

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018년 7월 19일 (19.07.2018)

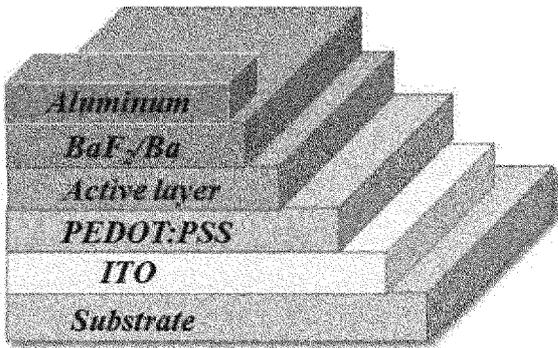


(10) 국제공개번호
WO 2018/131766 A1

- (51) 국제특허분류: C08G 61/02 (2006.01) H01L 51/42 (2006.01) C08G 61/12 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR20 17/008478
- (22) 국제출원일: 2017년 8월 7일 (07.08.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2017-0003384 2017년 1월 10일 (10.01.2017) 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 서울시 서초구 효령로49길 57, 203동 802호 (서초동, 서초2차 이편한세상), Seoul (KR). 김두헌 (KIM, Doo Hun); 05029 서울시 광진구 능동로 120, 건국대학교 신공학관 902호 (화양동), Seoul (KR). 한용운 (HAN, Yong Woon); 12966 경기도 하남시 하남대로887번길 25, 108동 301호 (덕풍동, 하남한솔솔파크), 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, 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 국내 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

(54) Title: PHENAZINE DERIVATIVE HAVING INCREASED SOLUBILITY, AND POLYMER FOR ORGANIC PHOTO-VOLTAIC CONVERSION DEVICE, USING SAME

(54) 발명의 명칭: 용해도를 증가시킨 페나진 유도체 및 이를 이용한 유기광전변환소자용 고분자



(57) Abstract: The present invention relates to a novel hole-transporting polymer and/or single molecule, a preparation method therefor, and an organic photovoltaic conversion device using the novel hole-transporting polymer as an active layer. According to the present invention, provided is a series of processes for preparing a hole-transporting polymer and/or single molecule having excellent photovoltaic conversion efficiency, having enhanced absorbance properties including the absorbance of long wavelengths by having a heterocyclic compound introduced thereto, and having charge transfer properties by the effective transfer of electrons by effective intermolecular stacking. In addition, an organic photovoltaic conversion device using the novel hole-transporting polymer as a photoactive layer is provided, and thus an effect is achieved whereby the organic photovoltaic conversion device may be usefully employed as a next-generation organic photovoltaic conversion device exhibiting stable photovoltaic conversion efficiency and having excellent conversion efficiency.

(57) 요약서 :본 발명은 새로운 정공수송 고분자 및/ 또는 단분자 및 이의 제조방법과 새로운 정공수송 고분자를 활성층으로 채운 유기광전변환 소자에 관한 것으로, 본 발명에 따르면, 헤테로 고리화합물을 도입하면 장파장까지 흡광특성이 향상되고, 분자간의 효과적인 스택킹에 의해 효과적인 전자 이동을 통해 전하의 이동 특성을 갖는 우수한 광전변환 효율의 정공수송 고분자 및/ 또는 단분자의 그 일련의 제조 과정을 제공하고, 상기 정공수송 고분자를 광 활성층으로 채운 유기광전변환소자를 제공함으로써, 안정된 광전 변환 효율을 보이며 그 변환 효율이 우수한 차세대 유기광전변환소자로 유용하게 이용될 수 있는 효과가 있다-



WO 2018/131766 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, ,
MR, NE, SN, TD, TG).

공 개:

- 국제 조사 보고서 와 함 께 (조약 제 21조 (3))

명세서

발명의 명칭: 용해도를 증가시킨 페나진 유도체 및 이를 이용한 유기광전변환 소자용 고분자

기술분야

[1] 본 발명은 정공수송 고분자 및 이를 포함하는 유기광전변환 소자에 관한 것이다.

[2]

배경기술

[3] 최근, 고유가 및 환경오염 문제가 대두되면서 저가의 친환경에너지원에 대한 요구가 급격히 증대되고 있다. 친환경 에너지원으로는 태양광, 풍력, 수력, 파력, 지열 등이 대표적 인데, 이중 태양광을 이용하여 전력을 생산할 수 있는 태양광 발전은 환경오염 의 위험이 없는 무궁무진한 에너지원이다. 일례로 지구상에 서 실제 사용가능 한 태양에너지 양은 600TW(ITW=1x1,012 Watts) 로, 현재 사용되고 있는 모든 에너지의 60배로 평가되는 매우 막대한 양이다. 이러한 연유로, 태양광을 이용한 광전소자에 대한 연구는 지난 수십 년간 수행되어 왔으며, 현재는 실리콘 웨이퍼를 이용한 무기 태양전지가 상용화되어 있다.

[4] 그러나 무기 태양전지는 원료비용이 많이 들어 장기간의 대단위 발전용으로 사용될 뿐 저가의 전자제품용 에너지원이나 유연디 스플레 이와 결합된 유연태양전지 또는 입을 수 있는 태양전지 에는 적합하지 않다. 이에 유기반도체를 이용한 태양전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[5] 유기 광전변 환현상 (photovoltaic, PV) 은 태양광을 받은 유기활성층에서 광자가 전자(electron) 과 정공(hole) 으로 분리되어 엑시톤을 형성하고, 이는 전자 주게(donor) 와 전자 받 게(acceptor) 물질의 계면으로 이동하고 각각의 LUMO 레벨의 차이에 의해 분리되어 전기를 생산하는 것을 의미한다.

[6] 유기물 에서의 광 전변환 현상은 1987년 이스트만 코닥사 (Eastmann Kodak Co.) 의 탕 등 (Tang et al.) 이 ITO/CuPc (30nm)/PV (50nm)/Ag 의 구조로 소자를 만들어 AM2.0 조건 하에서 0.95% 의 광 전변환 효율을 처음 보고하 였다. 이후 1% 이하의 광 전변환 효율에 머물던 것이 풀러렌(fullerene) 의 도입 및 이의 유도체인 PCBM 의 개발에 힘입어 상당한 진보를 이루었다.

[7] 일반적으로 고 효율의 광 전변환 효율을 위해서는 넓은 범위의 태양광을 흡수할 수 있는 광자 수집(photon harvesting) 특성이 선행되어야 하고, 효과적인 전자 및 정공 수송이 가능하도록 분자간의 효과적인 스택킹(stackng) 이 필요하다. 이를 위해서는 고분자의 주쇄에 효과적인 분자 스택킹을 제공할 수 있는 분자 구조체를 도입하여 고분자간의 스택킹을 유도하여 전하 이동도를 높일 수 있다.

[8] 따라서, 용해도, 산화안정성 및 전하 이동도가 우수한 특성을 갖는 페나진(phenazine) 유도체를, 푸시풀(push-pull) 구조의 유기광전변환 소자의

활성층으로 사용한 새로운 광전변환고분자와 이를 이용한 유기광전변환소자의 개발이 요구되고 있다.

[9]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[10] 본 발명의 목적은, 용해도와 산화안정성이 우수하고 높은 용해도를 갖으며 분자간의 $\pi-\pi$ 스택킹에 의해 높은 전하 이동도를 갖는 우수한 광전변환 효율의 정공수송 고분자를 제공하고, 상기 정공수송 고분자를 정공수송 층으로 채용한 유기광전변환소자(Organic photoelectric conversion device)를 제공하는 것이다.

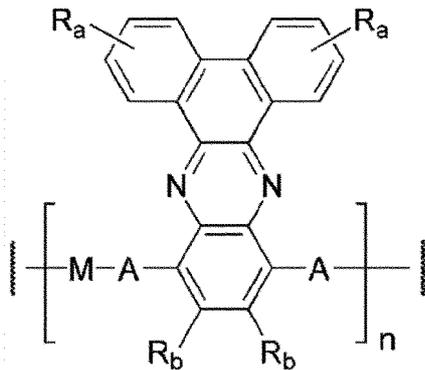
[11]

과제 해결 수단

[12] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은, 하기 화학식 1로 나타내는 중합단위를 포함하는 정공수송 고분자를 제공한다.

[13] [화학식 1]

[14]



[15] 상기 화학식 1에서,

[16] M은 전자주게 특성을 나타내는 분자(p-type molecular) 이고,

[17] A는 서로 독립적으로 단일결합, 탄소수 1 내지 20의 알킬렌, 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌, 탄소수 2 내지 탄소수 20의 알키닐렌, 탄소수 7 내지 15의 아르알 킬렌, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알 킬렌, 탄소수 6 내지 20의 알키닐렌, 탄소수 6 내지 30의 아릴렌, 탄소수 7 내지 20의 아르아릴렌 또는 탄소수 4 내지 20의 헤테로아릴렌 이며,

[18] R_a 는 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 탄소수 5 내지 30의 헤테로아릴기 이고,

[19] 상기 아릴기 또는 헤테로아릴기에 존재하는 수소 중 어느 하나 이상은 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 치환되거나 비치환되며,

[20] R_b 는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 탄소수 5 내지 30의

헤테로아릴기 이고,
 [21] 상기 아릴기 또는 헤테로아릴기에 존재하는 수소 중 어느 하나 이상은 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 치환되거나 비치환되며,

[22] n은 1 내지 1,000,000 인 정수이다.

[23]

[24] 또한, 본 발명은 제1전극, 상기 정공수송 고분자를 포함하는 층, 광전변환층 및 제2전극이 적층된 유기광전변환 소자를 제공한다.

[25]

발명의 효과

[26] 본 발명은 용해도와 산화안정성이 우수하고 분자간의 스택킹에 의해 높은 전자 이동도를 갖는 우수한 광전변환 효율을 갖는 정공수송 고분자를 제공함으로써, 상기 고분자를 정공수송 층으로 채용하여 광전변환 효율이 우수한 유기광전변환 소자의 제조가 가능하고, 상기 유기광전변환소자는 스프인코팅 등의 비교적 간단한 공정으로 제조가 용이하며, 적절한 전자 주게 혹은 전자 받게 물질을 선택하여 분자간 상호작용을 이용함으로써, HOMO 레벨 및 LUMO 레벨이 안정된 광전변환 효율을 보이며, 광전변환 효율이 우수한 차세대 유기광전변환 소자로 유용하게 활용될 수 있다.

[27]

도면의 간단한 설명

[28] 도 1은 본 발명의 실시예 3 및 4에 따른 유기광전변환 소자의 단면도이다.

[29] 도 2 및 3은 각각 실시예 1 및 2의 광흡수 스펙트럼이다.

[30] 도 4는 실시예 3의 전기화학적 특성을 평가한 CV(cyclic voltammetry) 그래프이다.

[31] 도 5는 실시예 3에 따른 유기광전변환 소자의 효율을 보여주는 그래프이다.

[32]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

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

[34] 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.

[35] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용할 수 있지만, 구성요소들은 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

[36] 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.

[37] 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.

[38] 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있다.

[39]

[40] 본 발명은, 용해도와 산화안정성이 우수하고 분자간의 스택킹에 의해 높은 전하 이동도를 갖는 우수한 광전변환 효율의 정공수송 고분자 및/또는 단분자의 그 일련의 제조 과정을 제공하고, 상기 정공수송 고분자를 광활성층으로 채용한 유기광전변환 소자를 제공하는데 있다.

[41]

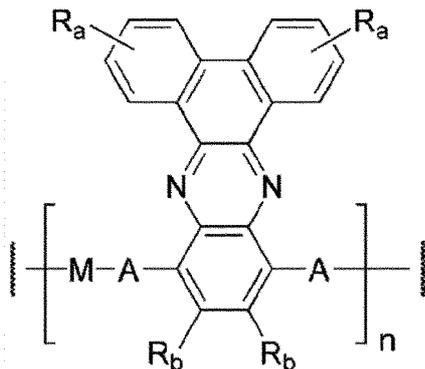
[42] 이하, 본 발명에 의한 정공수송 고분자를 상세하게 설명하기로 한다.

[43]

[44] 본 발명에 따른 정공수송 고분자는 하기 화학식 1로 나타내는 중합단위를 포함한다.

