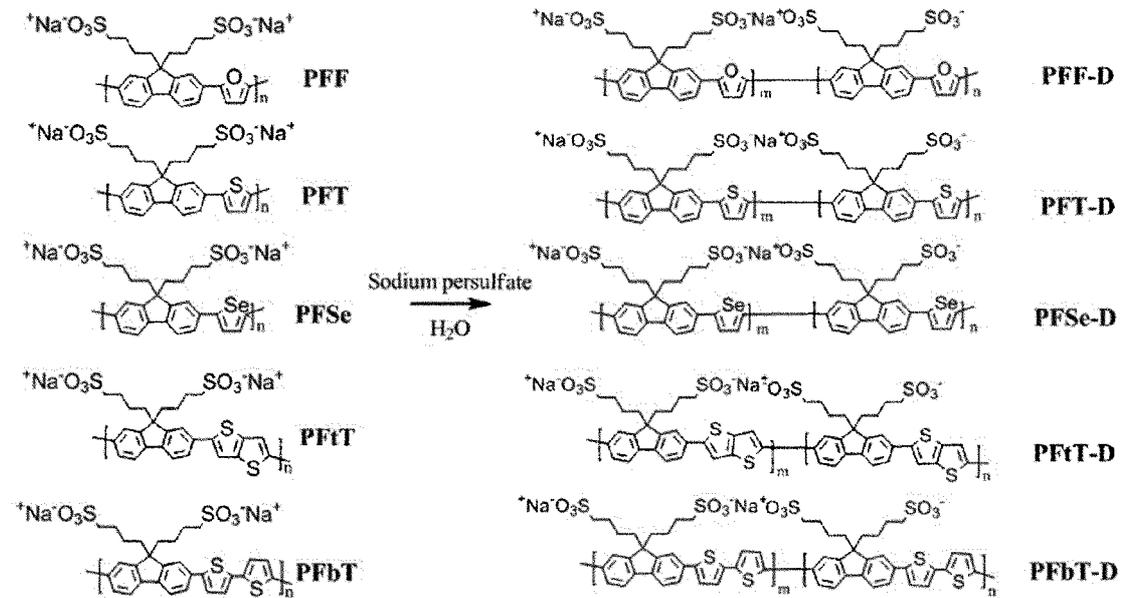
[208]



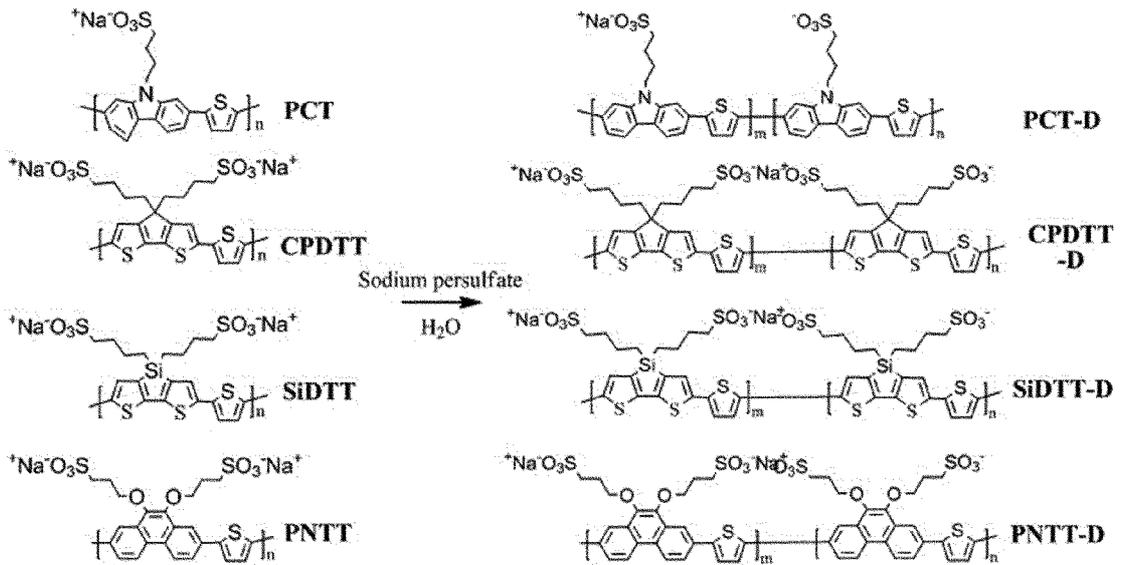
[209] 구체적으로는, 상기 반응식 2의 과정으로 제조된 화학식 4의 화합물 (PFF, PFT, PFSe, PFtT, PFbT, PCT, CPDIT, SiDTT, PNITT) 을 사용해, 반응식 3의 과정으로 제조될 수 있다.

[210] [반응식 3]

[211]



[212]



[213]

참고로, 위의 화학식 5 및 반응식 3에서, 고분자 주쇄의 말단이 SO<sub>3</sub>Na<sup>+</sup>인 경우와 고분자 주쇄의 말단이 SO<sub>3</sub><sup>-</sup>인 경우가 m 및 n의 비율로 반복되는 것으로 도시되어 있으나, 이는 도면에 도시하기 위한 것이다. 구체적으로는, 화학식 5 및 반응식 3에서, 고분자 주쇄의 말단이 SO<sub>3</sub>Na<sup>+</sup>인 경우와 고분자 주쇄의 말단이 SO<sub>3</sub><sup>-</sup>인 경우는 랜덤하게 혼재된다. 즉, 분자 주쇄의 말단이 SO<sub>3</sub>Na<sup>+</sup>인 화합물에 대해 P-도핑을 실시하게 되면, Na<sup>+</sup>는 불규칙하게 이탈하게 된다. 이론적으로도 분자 주쇄의 말단이 SO<sub>3</sub>Na<sup>+</sup>인 화합물에서 P-도핑을 통해 모든 Na<sup>+</sup>가 탈리되지 않는다.

[214]

[215]

[실시 예 1] 제조예 1에서 제조한 화합물 PFF를 40mg을 증류수(H<sub>2</sub>O) 8ml에 넣어 용해시킨 용액에, 소듐 퍼설페이트(Sodium persulfate) 5.71g을 증류수(H<sub>2</sub>O) 10ml에 녹인 수용액을 첨가하여 혼합용액을 제조하였다. 상기 혼합용액을 3시간 이상 반응시킨 후, 차가운 아세톤(acetone) 300ml를 부어 재침전하고 필터하여 고체를 회수했다. 회수한 고체는 에탄올(ethanol)에 녹는 부분만 회수하여 정공 수송 화합물 PFF-D를 제조하였다.

[216]

[217]

[실시 예 2] PFF 화합물 대신 제조예 2에서 제조한 화합물 PFT를 40mg 사용한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법으로 PFT-D를 제조하였다.

[218]

[219]

[실시 예 3] PFF 화합물 대신 제조예 3에서 제조한 화합물 PFSe를 40mg 사용한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법으로 PFSe-D를 제조하였다.

[220]

[221]

[실시 예 4] PFF 화합물 대신 제조예 4에서 제조한 화합물 PFTt를 40mg 사용한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법으로 PFTt-D를 제조하였다.

[222]

- [223] [실시 예 5] PFF 화합물 대신 제조예 5에서 제조한 화합물 PFbT를 40mg 사용한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법으로 PFbT-D를 제조하였다.
- [224]
- [225] [실시 예 6] PFF 화합물 대신 제조예 6에서 제조한 화합물 PCT를 40mg 사용한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법으로 PCT-D를 제조하였다.
- [226]
- [227] [실시 예 7] PFF 화합물 대신 제조예 7에서 제조한 화합물 CPDTT를 40mg 사용한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법으로 CPDTT-D를 제조하였다.
- [228]
- [229] [실시 예 8] PFF 화합물 대신 제조예 8에서 제조한 화합물 SiDTT를 40mg 사용한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법으로 SiDTT-D를 제조하였다.
- [230]
- [231] [실시 예 9] PFF 화합물 대신 제조예 9에서 제조한 화합물 PNTT를 40mg 사용한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법으로 PNTT-D를 제조하였다.
- [232]
- [233] [실시 예 10 내지 18] 유기 광전 변환 소자의 제작
- [234] 상기 실시 예 1 내지 9에 의해 제조된 유기 정공 수송 화합물을 이용하여 각각 다음과 같은 조건으로 소자를 제작하였다.
- [235]
- [236] [실시 예 10]
- [237] 실시 예 1에서 제조된 유기 정공 수송 화합물을 메탄올에 용해시켜 0.2 $\mu$ m PTFE 실린지 필터를 이용하여 필터하였다. 전처리가 완료된 ITO 기판과 상기 필터한 용액을 glove box로 이동시킨 후, ITO 기판 상에 상기 용액을 4000rpm으로 30초 동안 5 nm의 두께로 스펀코팅 (spin coating) 하였다. 스펀코팅 (Spin coating) 한 후 120°C에서 10분 동안 열처리하여 잔류용매를 제거하여 정공수송층을 형성하였다. 상기 정공수송층 상에 Polymer(PB7):PCBM으로 이루어진 광활성층 용액을 스펀코팅하여 광활성층을 형성하였다. 그런 다음 고진공 챔버( $1 \times 10^{-6}$  torr 이하)을 이용하여 광활성층 상에 Al(5Å/s, 200nm)으로 전극을 형성하여 유기 광전 변환 소자를 제조하였다.
- [238]
- [239] [실시 예 11] 실시 예 1에서 제조된 유기 정공 수송 화합물 대신 실시 예 2에서 제조된 정공 수송 화합물을 사용한 것을 제외하고 실시 예 10과 동일한 방법으로 유기 광전 변환 소자를 제조하였다.
- [240]
- [241] [실시 예 12] 실시 예 1에서 제조된 유기 정공 수송 화합물 대신 실시 예 3에서 제조된 정공 수송 화합물을 사용한 것을 제외하고 실시 예 10과 동일한 방법으로 유기 광전 변환 소자를 제조하였다.
- [242]

- [243] [실시 예 13] 실시 예 1에서 제조된 유기 정공 수송 화합물 대신 실시 예 4에서 제조된 정공 수송 화합물을 사용한 것을 제외하고 실시 예 10과 동일한 방법으로 유기 광전 변환 소자를 제조하였다.
- [244]
- [245] [실시 예 14] 실시 예 1에서 제조된 유기 정공 수송 화합물 대신 실시 예 5에서 제조된 정공 수송 화합물을 사용한 것을 제외하고 실시 예 10과 동일한 방법으로 유기 광전 변환 소자를 제조하였다.
- [246]
- [247] [실시 예 15] 실시 예 1에서 제조된 유기 정공 수송 화합물 대신 실시 예 6에서 제조된 정공 수송 화합물을 사용한 것을 제외하고 실시 예 10과 동일한 방법으로 유기 광전 변환 소자를 제조하였다.
- [248]
- [249] [실시 예 16] 실시 예 1에서 제조된 유기 정공 수송 화합물 대신 실시 예 7에서 제조된 정공 수송 화합물을 사용한 것을 제외하고 실시 예 10과 동일한 방법으로 유기 광전 변환 소자를 제조하였다.
- [250]
- [251] [실시 예 17] 실시 예 1에서 제조된 유기 정공 수송 화합물 대신 실시 예 8에서 제조된 정공 수송 화합물을 사용한 것을 제외하고 실시 예 10과 동일한 방법으로 유기 광전 변환 소자를 제조하였다.
- [252]
- [253] [실시 예 18] 실시 예 1에서 제조된 유기 정공 수송 화합물 대신 실시 예 9에서 제조된 정공 수송 화합물을 사용한 것을 제외하고 실시 예 10과 동일한 방법으로 유기 광전 변환 소자를 제조하였다.
- [254]
- [255] 비교 예 1. PEDOT:PSS 를 이용한 유기 광전 변환 소자의 제작
- [256] PEDOT:PSS 는 0.45 厚 PTFE 실린지 필터를 이용하여 필터하였으며, 혼합기에서 교반하여 PEDOT 와 PSS가 상분리 되는 것을 막았다. 전처리가 완료된 ITO 기판과 PEDOT:PSS 를 필터하여 용해시킨 용액을 글로브박스 (glove box) 로 이동하였으며, ITO 기판 상에 상기 용액을 4000rpm 으로 30초 동안 30 내지 40nm 의 두께로 스펀코팅 (spin coating) 하였다. 스펀코팅 (spin coating) 한 후 140°C에서 10분 동안 열처리하여 잔류용매를 제거하여 정공수송층을 형성하였다. 정공수송층 상에 Polymer(PTB7):PCBM 으로 이루어진 광활성층 용액을 스펀코팅하여 광활성층을 형성하였다. 그런 다음 열증착기 (thermal evaporator) 의 고진공 챔버( $1 \times 10^{-6}$  torr 이하)을 이용하여 광활성층 상에 Al(5Å/s, 200nm) 으로 전극을 형성하였다.
- [257]
- [258] 실험 예 1
- [259] 본 발명에 따른 유기 정공 수송 화합물 전구체 및 유기 정공 수송 화합물의

흡광도를 평가하기 위하여, 상기 제조예 1 내지 9에서 제조된 전구체 및 실시예 1 내지 9에서 제조된 화합물을 대상으로 UV-Vis 스펙트럼의 흡광도를 측정하였으며, 측정된 결과들을 도 1a 내지 도 1f 및 도 2a 내지 도 2e에 나타내었다.

[260] 도 1a 내지 도 1f는, 각각 제조예 1 내지 9에서 제조된 전구체를 대상으로 UV-Vis 스펙트럼의 흡광도를 측정한 결과이다.

[261] 도 2a 내지 도 2e은, 반응시간 및 소듐퍼설페이트 용액의 몰농도 조건을 변화하여 실시예 1 내지 5의 화합물의 UV-Vis 스펙트럼을 측정한 결과이다.

그래프를 통해 알 수 있듯이 소듐퍼설페이트와 반응시간이 길어질수록 (도핑 시간이 늘어날수록) 피크가 단파장으로 이동하는 것을 확인할 수 있다.

[262] 이러한 결과로부터 본 발명에 따른 유기 정공 수송 화합물은 반응시간이 길어질수록 흡광영역이 단파장 쪽으로 이동하는 것을 확인할 수 있으며, 이러한 흡광 파장의 영역 이동이 더 이상 일어나지 않을 때까지 최대한 반응을 진행한 것을 나타낸다. 뿐만 아니라, 화합물의 흡수 파장 영역이 단파장으로 이동함으로써 interlayer 인 HTL 로 적용했을 때, 태양전지 광활성 층으로 유입되는 태양광의 loss가 적다는 것을 알 수 있다.

[263]

[264] 실험예 2

[265] 도 3a 내지 도 3c는 각각 화학식 4로 표기된 화합물 PFT, PFT-T, PFT-B의 3개 고분자 각각이 화학식 5로 표기된 화합물 PFT-D, PFT-T-D, PFT-B-D로 변환되었을 때의 흡광 그래프와 PL(발광) 특성을 측정한 그래프를 도시한 것이다.

