

관인생략

출원번호통지서

출원일자 2020.02.20
 특기사항 심사청구(무) 공개신청(무) 참조번호(2020I072)
 출원번호 10-2020-0021193 (접수번호 1-1-2020-0183685-18)
 출원인명칭 건국대학교 산학협력단(2-2004-015764-8)
 대리인성명 특허법인 다나(9-2008-100121-8)
 발명자성명 문두경 전성재 한용운 김영훈 홍동현 양남규
 발명의명칭 이중 할로겐 원소가 치환된 헤테로고리 화합물 기반 고성능 에너지변환 유기반도체 고분자 및 이의 합성

특 허 청 장

<< 안내 >>

1. 귀하의 출원은 위와 같이 정상적으로 접수되었으며, 이후의 심사 진행상황은 출원번호를 통해 확인하실 수 있습니다.
2. 출원에 따른 수수료는 접수일로부터 다음날까지 등봉된 납입영수증에 성명, 납부자번호 등을 기재하여 가까운 우체국 또는 은행에 납부하여야 합니다.
 ※ 납부자번호 : 0131(기관코드) + 접수번호
3. 귀하의 주소, 연락처 등의 변경사항이 있을 경우, 즉시 [특허고객번호 정보변경(경정), 정정신고서]를 제출하여야 출원 이후의 각종 통지서를 정상적으로 받을 수 있습니다.
 ※ 특허로(patent.go.kr) 접속 > 민원서식다운로드 > 특허법 시행규칙 별지 제5호 서식
4. 특허(실용신안등록)출원은 명세서 또는 도면의 보정이 필요한 경우, 등록결정 이전 또는 의견서 제출기간 이내에 출원서에 최초로 첨부된 명세서 또는 도면에 기재된 사항의 범위 안에서 보정할 수 있습니다.
5. 외국으로 출원하고자 하는 경우 PCT 제도(특허·실용신안)나 마드리드 제도(상표)를 이용할 수 있습니다. 국내출원일을 외국에서 인정받고자 하는 경우에는 국내출원일로부터 일정한 기간 내에 외국에 출원하여야 우선권을 인정받을 수 있습니다.
 ※ 제도 안내 : <http://www.kipo.go.kr-특허마당-PCT/마드리드>
 ※ 우선권 인정기간 : 특허·실용신안은 12개월, 상표·디자인은 6개월 이내
 ※ 미국특허상표청의 선출원을 기초로 우리나라에 우선권주장출원 시, 선출원이 미공개상태이면, 우선일로부터 16개월 이내에 미국특허상표청에 [전자적교환허가서(PTO/SB/39)]를 제출하거나 우리나라에 우선권 증명서류를 제출하여야 합니다.

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【참조번호】	20201072
【출원구분】	특허출원
【출원인】	
【명칭】	건국대학교 산학협력단
【특허고객번호】	2-2004-015764-8
【대리인】	
【명칭】	특허법인 다나
【대리인번호】	9-2008-100121-8
【지정된변리사】	진희동, 윤항식
【포괄위임등록번호】	2016-005053-2
【발명의 국문명칭】	이중 할로겐 원소가 치환된 헤테로고리 화합물 기반 고성능 에너지변환 유기반도체 고분자 및 이의 합성
【발명의 영문명칭】	Organic semiconductor polymers based on bi-halogen atoms-substituted heterocyclic compounds for high performance energy conversion And synthetic method of the same
【발명자】	
【성명】	문두경
【성명의 영문표기】	MOON, Doo Kyung
【주민등록번호】	600528-1XXXXXX
【우편번호】	06670

【주소】 서울특별시 서초구 효령로49길 57, 203동 802호 (서초동)

【발명자】

【성명】 전성재

【성명의 영문표기】 JEON, Sung Jae

【주민등록번호】 880529-1XXXXXX

【우편번호】 05029

【주소】 서울특별시 광진구 능동로 120, 신공학관 902호(화양동)

【발명자】

【성명】 한용운

【성명의 영문표기】 HAN, Young Woon

【주민등록번호】 880825-1XXXXXX

【우편번호】 12936

【주소】 경기도 하남시 하남대로 856, 108동 502호(덕풍동, 하남더샵센트럴뷰)

【발명자】

【성명】 김영훈

【성명의 영문표기】 KIM, Young Hoon

【주민등록번호】 940226-1XXXXXX

【우편번호】 10418

【주소】 경기도 고양시 일산동구 백석로 175, 709동 1203호(백석동, 백송마을7단지아파트)

【발명자】

【성명】 홍동현
【성명의 영문표기】 HONG, Dong Hyeon
【주민등록번호】 920814-1XXXXXX
【우편번호】 63030
【주소】 제주특별자치도 제주시 한림읍 대림4길 20, 101동 604호(한림주공아파트)

【발명자】

【성명】 양남규
【성명의 영문표기】 YANG, Nam Gyu
【주민등록번호】 910515-1XXXXXX
【우편번호】 08097
【주소】 서울특별시 양천구 목동동로 50, 1220동 301호(신정동, 목동신시가지아파트)

【출원언어】 국어

【이 발명을 지원한 국가연구개발사업】

【과제고유번호】 20153010140030
【부처명】 산업통상자원부
【연구관리 전문기관】 한국에너지기술평가원
【연구사업명】 에너지기술개발사업
【연구과제명】 (5차)유연 유기태양전지 모듈 및 이를 적용한 off-grid 지능형 광고 미디어 제품 개발
【기여율】 1/2

【주관기관】 건국대학교 산학협력단

【연구기간】 2019.06.01 ~ 2020.03.31

【이 발명을 지원한 국가연구개발사업】

【과제고유번호】 20193091010110

【부처명】 산업통상자원부

【연구관리 전문기관】 한국에너지기술평가원

【연구사업명】 에너지기술개발사업

【연구과제명】 (1차)투명 유기태양전지 소재 및 소자 개발을 통한 제로 에너지용 창호

【기여율】 1/2

【주관기관】 건국대학교 산학협력단

【연구기간】 2019.09.01 ~ 2020.05.31

【취지】 위와 같이 특허청장에게 제출합니다.

대리인 특허법인 다나

(서명 또는 인)

【수수료】

【출원료】 0 면 46,000 원

【가산출원료】 82 면 0 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 0 항 0 원

【합계】 46,000원

【감면사유】 전담조직(50%감면)[1]

【감면후 수수료】 23,000 원

【발명의 설명】

【발명의 명칭】

이중 할로젠 원소가 치환된 헤테로고리 화합물 기반 고성능 에너지변환 유기 반도체 고분자 및 이의 합성{Organic semiconductor polymers based on bi-halogen atoms-substituted heterocyclic compounds for high performance energy conversion And synthetic method of the same}

【기술분야】

【0001】 본 발명은 광전변환물질 원천 소재 개발을 위해 저비용의 원가와 높은 가공성을 기반으로 넓은 밴드갭(Band gap)을 갖는 전자 주개(D, Electron donor)용 고분자 소재에 관한 것으로, 보다 상세하게는 이중 할로젠 원소를 포함하는 신규 D1-A1 또는 D1-A1-D2-A1 또는 D1-A1-D1-A2 고분자를 설계, 합성 및 이를 적용한 고성능 비풀러렌(Non-fullerene) 유기태양전지에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

【0003】 전 세계적으로 고유가 및 화석연료 사용에 따른 환경오염 문제가 대두되면서 지속 가능한 친환경 에너지원에 대한 요구가 급격히 증대되고 있다. 친환경 에너지원으로는 태양광, 풍력, 수력, 파력, 지열 등이 대표적인데, 이중 태양광을 이용하여 전력을 생산할 수 있는 태양전지가 장소 구애가 가장 적고 무한한 전기 에너지원으로서 주목 받고 있다. 지구 표면에 도달하는 태양에너지 $1.7 \times 10^5 \text{TW}$ 로

부터 실질적으로 발굴 가능한 태양에너지 양은 600TW인 것으로 추정된다. 이때 10% 효율을 갖는 태양광 발전소를 이용할 수 있다면 약 60TW의 전력을 공급할 수 있다. 이는 지구의 에너지 예상 요구량 2050년 28TW인 것과 비교하면 지속 가능한 에너지 원에 대한 미래의 요구를 만족시키고도 남을 막대한 양이다.

【0004】 현재 태양전지는 무기물을 이용한 1세대 결정형 실리콘 태양전지가 태양광 발전 시장의 90%를 차지하고 있다. 그러나, 이는 화석연료에 비해 발전 단가가 5~20배 이상 높아 장기간의 중·대단위 발전용으로 주로 사용되며, 소재의 유한성이라는 문제점으로 인해 그 응용 가치가 제한되어 있다.