[45] [화학식 1]

[46]

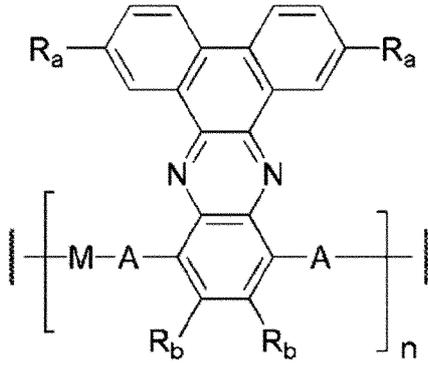


[47] 상기 화학식 1에서,

[48] M은 전자주개 특성을 나타내는 분자(p-type molecular) 이고,

[49] A는 서로 독립적으로 단일결합, 탄소수 1 내지 20의 알킬렌, 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌, 탄소수 2 내지 탄소수 20의 알키닐렌, 탄소수 7 내지 15의 아르알킬렌, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬렌, 탄소수 6 내지 20의 알키닐렌, 탄소수 6 내지 30의 아릴렌, 탄소수 7 내지 20의 아르아릴렌 또는 탄소수 4 내지 20의

[60]



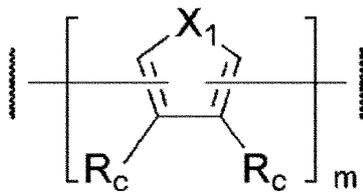
[61] 상기 화학식 1-a 및 1-b에서, M, A, R_a , R_b 및 n은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[62]

[63] 또한, 본 발명에 따른 전자 주개 특성을 갖는 분자(p-type molecular)는 전자 주개 특성을 갖는 것이라면 특별히 제한하지는 않으나, 예를 들면, 하기 화학식 2-a 내지 화학식 2-c로 나타내는 분자로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

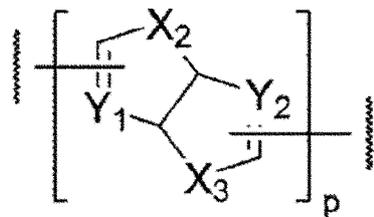
[64] [화학식 2-a]

[65]



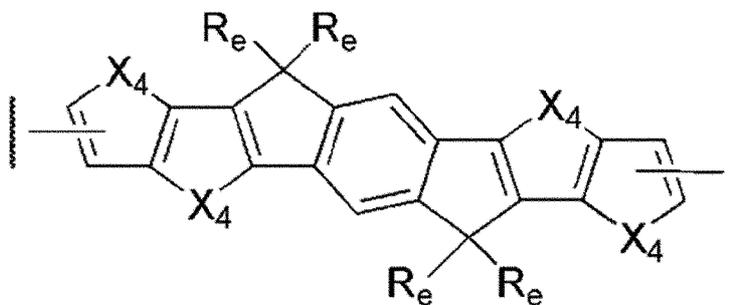
[66] [화학식 2-b]

[67]



[68] [화학식 2-c]

[69]

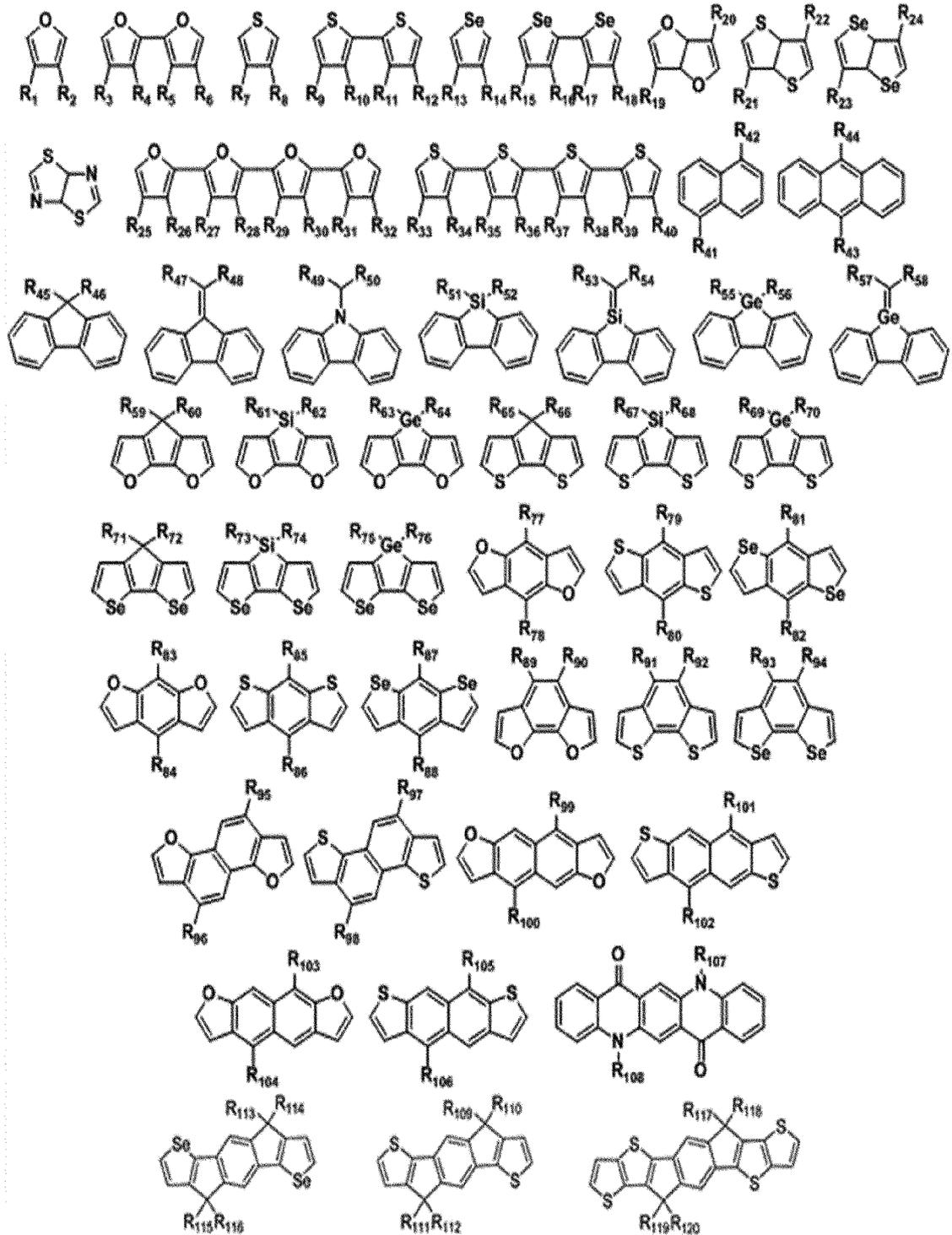


[70] 상기 화학식 2-a 내지 2-c에서,

[71] X_i 내지 X_4 는 서로 독립적으로 O, S 또는 Se이고,[72] Y_i 및 Y_2 는 서로 독립적으로 N 또는 C- R_d 이며,

- [73] R_c 내지 R_e 는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 5 내지 30의 헤테로아릴기 이고,
- [74] 상기 아릴기 및 헤테로아릴기에 존재하는 수소 중 어느 하나 이상은 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 치환되거나 비치환되며,
- [75] m 및 p 는 서로 독립적으로 1 내지 10의 정수이다.
- [76]
- [77] 구체적으로 상기 화학식 2-a에서,
- [78] X_1 은 0, S 또는 Se이고, R_c 는 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이며, m 은 1 내지 4일 수 있다.
- [79] 보다 구체적으로 상기 화학식 2-a에서 X_1 은 S이고, $\frac{3}{4}$ 는 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이며, m 은 1일 수 있다.
- [80]
- [81] 또한, 상기 화학식 2-b에서,
- [82] X_2 및 X_3 은 서로 독립적으로 0, S 또는 Se이고, Y_1 및 Y_2 는 서로 독립적으로 N 또는 C-R_d이며, R_d 는 수소 또는 탄소수 1 내지 25의 알킬기이고, ρ 는 1일 수 있다.
- [83]
- [84] 나아가 상기 화학식 2-c에서,
- [85] X_4 는 0, S 또는 Se이고,
- [86] R_e 는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 5 내지 30의 헤테로아릴기 이고,
- [87] 상기 아릴기 및 헤테로아릴기에 존재하는 수소 중 어느 하나 이상은 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 치환되거나 비치환될 수 있다.
- [88]
- [89] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 전자 주개 특성을 갖는 분자(p-type molecular)는, 상기 화학식 2-d로 나타내는 화합물 중에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [90] [화학식 2-d]

[91]



[92]

[93]

상기 화학식 2-d에서,

[94]

¼ 내지 R₁₂₀은 서로 독립적으로 수소; 할로겐; 탄소수 1 내지 25의 알킬기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기; 탄소수 5 내지 30의 아릴기; 싸이오 펜기; 셀로노 펜기; 피롤기 ;또는 싸 이아졸기 이고,

[95]

상기 아릴기, 싸이오 펜기, 셀로노 펜기, 피롤기 및 싸 이아졸기에 존재하는 수소 중 어느 하나 이상은 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기,

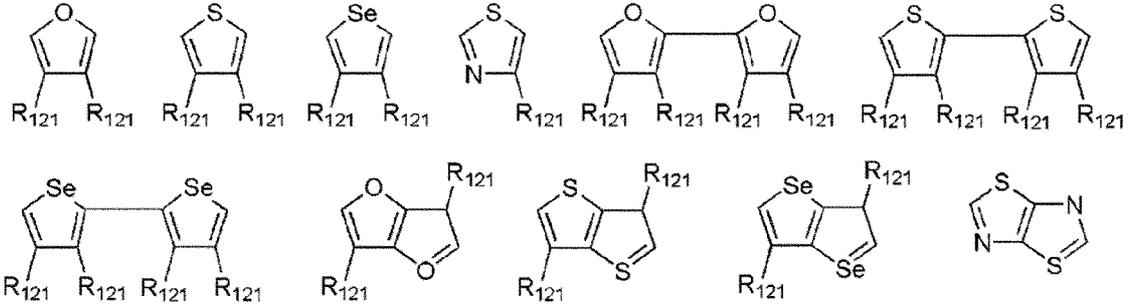
또는 탄소수 1 내지 30의 아릴기로 치환 또는 비치환 된다.

[96]

[97] 이와 더불어, 본 발명에 따른 A는 단일결합이거나, 하기 화학식 9로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[98] [화학식 9]

[99]



[100] 상기 화합물에서 R_{121} 은 서로 독립적으로 수소; 할로겐; 탄소수 1 내지 25의 알킬기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기; 탄소수 5 내지 30의 아릴기; 싸이오 펜기; 셀로노 펜기; 피롤기 ;또는 싸 이아졸기 이고,

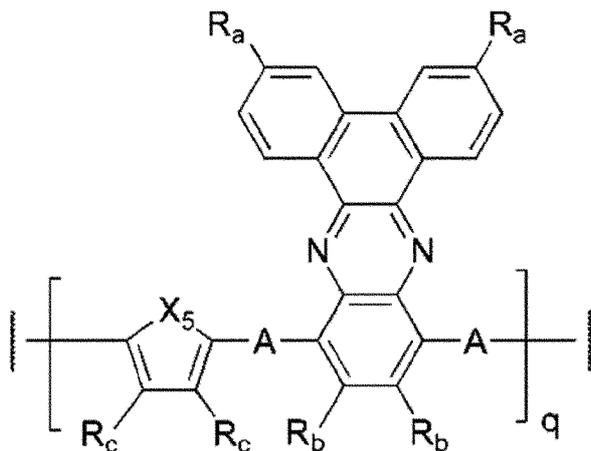
[101] 상기 아릴기, 싸이오 펜기, 셀로노 펜기, 피롤기 및 싸 이아졸기에 존재하는 수소 중 어느 하나 이상은 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기, 또는 탄소수 1 내지 30의 아릴기로 치환 또는 비치환 된다.

[102]

[103] 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 나타내는 중합단위는 하기 화학식 3 내지 6으로 나타내는 중합단위로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 중합단 위를 포함할 수 있다.

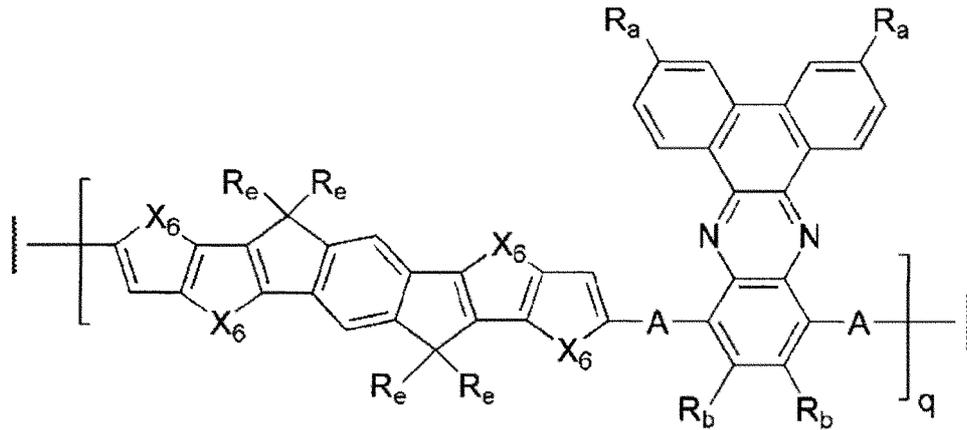
[104] [화학식 3]

[105]



[106] [화학식 4]

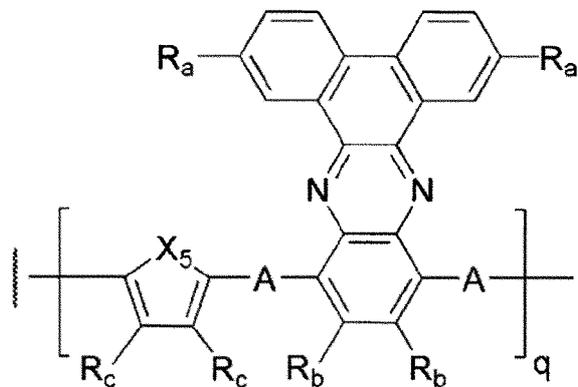
[107]



[108]

[화학식 5]

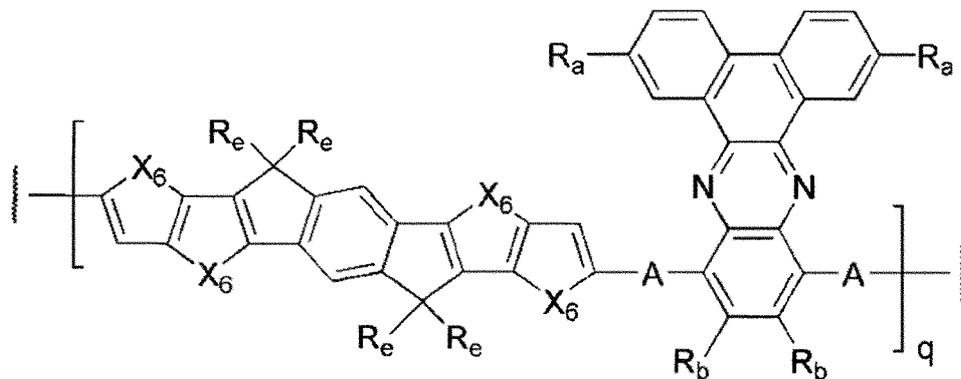
[109]



[110]

[화학식 6]

[111]



[112]

상기 화학식 3 내지 6에서,

[113]