[266] 도 3a 내지 도 3c의 왼쪽 그래프는 흡광 그래프이다. 도 2a 내지 도 2e에서는 PFT, PFT-T, PFT-B의 도핑 정도를 확인하기 위하여 흡광 영역의 변화를 측정한 반면, 도 3a 내지 도 3c의 흡광 그래프는 도핑이 완전히 완료된 PFT-D, PFT-T-D, PFT-B-D 고분자를 회수하여 화학식 4로 표기된 화합물 PFT, PFT-T, PFT-B와 화학식 5로 표기된 화합물 PFT-D, PFT-T-D, PFT-B-D의 흡광 그래프를 비교한 것이다. PFT-D, PFT-T-D, PFT-B-D의 흡광 영역이 PFT, PFT-T, PFT-B에 비하여 단파장 영역(지표면에 도달하는 태양광에서 photon 에너지를 적게 포함하는 영역)이기 때문에 대부분의 태양광을 광활성 층으로 통과시킬 수 있어 에너지 수확(energy harvesting)에 유리하다.

[267] 도 3a 내지 도 3c의 오른쪽 그래프는 PL(발광) 특성을 측정한 그래프로서, PFT-D, PFT-T-D, PFT-B-D가 PFT, PFT-T, PFT-B보다 단파장 영역에서 흡광 특성을 보였으며, PFT-T를 제외한 두 고분자는 발광 peak 또한 단파장 영역에서 관찰되었다. PFT-T의 경우 도핑 후 단파장으로 흡광 영역의 이동이 다른 두 고분자에 비해 미미하였는데, 이로 인해 발광 peak 또한 도핑 전과 후가 크게 차이가 없었다.

[268] 도 4은 PFT 고분자의 도핑 전, 후 에너지 레벨 측정 결과이다. PEDOT:PSS의

일함수와 PFT 고분자들의 HOMO level 을 비교하기 위해 측정 한 데이터로, 태양전지 소자에 적용 시 하단에 있는 에너지 밴드 다이어그램을 형성하게 된다. 광활성 층으로 사용한 PTB7 의 HOMO  $-5.27\text{eV}$  와 ITO 전극의 일함수  $-4.8\text{eV}$  사이에 HTL 의 일함수가 오는 것이 가장 이상적이다. PEDOT:PSS 의 경우  $-5.0\text{eV}$  로 해당 영역에 일함수가 존재한데, PFT 고분자의 경우 PTB7 보다 낮은 HOMO level 을 가져 정공의 이동이 PEDOT:PSS 보다 불리해 보인다. 그러나 실제 소자 도입시 PFT 가 더 높은 PCE 값을 보였기에 PFT 층을 통한 정공 이동 방식이 PEDOT:PSS 와는 다를 것임을 알 수 있다. 발명의 실시예에서 PEDOT:PSS 는 30 내지 40nm 두께로 형성한 반면, PFT 고분자는 5nm 이하로 매우 얇게 도입하였기 때문에 정공이 에너지 밴드를 타고 이동하지 않고 dipole moment 에 의한 터널링 효과로 PFT 를 투과하여 전극으로 이동한 것을 알 수 있다.

- [269] 도 5 는 PFF, PFT, PFSe, PFtT, PFbT 그리고 이들 고분자를 도핑 한 PFT-D, PFtT-D, PFbT-D 를 ITO glass 에 sping coating 하여 UPS 로 측정 한 일함수 값을 나타낸다.
- [270] 도 6a 및 도 6b 는 각각 화학식 4로 표기된 화합물 그리고 이들 고분자를 도핑 한 화학식 5에 속하는 고분자 PFT-D, PFtT-D, PFbT-D 을 각각 HTL 로 유기태양전지에 적용했을 때 특성 평가 그래프와 표이다. 도핑 전인 PFF, PFT, PFSe, PFtT, PFbT 5종의 고분자들 및 doped 고분자를 태양전지의 HTL 로 도입했을 때 전지로써 소자가 구현 되었으므로 정공수송층으로써 역할을 하는 것을 확인할 수 있다. 비교군으로 도입한 PEDOT:PSS 와 비교했을 때, PFSe 를 제외한 화합물 C 의 고분자들은 전류 밀도는 PEDOT:PSS 를 사용했을 때와 유사한 값을 나타냈 으나, Voc 와 FF가 저하되어 낮은 PCE 를 보였다. PFSe, PFT-D, PFtT-D, PFbT-D 고분자는 전류밀도 (Jsc) 가 증가하면서 PCE 값 이 향상되 었다. 이를 통해 PFSe, PFT-D, PFtT-D, PFbT-D 세 고분자는 PEDOT:PSS 를 충분히 대체할 수 있는 물질임을 확인할 수 있다.
- [271] 도 7a 및 도 7b 는 각각 화학식 4로 표기된 화합물 그리고 이들 고분자를 도핑 한 화학식 5에 속하는 고분자 PFT-D, PFtT-D, PFbT-D 를 각각 HTL 로 유기태양전지에 적용했을 때 외부양 자효율 (external quantum efficiency, EQE) 을 측정 한 결과 이다. 화학식 4로 표기된 화합물 그리고 이들 고분자를 도핑 한 화학식 5에 속하는 고분자 PFT-D, PFtT-D, PFbT-D 는 PEDOT:PSS 보다 450nm 이하의 단 파장에서 외부양 효율이 높다. 이는 PEDOT:PSS 를 HTL 로 도입한 경우, 400nm 파장의 빛을 흡수하여 생성하는 전하량이 적다는 것을 의미한다. 뿐만 아니라, PFSe, PFT-D, PFtT-D, PFbT-D 고분자를 HTL 로 적용했을 때는 550nm 내지 700nm 영역의 파장에서도 소폭이지만 외부양자 효율이 증가한 것을 확인할 수 있다. 이로 인해 PFSe, PFT-D, PFtT-D, PFbT-D 고분자가 높은 Jsc값을 보인 것을 확인할 수 있다.
- [272] 도 8a 및 도 8b 는 각각 PFT-D, PFtT-D, PFbT-D, PFSe 고분자를 이용한 유기태양전지 와 PEDOT:PSS 를 이용한 유기태양전지 의 장기안정성 테스트

결과이다. 용액이 산성을 띄는 PEDOT:PSS 에 비해 알코올에 용해시킨 PFT-D, PFtT-D, PFbT-D, PFSe 고분자를 사용한 유기태양전기가 동일 시간 동안 효율 감소가 더 적을 확인할 수 있다. 즉, PFT-D, PFtT-D, PFbT-D, PFSe 고분자를 사용한 유기태양전기가 장기안정성이 더 우수하다.

[273]

[274] [실시 예 19] 유기 광전 변환 소자의 제작

[275] 실시 예 3에서 제조된 유기 정공 수송 화합물 PFSe-D 와 몰리브덴늄 디아세틸아세토 네이트 디옥사 이드를 각각 메탄올에 용해하여 60 °C에서 1시간 이상 교반하였다. 몰리브덴늄 디아세틸아세토네이트 디옥사 이드와 교반한 PFSe 용액의 중량비가 1:0.2, 1:0.4, 1:0.6, 1:0.8, 1:1 이 되도록 혼합하였다. 그 후 유기광활성층 위에서의 성막성 향상을 위하여 몰리브덴늄 디아세틸아세토 네이트 디옥사 이드와 PFSe-D 의 혼합용액과 1-부탄올을 부피비가 9:1, 7:3, 5:5 가 되도록 혼합하여 정공수송층 용액을 제조하였다.

[276] 실시 예 1에서 제조된 유기 정공 수송 화합물 대신 위에서 제조한 정공 수송 화합물을 사용한 것을 제외하고 실시 예 10과 동일한 방법으로 유기 광전 변환 소자를 제조하였다.

[277]

[278] 실험 예 3

[279] 도 9은 정공수송 층으로 몰리브덴늄 디아세틸아세토 네이트 디옥사 이드 ( $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ )와  $\text{MoO}_2 + \text{PFSe-D}$  를 도입한 유기태양전지의 전압-전류밀도 그래프이다. 도 9에서, Ag 만을 도입한 경우는 비교 예 2 이고,  $\text{MoO}_2/\text{Ag}$  를 도입한 경우는 비교 예 3이다.

[280] 도 10은 실시 예 19에 따른  $\text{MoO}_2 + \text{PFSe-D}$  를 정공수송 층으로 도입한 유기태양전지 소자의 장기안정성 평가를 실시한 결과이다. 소자의 장기안정성 평가를 위해 별도의 봉지공정을 거치지 않고 온도 25 °C, 습도 30% 의 대기과 암실 조건에서 소자를 보관, 40일간 시간에 따른 유기태양전지 소자의 에너지변환 효율 변화를 측정하여 나타낸 그래프이다.

[281] 제조된 유기태양전지 소자는 1일 후 에너지변환 효율이 6.2%의 최대값을 나타내었다. 35일 이후에도 최대 효율 대비 70% 수준의 우수한 장기안정성을 보이는 것을 확인하였다.

[282] 표 3은 도 9 그래프로부터 개방전압, 단락전류 밀도, fill factor 및 에너지 변환 효율을 구하여 나타낸 것이다.

[283] [Table 3]

	단락전류밀도 $J_s$ c(mA/cm <sup>2</sup> )	개방전압 Voc( V)	Fill Factor(%)	에너지변환효율 (%)
실시예 19	14.1	0.6969	60.1	5.9
비교예 2	13.4	0.4546	47.2	2.9
비교예 3	12.5	0.495	52.4	3.3

[284]

[285] 표 3을 참조하면, 몰리브 데늄 디아세틸아세토 네이트 디옥사이드( $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ ) + PFSe-D 를 도입한 유기태양전지 소자(실시예 19)의 개방전압 및 fill factor 가 이를 도입하지 않은 소자(비교예 2, 비교예 3)에 비해 각각 53.3%, 21.5% 향상되어 에너지 변환 효율이 103% 향상되었음을 확인하였다.

### 산업상 이용가능성

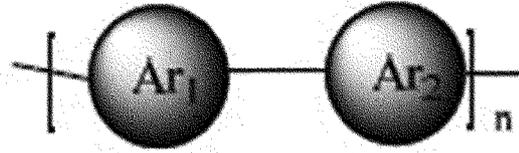
[286] 유기 정공수송 화합물 및 이를 포함하는 유기 광전변환 소자를 제공하며, 상기 유기 정공수송 화합물은 장기안정성이 우수한 고효율의 정공이동도를 구현할 수 있으며, 유기 광전변환 소자 등에 효과적으로 적용 가능하다.

### 청구 범위

[청구 항 1]

하기 화학식 1로 나타내는 반복단 위를 포함하는 유기 정공수송 화합물:

[화학식 1]



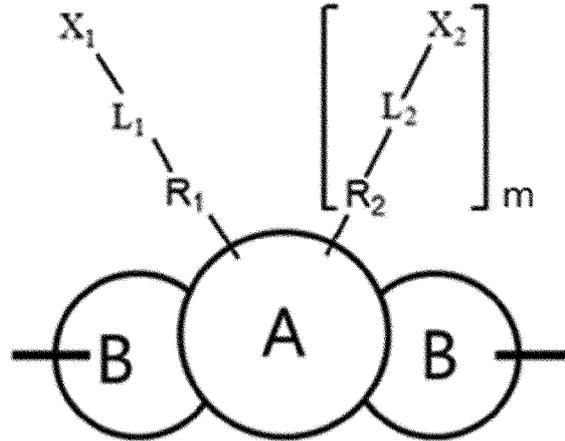
화학식 1에서,

Ar<sub>1</sub>은 하기 화학식 2로 표시되며,

Ar<sub>2</sub>는 하기 화학식 3으로 표시되고,

n은 1 내지 1,000,000 의 정수 이고,

[화학식 2]



화학식 2에서,

A는 탄소수 3 내지 16의 환형 구조이며, 환형 구조 A를 형성하는 탄소 중 어느 하나 이상은 N 또는 Si로 치환 또는 비치환된 구조 이고,

B는 환형 구조 A에 양 말단이 연결된 고리 구조를 형성하고,

L<sub>1</sub> 및 L<sub>2</sub>는 각각 독립적으로, 단일 결합, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌, 탄소수 6 내지 16의 아릴렌 또는 탄소수 3 내지 15의 헤테로 아릴렌 구조 이고,

R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로, 단일 결합, 이중 결합, -O-, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌; 탄소수 1 내지 6의 알콕실렌; 싸이오펜; 탄소수 1 내지 25의 알킬시기가 치환된 싸이오펜; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 싸이오펜; 셀레노펜; 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환된 셀레노펜; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 셀레노펜; 피롤; 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환된 피롤; 탄소수

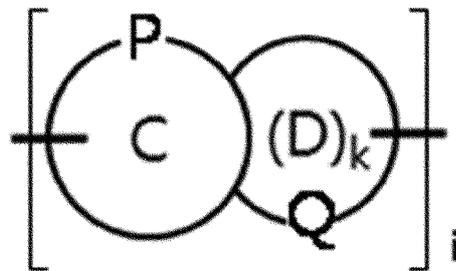
1 내지 25의 알콕시기가 치환된 피롤; 아릴렌기; 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환된 아릴렌기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 아릴렌기; 아릴기; 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환된 아릴기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 아릴기; 싸이아졸; 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환된 싸이아졸; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 싸이아졸; 융합된 방향족 고리화합물을 갖는 탄소수 10 내지 24의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이고,

X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 SCV, SO<sub>3</sub>M<sup>+</sup>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>Br 또는 N(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH)<sub>2</sub>이며,

M은 H, K, Na 또는 Li이고,

m은 0 또는 1이고,

[화학식 3]



화학식 3에서,

C 및 D는 각각 독립적으로 탄소수 3 내지 20인 고리구조이고, P 또는 Q로 표시되는 원소를 포함하며,

k는 0 또는 1의 정수이고, k가 0인 경우는 D로 표시되는 고리구조가 존재하지 않는 경우를 나타내고,

i는 1 또는 2의 정수이고,

P 및 Q는 각각 독립적으로 탄소, 산소, 황 및 셀레늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이다.

[청구항 2]

제 1항에 있어서,

화학식 2의 정의 부분에서,

A는 탄소수 3 내지 16의 환형 구조이며, 환형 구조 A를 형성하는 탄소 중 어느 하나 이상은 N 또는 Si로 치환 또는 비치환된 구조이고,

B는 환형 구조 A에 양 말단이 연결된 고리 구조를 형성하고,

L<sub>1</sub> 및 L<sub>2</sub>는 각각 독립적으로, 단일 결합, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌 구조이고,

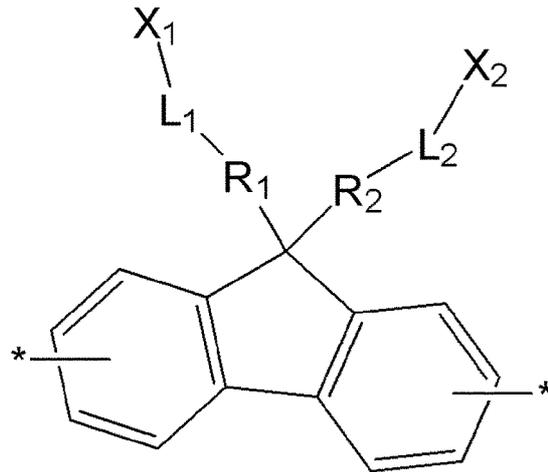
R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로, 단일 결합, -O-, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌 구조이고,

$X_1$  및  $X_2$ 는 각각 독립적으로 SCV,  $SO_3M^+$ ,  $N(CH_3)_2$ ,  $N(CH_3)_3^+Br$  또는  $N(C_2H_4OH)_2$ 이며,  
 M은 H, K, Na 또는 Li 이고,  
 m은 0 또는 1인 유기 정공수송 화합물.