【0005】 이로 인해 실리콘을 대체하는 2세대 박막형 태양전지 기술(CdTe, CIGS 등)이 급부상하였으며 나머지 10% 중 절반 이상의 시장을 점유하고 있다. 그러나 2세대 태양전지 기술 또한 일부 소재가 귀금속으로 분류되고 소자의 제작 시 진공 및 고온 공정을 통해서 반도체 박막을 형성하기 때문에 고가의 장비가 필요하다.

【0006】 이러한 문제점들을 해결할 태양전지 기술로는 유기태양전지가 있다. 이는 유기물을 사용하기 때문에 용액공정으로 대량 생산이 가능하여 태양전지의 단가를 낮출 수 있으며 기계적 유연성, 디자인의 용이성, 다양성으로 의류, 휴대용 전기·전자 제품 등 응용 가능성이 무궁무진하여 차세대 태양전지로 주목받고 있다.

【0007】 유기태양전지 실용화를 위해서는 태양전지의 고효율, 고안정성, 대면적화 및 모듈화 등을 구현 할 수 있는 인쇄 가능한 광활성층 소재 개발이 매우 중요한 선결과제이다. 이중에서도 단연, 유기태양전지의 고효율이 반드시 이루어져야 한다.

【0008】 저온 용액 공정이 가능한 고용해성 고성능(고효율 및 고안정성) 소재 개발만으로도 생산 단가를 획기적으로 낮출 수 있으며, 기술적인 문제들을 연쇄적으로 해결 할 수 있다.

【0009】 최근 유기태양전지는 광활성층 전자 받개 물질의 종류에 따라서 풀러렌계와 비풀러렌계 유기태양전지로 나뉜다. 2019년 12월 현재까지 유기태양전지 효율은 풀러렌계의 경우 NREL(National Renewable Energy Laboratory) 인증 기준으로 HKUST에서 인증 받은 11.5%가 세계 최고이며, 비풀러렌계의 경우 SCUT-CSU에서 인증 받은 16.5%로 풀러렌계 보다 높은 세계 최고 효율을 기록하고 있다.

【0010】 지금의 수준까지 발전하는데 풀러렌계 유기태양전지가 약 15년 이상 걸린데 반해 비풀러렌계 유기태양전지는 불과 5년 채 걸리지 않았다. 또한, 유기태양전지의 안정성 측면에서도 비풀러렌계가 풀러렌계보다 우수한 것으로 보고되고 있어 고성능 비풀러렌계 유기태양전지 개발이 급속도로 이루어지고 있다.(Nature Communication, 2016, 7, 11585, Nature Materials, 2017, 16, 363-369).

【0011】 대표적으로 풀러렌계 유기태양전지에서 세계 최고 효율을 나타내고 있는 유사유도체, PCE11의 경우 대기중에서 5일의 노화를 거칠 시 번-인(Burn-in)

현상이 나타나 급속도로 효율이 약 39% 감소하는 것을 볼 수 있다(Nature Communications, 2017, 8, 14541). 반면 비풀러렌계의 경우 5일 노화 후에도 효율이 15% 채 감소되지 않았다.

【0012】 이에 본 발명자들은 효율 및 안정성이 우수한 비풀러렌계에서 보다 우수한 특성을 가질 수 있는 전자 주개용 넓은 밴드갭 고분자 개발을 목표로 하였다. 이는 저비용의 원가와 높은 가공성을 기반으로 고성능 고분자를 설계 및 합성하는 컨셉(Concept)으로 상대 전자 받개용 물질들과 최적의 HOMO(High Occupied Molecular Orbital) 오프셋 에너지 레벨을 가지도록 하였다.

【0013】 또한, 합성된 고분자들의 구조적, 광학적, 전기화학적 특성들을 체계적으로 분석하였고 그 중 일부는 유기태양전지 소자를 제작하여 성능 및 안정성 평가를 하였다.

【0014】 또한, 입체규칙성(Regioregularity), 평면성(Planarity), 산화안정성(Oxidation stability) 및 이동도(Charge carriers mobility)가 우수한 벤조디사이오펜(BDT, benzodithiophene)을 토대로 다양한 전자 주개 특성을 가진 유도체들을 D1으로, 할로젠 원소 중 불소(F, Fluorine) 만큼 전기음성도가 강하고 이를 치환 시키는 반응 보다 원재료가 저렴하고, 합성 및 정제가 쉬운 염소(Cl, Chlorine) 또는 브롬(Br, Bromine)를 이중으로 도입하여 쌍극자 모멘트(Dipole moment) 및 프론티어 에너지 준위(Frontier Energy levels)를 향상시킨 이중 할로젠 원소(ClCl 또는 ClBr 또는 BrBr)가 치환된 사이오펜(Th, Thiophene)을 토대로 다양한 전자 받개 특성을 가진 헤테로사이클링(Heterocycling) 유도체들을 A1으로 구성하여, D1-

A1 또는 D1-A1-D2-A1 또는 D1-A1-D1-A2의 push-pull 형태를 기본 골격으로 고분자를 설계 하였다.

【0015】 또한, 주쇄 고분자의 커버처(curvature)를 고려하여 D1-A1 구조의 작용기(Functional group) 또는 사이드 체인(Side chain)의 종류, 모양 및 길이를 변형을 통하여 구조 최적화를 할 수 있다.

【0016】 본 고분자 시리즈(Series)는 A1을 고정하고 D1을 변형시키거나 A1을 고정하고 서로 다른 D1과 D2를 변형시키거나 D1을 고정하고 서로 다른 A1과 A2를 변형시키는 방법을 사용하여 고분자의 특성을 쉽게 조절하는데 의의가 있다.

【0017】 특히, A1 모노머(Monomer)는 상대적으로 값 싼 원재료로부터 최종 생성물을 합성하기 까지 총 2~3 단계의 합성 및 정제만으로 획득이 가능하다. 이는 광활성층 소재, 고분자의 대량 생산(Mass production) 시 생산성 측면에서 커다란 장점으로 작용하여 유기태양전지 상업화에 초석이 될 수 있는 부분이다(Nature Communications, 2018, 9, 743).

【0018】 신규 합성된 고분자 10종 중 P(C1-C1C1)(BDD=0.2)의 경우 비폴러렌 기반의 역 구조(Inverted structure)에서 최대 10.8%의 고효율을 나타냈으며, 이는 유기태양전지 광활성층 도너용으로 상업화된 PTB7, PTB7-Th(PCE10), PffBT4T-2OD(PCE11) 등의 소재보다 성능과 가격 경쟁력이 우수하다. 따라서 본 발명은 이중 할로겐(C1C1 또는 C1Br 또는 BrBr) 원소가 치환된 사이오펜 기반 고분자의 설계 방법의 우수성과 효과를 증명하기에 이상적이다.

【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

【0020】 본 발명은 D1-A1 기본 주쇄에서 A1을 이중 할로겐 원소(C1C1 또는 ClBr 또는 BrBr)가 치환된 사이오펜과 같은 다양한 전자 받개 특성을 지닌 헤테로 사이클링(Heterocycling) 유도체들로, D1를 평면성이 우수한 벤조디사이오펜(BDT, benzodithiophene)과 같은 다양한 전자 주개 특성을 지닌 유도체들로 각각 선택하여 조합함으로써, 저비용 및 고성능 유기반도체용 고분자를 설계 및 합성 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

【0021】 또한, 본 발명은 상기 신규 D1-A1 구조를 확장하여 다양한 특성을 가진 D2 또는 A2를 적절한 비율로 도입함으로써, D1-A1-D2-A1 또는 D1-A1-D1-A2 구조의 저비용 및 고성능 유기반도체용 공중합체 설계 및 이의 합성방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

【0022】 또한, 본 발명은 상기 신규 D1-A1 또는 D1-A1-D2-A1 또는 D1-A1-D1-A2 구조의 고분자들의 물리적, 광학적 특성 및 배향성을 조사 및 분석하여 제공하는 것을 목적으로 한다. 그 중, P(C1-C1C1)(BDD=0.2)의 경우 비폴러렌 유기태양전지 제작 및 분석을 통해 저비용 및 고성능 그리고 친환경 공정이 가능한 유기태양전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

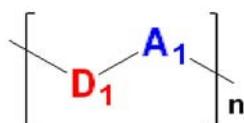
【0023】 본 발명이 해결하고자 하는 과제가 상술한 과제로 제한되는 것은 아니며, 언급되지 아니한 과제들은 본 명세서 및 첨부된 도면으로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

【과제의 해결 수단】

【0025】 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 신규 설계된 D1-A1 기본 주쇄에 다양한 D1 또는 A1를 도입하여 하기 구조식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 고분자를 합성하는 방법을 제공한다.