A는 단일결합 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬렌 이고,

[114]

X₅ 및 X₆은 서로 독립적으로 0 또는 S이며,

[115]

R_a 및 R_b는 서로 독립적으로 수소, 펜틸옥 시기, 헥실옥 시기, 헵틸옥 시기, 옥틸옥 시기 또는 노닐옥 시기이고,

[116]

R_c 및 R_e는 서로 독립적으로 수소, 메틸기, 에틸기, 메톡시, 에톡시, 페닐기, 나프틸기, 피롤기 또는 싸이아졸기 이며,

[117]

상기 페닐기, 나프틸기, 피롤기 및 싸이아졸기에 존재하는 수소 중 어느 하나 이상은 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기 또는 노닐기로 치환되거나 비치환되고,

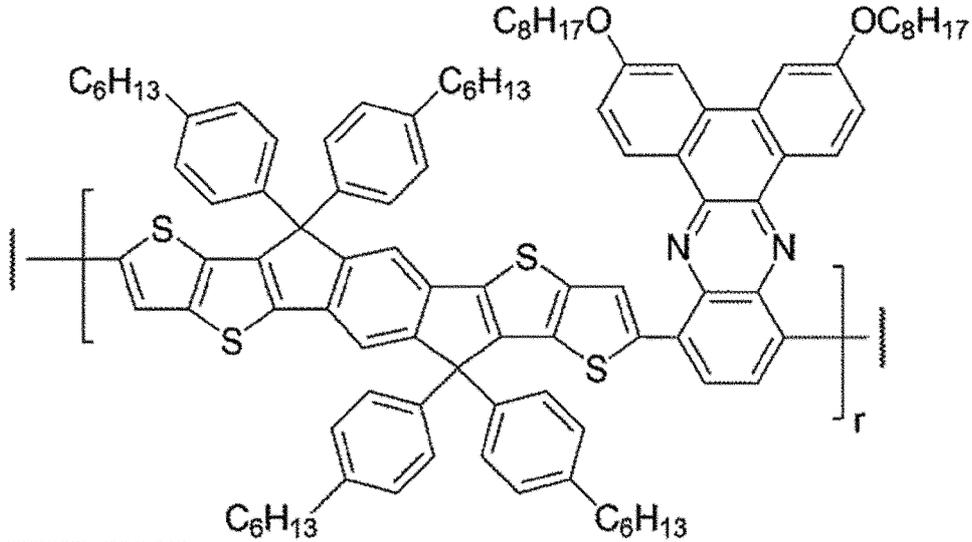
[118] q는 1 내지 1,000의 정수이다.

[119]

[120] 하나의 예로서, 본 발명에서 화학식 1로 나타내는 중합단위는 하기 화학식 7 및 8로 나타내는 중합단위로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 중합단위를 포함할 수 있다.

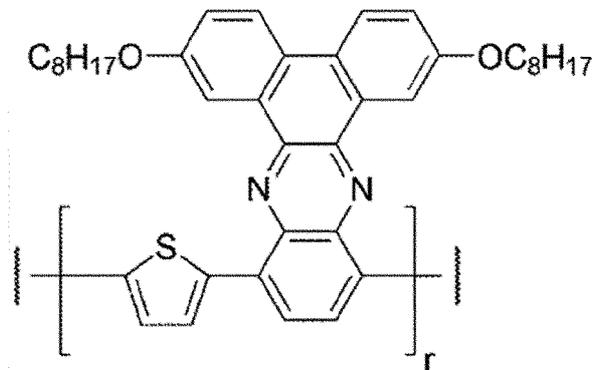
[121] [화학식 7]

[122]



[123] [화학식 8]

[124]



[125] 상기 화학식 7 및 8에서, r은 1 내지 1,000의 정수이다.

[126]

[127] 본 발명에 따른 정공수송 고분자는, 화학식 1로 나타내는 중합단위에 페나진 유도체를 포함함으로써 용해도가 월등히 증가되어, 상기 정공수송 고분자를 포함하는 유기광전변환 소자는 우수한 평면성에 따른 분자간의 효과적인 스택킹을 통해 전하와 전자의 이동 특성이 우수한 유기광전변환 소자를 제공할 수 있다.

[128]

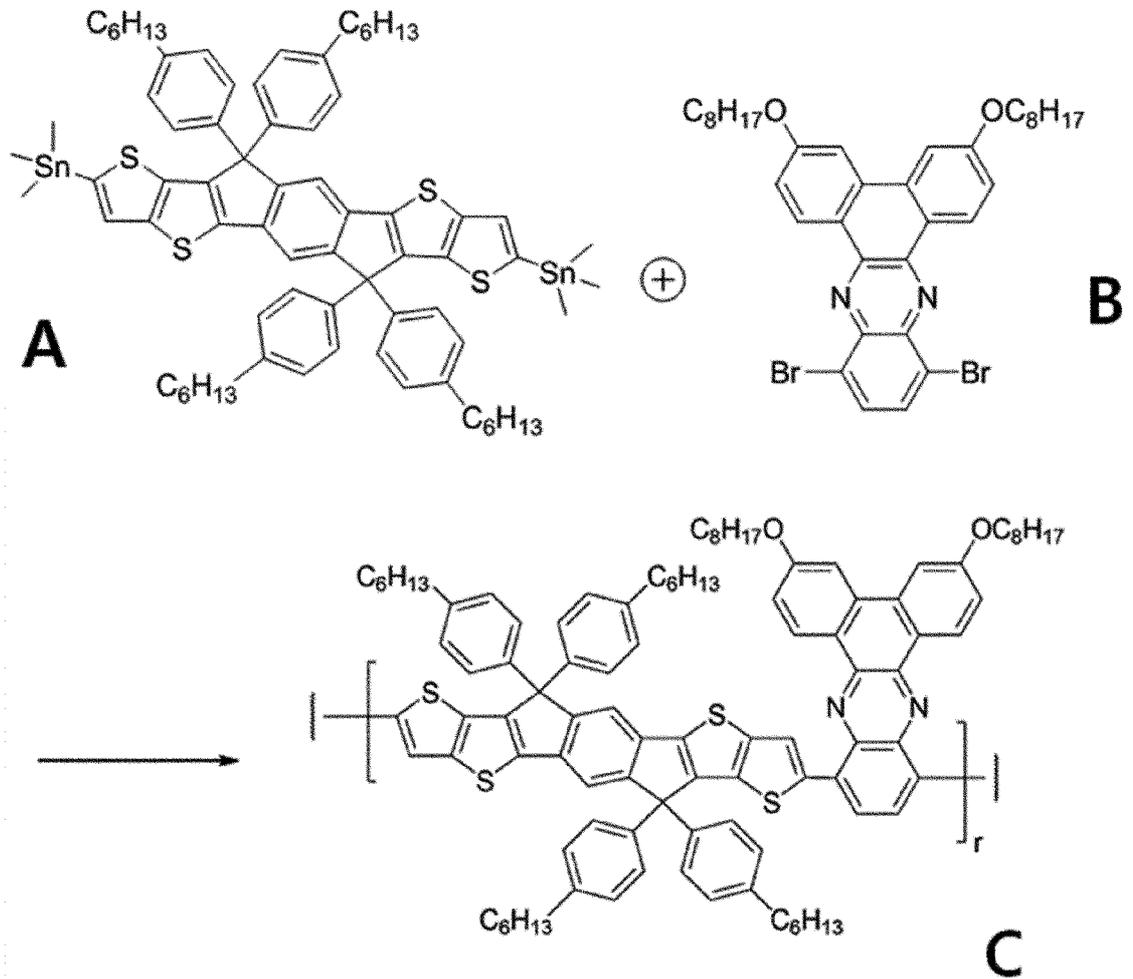
[129] 나아가 본 발명은, 정공수송 고분자의 제조방법을 제공한다.

[130] 본 발명에 따른 정공수송 고분자의 제조방법은, 이 기술이 속하는 분야에서

통상적으로 고분자 화합물의 제조하는 방법이라면 특별히 제한하지 않으나, 구체적으로 하기 반응식 1 및 2의 과정을 포함할 수 있다.

[131] [반응식 1]

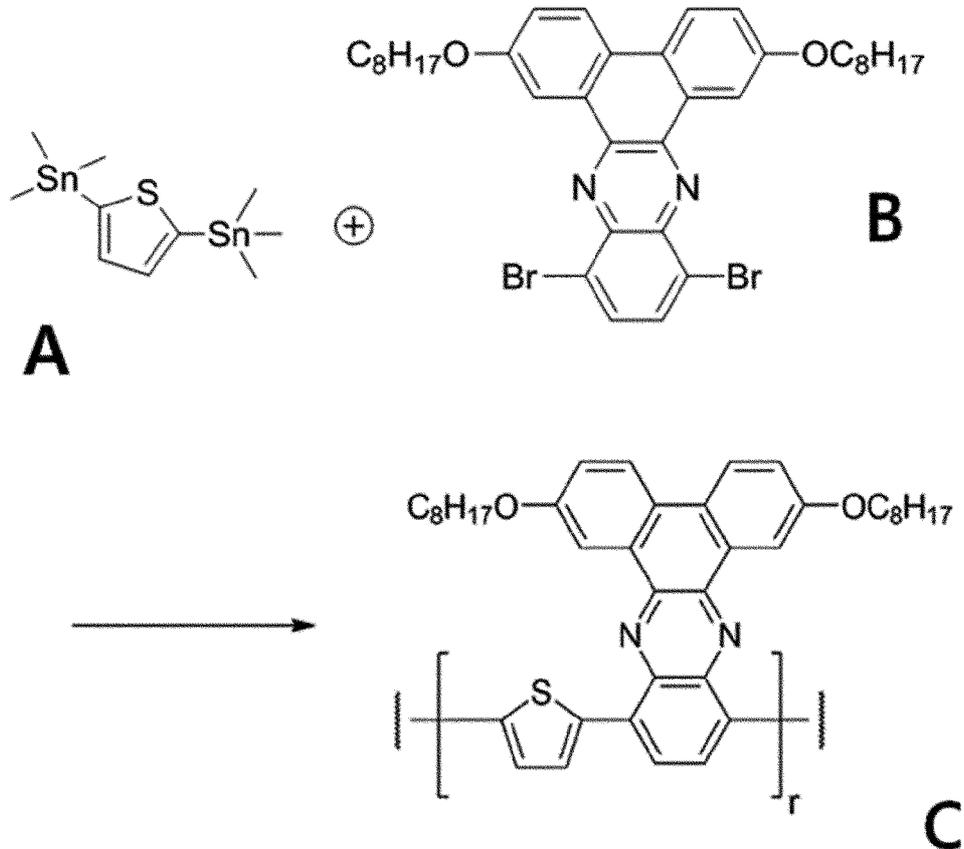
[132]



[133]

[134] [반응식 2]

[135]



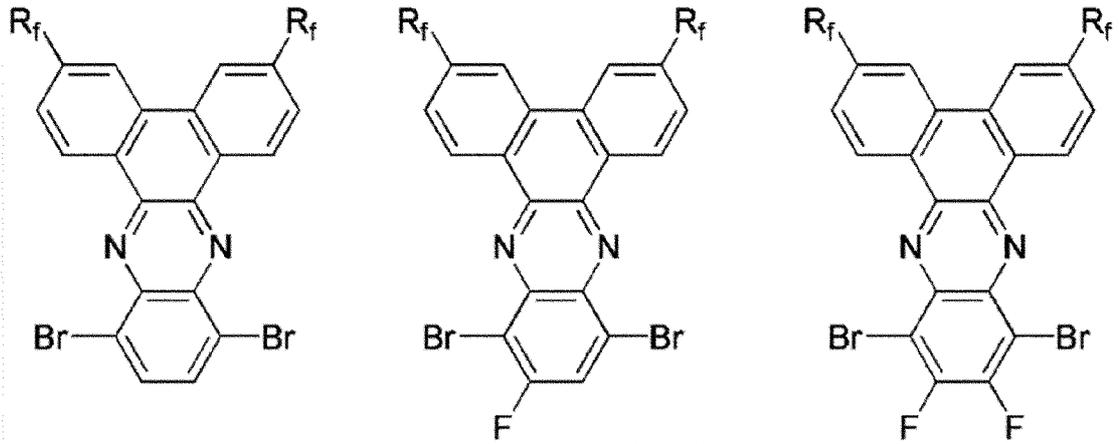
[136] 예를 들어, 본 발명에 따른 정공수송 고분자는 스틸 커플링(stille coupling) 을 이용하여 제조할 수 있다. 이 때, 용매로는 자일렌(xylene), 톨루엔(toluene), 디메틸포름아미드(DMF) 등을 사용할 수 있고, 테트라키스(트리 페닐포스핀) 팔라듐 (tetraMstriphenylphosphinepalladium) 을 0.5 내지 10 몰%를 사용하여 중합체를 얻을 수 있다.

[137] 구체적으로 상기 반응식 1을 설명하면, 톨루엔(Toluene) 에 페나진 전구체(B) 및 M 전구체(A) 를 넣고 교반 후, 테트라키스(트리 페닐포스핀) 팔라듐 (tetraMstriphenylphosphinepalladium) 1.5 몰%을 48시간(90 °C) 교반할 수 있다. 이후 브로모싸 이오 펜(bromothiophene) 을 0.1 ml 떨어뜨리고 12시간 반응을 수행할 수 있다. TLC 확인 후 반응이 종결되면 HC1로 담금질 시킬 수 있다. 그런 다음 클로로포름으로 추출 및 증류수로 씻은 후 수분을 제거하고 컬럼 정제하여 상기 반응식 1의 정공수송 고분자(C) 를 수득할 수 있다.