[청구항 3]

제 1 항에 있어서,  
 $A_{T1-e}$  하기 화학식 2-a로 표시되는 유기 정공수송 화합물:

[화학식 2-a]

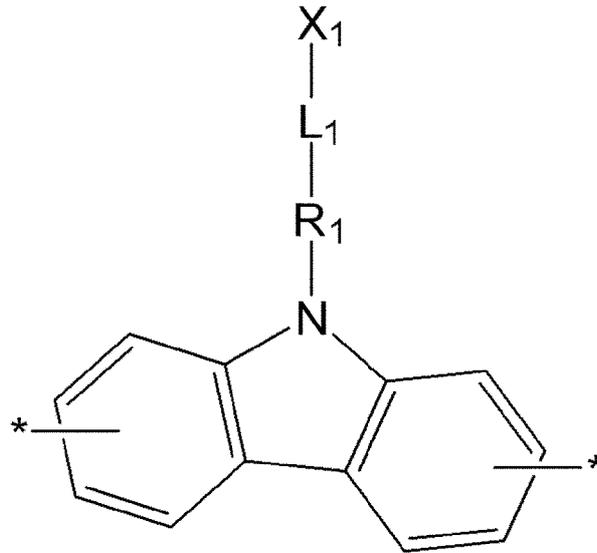


화학식 2-a에서,  
 L<sub>1</sub> 및 L<sub>2</sub>는 각각 독립적으로, 단일 결합, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌 구조이고,  
 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로, 단일 결합, -O-, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌 구조이고,  
 $X_1$  및  $X_2$ 는 각각 독립적으로 SCV,  $SO_3M^+$ ,  $N(CH_3)_2$ ,  $N(CH_3)_3^+Br$  또는  $N(C_2H_4OH)_2$ 이고,  
 M은 H, K, Na 또는 Li 이다.

[청구항 4]

제 1 항에 있어서,  
 $A_{T1-e}$  하기 화학식 2-b로 표시되는 유기 정공수송 화합물:

[화학식 2-b]



화학식 2-b 에서,

$L_1$ 은 단일 결합, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌 구조 이고,

$R_1$ 은 단일 결합, -O-, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌 구조 이고,

$X_1$ 은  $SO_3^-$ ,  $SO_3^+M^+$ ,  $N(CH_3)_2$ ,  $N(CH_3)_3^+Br^-$  또는  $N(C_2H_4OH)_2$  이고,

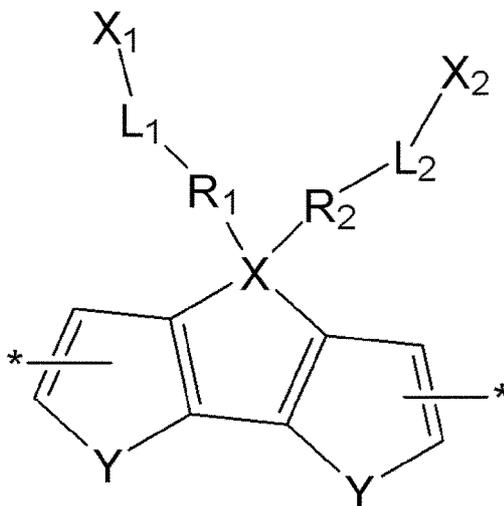
M 은 H, K, Na 또는 Li 이다.

[청구항 5]

제 1 항에 있어서,

$A_{11}$ 은 하기 화학식 2-c 로 표시되는 유기 정공수송 화합물:

[화학식 2-c]



화학식 2-c 에서,

$L_1$  및  $L_2$ 는 각각 독립적으로, 단일 결합, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌 구조 이고,

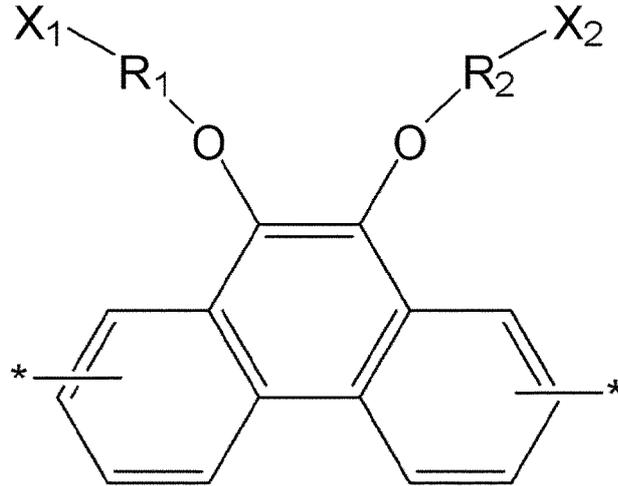
$R_1$  및  $R_2$ 는 각각 독립적으로, 단일 결합, -O-, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌 구조 이고,

$X_1$  및  $X_2$ 는 각각 독립적으로  $SCV$ ,  $SO_3^+M^+$ ,  $N(CH_3)_2$ ,  $N(CH_3)_3^+Br^-$

또는  $N(C_2H_4OH)_2$  이고,  
 M 은 H, K, Na 또는 Li 이고,  
 X 및 Y 는 각각 독립적으로 탄소, 규소 또는 황 이다.

[청구항 6]

제 1 항에 있어서,  
 $A_{T1-e}$  하기 화학식 2-d로 표시되는 유기 정공수송 화합물:  
 [화학식 2-d]

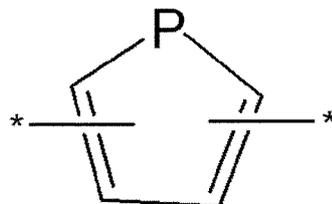


화학식 2-d에서,  
 L<sub>1</sub> 및 L<sub>2</sub>는 각각 독립적으로, 단일 결합, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌 구조이고,  
 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로, 단일 결합, -O-, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌 구조이고,  
 X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 SCV, SO<sub>3</sub>M<sup>+</sup>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>Br 또는 N(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH)<sub>2</sub> 이고,  
 M 은 H, K, Na 또는 Li 이다.

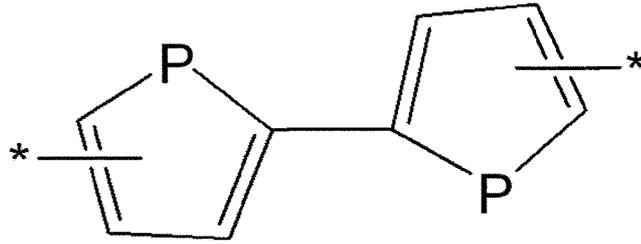
[청구항 7]

제 1 항에 있어서,  
 $A_{T2}$ 는 하기 화학식 3-a 내지 3-c 중 어느 하나로 표시되는 유기 정공수송 화합물:

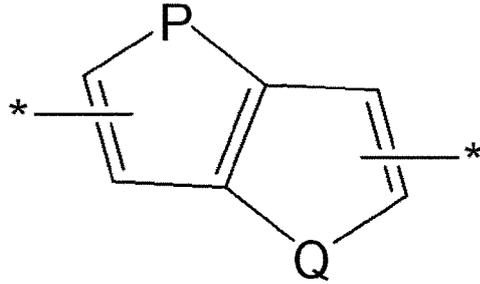
[화학식 3-a]



[화학식 3-b]



[화학식 3-c]



화학식 3-a 내지 3-c 에서,  
P 및 Q는 각각 독립적으로 탄소, 산소, 황 및 셀레늄으로 이루어진  
군으로부터 선택된다.

[청구항 8]

제 1 항에 있어서 ,  
화학식 2의 정의부분에서,  
 $X_1$  및  $X_2$ 는 각각 독립적으로  $SO_3^-$  또는  $SCVM^+$ 이고,  
M 은 H, K, Na 또는 Li 인 유기 정공수송 화합물.

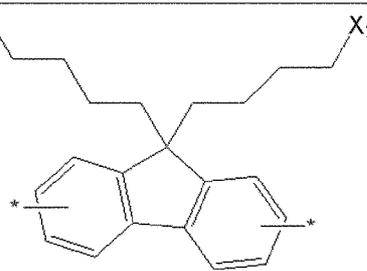
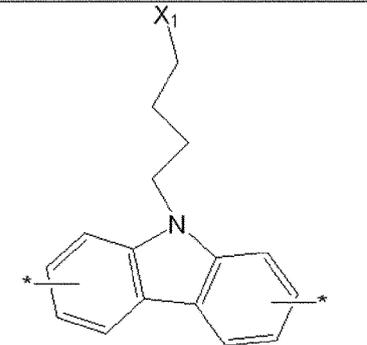
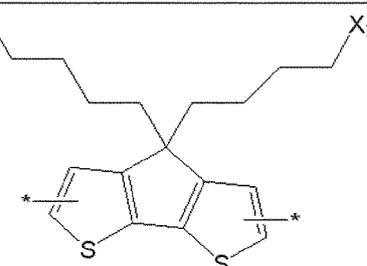
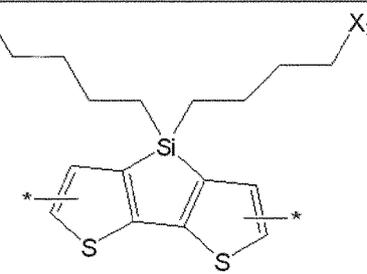
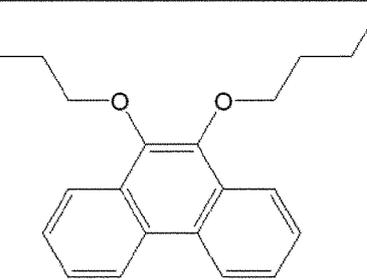
[청구항 9]

제 1 항에 있어서,  
화학식 2의 정의부분에서,  
 $X_1$  및  $X_2$ 는 동일하고  $SO_3^-$  또는  $SCVM^+$ 이며 ,  
M 은 H, K, Na 또는 Li 이고,  
 $X_1$  및  $X_2$ 가  $SO_3^-$ 인 경우의 수(N) 에 대한  $X_1$  및  $X_2$ 가  $SO_3^-M^+$ 인  
경우의 수(D) 의 비율(D/N) 은 0.1 내지 10 범위인 유기 정공수송  
화합물.

[청구항 10]

제 1 항에 있어서,  
 $A_{ri}$ 은 하기 표 1에 표시된 구조 이고,  
 $X_1$  및  $X_2$ 는 각각 독립적으로 SCV 또는  $SO_3^-M^+$ 이고,  
M 은 H, K, Na 또는 Li 인 유기 정공수송 화합물.

[표 1]

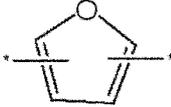
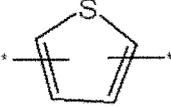
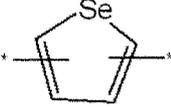
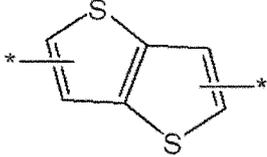
No.	Ar <sub>1</sub>
1	
2	
3	
4	
5	

[청구항 11]

제 1 항에 있어서,

Ar<sub>2</sub>는 하기 표 2에 표시된 구조인 유기 정공수송 화합물.

[표 2]

No.	Ar <sub>2</sub>
1	
2	
3	
4	
5	

[청구항 12]

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 유기 정공수송 화합물을 포함하는 유기 광전변환 소자.

[청구항 13]

제 12 항에 있어서,  
유기 광전변환 소자는,  
기판;  
상기 기판 상에 형성되는 제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 유기 정공수송 화합물을 포함하는 정공수송층;  
상기 정공수송층 상에 형성되는 광활성 층; 및  
상기 광활성 층 상에 형성된 전극을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 광전변환 소자.

[청구항 14]

제 13 항에 있어서,  
전극은 알루미늄(A1), 인듐 주석 산화물 (indium tin oxide, ITO), 금 (Au), 은 (Ag), 플로린이 도핑된 주석 산화물 (fluorine doped tin oxide; FTO), 알루미늄이 도핑된 아연 산화물 (aluminium doped zink oxide, AZO), 인듐 아연 산화물 (indium zink oxide, IZO), 인듐 아연 주석 산화물 (indium zink tin oxide, IZTO) ZnO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 안티모니 주석 산화물 (antimony tin oxide, ATO) 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 유기 광전변환 소자.

[청구항 15]

제 13 항에 있어서,  
상기 정공수송 층은,

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 유기 정공수송 화합물;  
및

금속 산화물 과 상 기 금속 산 화물 의 전 구 체 를 포 함 하 는 유 기  
광 전 변 환 소 자.