【0026】 [구조식 1]

【0027】



D₁ = BDT, BDTT, NDT, TT, BiT etc. (Regioregular electron donating derivatives)

A₁ = ZZ-heterocycling derivatives (Z = Cl/Br) (Bi-halogenated heterocycling derivatives)

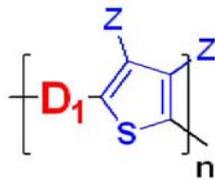
【0028】 구조식 1에 있어서, n은 중합도로서, n은 1 ~ 10,000의 정수이다.

D1은 수평(Horizontal)/수직(Vertical) 구조의 벤조디사이오펜(BDT, benzodithiophene), 벤조디티에노사이오펜(BDTT, benzodithienothiophene), 나프토디사이오펜(NDT, naphthodithiophene), 티에노사이오펜(TT, thienothiophene), 바이사이오펜(BiT, bithiophene) 등 상대적으로 전자 주개 역할을 하는 레지오레귤러(Regioregular) 유도체이다. A1은 이중 할로젠 원소(Z = Cl/Br)가 도입된

사이오펜, 퓨란(Furan), 셀레노펜(Selenophene), 피롤(Pyrrole), 텔루로펜(Tellurophene) 등 상대적으로 전자 받개 역할을 하는 헤테로사이클링 유도체이다. 본 발명에서 제시하는 각각의 D1, A1를 포함하는 기본 주쇄는 구조식 2와 같고 구조식 3까지 확장될 수 있다.

【0029】 [구조식 2]

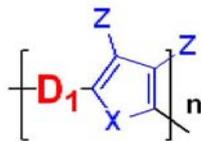
【0030】



D₁ = BDT, BDTT, NDT, TT, BiT etc. (Regioregular electron donating derivatives)
A₁ = ZZ-Thiophene (ZZ = ClCl/ClBr/BrBr)

【0031】 [구조식 3]

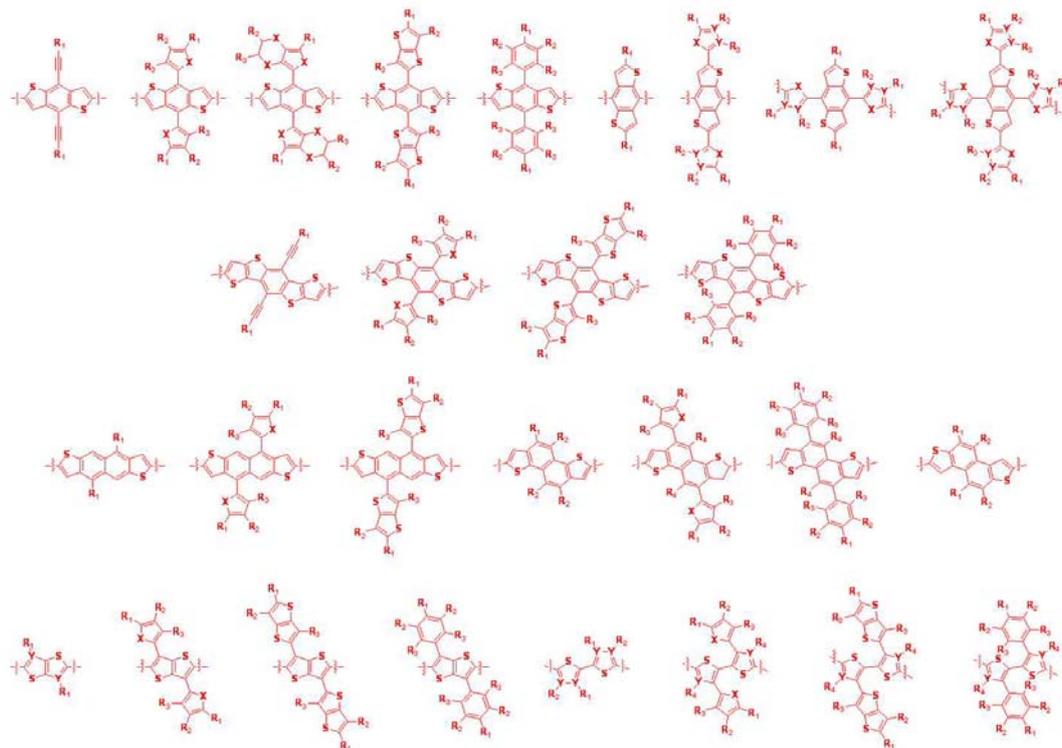
【0032】



D₁ = BDT, BDTT, NDT, TT, BiT etc. (Regioregular electron donating derivatives)
A₁ = ZZ-Furan/Selnophene/Pyrrole/Tellurophene etc. (Z = Cl/Br, X = O, Se, N-R₁, Te etc.)

【0033】 [구조식 4]

【0034】



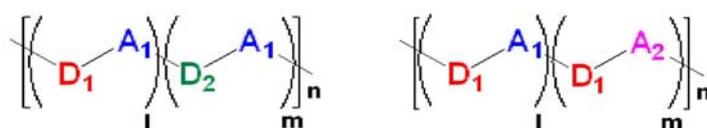
【0035】 더욱 자세하게는 구조식 4에서 D1은 수평(Horizontal)/수직(Vertical) 구조의 벤조디사이오펜(BDT, benzodithiophene), 벤조디티에노사이오펜(BDTT, benzodithienothiophene), 나프토디사이오펜(NDT, naphthodithiophene), 티에노사이오펜(TT, thienothiophene), 바이사이오펜(BiT, bithiophene) 등 상대적으로 전자 주개 역할을 하는 입체규칙성(Regioregularity) 유도체이다. X는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 N-R1, O, S, Se, Te 등 이다. Y는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 C, N 등 이다. R1 내지 R4는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 싸아노기; 할로젠기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치

환 또는 비치환된 아릴술폰시기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 카바졸기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 싸이오닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 에스터기; 및 N, O, S, Se, Te 원자 중 1 개 이상을 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택되거나 인접한 2개의 치환기는 축합고리를 형성할 수 있다.

【0036】 더욱 자세하게는 구조식 5에서에 상기 신규 D1-A1 구조를 확장하여 다양한 특성을 가진 D2 또는 A2를 적절한 비율로 도입하여 하기 구조식 5로 표시되는 화합물을 포함하는 공중합체를 합성하는 방법을 제공한다.

【0037】 [구조식 5]

【0038】



D₁ = BDT, BD TT, NDT, TT, BiT etc. (Regioregular electron donating derivatives)

A₁ = ZZ-heterocycling derivatives (Z = Cl/Br) (Bi-halogenated heterocycling derivatives)

D₂ = Benzene, NT, BDT, BD TT, NDT, TT, BiT etc. (Regioregular electron donating derivatives)

A₂ = BDD, TPD, PT, DPP, ID, NDI, PDI, BT, BTz, Qu, Pz, BTI, BB Tz, NB Tz (Noncovalent interaction derivatives)