[138] 본 발명의 반응식 1에서는, 정공수송 고분자를 제조하기 위한 전구체(B) 로서, 하기 화학식 10으로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

[139] [화학식 10]

[140]



[141]

상기 화학식 10에서,

[142]

R_f 는 서로 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 25의 알킬기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기; 탄소수 5 내지 30의 아릴기; 페닐기 ;또는 피롤기이고,

[143]

상기 아릴기, 페닐기 및 피롤기에 존재하는 수소 중 어느 하나 이상은 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기, 또는 탄소수 1 내지 30의 아릴기로 치환 또는 비치환된다.

[144]

[145]

하나의 예로서, 반응식 1에서 상기 페나진 전구체 (B) 는 10-13- 디브로모 -3,6- 비스(옥틸 옥시) 디벤조 [a,c] 페나진(10,13-dibromo-3,6-bis(octyl oxy)dibenzo[a,c]phenazine) 을 사용할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[146]

또한, 상기 M 전구체 (A) 는 중합단위에 전자주게 특성을 나타내는 분자를 형성하는 것이라면 특별히 제한하지 않으나, 하나의 예로서, 상기 M 전구체 (A) 는 인타센디티에노-티오펜(indacenodithieno-thiophene) 을 사용할 수 있다.

[147]

[148]

반응식 2를 설명하면, 톨루엔 (Toluene) 에 페나진 전구체 (B) 및 M 전구체 (A), 테트라키스(트리 페닐포스핀) 팔라듐 (tetraMstriphenylphosphinepalladium) 1.5 몰%을 넣고, 48시간(90 °C) 교반할 수 있다. 이후 브로모싸 이오펜 (bromothiophene) 을 0.1 ml 떨어뜨리고 12시간 반응을 수행할 수 있다. TLC 확인 후 반응이 종결되면 HC1로 담금질 시킬 수 있다. 그런 다음 클로로포름으로 추출 및 증류수로 씻은 후 수분을 제거 하고 컬럼 정제하여 상기 반응식 2의 정공수송 고분자 (C) 를 수득할 수 있다.

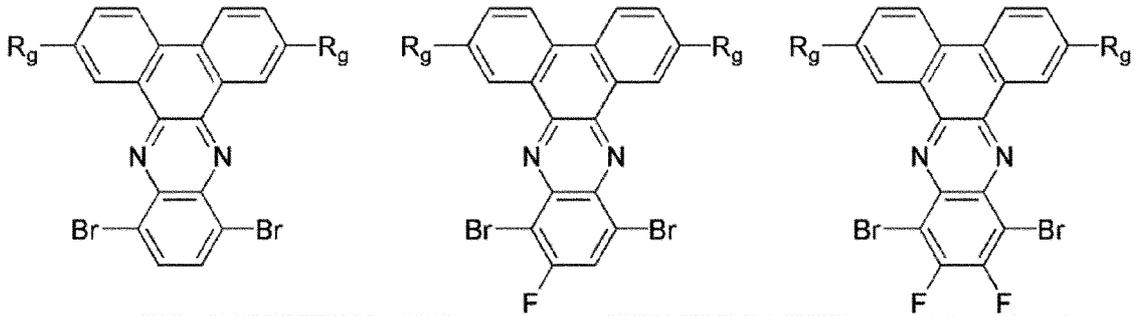
[149]

본 발명의 반응식 2에서는, 정공수송 고분자를 제조하기 위한 출발물질로서, 하기 화학식 11로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

[150]

[화학식 11]

[151]



[152]

상기 화학식 11에서,

[153]

R_g 는 서로 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 25의 알킬기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기; 탄소수 5 내지 30의 아릴기; 페닐기; 또는 피롤기이고,

[154]

상기 아릴기, 페닐기 및 피롤기에 존재하는 수소 중 어느 하나 이상은 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기, 또는 탄소수 1 내지 30의 아릴기로 치환 또는 비치환된다.

[155]

[156]

하나의 예로서, 반응식 2에서 상기 페나진 전구체 (B) 는 10-13- 디브로모 -2,7- 비스(옥틸 옥시) 디벤조 [a,c] 페나진(10,13-dibromo-2,7-bis(octyl oxy)dibenzo[a,c]phenazine) 을 사용할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[157]

또한, 상기 M 전구체 (A) 는 중합단위 에 전자주게 특성을 나타내는 분자를 형성하는 것이라면 특별히 제한하지 않으나, 하나의 예로서, 상기 M 전구체 (A) 는

2,5- 비스(트리 메틸스 탄닐) 티오 펜(2,5-bis(trimethylstannyl)thiophene) 을 사용할 수 있다.

[158]

[159]

이하, 본 발명에 의한 유기광 전변환 소자를 상세하게 설명하기로 한다.

[160]

[161]

본 발명에 따른 유기광 전변환소 자는, 제1전극; 본 발명에 따른 정공수송 고분자를 포함하는 층; 광전변 환층; 및 제2전극이 적층된 구조이다. 또한, 본 발명에 따른 유기광 전변환소 자는, 제1전극; 본 발명에 따른 정공수송 고분자를 포함하는 정공수송층; 광전변 환층; 및 제2전극이 적층된 구조일 수 있다.

[162]

본 발명의 유기광 전변환 소자의 구성은 애노드, 광전변환층 및 캐소드를 포함하는 가장 일반적인 소자 구성은 물론 정공수송층 및/또는 전자수 송층이 더 포함될 수 있다. 여기서 상기 애노드는 본 발명의 제1전극을 의미할 수 있으며, 캐소드는 본 발명의 제2전극을 의미할 수 있다. 또한, 본 발명의 유기광 전변환 소자는 애노드, 정공수송층, 광전변 환층, 전자수 송층, 캐소드의 순으로 제조될 수도 있고, 그 반대의 순서, 즉 캐소드, 전자수 송층, 광전변 환층, 정공수송층 및 애노드의 순으로 제조하여 도 무방하다. 이때, 상기 광전변 환층은 스프인 코팅에 의해 형성될 수 있고, 그 두께는 10 내지 10,000 Å의 범위를 가질 수

있다. 또한, 상기 정공수송층은 애노드 전극 상부에 진공증착 또는 스프인코팅으로 형성될 수 있으며, 상기 전자수송층은 캐소드를 형성하기 전에 광전변환층의 상부에 형성될 수 있다. 또한, 상기 전자수송층은 통상적인 전자수송층 형성용 물질을 사용할 수 있고, 상기 정공수송층 및 전자수송층의 두께는 1 내지 10,000Å의 범위일 수 있다.

[163] 본 발명에서 상기 제1전극은 애노드 전극을 의미하는 것일 수 있으며, 제1전극은 투명 기판을 더 포함할 수 있다. 이때, 투명 기판으로는, 기판으로는 통상적인 유기광전변환소자에서 사용되고, 투명성, 표면평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 기판이라면, 제한 없이 사용할 수 있으나, 구체적으로 예를 들면, 투명 유리(glass) 기판이나 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (polyethylene terephthalate, PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트 (polyethylene naphthalate, PEN), 폴리프로필렌 (polypropylene, PP), 폴리이미드 (polyamide, PI), 트리아세틸 셀룰로오스 (triacetyl cellulose, TAC) 등을 포함하는 투명 수지기판을 사용할 수 있고, 더욱 구체적으로는 투명 유리 기판을 사용할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 애노드 전극은 상기 투명 기판 상부에 애노드 전극용 물질이 코팅된 것일 수 있으며, 이때, 애노드 전극용 물질로는 투명하고 전도성과 투명성을 구현할 수 있는 산화인듐주석 (ITO), 산화주석 (SnO₂), 산화아연 (ZnO), SnO₂-Sb₂O₃ 등을 포함할 수 있다.

[164] 본 발명에서 상기 정공수송층 및 전자수송층은 제1전극과 광전변환층 간의 계면 에너지를 제어하여 전하의 흐름을 원활하게 유도하고, 전공이동도를 향상시키는 기능을 가질 수 있다. 이때, 정공수송층 및 전자수송층 물질은 특별히 제한되지는 않으나, 구체적으로 정공수송층 물질로는 PEDOT:PSS(Poly(3,4-ethylenedioxy-thiophene) doped with poly(styrenesulfonic acid)), N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD) 이 사용될 수 있으며, 전자수송층 물질로는 알루미늄 트리하이드록시 퀴놀린(aluminium trihydroxy quinoline ;Alq₃), 1,3,4-옥사다이아졸 유도체인 PBD(2-(4-biphenyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole), 퀴녹살린 유도체인 TPQ(1,3,4-tris[(3-phenyl-6-trifluoromethyl)quinoxaline-2-yl]benzene) 및 트리아졸 유도체 등이 사용될 수 있다. 상기 전자수송층 및 정공수송층은 전자와 정공을 광전변환용 고분자로 효율적으로 전달시켜 줌으로써 생성되는 전하의 전극으로의 이동확률을 높이는 역할을 할 수 있다.

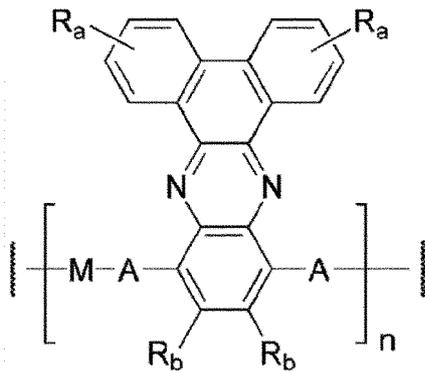
[165] 본 발명에 따른 상기 광전변환층은 실질적으로 전기 에너지를 생성하는 기능을 수행하는 활성층으로서 벌크 이종 접합구조 또는 이종층 접합구조일 수 있다. 상기 벌크 이종 접합 구조는 벌크 헤테로정션(BHJ: bulk heterojunction) 접합형일 수 있으며 상기 이종층 접합 구조는 바이레이어(bi-layer) 접합형일 수 있다. 상기 BHJ(bulk heterojunction) 접합형 광활성 단위는 n형 반도체와 p형 반도체가 블렌드된 광활성층을 포함할 수 있다. 또한, 상기 바이레이어(bi-layer) p-n 접합형 광활성 단위는 p형 반도체 박막과 n형 반도체 박막의 2개 층으로 이루어진

광활성층을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 광전변 환층은 광 여기에 의하여 p형 반도체가 전자와 정공이 쌍을 이룬 엑시톤(exciton)을 형성하고, 상기 엑시톤이 p-n 접합부에서 전자와 정공으로 분리된다. 분리된 전자와 정공은 n형 반도체 박막 및 p형 반도체 박막으로 각각 이동하고 이들이 각각 제1전극과 제2전극에 수집됨으로써 외부에서 전기 에너지로 이용할 수 있다. 이때, 상기 광전변 환층은 광활성물질로서 p-유기반도체 화합물인 전자공여 물질과 n-유기반도체 물질인 전자수용 물질을 포함할 수 있다. 상기 광전변 환층은 광 여기에 의하여 상기 전자공여 물질이 전자와 정공이 쌍을 이룬 엑시톤(exciton)을 형성하고, 상기 엑시톤이 전자주개/전자받개의 계면에서 전자와 정공으로 분리된다. 분리된 전자와 정공은 전자공여물질 및 전자수용물질로 각각 이동하고 이들이 각각 제1전극과 제2전극에 수집됨으로써 외부에서 전기 에너지로 이용할 수 있다.

[166] 이러한 광활성물질로서, 본 발명은 하기 화학식 1로 나타내는 정공수송 고분자를 포함할 수 있다:

[167] [화학식 1]

[168]



[169] 상기 화학식 1에서,

[170] M은 전자주개 특성을 나타내는 분자(p-type molecular) 이고,

[171] A는 서로 독립적으로 단일결합, 탄소수 1 내지 20의 알킬렌, 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌, 탄소수 2 내지 탄소수 20의 알키닐렌, 탄소수 7 내지 15의 아르알 킬렌, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알 킬렌, 탄소수 6 내지 20의 알키닐렌, 탄소수 6 내지 30의 아릴렌, 탄소수 7 내지 20의 아르아릴렌 또는 탄소수 4 내지 20의 헤테로아릴렌 이며,

[172] Ra는 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 탄소수 5 내지 30의 헤테로아릴기 이고,

[173] 상기 아릴기 또는 헤테로아릴기에 존재하는 수소 중 어느 하나 이상은 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 치환되거나 비치환되며,

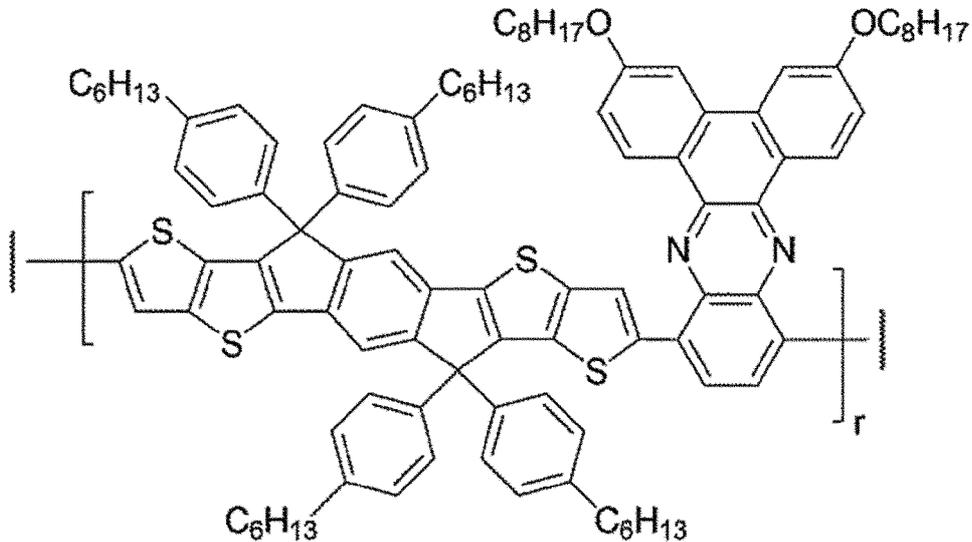
[174] Rb는 서로 독립적으로 수소, 할로겐, 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지