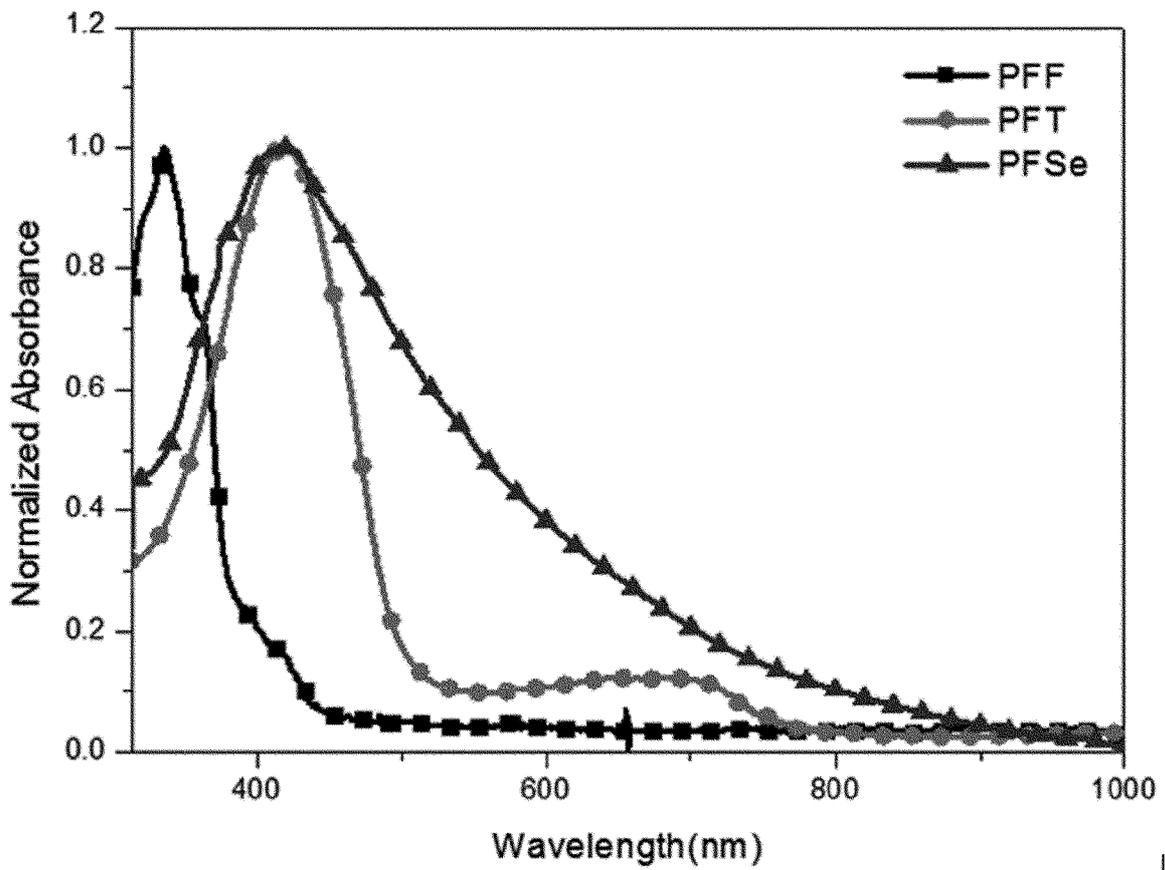
[청 구 항 16]

제 15 항 에 있 어 서,

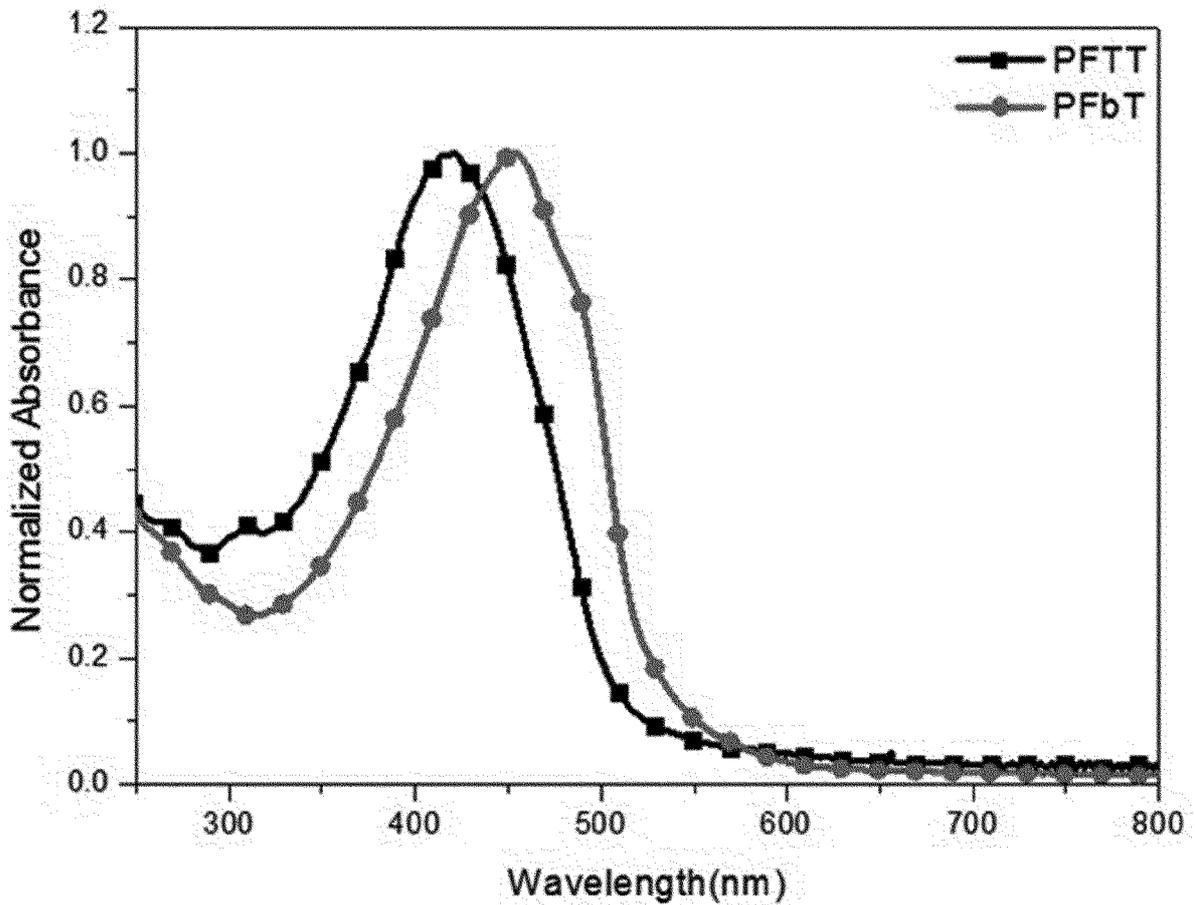
상 기 정 공 수 송 층 은,

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 유기 정공수송 화합물;  
및 금속 산 화물 과 상 기 금속 산 화물 의 전 구 체 의 합 산 함 량 의 비 는,  
1:10 내지 2:1 (중 량 비 기 준) 인 유 기 광 전 변 환 소 자.

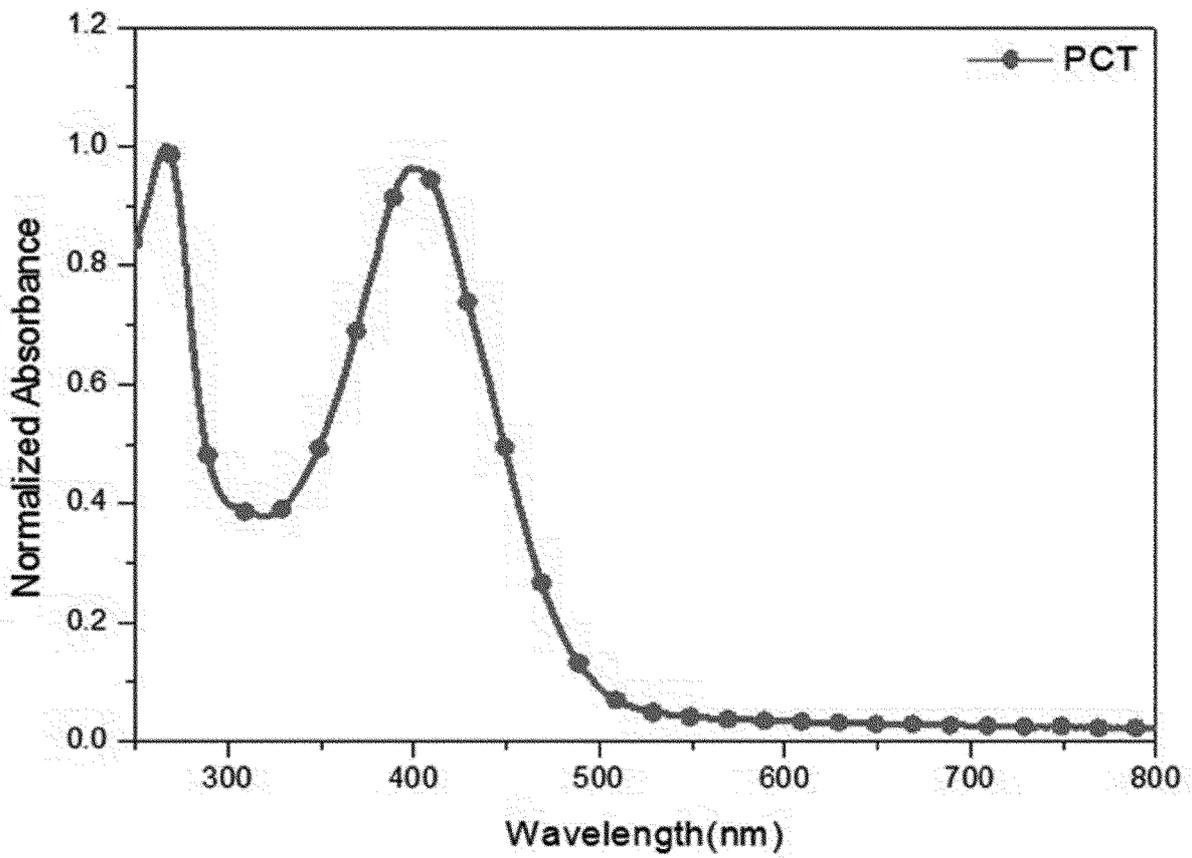
[Fig. 1a]



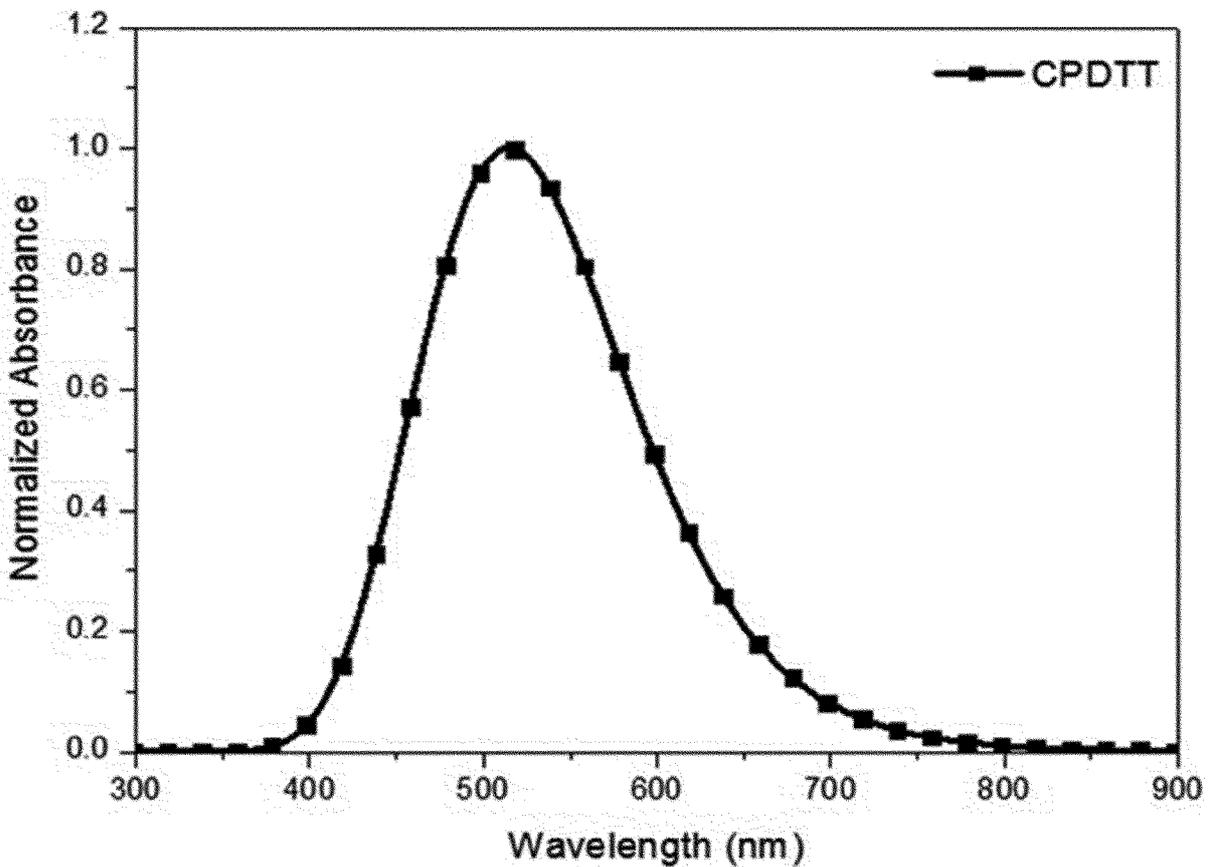
[Fig. 1b]



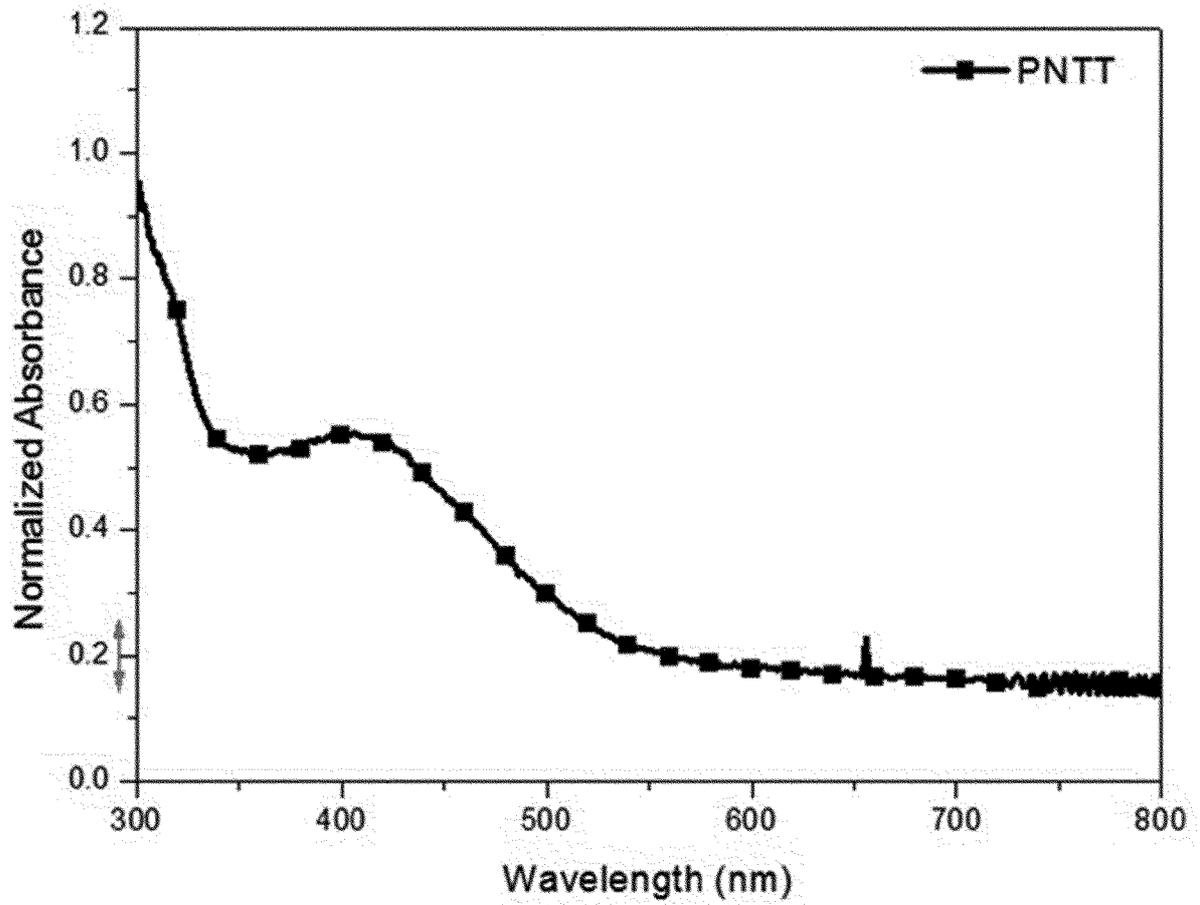
[Fig. 1c]