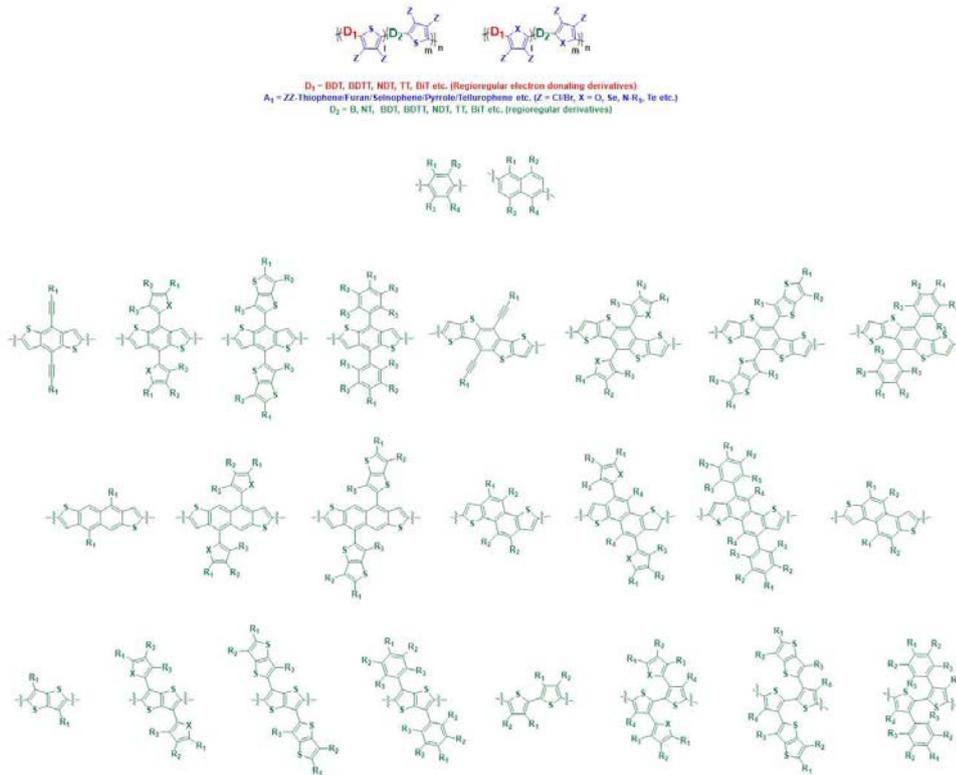
【0039】 구조식 1에 있어서, 1은 몰분율로서, $0 \leq 1 < 1$ 인 실수이고, m은 몰분율로서, $0 < m \leq 1$ 인 실수이며, $1+m=1$ 이고, n은 1 ~ 10,000의 정수이다. D1과 A1은 앞의 내용과 동일하고, D2는 벤젠(B, benzene), 나프탈렌(NT, naphthalene),

벤조디사이오펜(BDT, benzodithiophene), 벤조디티에노사이오펜(BDTT, benzodithienothiophene), 나프토디사이오펜(NDT, naphthodithiophene), 바이사이오펜(BiT, bithiophene) 등 상대적으로 전자주개 역할을 하는 레지오레귤러(Regioregular) 유도체이다. A2는 벤젠(B, benzene), 나프탈렌(NT, naphthalene), 벤조디사이오펜디온(BDD, benzodithiophene-dione), 티에노피롤리디온(TPD, thienopyrroledione), 프탈리이미드(PT, phthalimide), 디케토피롤로피롤(DPP, diketopyrrolopyrrole), 인디고(ID, Indigo), 나프토사이오펜다이미드(NDI, naphthothiophene dimide), 페릴렌다이미드(PDI, perylene dimide), 벤조사이아디아졸(BT, benzothiadiazole), 벤조트리아졸(BTz, benzotriazole), 퀴녹살린(Qu, quinoxaline), 페나진(Pz, phenazine), 벤조사이아디아졸디온(BTI, benzothiadiazole-dicarboxylic imide), 벤조비스트리아졸(BBTz, benzobistriazole), 나프토벤조트리아졸(NBTz, naphthobenzobistriazole) 등 상대적으로 전자받개 역할을 하는 비공유 상호작용(noncovalent interaction)이 가능한 유도체이다.

【0040】 더욱 자세하게 D2와 A2는 하기 구조식 6와 7과 같은 유도체다. 특히 D2로 는 레지오레귤러를 갖는 유도체를 선택하는 것이 주쇄 고분자의 커버처에 영향을 최소화하기 때문에 매우 중요하다. 마찬가지로 이유로 A2도 인접하는 사이오펜(thiophene)과 비공유 상호작용이 가능한 유도체를 선택하는 것이 중요하다.

【0041】 [구조식 6]

【0042】

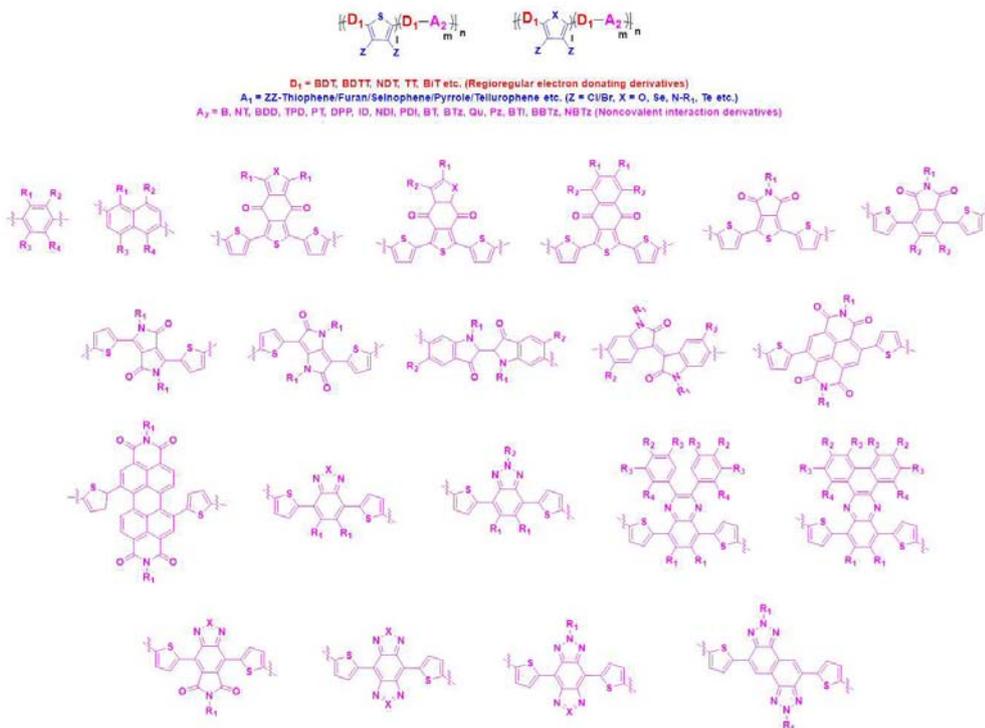


【0043】 구조식 6에 있어서, 1은 몰분율로서, $0 \leq 1 < 1$ 인 실수이고, m은 몰분율로서, $0 < m \leq 1$ 인 실수이며, $1+m=1$ 이고, n은 1 내지 10,000의 정수이다. X는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 N, O, S, Se, Te이다. R은 2-에틸헥실이다. R1 내지 R4는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 싸아노기; 할로젠기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폰시기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는

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

【0044】 [구조식 7]

【0045】



【0046】 구조식 7에 있어서, 1은 물분율로서, $0 \leq 1 < 1$ 인 실수이고, m은 물분율로서, $0 < m \leq 1$ 인 실수이며, $1+m=1$ 이고, n은 1 내지 10,000의 정수이다. X는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 N, O, S, Se, Te이다. R은 2-에틸

핵심이다. R1 내지 R4는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 싸아노기; 할로젠기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폰시기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 카바졸기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 싸이오닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 에스터기; 및 N, O, S, Se, Te 원자 중 1개 이상을 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택되거나 인접한 2개의 치환기는 축합고리를 형성할 수 있다.

【0047】 이중 할로젠 원소를 포함하는 신규 D1-A1 또는 D1-A1-D2-A1 또는 D1-A1-D1-A2 고분자의 제조방법은 1) 상기 구조식 1 내지 4로 표시되는 각각의 화합물들을 용매에 용해시켜 혼합용액을 제조하는 단계; 2) 상기 혼합용액에 착화합물 촉매 및 조촉매를 첨가하여 혼합물을 제조하는 단계; 3) 상기 혼합물을 가열하여 중합시키는 단계; 4) 엔드-캡핑제(End-capping agent)를 사용하여 상기 중합반응을 종결시키는 단계; 5) 속슬렛(S Soxhlet) 추출기를 통해 형성된 공중합체의 불순물 및 올리고머를 정제하는 단계; 6) SPE(Solid phase extraction)를 통해 공중합체의 촉매를 제거 및 정제하는 단계; 를 포함할 수 있다.

【0048】상기 단계 1)의 용매는 톨루엔, 벤젠, 에틸벤젠, 톨루엔과 디메틸포름아마이드(1:10 vol%), 클로로벤젠, 디클로로벤젠 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

【0049】상기 단계 2)의 착화합물 촉매는 Pd(PPh₃)₄, Pd(dba)₂ 및 Pd₂(dba)₃ 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 조촉매는 P(o-tolyl)₃, pph₃, 및 Pcy₃HBF₄ 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

【0050】상기 단계 3)의 가열 온도는 80 내지 180℃의 온도에서 수행될 수 있다.

【0051】상기 단계 4)의 엔드캡핑제는 2-브로모사이오펜 및 2-(트리뷰틸스탠닐)사이오펜 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

【0052】상기 단계 5)의 속슬렛 추출은 메탄올, 아세톤, 헥산, 에틸아세테이트, 디클로로메탄, 디클로로프로판, 클로로포름 및 클로로벤젠 순서로 수행될 수 있다.