- 25의 알콕시기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 탄소수 5 내지 30의 헤테로아릴기 이고,
- [175] 상기 아릴기 또는 헤테로아릴기에 존재하는 수소 중 어느 하나 이상은 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 치환되거나 비치환되며,
- [176] n은 1 내지 1,000,000 인 정수이다.
- [177]
- [178] 또한, 본 발명에 따른 광전변환층은 상기의 화학식 1과 같은 구조로 합성된 정공수송 고분자와 PC₆₁BM(phenyl C61-butylric acid methyl ester) 혹은 PC₇₁BM(phenyl C71-butylric acid methyl ester) 및 다양한 풀러렌(fullerene) 유도체와의 벌크헤테로정션 타입으로 형성될 수 있다. 이때, 상기 정공수송 고분자와 PCBM은 1:10 내지 10:1 범위의 비율(w/w)로 혼합될 수 있으며, 광전변환층의 광전변환 효율을 극대화하기 위하여, 50 내지 300 °C의 온도에서 1초 내지 24시간 동안 어닐링할 수 있다.
- [179] 본 발명에서 상기 제2전극은 캐소드 전극을 의미하는 것일 수 있으며, 금속을 함유하는 전극일 수 있다. 이때, 캐소드 전극으로는 일함수 (Work function)가 작은 금속으로 구성될 수 있는데, 예를 들면, 금(Au), 은(Ag), 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al) 등으로 구성되거나, 알루미늄/리튬 합금(Al:Li), 알루미늄/불화바륨 합금(Al:BaF₂), 알루미늄/불화바륨/바륨 합금(Al:BaF₂:Ba), 알루미늄/칼슘 합금(Al:Ca), 마그네슘/은 합금(Mg:Ag), 알루미늄/불화리튬 합금(Al:LiF) 등의 금속 합금으로 구성될 수 있다.
- [180]
- 발명의 실시를 위한 형태
- [181] 이하, 앞서 서술한 내용을 바탕으로, 실시예와 도면을 참조하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위를 한정하려는 것은 아니다.
- [182]
- [183] 실시예 1: 정공수송 고분자 제조 1
- [184] 먼저,
- 10-13-디브로모-3,6-비스(옥틸 옥시) 디벤조[a,c]페나진(10,13-dibromo-3,6-bis(octyl oxy)dibenzo[a,c]phenazine)의 합성은 다음과 같은 문헌을 참조하여 합성하였다 (J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 427-435, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 6035-6042.).
- [185] 합성된 10-13-디브로모-3,6-비스(옥틸 옥시) 디벤조[a,c]페나진 0.1 g과 인타센디티에노-티오펜(indacenodithieno-thiophene) 0.2 g을 톨루엔 8 ml에 녹이고 테트라키스(트리페닐포스핀) 팔라듐디클로라이드(tetrakis(triphenylphosphine)palladium(n)dichloride, Aldrich 사) 0.009 g을 첨가하여 10분간 교반한 후 90 °C에서 48시간 동안 교반하였다. 마지막으로 브로모싸이오펜(Bromothiophene,

Aldrich 사)을 0.5 ml 첨가하여 12 시간 동안 교반한 다음 정제하여 하기 화학식 7로 나타내는 정공수송 고분자 0.30 g을 얻었다.

[186] [화학식 7]

[187]



[188]

[189] 실시 예 2: 정공수송 고분자 제조 2

[190] 먼저,

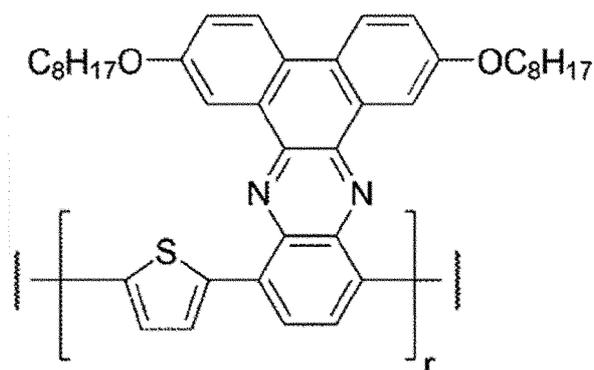
10-13- 디브로모 -2,7- 비스(옥틸 옥시) 디벤조 [a,c] 페나 진(10,13-dibromo-2,7-bis(octyl oxy)dibenzo[a,c]phenazine) 의 합성은 다음과 같은 문헌을 참조하여 합성하였다 (J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 427-435, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 6035-6042.).

[191] 합성된 10-13- 디브로모 -2,7- 비스(옥틸 옥시) 디벤조 [a,c] 페나 진 0.069 g과 2,5-비스(트리 메틸스 탄닐) 티오 펜(2,5-bis(trimethylstannyl)thiophene) 0.04 g을 톨루엔 8ml에 녹이고

테트라키스(트리 페닐포스핀) 팔라듐 디 클로라이 드(tetrakis(triphenylphosphine)palladium(n)dichloride, Aldrich 사) 0.009 g을 첨가하여 10 분간 교반한 후 90 °C에서 48 시간 동안 교반하였다. 마지막으로 브로모싸 이오펜 (Bromothiophene, Aldrich 사)을 0.5 ml 첨가하여 12 시간 동안 교반한 다음 정제하여 하기 화학식 8로 나타내는 정공수송 고분자 0.05 g을 얻었다.

[192] [화학식 8]

[193]



[194]

[195] 실시예 3: 유기광전변 환소자 제조 1

[196] 상기 실시예 1에서 제조한 정공수송 고분자를 이용하여 다음과 같은 조건으로 유기광전변환 소자를 제작하였다.

[197] 투명 유리기판 상에 ITO 층이 형성된 기판 표면을 아세톤 및 이소프로판올 하에서 연속적으로 초음파 조사하여 세척하고, 100°C, 진공 하에서 1시간 동안 건조한 후 UV-오존 세정기에서 15분 동안 처리하였다.

[198] 상업적으로 입수된 PEDOT:PSS(Heraeus Clevious™ PVP Al 4083)는 0.45 μm PTFE 실린지 필터를 이용하여 여과(filtering) 하였으며, 진탕기(shaker)에서 교반하여 PEDOT과 PSS가 상분리 되는 것을 막았다.

[199] 실시예 1에 따른 정공수송 고분자와 플러렌을 디클로로벤젠(dichlorobenzene)에 여러 가지 농도로 용해시켜 24시간 교반하였으며, 5 μm PTFE 실린지 필터를 이용하여 여과하였다. 앞서 준비된 ITO 층 상에 2000 rpm의 속도로 40초 동안 스핀 코팅하였다.

[200] 준비된 기질(substrate)과 시료들을 글로브 박스(glove box)로 이송하였으며, 앞서 준비된 ITO 층 상에 2000 rpm의 속도로 40초 동안 스핀 코팅하였다. 그런 다음, PEDOT:PSS는 110°C에서 20분, AedotronTMC는 140°C에서 20분, 고분자, 플러렌 활성층은 120°C에서 1시간 동안 열처리하여 잔류용매를 제거하였으며, 활성층면을 제외한 전극부분의 고분자들을 지워주었다. 그 후, EIL과 전극물질을 증착하기 위하여 열증착기(thermal evaporator)의 고진공 챔버(1×10^{-6} torr 이하)로 이송하였으며, 모두 BaF₂(0.1 Å/s, 2 nm)/Ba(0.2 Å/s, 2 nm)/Al(5 Å/s, 100 nm) 순으로 전극을 형성하였다.

[201]

[202] 실시예 4: 유기광전변 환소자 제조 2

[203] 정공수송 고분자로 실시예 2를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법으로 유기광전변환 소자를 제조하였다.

[204] 상기 실시예 3 및 4에서 제조된 유기광전변환 소자의 단면도를 도 1에 나타내었다.

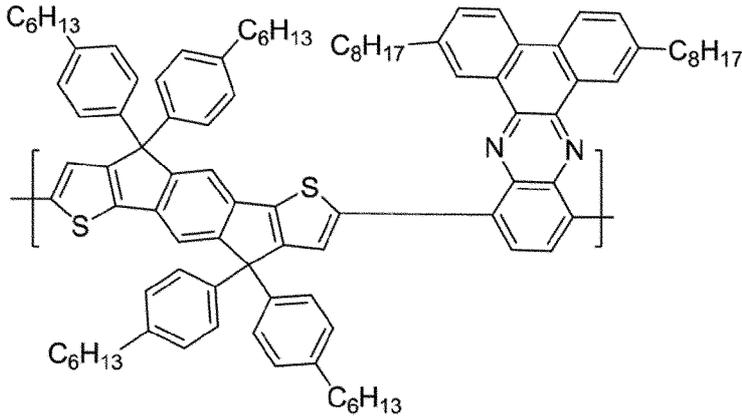
[205]

[206] 비교예 1: 유기광전변 환소자 제조

[207] 정공수송 고분자로 하기 화학식 12와 같은 구조의 고분자를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법으로 유기광전변환 소자를 제조하였다.

[208] [화학식 13]

[209]



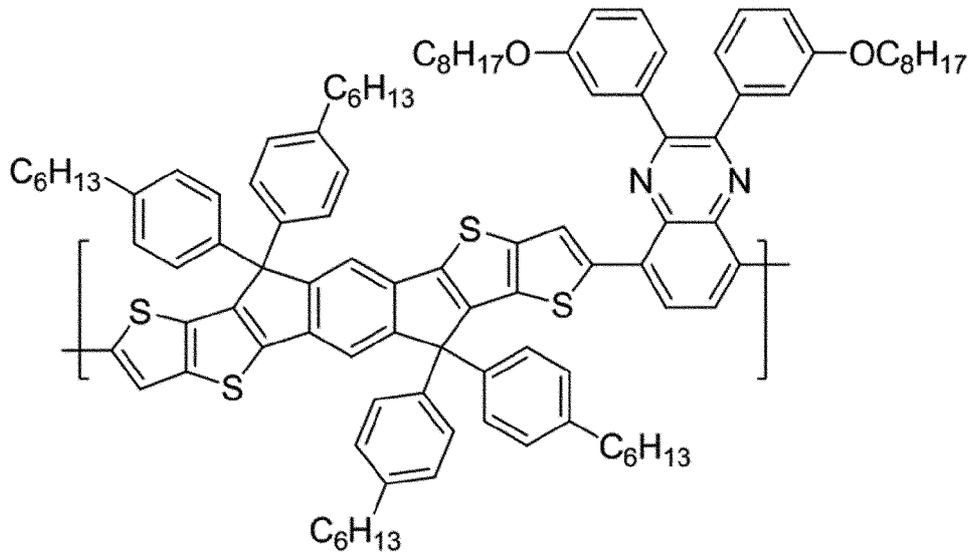
[210]

[211] 비교 예 2: 유기 광전변 환소자 제조

[212] 정공수송 고분자로 하기 화학식 13과 같은 구조의 고분자를 사용한 것을 제외하고는, 실시 예 3과 동일한 방법으로 유기광 전변환 소자를 제조하였다.

[213] [화학식 13]

[214]



[215]

[216] 실험 예 1

[217] 상기 실시 예 1, 2에서 제조된 정공수송 고분자의 흡광도를 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[218] UV 스펙트럼을 이용하여 300 nm 내지 1000 nm 파장 범위에서 광흡수 스펙트럼을 측정하였으며, 그 결과는 도 2 및 도 3에 나타내었다.

[219] 도 2는 실시 예 1의 정공수송 고분자의 UV 스펙트럼으로, 필름 상에서의 피크(도 2의 Film)와 용액 상에서의 피크(도 2의 Solution)를 나타내었다. 도 2를 살펴보면, 필름 상에서는 용액상보다 완만한 피크를 확인할 수 있다. 이는 필름에 존재하는 정공수송 고분자의 π - π 스테킹에 인한 것으로 유기광 전변환소자에서 효과적인 전하 이동의 가능성을 보였다.

[220] 도 3에 나타난 실시예 2의 정공수송 고분자를 포함하는 필름의 광흡수 스펙트럼을 나타낸 것으로 도 3을 살펴보면, 실시예 2의 정공수송 고분자를 함유하는 필름은 완만한 광흡수 곡선을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[221] 이를 통해 본 발명에 따른 정공수송 고분자는 흡광특성 이 장 파장까지 확장되는 것을 알 수 있었다.

[222]

[223] 실험예 2

[224] 상기 제조된 실시예 3의 유기광전변환 소자에 1 mV/s의 주사 속도로 순환전압 전류법 (cyclic voltammetry) 을 이용한 전류전위 곡선을 측정하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[225]

[226] 실험예 3

[227] 본 발명에 따른 유기광전변환 소자의 에너지 효율을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[228] 상기 실시예 3에서 제조된 유기광전변환 소자를 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}), 전력효율 (fill factor, FF), 및 에너지 전환 효율 (power conversion efficiency, PCE) 을 측정하였다. 이때 상기 인공태양은 Si 태양전지 셀 (Fraunhofer Institute for Solar Energy System, Mono-Si + KG filter, Certificate No. C-ISE269) 로 검정하였으며, 유기광전변환 소자의 활성 영역은 12 ㎝²로 제어하였다. 측정된 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

[229] [표 1]

구분	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
실시예 3	12.7	0.83	58.0	6.2
비교예 1	8.00	0.83	56.57	3.75
비교예 2	11.45	0.84	0.62	6.01

[230] 상기 표 1에서, 필팩터 (FF) 는 최대 전력점에서 전압값 (V_{mp}) X 전류밀도 (J_{max}) / ($J_{sc} \times V_{oc}$) 이고, 에너지 변환효율 (PCE) 은 $FF \times (J_{sc} \times V_{oc}) / P_{in}$ 이며, P_{in} 은 100[mW/cm²] 이다.