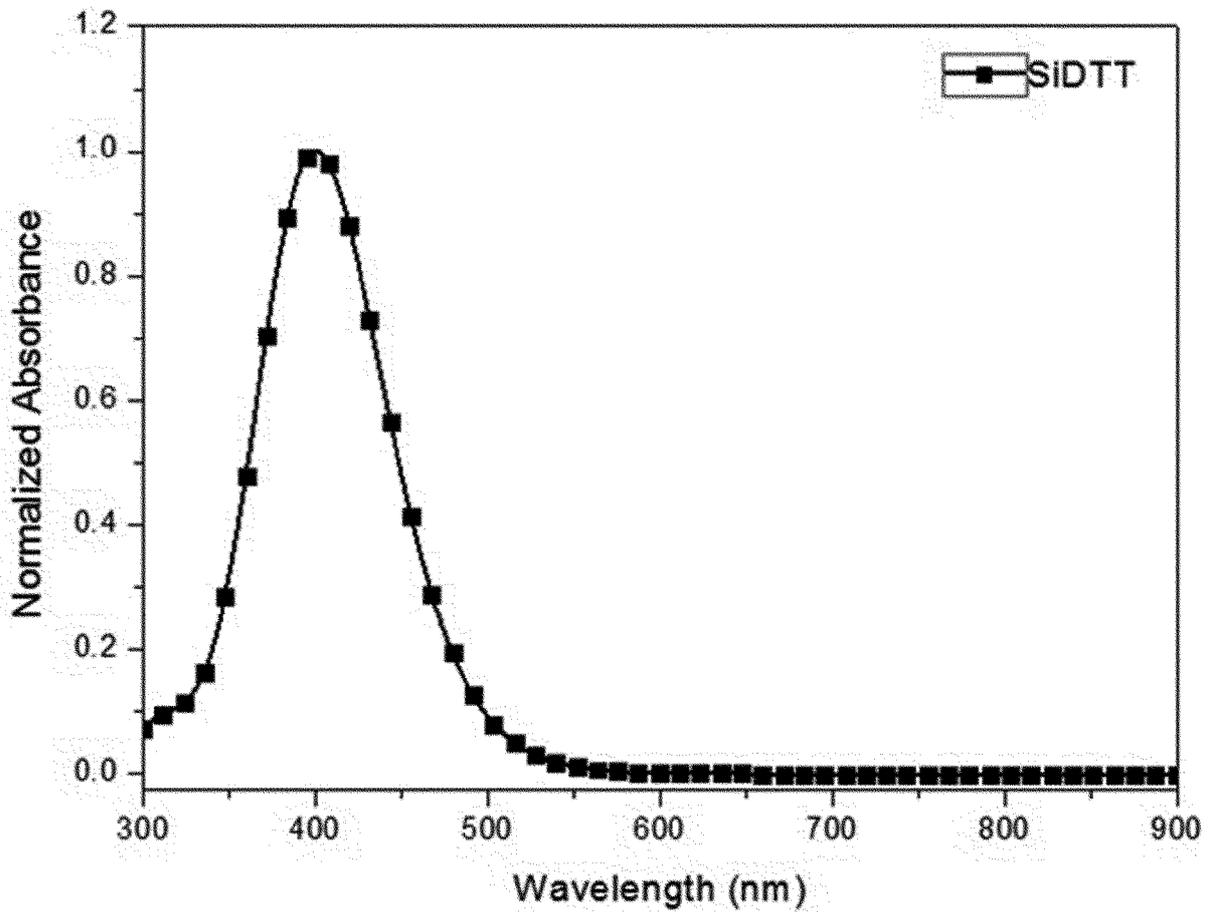
[Fig. 1d]



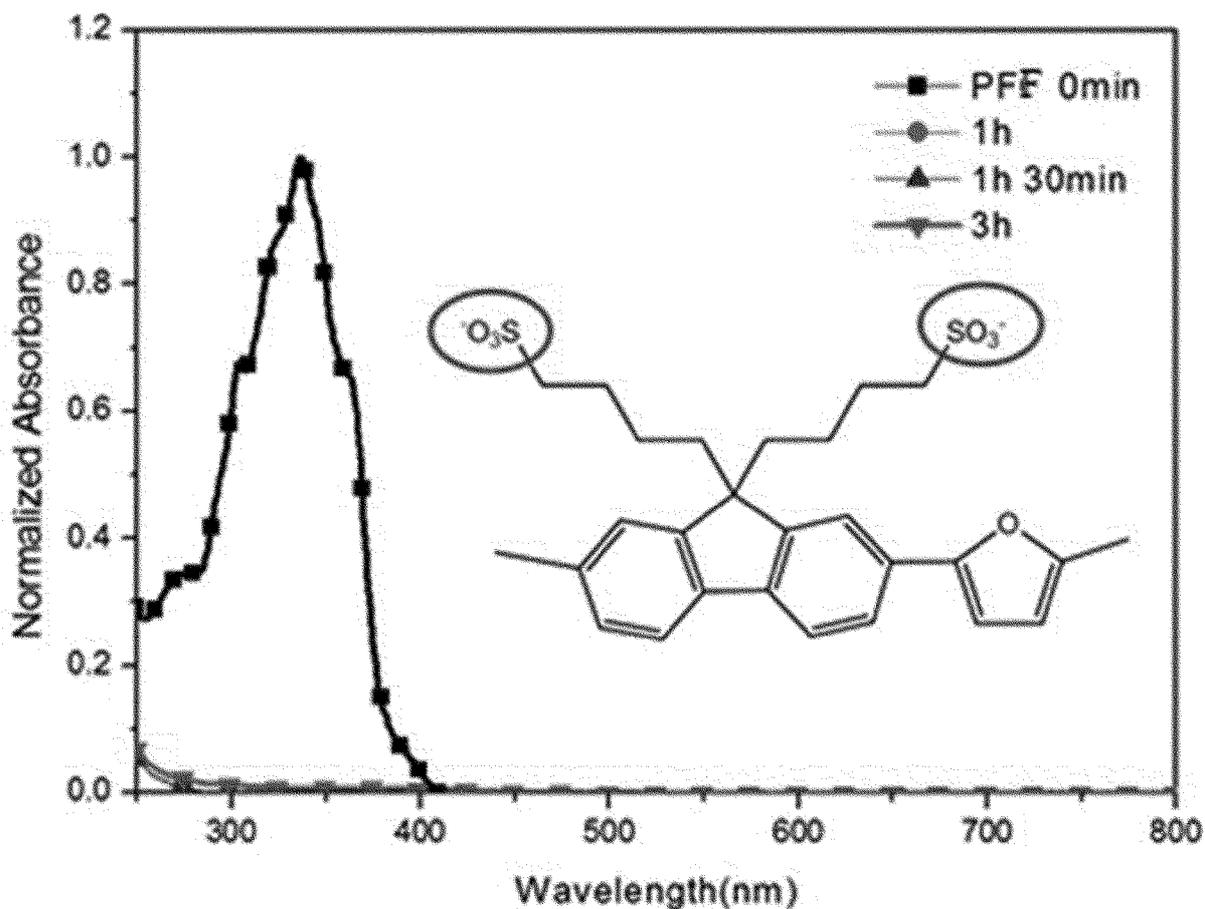
[Fig. 1e]



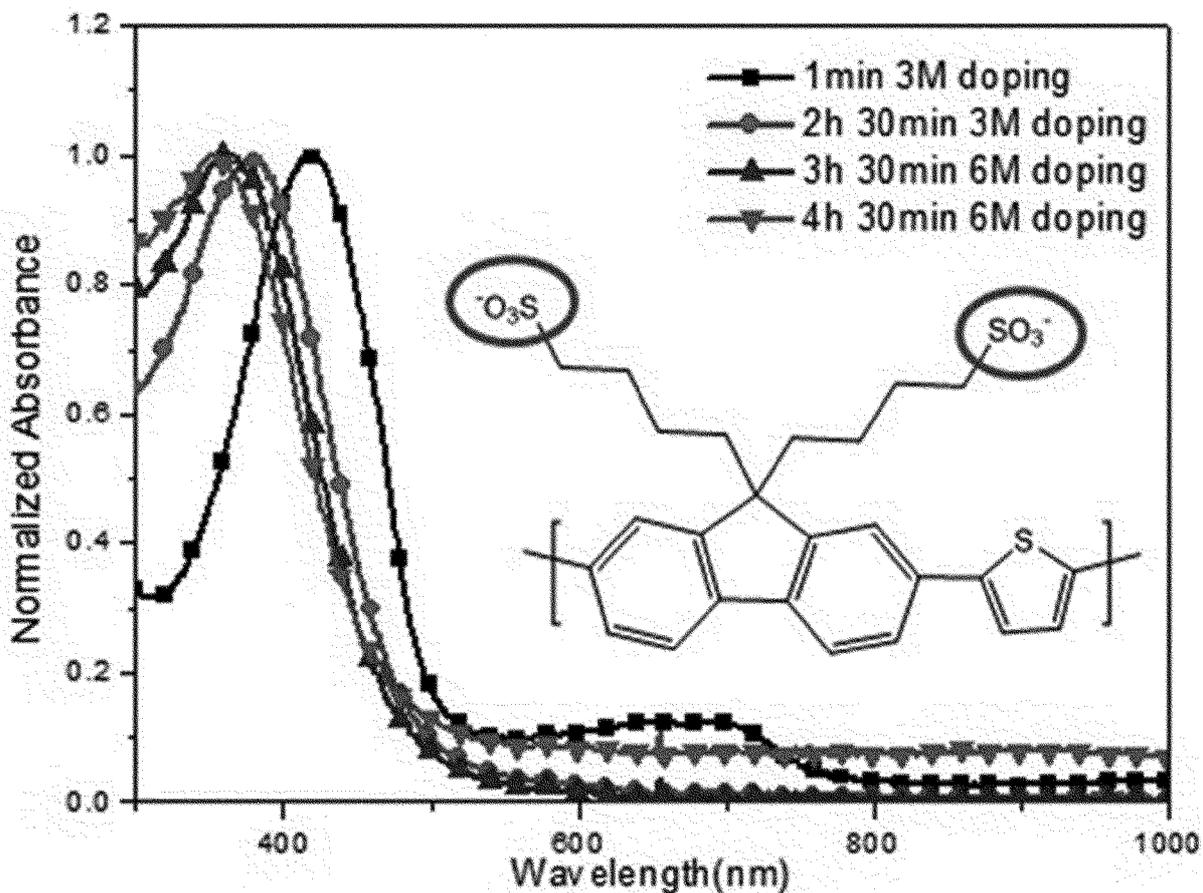
[Fig. 1f]



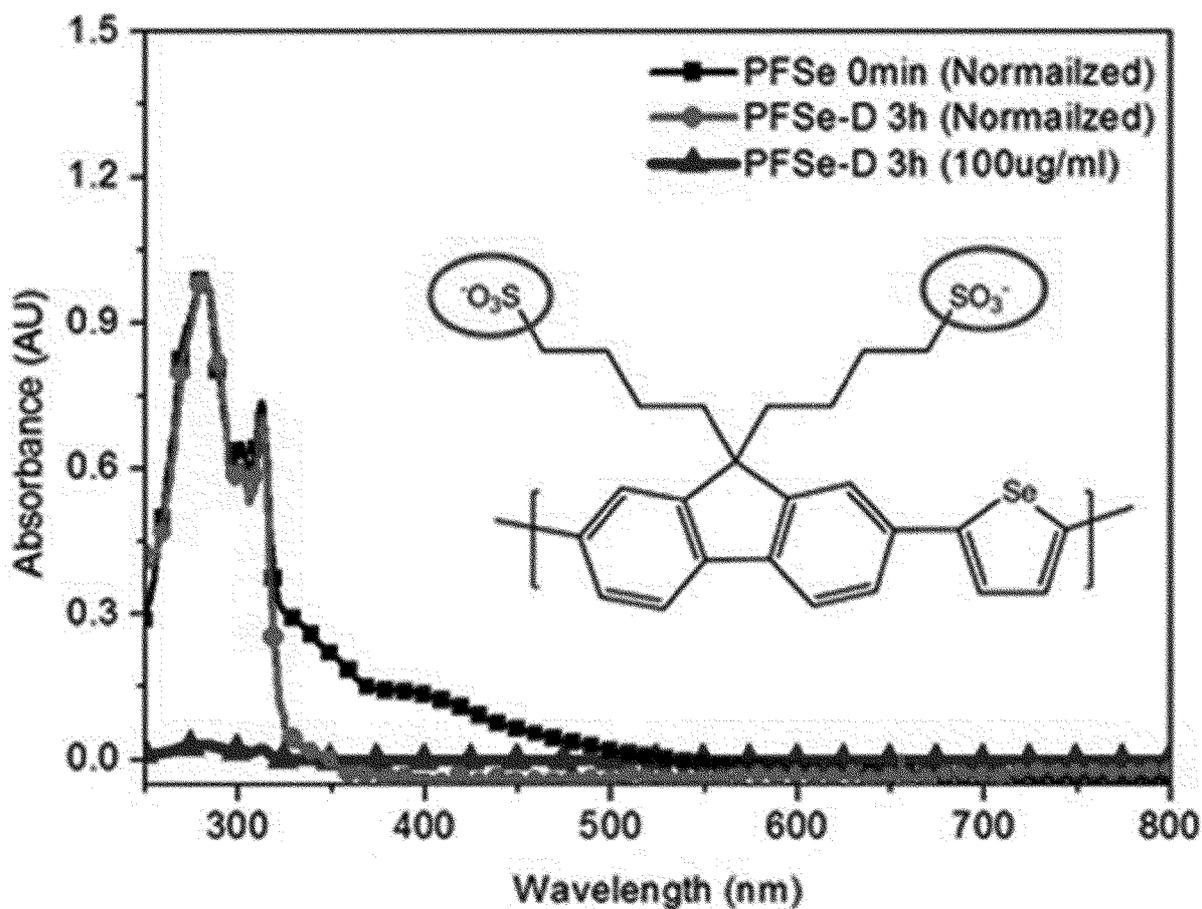
[Fig. 2a]