【0053】상기 단계 6)의 SPE 정제는 용해도에 따라서 수행되지 않을 수 있다.

【0054】또한, 본 발명의 상기 고분자는 유기 전도체, 예를 들어 전계 효과 트랜지스터 및 페로브스카이트 태양전지의 전하 수송층, 유기 발광 다이오드, 평면 스크린 및 터치 스크린에서 전하 주입층 및 ITO 평탄화층, 정전기 방지막, 인쇄 회로 및 커패시터로서 사용될 수 있으며, 이에 한정되지 않는다.

【0055】 또한, 본 발명의 상기 고분자는 특히 전자 주개로서, 이를 포함하는 유기태양전지를 제공한다.

【0056】 구체적으로, 상기 유기태양전지의 제조방법은 1) 제1전극을 준비하는 단계; 2) 상기 공중합체의 제조방법에 따라 제조된 고분자와 비폴러렌계 유도체를 유기용매에 넣어 혼합용액을 제조하는 단계; 3) 제1전극 위에 상기 혼합용액을 코팅하고 건조하여 광활성층을 형성하는 단계; 4) 광활성층 위에 제2전극을 형성하는 단계; 를 포함할 수 있다. 1)과 2) 그리고 3)과 4), 각 단계 사이에는 정공수송층 및 전자수송층을 제조 및 코팅하고 건조하여 층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 유기태양전지 소자 구조는 전형적인 구조(Conventional structure) 혹은 역구조(Inverted structure) 모두 가능하다.

【0057】 상기 단계 2)의 광활성층은 상기 구조식 1 내지 4로 표시되는 고분자와 IDIC(CAS: 1883441-92-6), ITIC-4F(CAS: 2097998-59-7), Y6(CAS: 2304444-49-1) 등 다양한 비폴러렌 유도체와 벌크헤테로정션(Bulkheterojunction)으로 형성되는 것을 특징으로 하며, 이에 한정되지 않는다.

【발명의 효과】

【0059】 본 발명의 고분자는 원재료부터 최종 생산물까지 상용화된 광활성층용 고분자들이 비해 합성 단계가 단순하고 정제가 쉽고 가격 경쟁력이 우수하여 대량 생산이 용이하다. 이는 롤투롤(roll-to-roll) 공정에 적합한 소재로서 차세대

유기태양전지 실용화에 유용하게 이용될 수 있는 장점이 있다.

【0060】 본 발명에 따르면 이중 할로겐 원소들을 포함하는 신규 D1-A1 구조는 기본 주쇄의 커버처를 고려하여 다양한 특성을 가진 D1 또는 A1과 중합된다. 이때 D1 또는 A1를 적절한 형태로 도입 시, 평면성이 증가하고 산화안정성이 우수한 고성능의 고분자를 얻을 수 있다. 또한, 공중합체로 고분자 설계가 가능하여 이중 할로겐 원소들을 포함하는 신규 D1-A1-D2-A1 또는 D1-A1-D1-A2 구조는 D1-A1의 커버처를 고려한 다양한 특성을 가진 D2 또는 A2와 중합된다. 이때 D2 또는 A2를 적절한 비율로 도입하면, 입체장애가 최소화 되고 적절한 분자량과 용해도를 바탕으로 산화안정성이 우수한 공중합체를 제공할 수 있게 된다. 따라서 본 발명에서 합성된 고분자는 비풀러렌 유도체와 벌크헤테로정션을 형성하여 광활성층 물질로 이용될 수 있고, 고성능 유기태양전지를 제공할 수 있게 된다.

【0061】 또한, P(C1-C1C1)(BDD=0.2)의 경우 비풀러렌 유기태양전지 제작 및 분석을 통해 유기태양전지는 높은 광전변환효율을 보이며 저비용 및 고성능 그리고 친환경 공정이 가능한 유기태양전지를 제공할 수 있다.

【0062】 본 발명의 효과가 상술한 효과들로 제한되는 것은 아니며, 언급되지 아니한 효과들은 본 명세서 및 첨부된 도면으로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확히 이해될 수 있을 것이다.

【도면의 간단한 설명】

【0064】 본 명세서의 내용을 보다 충분히 이해하기 위하여 도면의 간단한 설명이 제공된다.

도 1은 본 발명의 일 실시예 1, 2, 3, 4로서 구조식 1 내지 4와 관련된 이중 할로겐 원소를 치환한 사이오펜들의 합성 메커니즘(1-x: 1, 1-1, 1-2, 1-3)에 대한 그림이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예 5로서 구조식 1 내지 4와 관련된 P(ClCl)의 합성 메커니즘에 대한 그림이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예 6로서 구조식 1 내지 4와 관련된 P(ClBr)의 합성 메커니즘에 대한 그림이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예 7로서 구조식 1 내지 4와 관련된 P(BrBr)의 합성 메커니즘에 대한 그림이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예 8, 9, 10, 11, 12, 13로서 구조식 5 내지 7에 관련된 이중 할로겐 원소를 치환한 사이오펜들의 합성 메커니즘(2-x: 2, 2-1, 3, 4, 2-2, 2-3)에 대한 그림이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예 14로서 D-2의 합성 메커니즘에 대한 그림이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예 15로서 구조식 5 내지 7과 관련된 P(SBO-ClCl)-C8의 합성 메커니즘에 대한 그림이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예 16로서 구조식 5 내지 7과 관련된 P(SBO-ClBr)-C8의 합성 메커니즘에 대한 그림이다.

도 9은 본 발명의 일 실시예 17로서 구조식 5 내지 7과 관련된 P(SBO-C1C1)-C8의 합성 메커니즘에 대한 그림이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예 18로서 구조식 5 내지 7과 관련된 P(C1-C1C1)(BDD=0.2)의 합성 메커니즘에 대한 그림이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예 19로서 구조식 5 내지 7과 관련된 P(C1-C1Br)(BDD=0.2)의 합성 메커니즘에 대한 그림이다.

도 12은 본 발명의 일 실시예 20로서 구조식 5 내지 7과 관련된 P(C1-BrBr)(BDD=0.2)의 합성 메커니즘에 대한 그림이다.

도 13은 본 발명의 일 실시예 21로서 A-2의 합성 메커니즘에 대한 그림이다.

도 14은 본 발명의 일 실시예 22로서 구조식 5 내지 7과 관련된 P(C1-C1Br)(BHD=0.2)의 합성 메커니즘에 대한 그림이다.

도 15은 본 발명의 일 실시예 23로서 구조식 5 내지 7과 관련된 P(C1C1)(BHD=0.2)의 합성 메커니즘에 대한 그림이다.

도 16은 본 발명의 일 실시예 24, 25로서 5, D-4의 합성 메커니즘에 대한 그림이다.

도 17은 본 발명의 일 실시예 26로서 구조식 5 내지 7과 관련된 P(C1Br)(BH=0.5)의 합성 메커니즘에 대한 그림이다.

도 18은 본 발명의 일 실시예 1로서 1의 ^1H NMR에 대한 그림이다.

도 19은 본 발명의 일 실시예 1로서 1의 GC-MS에 대한 그림이다.

도 20은 본 발명의 일 실시예 2로서 1-1의 (a) ^1H NMR과 (b) ^{13}C NMR에 대한 그림이다.

도 21은 본 발명의 일 실시예 2로서 1-1의 GC-MS에 대한 그림이다.

도 22은 본 발명의 일 실시예 3로서 1-2의 GC-MS에 대한 그림이다.

도 23은 본 발명의 일 실시예 4로서 1-3의 GC-MS에 대한 그림이다.

도 24은 본 발명의 이중 할로겐이 치환된 사이오펜들의 컴퓨팅 시뮬레이션 및 가우시안 분석에 따른 결과에 대한 그림이다.

도 25은 본 발명의 일 실시예 5로서 P(ClCl)의 ^1H NMR에 대한 그림이다.

도 26은 본 발명의 일 실시예 6로서 P(ClBr)의 ^1H NMR에 대한 그림이다.

도 27은 본 발명의 일 실시예 7로서 P(BrBr)의 ^1H NMR에 대한 그림이다.

도 28은 본 발명의 3종의 실시예 고분자들(실시예 5, 6, 7)의 UV (Ultraviolet)-Vis 흡수 스펙트럼을 P(Cl) 고분자와 비교하여 나타낸 것이다: (a) 클로로포름 용액 상태; (b) 필름 상태.

도 29은 본 발명의 3종의 실시예 고분자들(실시예 5, 6, 7)의 CV (Cyclic voltammetry) 그래프를 P(Cl) 고분자와 비교하여 나타낸 것이다.