[231] 상기 표 1을 살펴보면, 본 발명에 따른 유기광전변환 소자는 에너지 전환 효율이 향상되는 것으로 나타났다. 구체적으로, HOMO 레벨(약 5.13±0.1 eV) 에 근접하게 조절할 수 있으며 이에 따라 유기광전변환 소자의 에너지 전환 효율을 약 9% 이상 향상시킬 수 있다는 것을 확인할 수 있으며, 실시예 3에 따라 제조된 유기광전변환 소자의 경우 비교예 1 및 2에 따른 유기광전변환 소자에 비해 높은 효율을 보이는 것을 알 수 있다.

[232] 또한, 도 5는 실시예 3에 따라 제조된 유기광 전변환 소자의 에너지 효율을 보여주는 그래프로, 도 5를 통해 본 발명에 따른 유기광 전변환 소자는 높은 효율을 나타냄을 확인할 수 있다.

[233]

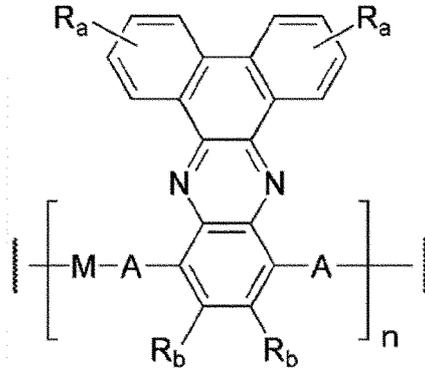
산업상 이용가능성

[234] 본 발명은 용해도와 산화안정성이 우수하고 분자간의 스택킹에 의해 높은 전하 이동도를 갖는 우수한 광 전변환 효율을 갖는 정공수송 고분자를 제공함으로써, 상기 고분자를 정공수송 층으로 채용하여 광 전변환 효율이 우수한 유기광 전변환 소자의 제조가 가능하고, 상기 유기광 전변환 소자는 스프인코팅 등의 비교적 간단한 공정으로 제조가 용이하며, 적절한 전자 주게 혹은 전자 받게 물질을 선택하여 분자간 상호작용을 이용함으로써, HOMO 레벨 및 LUMO 레벨이 안정된 광 전변환 효율을 보이며, 광 전변환 효율이 우수한 차세대 유기광 전변환 소자로 유용하게 활용될 수 있다.

청구 범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 나타내는 중합단위를 포함하는 정공수송 고분자:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

M은 전자주개 특성을 나타내는 분자(p-type molecular) 이고,

A는 서로 독립적으로 단일결합, 탄소수 1 내지 20의 알킬렌, 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌, 탄소수 2 내지 탄소수 20의 알키닐렌, 탄소수 7 내지 15의 아르알킬렌, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬렌, 탄소수 6 내지 20의 알키닐렌, 탄소수 6 내지 30의 아릴렌, 탄소수 7 내지 20의 아르아릴렌 또는 탄소수 4 내지 20의 헤테로아릴렌이며,

R_a는 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 탄소수 5 내지 30의 헤테로아릴기 이고,

상기 아릴기 또는 헤테로아릴기에 존재하는 수소 중 어느 하나 이상은 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 치환되거나 비치환되며,

R_b는 서로 독립적으로 수소, 할로겐, 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 탄소수 5 내지 30의 헤테로아릴기 이고,

상기 아릴기 또는 헤테로아릴기에 존재하는 수소 중 어느 하나 이상은 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 치환되거나 비치환되며,

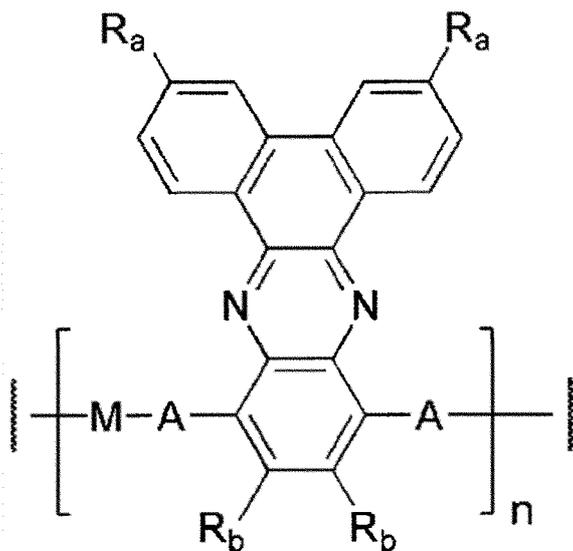
n은 1 내지 1,000,000 인 정수이다.

[청구항 2]

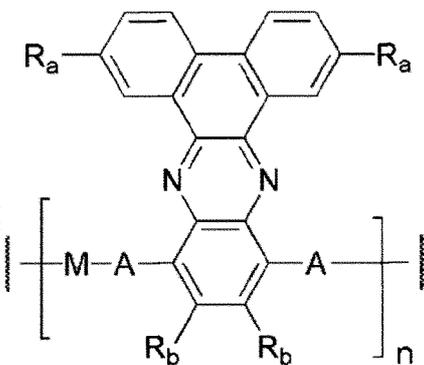
제 1 항에 있어서,

화학식 1로 나타내는 중합단위는 하기 화학식 1-a 및 화학식 1-b로 나타내는 중합단위로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 중합단위를 포함하는 정공수송 고분자:

[화학식 1-a]



[화학식 1-b]

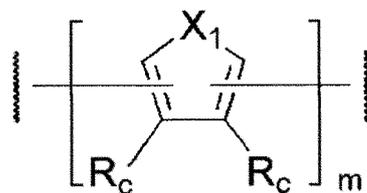


상기 화학식 1-a 및 1-b에서, M, A, Ra, Rb 및 n은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

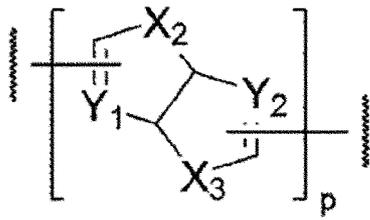
[청구항 3]

제 1 항에 있어서,
전자 주개 특성을 갖는 분자(p-type molecular) 는 하기 화학식 2-a 내지 화학식 2-c로 나타내는 분자로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 정공수송 고분자:

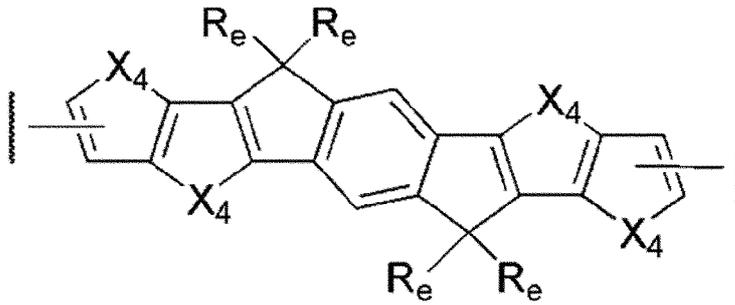
[화학식 2-a]



[화학식 2-b]



[화학식 2-c]



상기 화학식 2-a 내지 2-c 에서,

X_i 내지 X_4 는 서로 독립적으로 0, S 또는 Se이고,

Y_i 및 Y_2 는 서로 독립적으로 N 또는 C- R_d 이며,

R_c 내지 R_e 는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 5 내지 30의 헤테로아릴기 이고,

상기 아릴기 및 헤테로아릴기에 존재하는 수소 중 어느 하나 이상은

탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 치환되거나 비치환되며,

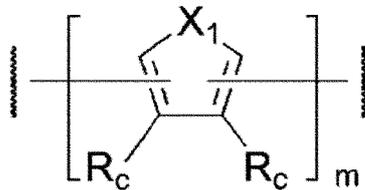
m 및 p 는 서로 독립적으로 1 내지 10의 정수이다.

[청구항 4]

제 3 항에 있어서,

전자 주개 특성을 갖는 분자(p-type molecular) 는 하기 화학식 2-a로 나타내는 분자를 포함하는 정공수송 고분자:

[화학식 2-a]



상기 화학식 2-a 에서

X_1 은 0, S 또는 Se이고,

R_c 는 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이며,

m 은 1 내지 4이다.

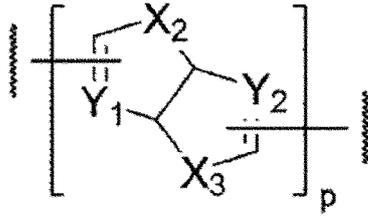
[청구항 5]

제 4 항에 있어서,

화학식 2-a에서 X_1 은 S이고,
 R_c 는 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이며,
 m 은 1인 정공수송 고분자.

[청구항 6] 제 3 항에 있어서,
 전자 주개 특성을 갖는 분자(p-type molecular) 는 하기 화학식 2-b로
 나타내는 분자를 포함하는 정공수송 고분자:

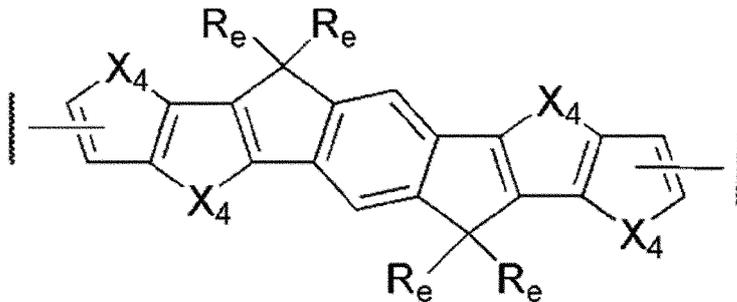
[화학식 2-b]



상기 화학식 2-b에서
 X_2 및 X_3 은 서로 독립적으로 O, S 또는 Se이고,
 Y_1 및 Y_2 는 서로 독립적으로 N 또는 C- R_d 이며,
 R_d 는 수소 또는 탄소수 1 내지 25의 알킬기 이고,
 p 는 1이다.

[청구항 7] 제 3 항에 있어서,
 전자 주개 특성을 갖는 분자(p-type molecular) 는 하기 화학식 2-c로
 나타내는 분자를 포함하는 정공수송 고분자:

[화학식 2-c]



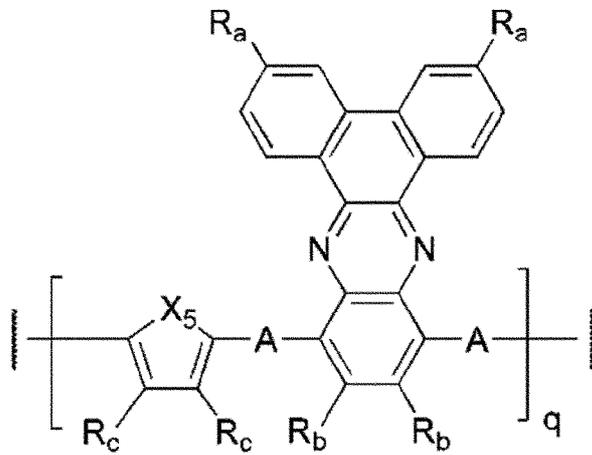
상기 화학식 2-c에서
 X_4 는 O, S 또는 Se이고,
 R_e 는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1
 내지 25의 알콕시기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 5 내지 30의
 헤테로아릴기 이고,

상기 아릴기 및 헤테로아릴기에 존재하는 수소 중 어느 하나 이상은
 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기 또는 탄소수 6
 내지 30의 아릴기로 치환되거나 비치환된다.

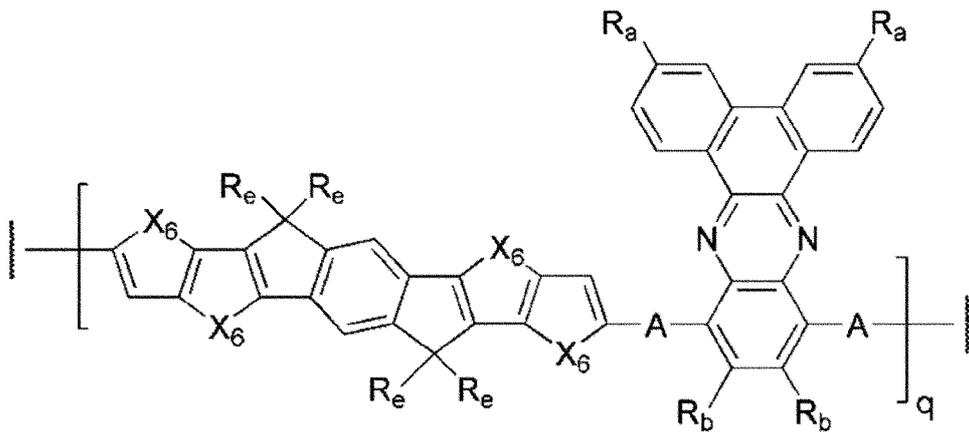
[청구항 8] 제 1 항에 있어서,

화학식 1로 나타내는 중합단위는 하기 화학식 3 내지 6으로 나타내는 중합단위로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 중합단위를 포함하는 정공수송 고분자:

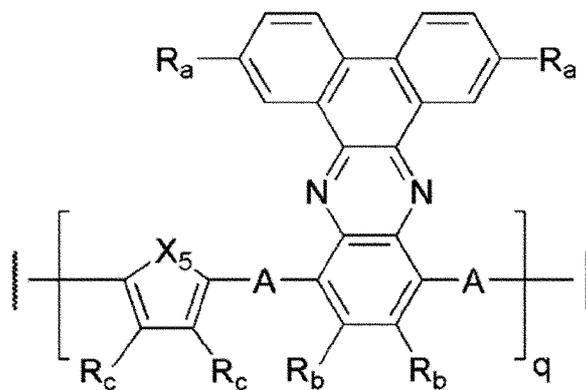
[화학식 3]



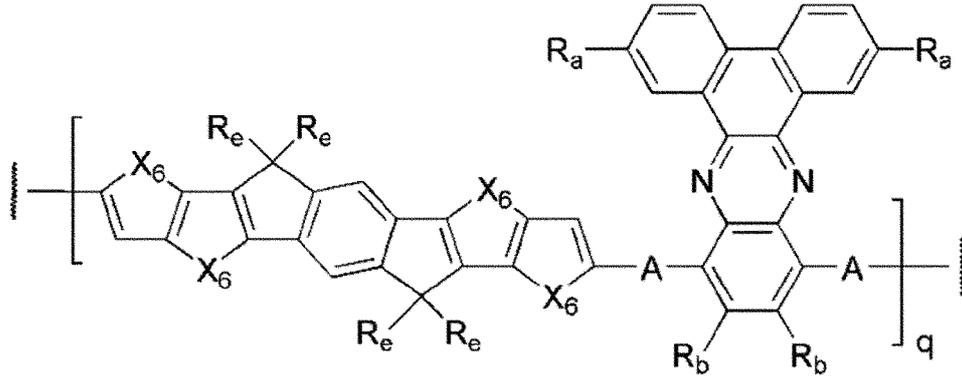
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]



상기 화학식 3 내지 6에서,

A는 단일결합 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬렌 이고,

x_5 및 x_6 은 서로 독립적으로 0 또는 1이며,

R_a 및 R_b 는 서로 독립적으로 수소, 펜틸옥시기, 헥실옥시기, 헵틸옥시기, 옥틸옥시기 또는 노닐옥시기이고,

R_c 및 R_e 는 서로 독립적으로 수소, 메틸기, 에틸기, 메톡시, 에톡시, 페닐기, 나프틸기, 피롤기 또는 싸이아졸기이며,

상기 페닐기, 나프틸기, 피롤기 및 싸이아졸기에 존재하는 수소 중 어느 하나 이상은 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기 또는 노닐기로 치환되거나 비치환되고,

q는 1 내지 1,000의 정수이다.