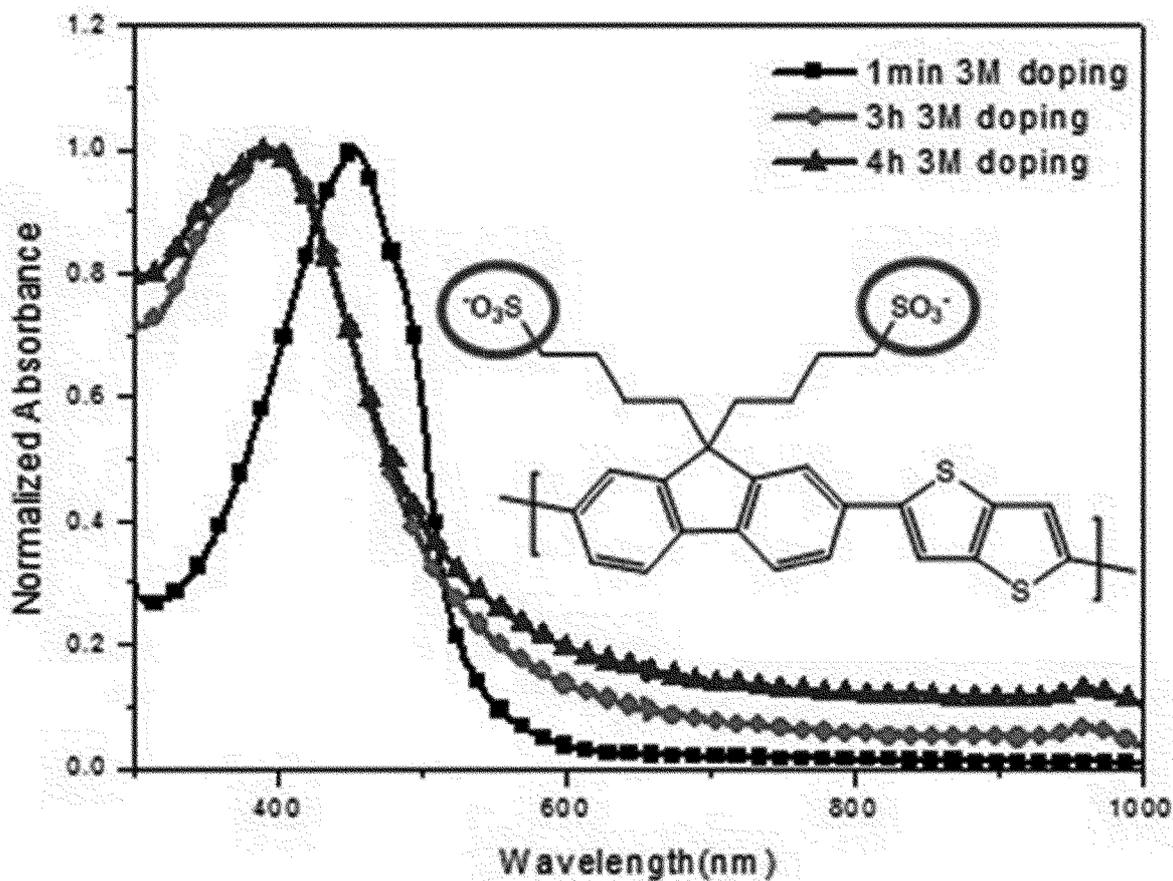
[Fig. 2b]



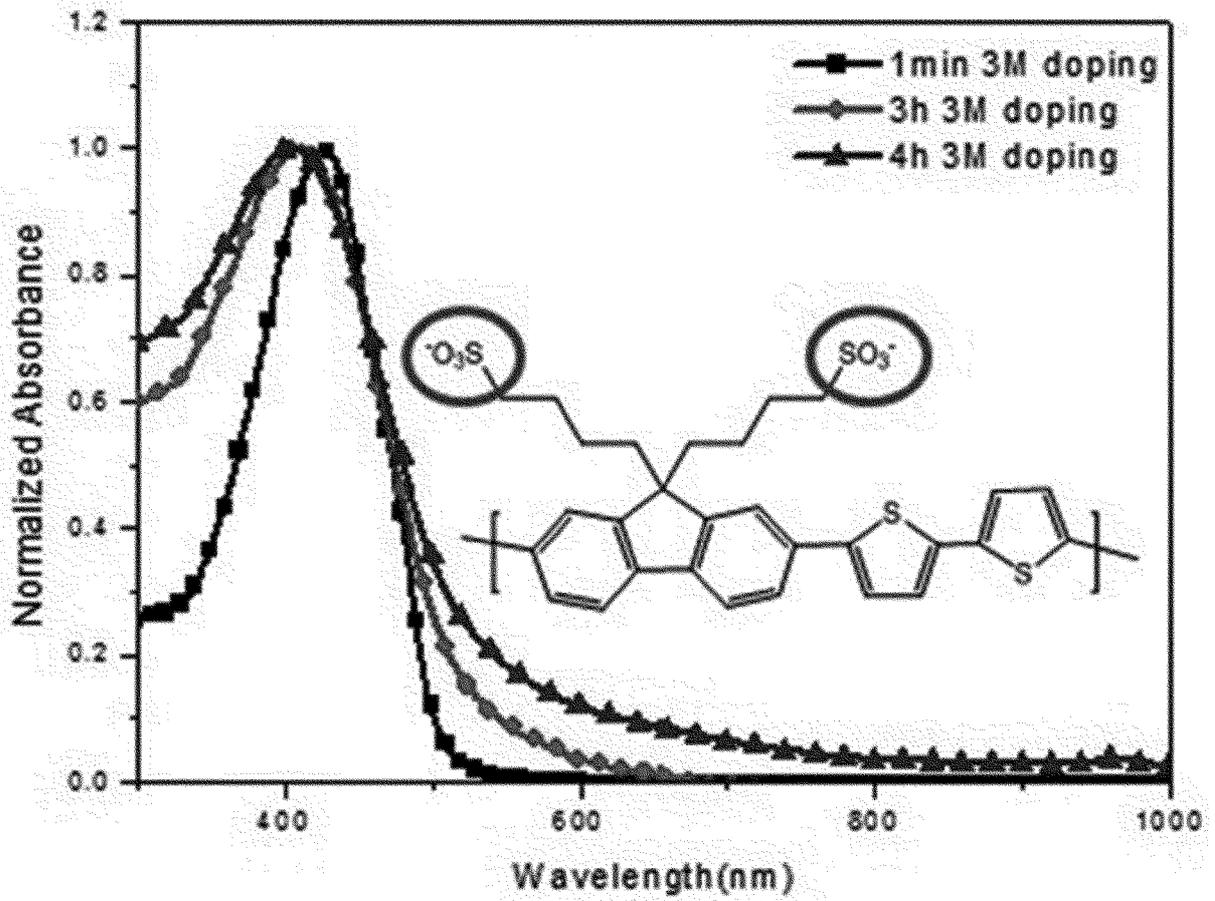
[Fig. 2c]



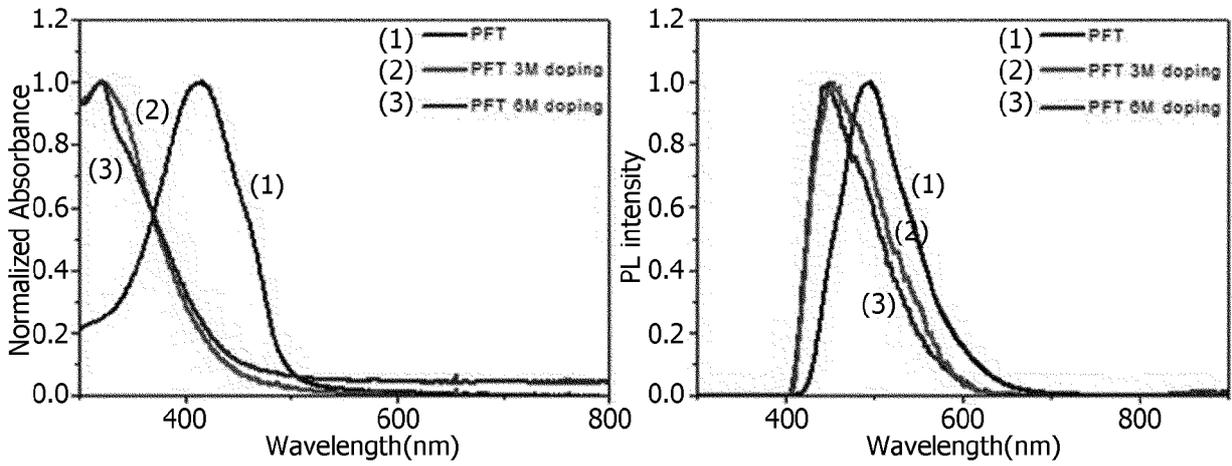
[Fig. 2d]



[Fig. 2e]

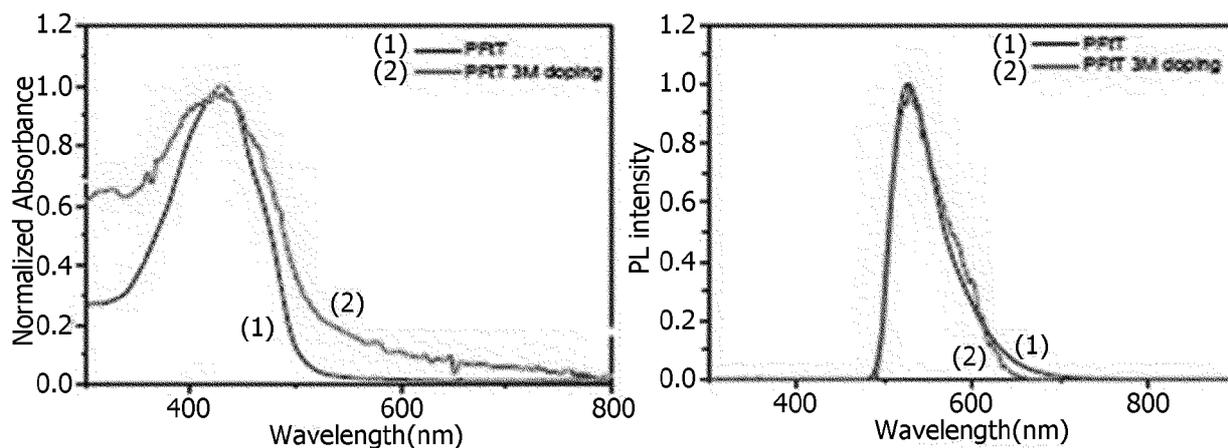


[Fig. 3a]



Polymer	UV $\lambda_{max}$	$E_g$	Polymer	Fluorescence
PFT	413	2.52	PFT	495
PFT-doped	320	2.86	PFT-doped	454

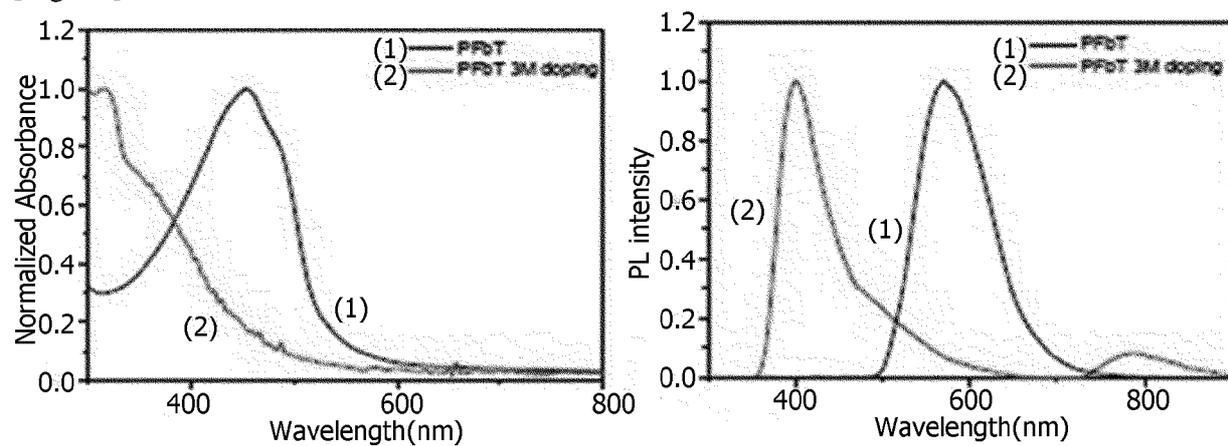
[Fig. 3b]



Polymer	UV $\lambda_{max}$	$E_g$
PFT	450	2.55
PFT-doped	422	2.44

Polymer	Fluorescence
PFT	627
PFT-doped	629

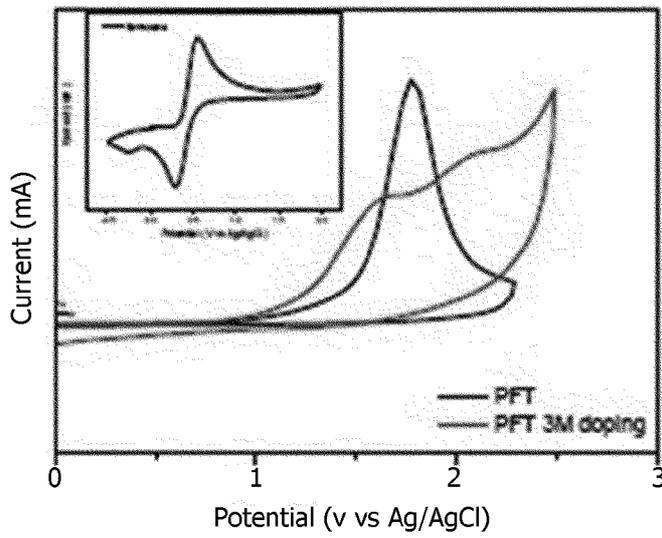
[Fig. 3c]



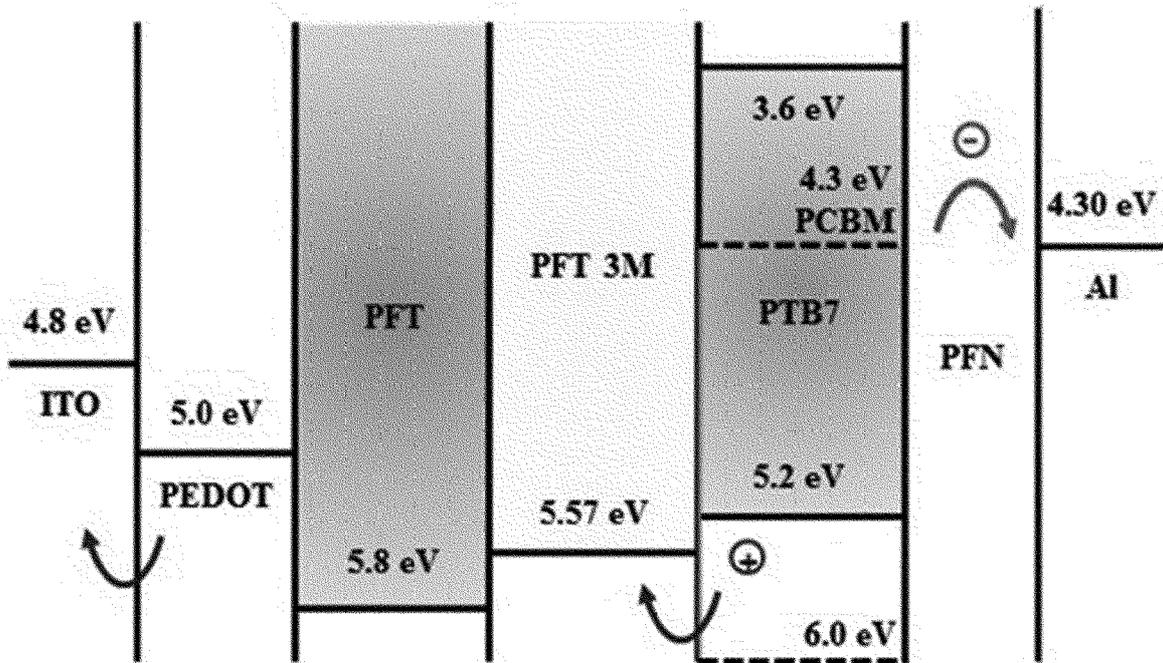
Polymer	UV $\lambda_{max}$	$E_g$
PFbT	464	2.34
PFbT-doped	318	2.67