도 30은 본 발명의 3종의 실시예 고분자들(실시예 5, 6, 7)의 GIWAXS 그래프를 P(Cl) 고분자와 비교하여 나타낸 것이다.

도 31은 본 발명의 일 실시예 8로서 2의 ^1H NMR에 대한 그림이다.

도 32은 본 발명의 일 실시예 9로서 2-1의 ^1H NMR에 대한 그림이다.

도 33은 본 발명의 일 실시예 10로서 3의 ^1H NMR에 대한 그림이다.

도 34은 본 발명의 일 실시예 11로서 4의 ^1H NMR에 대한 그림이다.

도 35은 본 발명의 일 실시예 12로서 2-2의 ^1H NMR에 대한 그림이다.

도 36은 본 발명의 일 실시예 13로서 2-3의 ^1H NMR에 대한 그림이다.

도 37은 본 발명의 일 실시예 14로서 D-2의 ^1H NMR에 대한 그림이다.

도 38은 본 발명의 일 실시예 15로서 P(SB0-C1C1)-C8의 ^1H NMR에 대한 그림이다.

도 39은 본 발명의 일 실시예 16로서 P(SB0-C1Br)-C8의 ^1H NMR에 대한 그림이다.

도 40은 본 발명의 일 실시예 17로서 P(SB0-C1C1)-C8의 ^1H NMR에 대한 그림이다.

도 41은 본 발명의 3종의 실시예 고분자들(실시예 15, 16, 17)의 UV (Ultraviolet)-Vis 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다: (a) 클로로포름 용액 상태; (b) 필름 상태.

도 42은 본 발명의 3종의 실시예 고분자들(실시예 15, 16, 17)의 CV (Cyclic voltammetry) 그래프를 나타낸 것이다.

도 43은 본 발명의 실시예 15 고분자의 GIWAXS 그래프를 나타낸 것이다.

도 44은 본 발명의 일 실시예 18로서 P(C1-C1C1)(BDD=0.2)의 ^1H NMR에 대한 그림이다.

도 45은 본 발명의 일 실시예 19로서 P(Cl-C1Br)(BDD=0.2)의 ^1H NMR에 대한 그림이다.

도 46은 본 발명의 일 실시예 20로서 P(Cl-BrBr)(BDD=0.2)의 ^1H NMR에 대한 그림이다.

도 47은 본 발명의 3종의 실시예 고분자들(실시예 18, 19, 20)의 UV (Ultraviolet)-Vis 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다: (a) 클로로포름 용액 상태; (b) 필름 상태.

도 48은 본 발명의 3종의 실시예 고분자들(실시예 18, 19, 20)의 CV (Cyclic voltammetry) 그래프를 나타낸 것이다.

도 49은 본 발명의 3종의 실시예 고분자들(실시예 18, 19, 20)의 GIWAXS 그래프를 나타낸 것이다.

도 50은 본 발명의 일 실시예 21로서 A-2의 ^1H NMR에 대한 그림이다.

도 51은 본 발명의 일 실시예 22로서 P(Cl-C1Br)(BHD=0.2)의 ^1H NMR에 대한 그림이다.

도 52은 본 발명의 일 실시예 22로서 P(Cl-C1Br)(BHD=0.2)의 UV (Ultraviolet)-Vis 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다: 클로로포름 용액 상태; 필름 상태.

도 53은 본 발명의 일 실시예 23로서 P(ClCl)(BHD=0.2)의 ^1H NMR에 대한 그림이다.

도 54은 본 발명의 일 실시예 23로서 P(C1C1)(BHD=0.2)의 UV (Ultraviolet)-Vis 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다: 클로로포름 용액 상태; 필름 상태.

도 55은 본 발명의 2종의 실시예 고분자들(실시예 22, 23)의 CV (Cyclic voltammetry) 그래프를 나타낸 것이다: (a) P(C1-C1Br)(BHD=0.2); (b) P(C1C1)(BHD=0.2).

도 56은 본 발명의 3종의 실시예 고분자들(실시예 22, 23)의 GIWAXS 그래프를 나타낸 것이다.

도 57은 본 발명의 일 실시예 24, 25로서 (a) 5, (b) D-4의 ^1H NMR에 대한 그림이다.

도 58은 본 발명의 일 실시예 26로서 P(C1Br)(BH=0.5)의 ^1H NMR에 대한 그림이다.

도 59은 본 발명의 일 실시예 26로서 P(C1Br)(BH=0.5)의 UV (Ultraviolet)-Vis 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다: 클로로포름 용액 상태; 필름 상태.

도 60은 본 발명의 일 실시예 26로서 P(C1Br)(BH=0.5)의 CV (Cyclic voltammetry) 그래프를 나타낸 것이다.

도 61는 본 발명의 일 실시예 18로서 P(C1-C1C1)(BDD=0.2)의 역 구조 유기태양전지 소자 평가 결과를 나타낸 것이다. (a) 전류밀도-전압(J-V) 그래프; (b) IPCE(Incident photon to current efficiency) 그래프;

도 62는 본 발명의 유기태양전지 소자구조로서 역 구조(혹은 전형적인 구

조)의 모식도를 나타낸 것이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

【0065】 본 발명은 구조식 1 내지 7에서 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함하는 모든 변환, 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.

【0066】 본 발명은 스틸 커플링(Stille coupling)을 통해 이중 할로겐 원소를 포함하는 신규 D1-A1 또는 D1-A1-D2-A1 또는 D1-A1-D1-A2 구조의 고분자 총 12종을 합성하였다(도 2 내지 4, 도 7 내지 12, 도 14 내지 15, 도 17 참고). 모든 반응은 질소 분위기 하에서 수행되었다. 광활성층용 비풀러렌 전자 받개로서 IT-4F(CAS: 2097998-59-7)는 중국의 Sunatech Inc.로부터 구입되어 정제 없이 사용되었다. 이외의 달리 언급되지 않는 한, 모든 화학물질들은 Aldrich로부터 구입되어 정제 없이 사용되었다.

【0068】 <실시예 1> 모노머 1의 합성

【0069】 모노머 1: 3,4-디클로로사이오펜의 제조 [도 1 참고]

【0070】 10-20mL 바이알을 준비한다. 3.0 g (12.40 mmol)의 3,4-디브로모 사이오펜, 3.68 g (37.2 mmol)의 염화구리(I), 그리고 9.3 mL의 무수 디메틸포름아마이드(DMF)를 넣고, 뚜껑을 캡핑(Capping)한다. 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 15분 동안 진공을 잡는다. 질소 치환 후 Vial-assisted 마이크로웨이브로 165° C에서 1시간 반응한다. 혼합물을 셀라이트(Celite)를 통과시켜 필터(filter)한다. 위의 과정을 2번 더 반복하여 진행한다. 용매를 제거한 후 헥산을 사용해서 실리카 겔 컬럼 크로마토피로 정제한다. 1.08 g (7.06 mmol, Y: 57.0%)의 무색 오일을 수득한다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ /ppm 7.22-7.21 (s, 2H) [도 18 참고]. GC-MS (m/z): C₄H₂C₁₂S calc. 153.02, found 152.0 [도 19 참고].

【0072】 <실시예 2> 모노머 1-1의 합성

【0073】 모노머 1-1: 2,5-디브로모-3,4-디클로로사이오펜의 제조 [도 1 참고]

【0074】 50mL 2구 플라스크를 준비한다. 플라스크에 0.55 g (3.60 mmol)의 모노머 1, 10 mL의 클로로포름(CF), 10 mL의 아세트익시드(Acetic acid)를 넣고 교반한다. 1.28 g (7.19 mmol)의 N-브로모석신이미드(NBS)를 넣고 어두운 분위기 하 1.5시간 동안 reflux 반응한다. 틸레이어크로마토그래피(TLC)로 모니터링(Monitoring) 후 반응을 소듐바이카보네이트(Sodium bicarbonate) 포화 수용액으로 종결한다. CF으로 추출, 용매 제거 후 헥산을 사용해서 실리카 겔 컬럼 크로마토피

로 정제한다. 1.08 g (3.50 mmol, Y: 97.2%)의 무색 오일을 수득한다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ/ppm 없음 [도 20-(a) 참고]. ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ/ppm 126.01, 107.50 [도 20-(b) 참고]. GC-MS (m/z): C₄Br₂C₁₂S calc. 310.81, found 310.0 [도 21 참고].