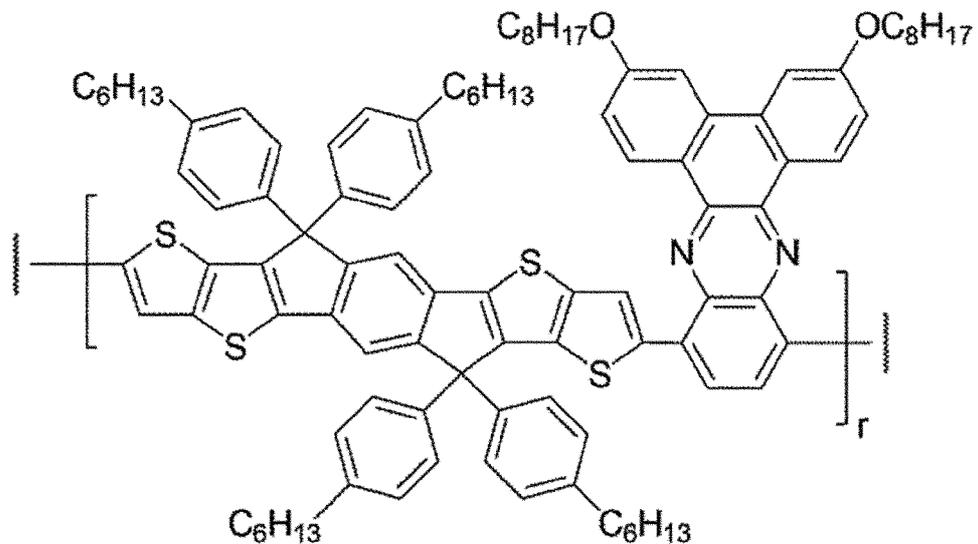
[청구항 9]

제 1항에 있어서,

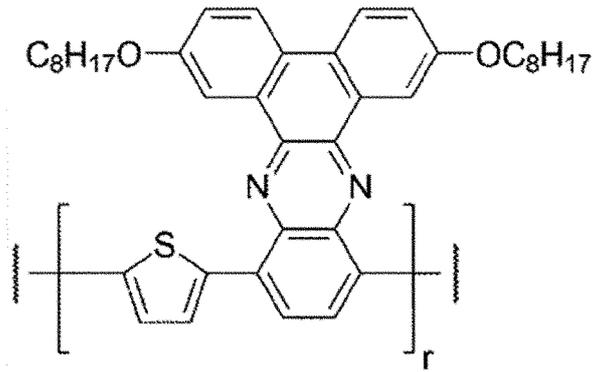
화학식 1로 나타내는 중합단위는 하기 화학식 7 및 8로 나타내는

중합단위로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 중합단위를 포함하는 유기광전변환용 고분자:

[화학식 7]



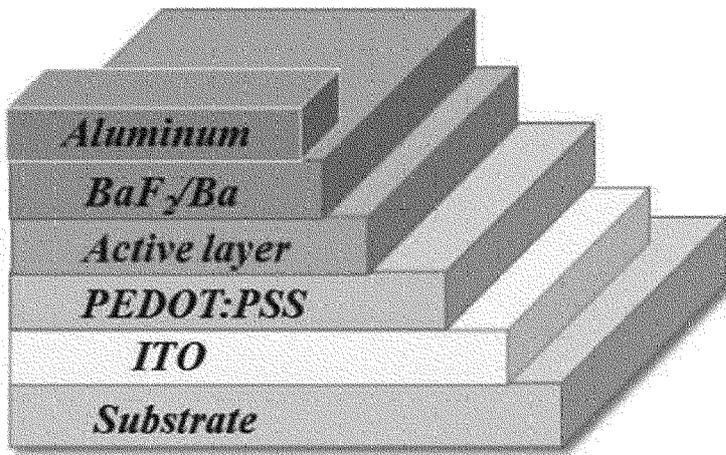
[화학식 8]



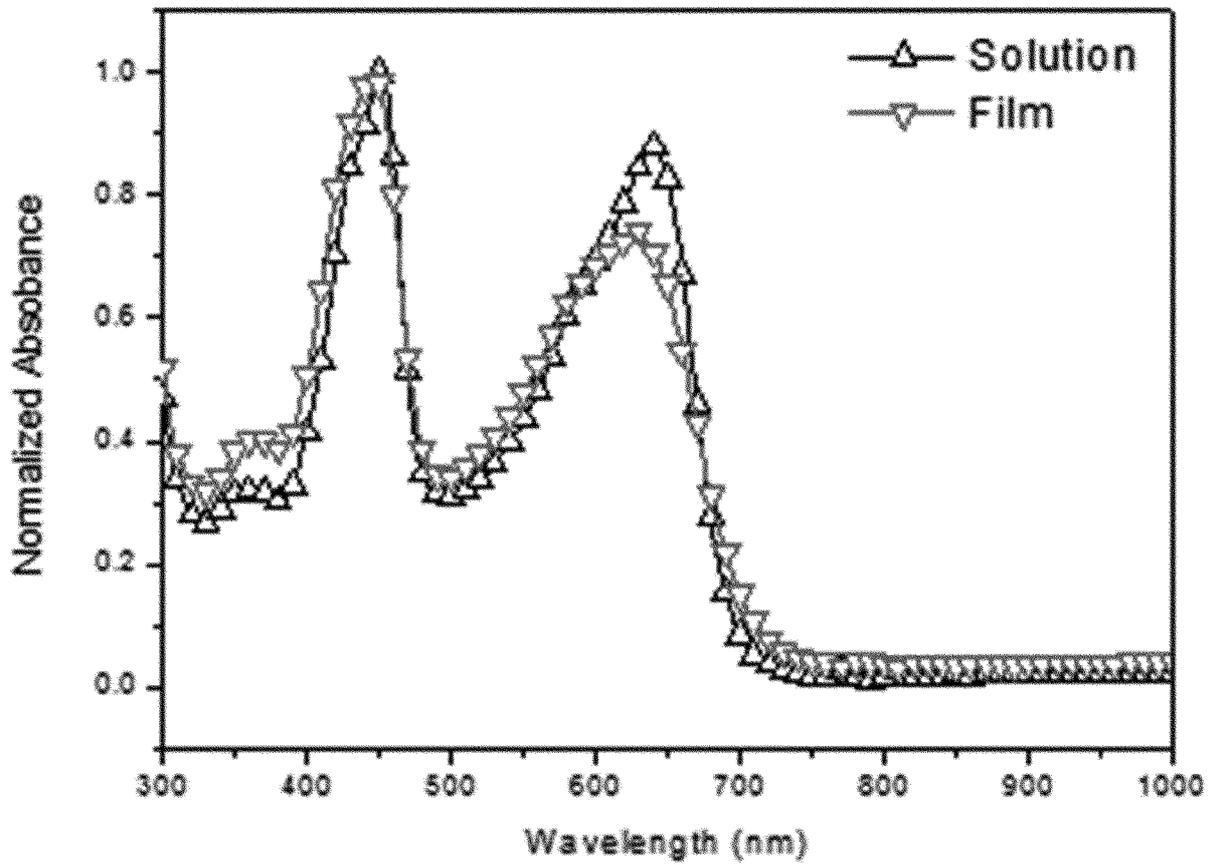
상기 화학식 7 및 8에서, r 은 1 내지 1,000의 정수이다.

[청구항 10] 제1전극; 청구항 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 정공수송 고분자를 포함하는 층; 광전변 환층; 및 제2전극이 적층된 유기광 전변환 소자.

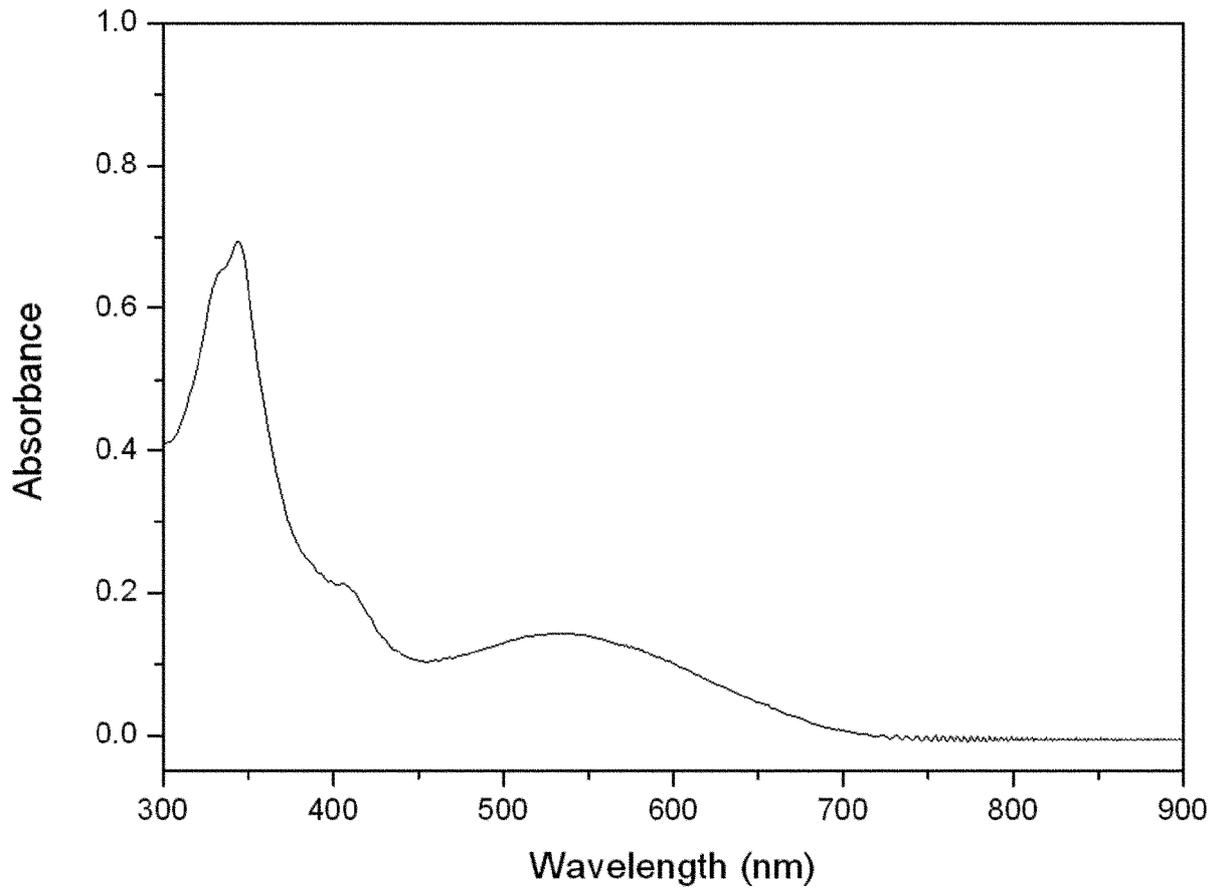
[도1]