Polymer	Fluorescence
PFbT	570
PFbT-doped	400

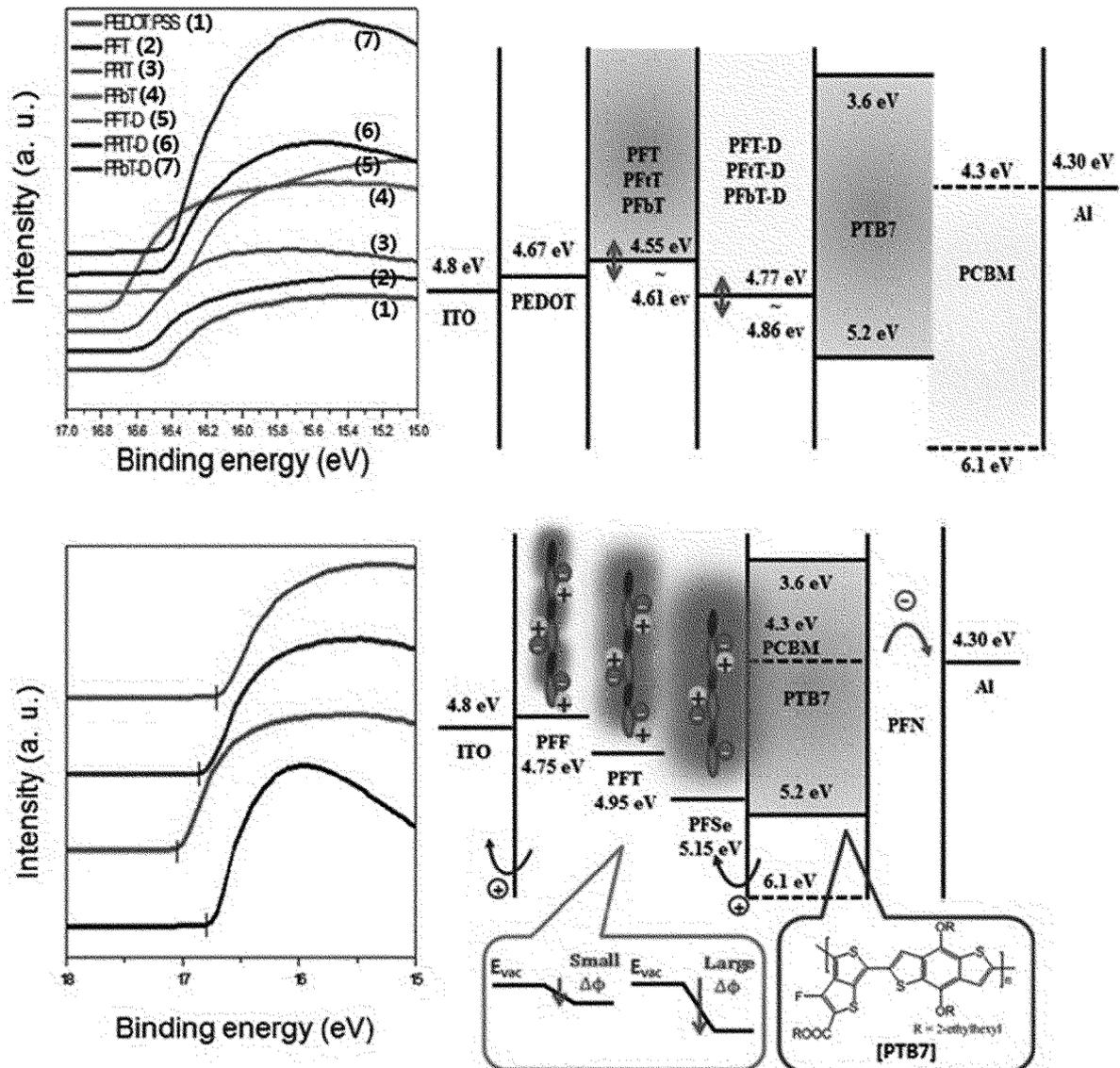
[Fig. 4]



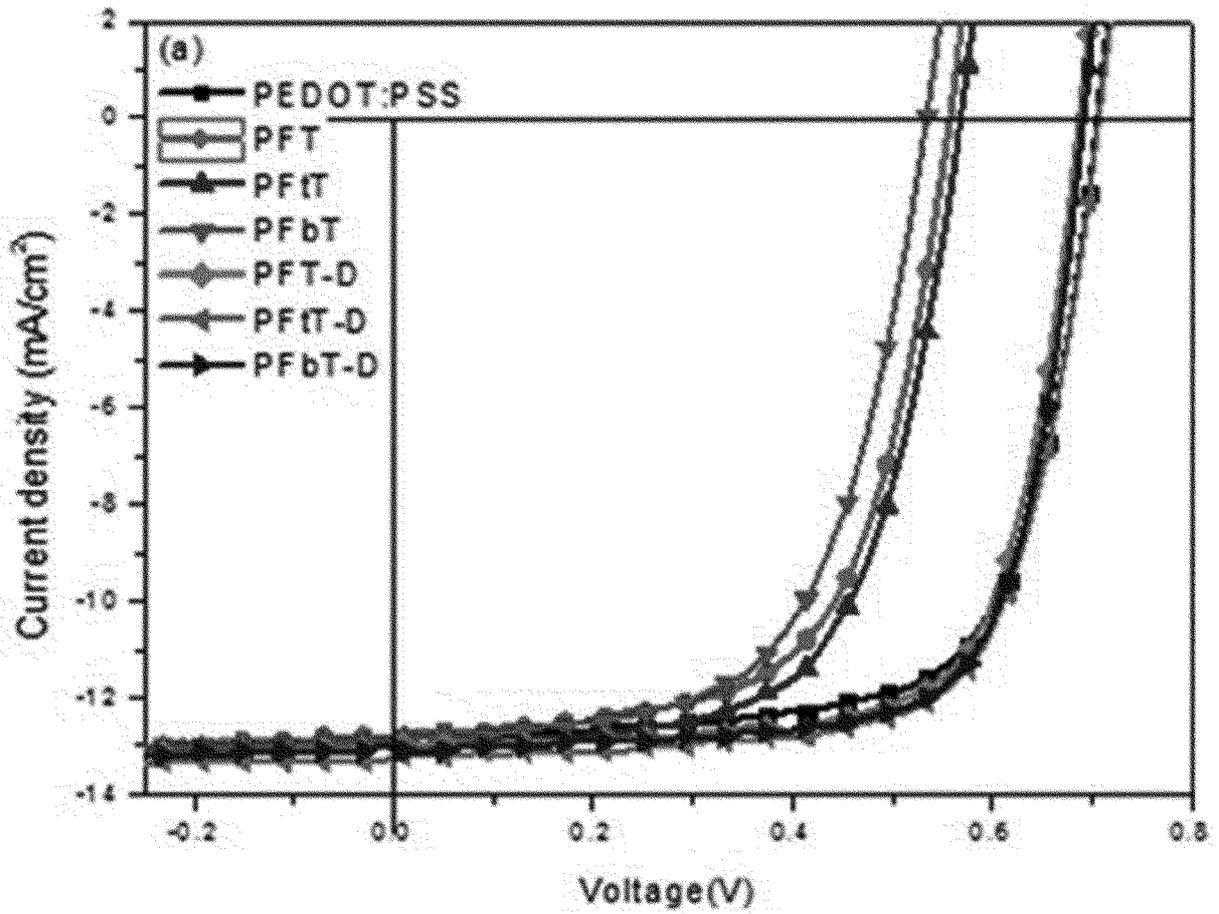
Polymer	HOMO	LUMO
PFT	-5.80	-3.28
PFT 3M	-5.57	-2.71



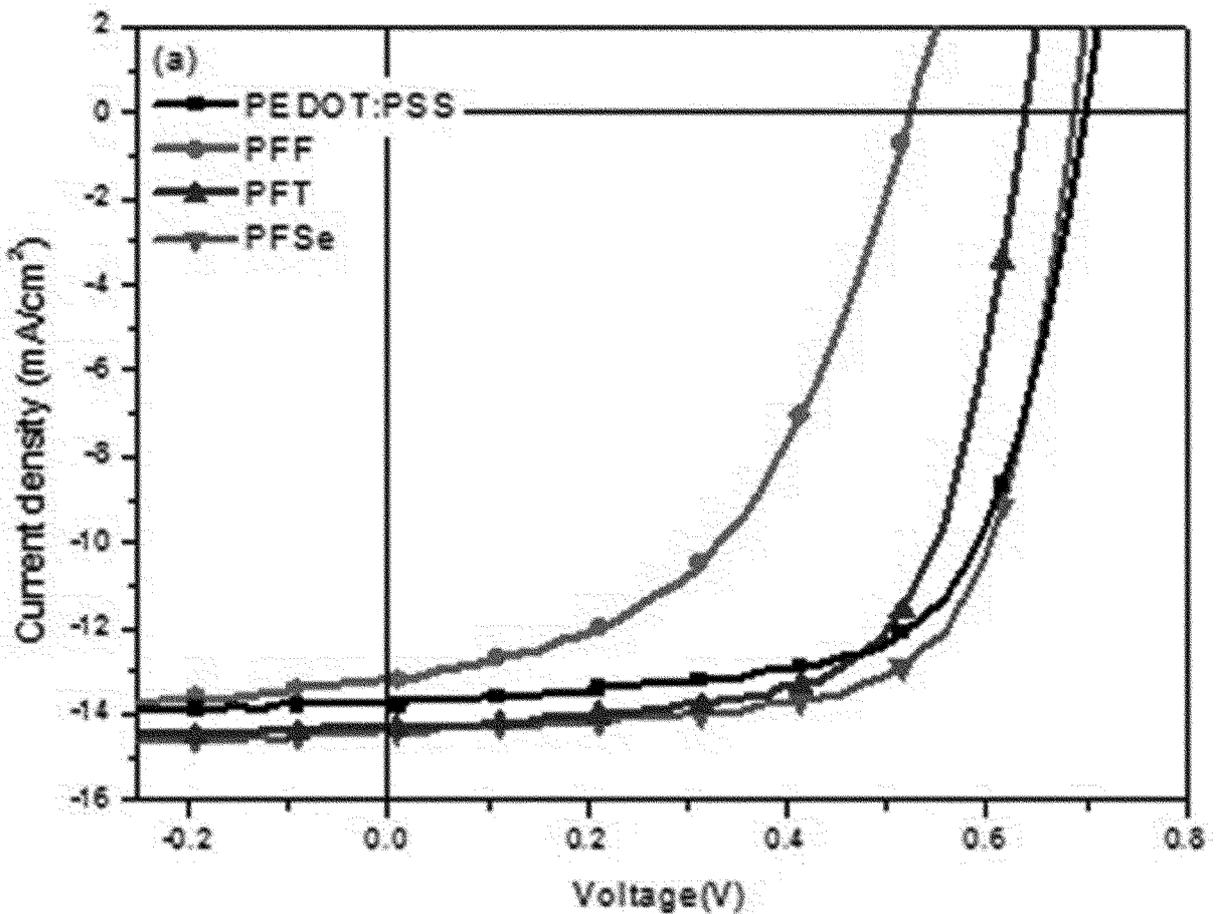
[Fig. 5]



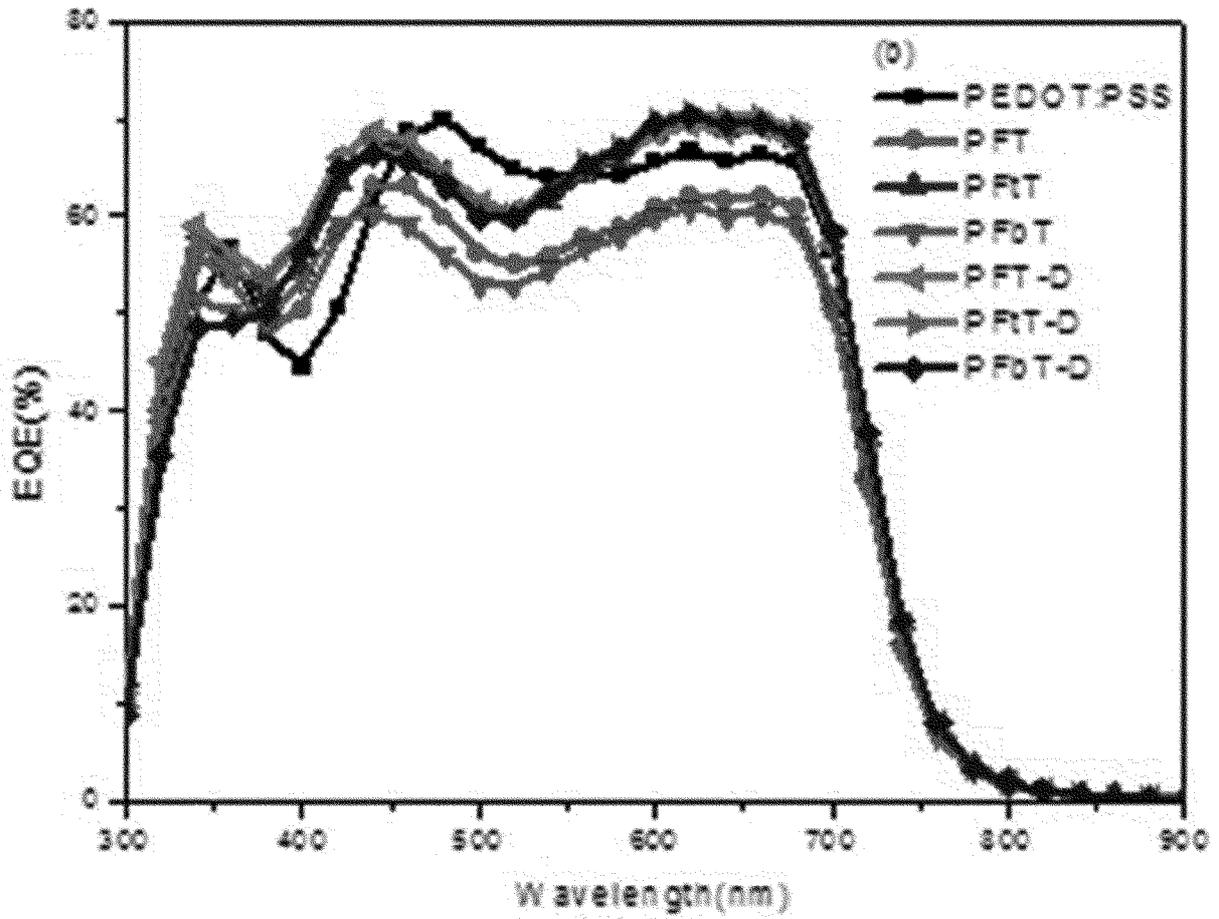
[Fig. 6a]