【0076】 <실시예 3> 모노머 2-1의 합성

【0077】 모노머 2-1: 2,3,5-트리브로모-4-클로로사이오펜의 제조 [도 1 참고]

【0078】 250mL 2구 플라스크를 준비한다. 플라스크에 5.10 g (43.00 mmol)의 3-클로로사이오펜, 45 mL의 다이옥산(Dioxane)을 넣고 교반한다. 8.7 mL (168.0 mmol)의 브로민(Bromine)을 한 번에 넣고 어두운 분위기 하 24시간 동안 70도로 가열한다. Ice bath를 설치하여 소듐 바이카보네이트(Sodium bicarbonate) 포화 수용액을 넣어 반응을 종결한다. CF으로 추출, 용매 제거 후 헥산을 사용해서 실리카 겔 컬럼 크로마토피로 정제한다. 12.98 g (36.55 mmol, Y: 85.0%)의 무색 바늘형 결정을 수득한다. GC-MS (m/z): C₄Br₃C₁₁S calc. 355.27, found 354.0 [도 22 참고].

【0080】 <실시예 4> 모노머 3-1의 합성

【0081】 모노머 3-1: 2,3,4,5-테트라브로모-사이오펜의 제조 [도 1 참고]

【0082】 250mL 2구 플라스크를 준비한다. 플라스크에 3.62 g (43.00 mmol)의 사이오펜, 45 mL의 다이옥산(Dioxane)을 넣고 교반한다. 11.1 mL (215.0 mmol)의 브로민(Bromine)을 한 번에 넣고 어두운 분위기 하 24시간 동안 70도로 가열한다. Ice bath를 설치하여 소듐 바이카보네이트(Sodium bicarbonate) 포화 수용액을 넣어 반응을 종결한다. CF으로 추출, 용매 제거 후 헥산을 사용해서 실리카 겔 컬럼 크로마토피로 정제한다. 16.80 g (42.05 mmol, Y: 97.8%)의 무색 바늘형 결정을 수득한다. GC-MS (m/z): C₄Br₃S calc. 399.72, found 400.0 [도 23 참고].

【0084】 <실시에 5> 고분자 P(C1C1)의 합성

【0085】 고분자 P(C1C1): P(C1C1)의 중합 [도 2 참고]

【0086】 10-20mL 바이알을 준비한다. 31.1 mg (0.10 mmol)의 모노머 1-1, 90.4 mg (0.10 mmol)의 모노머 D-1을 각각 넣는다. 이어서 8.0 mg (0.006925 mmol, 6.925 몰%)의 Pd(PPh₃)₄를 넣고 뚜껑을 캡핑(Capping)한다. 진공상태에서 1시간 교반한다. 질소 치환 후에 3.0 mL의 무수 톨루엔(Toluene)을 넣고 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 10분 동안 진공을 잡는다. 질소 치환 후 110° C에서 3시간 반응한다. 반응 도중 노란색에서 붉은색 그리고 점도가 높아지는 과정을 감시한다. 흔들어보았을 때 버블링이 발견되면, 즉시 0.1mL의 2-브로모사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑한다. 이어서 0.2mL의 2-(트리뷰틸스탠닐)사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑한다. 상온으로 식히고 메탄올에 침전 시킨다. 골무

(Thimble)에 고분자를 넣고 메탄올, 아세톤, 헥산, 에틸 아세테이트, 디클로로메탄, 디클로로프로펜 그리고 클로로포름 순으로 속슬렛 추출을 통해서 정제한다. 각각의 분획에서의 여과액은 감압 하에서 농축되고, 특히 클로로포름에 용해된 물질은 SPE 정제하여 차가운 메탄올로 재침전한다. 필터 후, 진공오븐에서 50 ° C로 24시간 동안 건조한다. 47.5 mg (Y: 65.0%)의 핑크색 입자(powder)를 수득한다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ /ppm [도 25 참고].

【0088】 <실시예 6> 고분자 P(ClBr)의 합성

【0089】 고분자 P(ClBr): P(ClBr)의 중합 [도 3 참고]

【0090】 10-20mL 바이알을 준비한다. 35.53 mg (0.10 mmol)의 모노머 2-1, 90.4 mg (0.10 mmol)의 모노머 D-1을 각각 넣는다. 이어서 8.0 mg (0.006925 mmol, 6.925 몰%)의 Pd(PPh₃)₄를 넣고 뚜껑을 캡핑(Capping)한다. 진공상태에서 1시간 교반한다. 질소 치환 후에 3.0 mL의 무수 톨루엔(Toluene)을 넣고 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 10분 동안 진공을 잡는다. 질소 치환 후 110° C에서 3시간 반응한다. 반응 도중 노란색에서 붉은색 그리고 점도가 높아지는 과정을 감시한다. 흔들어보았을 때 버블링이 발견되면, 즉시 0.1mL의 2-브로모사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑한다. 이어서 0.2mL의 2-(트리뷰틸스탠닐)사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑한다. 상온으로 식히고 메탄올에 침전 시킨다. 골무(Thimble)에 고분자를 넣고 메탄올, 아세톤, 헥산, 에틸 아세테이트, 디클로로메탄, 디클로로프로펜 그리고 클로로포름 순으로 속슬렛 추출을 통해서 정

제한다. 각각의 분획에서의 여과액은 감압 하에서 농축되고, 특히 클로로포름에 용해된 물질은 SPE 정제하여 차가운 메탄올로 재침전한다. 필터 후, 진공오븐에서 50 ° C로 24시간 동안 건조한다. 54.5 mg (Y: 70.4%)의 붉은색 입자(powder)를 수득한다. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ /ppm [도 26 참고].

【0092】 <실시예 7> 고분자 P(BrBr)의 합성

【0093】 고분자 P(BrBr): P(BrBr)의 중합 [도 4 참고]

【0094】 10-20mL 바이알을 준비한다. 40.0 mg (0.10 mmol)의 모노머 3-1, 90.4 mg (0.10 mmol)의 모노머 D-1을 각각 넣는다. 이어서 8.0 mg (0.006925 mmol, 6.925 몰%)의 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 를 넣고 뚜껑을 캡핑(Capping)한다. 진공상태에서 1시간 교반한다. 질소 치환 후에 3.0 mL의 무수 톨루엔(Toluene)을 넣고 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 10분 동안 진공을 잡는다. 질소 치환 후 110° C에서 3시간 반응한다. 반응 도중 노란색에서 붉은색 그리고 점도가 높아지는 과정을 감시한다. 흔들어보았을 때 버블링이 발견되면, 즉시 0.1mL의 2-브로모사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑한다. 이어서 0.2mL의 2-(트리뷰틸스텐닐)사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑한다. 상온으로 식히고 메탄올에 침전 시킨다. 골무(Thimble)에 고분자를 넣고 메탄올, 아세톤, 헥산, 에틸 아세테이트, 디클로로메탄, 디클로로프로펜 그리고 클로로포름 순으로 속슬렛 추출을 통해서 정제한다. 각각의 분획에서의 여과액은 감압 하에서 농축되고, 특히 클로로포름에 용해된 물질은 SPE 정제하여 차가운 메탄올로 재침전한다. 필터 후, 진공오븐에서 50

° C로 24시간 동안 건조한다. 39.9 mg (Y: 48.8%)의 주홍색 입자(powder)를 수득한다. ¹H NMR (400 MHz, CDC13): δ /ppm [도 27 참고].

【0096】 <실시예 8> 모노머 2의 합성

【0097】 모노머 2: 2-브로모-3-옥틸 사이오펜의 제조 [도 5 참고]

【0098】 500mL 2구 플라스크를 진공 및 질소 치환한다. 질소분위기 하에서 10.0 g (50.96 mmol)의 3-옥틸 사이오펜, 9.06 g (50.96 mmol)의 NBS, 그리고 270 mL의 무수 클로로포름-아세트산(v/v, 1:1)을 넣는다. 상온에서 12시간 교반한다(어두운 상태 유지). TLC로 반응이 가는 과정을 monitoring 한다. 소듐 바이카보네이트(Sodium bicarbonate) 포화 수용액을 넣어 반응을 종결한다. 물과 클로로포름을 넣어 3번 이상 추출하고 유기층을 마그네슘 설페이트(Magnesium sulfate)로 수분 제거한다. 용매를 제거한 후 헥산을 사용해서 실리카 겔 컬럼 크로마토피로 정제한다. 13.53 g (49.15 mmol, Y: 96.4%)의 연한 노란색 oil을 얻는다. ¹H NMR (400 MHz, CDC13): δ /ppm 7.19-7.17 (s, 1H), 6.80-6.78 (s, 1H), 2.58-2.54 (m, 2H), 1.54 (m, 2H), 1.32-1.27 (m, 10H), 0.90-0.86 (m, 3H) [도 31 참고].