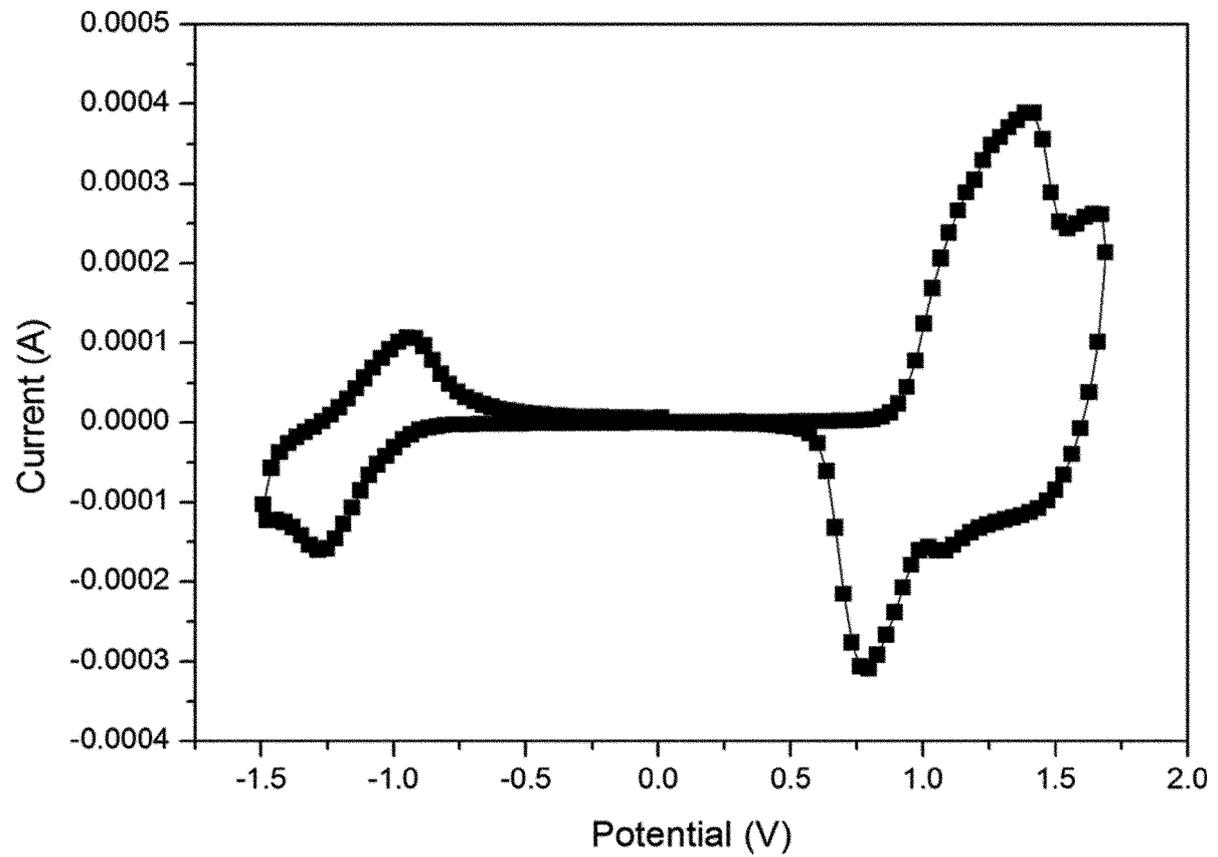
[도2]



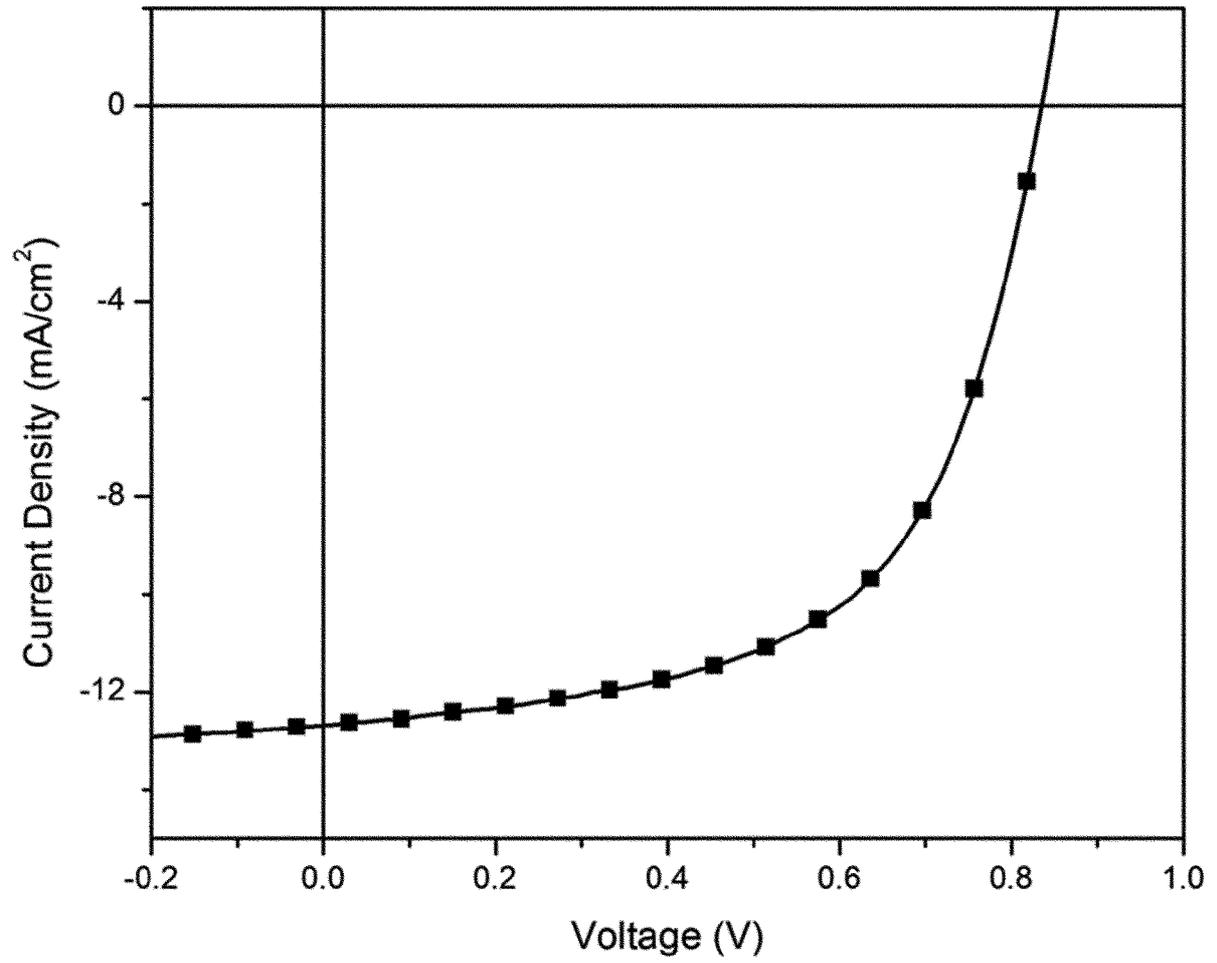
[도3]



[도4]



[도5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/008478

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</p> <p>C08G 61/02(2006.01)1, COSG 61/12 (2006.01)1, HOIL 51/42(2006.01)1</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																																			
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)</p> <p>COSG 61/02; COSG 73/06; COSG 61/12; HOIL 51/00; HOIL 31/18; C07D 471/04; C08K 3/04; C07D 241/36; HOIL 51/42</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <p>Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above</p> <p>Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p> <p>eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: pyridazine, polymer, electron donor, hole transporting, electrode, organic photoelectric conversion element</p>																																			
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category *</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>US 2014-0318628 A I (ADVENT TECHNOLOGIES INC.) 30 October 2014</td> <td>1-6,840</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>See abstract, paragraphs [0019], [0020]; claims 1, 2, 8, 11; and structures 19, 20.</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>KR 10-2015-0067277 A (MERCK PATENT GMBH.) 17 June 2015</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>See claims 1, 2, 9; and paragraphs [0013], [0119]-[0222].</td> <td></td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>KR 10-2013-0083125 A (KONKUK UNIVERSITY INDUSTRIAL COOPERATION CORP.) 22 July 2013</td> <td>1-6,8-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>See claims 2, 3; chemical formulas 2, 3; and paragraph [0059].</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 103724283 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY et al.) 16 April 2014</td> <td>1-6,8-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>See claims 1, 3, 4; and paragraphs [0087H-0089], [0194]-[0196].</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 105061730 A (XI'AN MODERN CHEMISTRY RESEARCH INSTITUTE) 18 November 2015</td> <td>1-5,8,10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>See claims 1-3; chemical formulas 1, 11, 14; and paragraph [0061].</td> <td>7</td> </tr> </tbody> </table>			Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 2014-0318628 A I (ADVENT TECHNOLOGIES INC.) 30 October 2014	1-6,840	Y	See abstract, paragraphs [0019], [0020]; claims 1, 2, 8, 11; and structures 19, 20.	7	Y	KR 10-2015-0067277 A (MERCK PATENT GMBH.) 17 June 2015	7	Y	See claims 1, 2, 9; and paragraphs [0013], [0119]-[0222].		X	KR 10-2013-0083125 A (KONKUK UNIVERSITY INDUSTRIAL COOPERATION CORP.) 22 July 2013	1-6,8-10	Y	See claims 2, 3; chemical formulas 2, 3; and paragraph [0059].	7	X	CN 103724283 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY et al.) 16 April 2014	1-6,8-10	Y	See claims 1, 3, 4; and paragraphs [0087H-0089], [0194]-[0196].	7	X	CN 105061730 A (XI'AN MODERN CHEMISTRY RESEARCH INSTITUTE) 18 November 2015	1-5,8,10	Y	See claims 1-3; chemical formulas 1, 11, 14; and paragraph [0061].	7
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																																	
X	US 2014-0318628 A I (ADVENT TECHNOLOGIES INC.) 30 October 2014	1-6,840																																	
Y	See abstract, paragraphs [0019], [0020]; claims 1, 2, 8, 11; and structures 19, 20.	7																																	
Y	KR 10-2015-0067277 A (MERCK PATENT GMBH.) 17 June 2015	7																																	
Y	See claims 1, 2, 9; and paragraphs [0013], [0119]-[0222].																																		
X	KR 10-2013-0083125 A (KONKUK UNIVERSITY INDUSTRIAL COOPERATION CORP.) 22 July 2013	1-6,8-10																																	
Y	See claims 2, 3; chemical formulas 2, 3; and paragraph [0059].	7																																	
X	CN 103724283 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY et al.) 16 April 2014	1-6,8-10																																	
Y	See claims 1, 3, 4; and paragraphs [0087H-0089], [0194]-[0196].	7																																	
X	CN 105061730 A (XI'AN MODERN CHEMISTRY RESEARCH INSTITUTE) 18 November 2015	1-5,8,10																																	
Y	See claims 1-3; chemical formulas 1, 11, 14; and paragraph [0061].	7																																	
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</p>																																			
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to all oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>																																			
<p>Date of the actual completion of the international search</p> <p>15 DECEMBER 2017 (15.12.2017)</p>		<p>Date of mailing of the international search report</p> <p>18 DECEMBER 2017 (18.12.2017)</p>																																	
<p>Name and mailing address of the ISA/KR</p> <p> Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daegjeon, 189 Seonsa-ro, Daegjeon 302-701, Republic of Korea</p> <p>Facsimile No. +82-42-481-8578</p>		<p>Authorized officer</p> <p>Telephone No.</p>																																	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/008478

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2014-0318628 A1	30/10/2014	NONE	
KR 10-2015-0067277 A	17/06/2015	CN 104769076 A EP 2904067 A1 JP 2015-533188 A TW 201416412 A US 2015-0255725 A1 WO 2014-053206 A1	08/07/2015 12/08/2015 19/11/2015 01/05/2014 10/09/2015 10/04/2014
KR 10-2013-0083125 A	22/07/2013	KR 10-1328526 B1	13/11/2013
CN 103724283 A	16/04/2014	CN 103724283 B	06/07/2016
CN 105061730 A	18/11/2015	CN 105061730 B	03/10/2017

A. 발명이 속하는 기술분류 (국제특허분류(IPC))
C08G 61/02(2006.01)i, C08G 61/12(2006.01)i, H01L 51/42(2006.01)i

B. 조사된 분야
조사된 최소문헌 (국제 특허분류를 기재)
C08G 61/02 ; C08G 73/06 ; C08G 61/12 ; H01L 51/00 ; H01L 31/18 ; C07D 471/04 ; C08K 3/04 ; C07D 241/36 ; H01L 51/42

조사된 기술 분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록 실용신안공보 및 한국공개실용신안공보 : 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록 실용신안공보 및 일본공개실용신안공보 : 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스 (데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드 : 페나진, 고분자, 전자주계, 정공수송, 전극, 유기광전변환소자

C. 관련 문헌

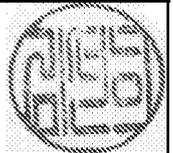
카테고리*	인용문헌명 및 관련구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2014-0318628 AI (ADVENT TECHNOLOGIES INC.) 2014.10.30 요약; 단락 [0019], [0020]; 청구항 1, 2, 8, 11; 및 구조 19, 20 참조.	1-6, 8-10
Y		7
Y	KR 10-2015-0067277 A (메르크 파텐트 게엠베하) 2015.06.17 청구항 1, 2, 9; 및 단락 [0013], [0219]-[0222] 참조.	7
X	KR 10-2013-0083125 A (건국대학교 산학협력단) 2013.07.22 청구항 2, 3; 화학식 2, 3; 및 단락 [0059] 참조.	1-6, 8-10
Y		7
X	CN 103724283 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY 등) 2014.04.16 청구항 1, 3, 4; 및 단락 [0087]-[0089], [0094]-[0096] 참조.	1-6, 8-10
Y		7
X	CN 105061730 A (XI'AN MODERN CHEMISTRY RESEARCH INSTITUTE) 2015.11.18 청구항 1-3; 화학식 I, II, III; 및 단락 [0061] 참조.	1-5, 8, 10
Y		7

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. % 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:
 "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
 "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
 "&" 동일한 대응특허 문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일 2017년 12월 15일 (15.12.2017)	국제조사보고서 발송일 2017년 12월 18일 (18.12.2017)
--	---

ISA/KR 의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스번호 +82-42-481-8578	심사관 김선희 전화번호 +82-(0)42-481-5405
---	---------------------------------------



국제조사보고 서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2014-0318628 AI	2014/10/30	없음	
KR 10-2015-0067277 A	2015/06/17	CN 104769076 A EP 2904067 A1 JP 2015-533188 A TW 201416412 A US 2015-0255725 A1 WO 2014-053206 A1	2015/07/08 2015/08/12 2015/11/19 2014/05/01 2015/09/10 2014/04/10
KR 10-2013-0083125 A	2013/07/22	KR 10-1328526 BI	2013/11/13
CN 103724283 A	2014/04/16	CN 103724283 B	2016/07/06
CN 105061730 A	2015/11/18	CN 105061730 B	2017/10/03