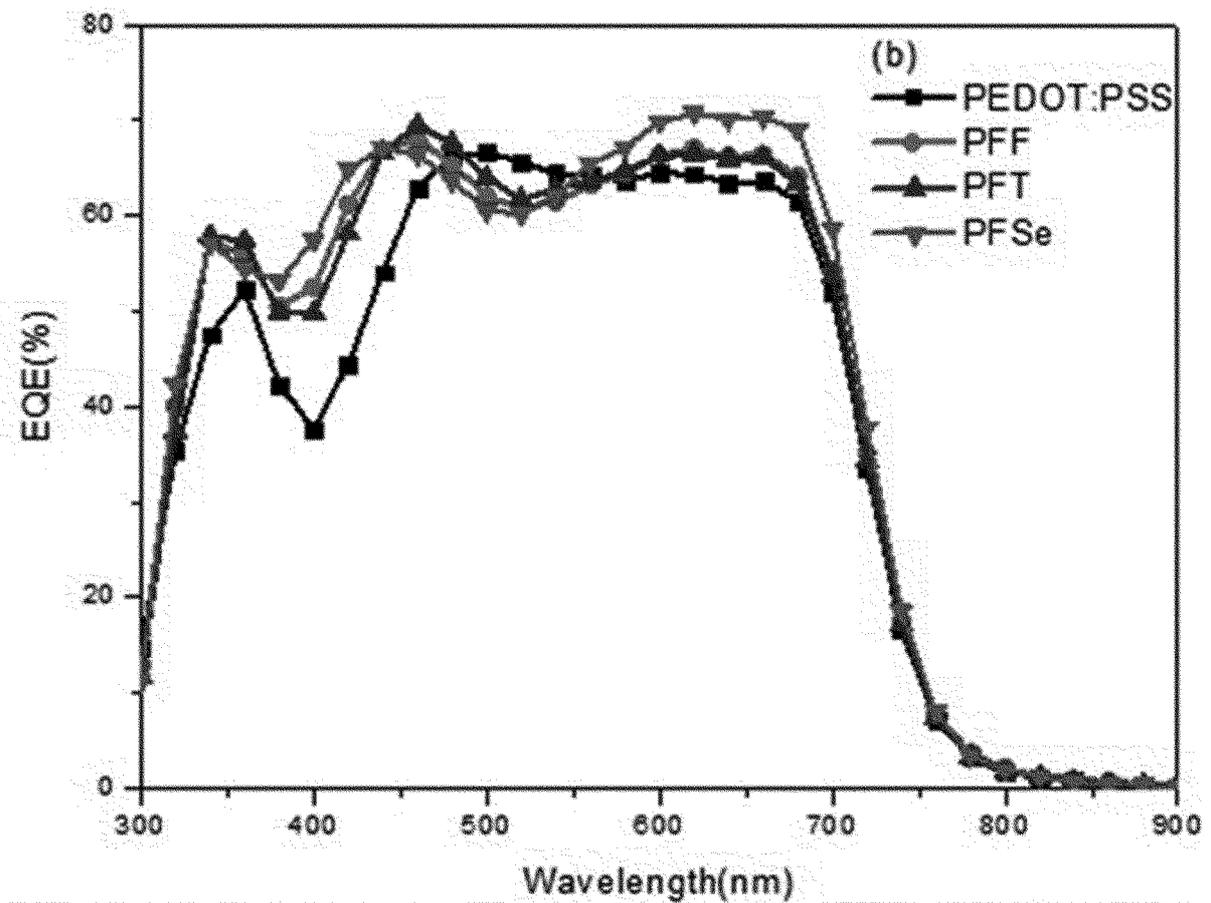
[Fig. 6b]



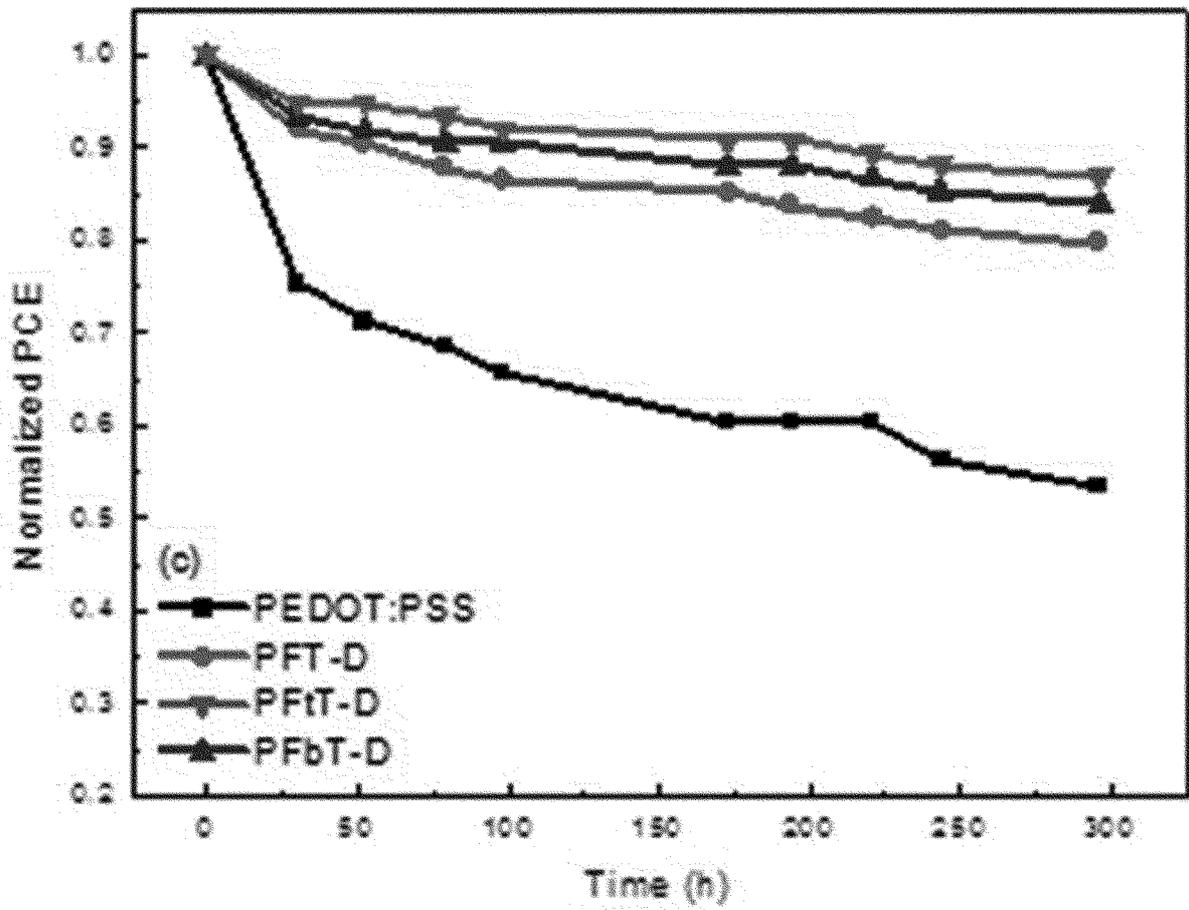
[Fig. 7a]



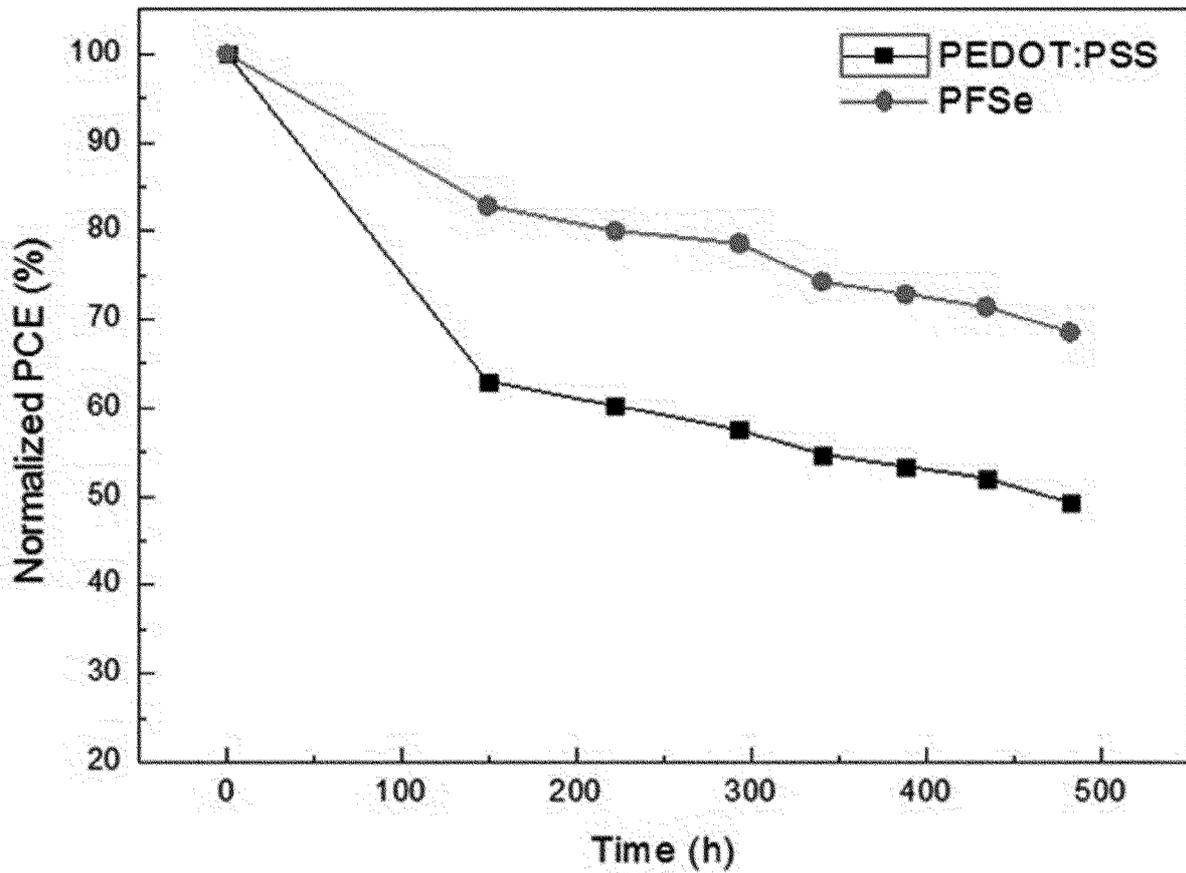
[Fig. 7b]



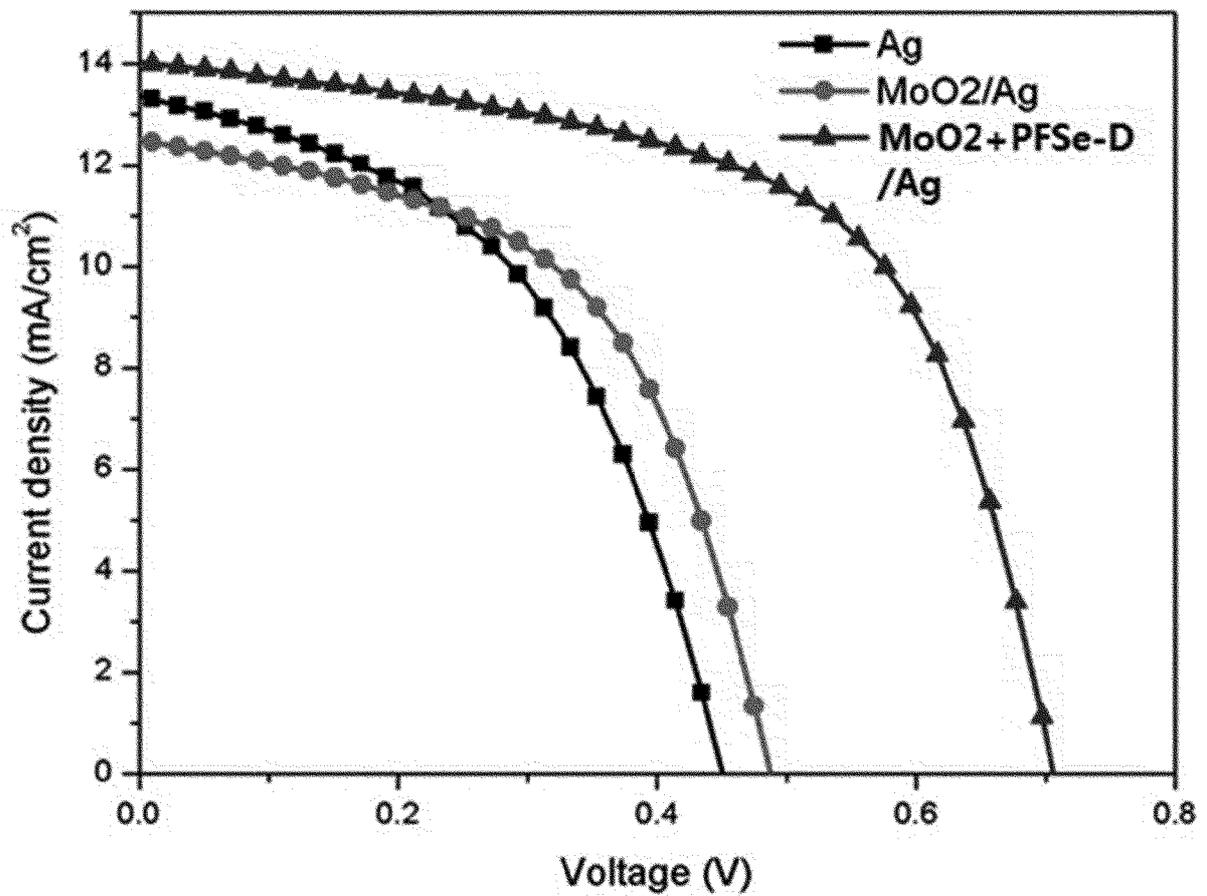
[Fig. 8a]



[Fig. 8b]



[Fig. 9]



[Fig. 10]