【0100】 <실시예 9> 모노머 2-1의 합성

【0101】 모노머 2-1: 5,5'-디브로모-3',4'-디클로로-4,4'-디옥틸-2,2':5',2''-티트사이오펜의 제조 [도 5 참고]

【0102】 10-20mL 바이알을 준비한다. 153.0 mg (1.0 mmol)의 모노머 1, 1.1 g (4.0 mmol)의 모노머 2, 11.0 mg (0.05 mmol)의 Pd(OAc)₂, 495.0 mg (4.0 mmol)의 Ag₂O, 그리고 5.0 mL의 디메틸설폭사이드(DMSO)를 넣고, 뚜껑을 캡핑(Capping)한다. 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 15분 동안 진공을 잡는다. 질소 치환 후 85° C에서 10시간 반응한다. 혼합물을 셀라이트(Celite)를 통과시켜 필터(filter)한다. 용매를 제거한 후 실리카에 담지 하여 헥산으로 실리카 겔 컬럼 크로마토피로 정제한다. 384.7 mg (0.55 mmol, Y: 55.0%)의 주황색 고체를 얻는다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ/ppm 7.14 (s, 2H), 2.58 (t, 4H), 1.63-1.61 (m, 4H), 1.34-1.28 (m, 20H), 0.90-0.87 (m, 6H) [도 32 참고].

【0104】 <실시예 10> 모노머 3의 합성

【0105】 모노머 3: 2-트리메틸틴-4-옥틸사이오펜의 제조 [도 5 참고]

【0106】 250mL 2구 플라스크를 진공 및 질소 치환한다. 질소분위기 하에서 5.0 g (25.5 mmol)의 3-옥틸 사이오펜, 100.0 mL의 무수 테트라하이드로퓨란(THF)을 넣고 교반하면서 -78° C로 냉각한다. 30분 온도 유지 후에 10.2 mL (25.5 mmol)의 n-부틸리튬 (2.5M 헥산 용액)을 드롭핑 편넬(dropping funnel)에 넣고 약 10분 동안 천천히 적가한다. 상온에서 3시간 반응한다. 소듐 바이카보네이트(Sodium bicarbonate) 포화 수용액을 넣어 반응을 종결한다. 물과 에틸아세테이트(E.A)을 넣어 3번 이상 추출하고 유기층을 마그네슘 설페이트(Magnesium sulfate)로 수분

제거 후 용매를 제거한다. 7.05 g (19.635 mmol, Y: 77.0%)의 노란색 oil를 얻는다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ /ppm 7.26-7.21 (s, 1H), 7.10-7.00 (s, 1H), 2.66-2.64 (t, 2H), 1.66-1.63 (m, 2H), 1.36-1.28 (m, 10H), 0.93-0.86 (m, 3H), 0.42-0.36 (m, 9H) [도 33 참고].

【0108】 <실시예 11> 모노머 4의 합성

【0109】 모노머 4: 3'-브로모-4'-클로로-4,4''-디옥틸-2,2':5',2''-터트사이

오픈의 제조 [도 5 참고]

【0110】 10-20mL 바이알을 준비한다. 355.27 mg (1.0 mmol)의 모노머 1-2, 1.44 g (4.0 mmol)의 모노머 3, 이어서 40.0 mg (0.034625 mmol)의 Pd(PPh₃)₄를 넣고, 그리고 15.0 mL의 무수 톨루엔(Toluene)를 넣고, 뚜껑을 캡핑(Capping)한다. 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 15분 동안 진공을 잡는다. 질소 치환 후 Vial-assisted 마이크로웨이브로 120° C에서 1시간 반응한다. 혼합물을 셀라이트(Celite)를 통과시켜 필터(filter)한다. 용매를 제거한 후 실리카에 담지 하여 헥산으로 실리카 겔 컬럼 크로마토피로 정제한다. 363.4 mg (0.62 mmol, Y: 62.0%)의 노란색 고체를 얻는다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ /ppm 7.30 (s, 1H), 7.24 (s, 1H), 7.00-6.98 (s, 2H), 2.63-2.54 (t, 4H), 1.64-1.60 (m, 4H), 1.32-1.27 (m, 20H), 0.90-0.84 (m, 6H) [도 34 참고].

【0112】 <실시예 12> 모노머 2-2의 합성

【0113】 모노머 2-2: 3',5,5''-트리브로모-4'-클로로-4,4''-디옥틸-2,2':5',2''-터트사이오펜의 제조 [도 5 참고]

【0114】 10-20mL 바이알을 준비한다. 363.4 mg (0.62 mmol)의 모노머 4, 0.33 g (1.86 mmol)의 NBS, 그리고 10 mL의 무수 클로로포름-아세트산(v/v, 1:1)을 넣는다. 상온에서 12시간 교반한다(어두운 상태 유지). TLC로 반응이 가는 과정을 monitoring 한다. 소듐 바이카보네이트(Sodium bicarbonate) 포화 수용액을 넣어 반응을 종결한다. 물과 클로로포름을 넣어 3번 이상 추출하고 유기층을 마그네슘 설페이트(Magnesium sulfate)로 수분 제거한다. 용매를 제거한 후 헥산을 사용해서 실리카 겔 컬럼 크로마토피로 정제한다. 409.17 mg (0.55 mmol, Y: 88.7%)의 진한 노란색 고체를 얻는다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ /ppm 7.18-7.12 (s, 2H), 2.71-2.56 (t, 4H), 1.60 (m, 4H), 1.33-1.29 (m, 20H), 0.90-0.87 (m, 6H) [도 35 참고].

【0116】 <실시예 13> 모노머 2-3의 합성

【0117】 모노머 2-3: 3',4',5,5''-테트라브로모-4,4''-디옥틸-2,2':5',2''-터트사이오펜의 제조 [도 5 참고]

【0118】 10-20mL 바이알을 준비한다. 241.93 mg (1.0 mmol)의 3,4-디브로모 사이오펜, 1.1 g (4.0 mmol)의 모노머 2, 11.0 mg (0.05 mmol)의 Pd(OAc)₂, 495.0

mg (4.0 mmol)의 Ag₂O, 그리고 5.0 mL의 디메틸설폭사이트(DMSO)를 넣고, 뚜껑을 캡핑(Capping)한다. 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 15분 동안 진공을 잡는다. 질소 치환 후 85° C에서 10시간 반응한다. 혼합물을 셀라이트(Celite)를 통과시켜 필터(filter)한다. 용매를 제거한 후 실리카에 담지 하여 헥산으로 실리카 겔 컬럼 크로마토피로 정제한다. 533.7 mg (0.677 mmol, Y: 67.7%)의 노란색 고체를 얻는다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ /ppm 7.17-7.15 (s, 2H), 2.60-2.56 (t, 4H), 1.60 (m, 4H), 1.33-1.26 (m, 20H), 0.90-0.87 (m, 6H) [도 36 참고].

【0120】 <실시예 14> 모노머 2-3의 합성

【0121】 모노머 D-2: 2,6-비스(트리메틸틴)-4,8-디(5-(2-부틸옥틸)사이오펜-2-일)-벤조[1,2-b:4,5-b']디사이오펜의 제조 [도 6 참고]

【0122】 100mL 3구 플라스크를 진공 및 질소 치환한다. 질소분위기 하에서 3.89 g (5.6 mmol)의 4,8-디(5-(2-부틸옥틸)사이오펜-2-일)-벤조 [1,2-b: 4,5-b']디사이오펜과 30 mL의 무수 테트라하이드로퓨란(THF)을 넣고 교반하면서 0° C로 냉각한다. 30분 온도 유지 후에 5.0 mL (12.5 mmol)의 n-부틸리튬 (2.5M 헥산 용액)을 드롭핑 펀넬(dropping funnel)에 넣고 약 5분 동안 천천히 적가한다. 상온에서 3시간 반응한다. 다시 0° C로 냉각하고 30분 온도 유지 후 3.51 mL 트리메틸틴 클로라이드 (1.0M 헥산 용액)을 한번에 넣고 30분 온도 유지후 상온에서 8시간 교반한다. 물과 헥산을 넣어 3번 이상 추출하고 유기층을 마그네슘 설페이트로 수분 제거한다. 5.96 g (4.47 mmol, Y: 79.8%)의 브라운 oil를 얻는다. ¹H NMR (400

MHz, CDC13): δ /ppm 7.70-7.63 (s, 2H), 7.38-7.37 (s, 2H), 7.24-7.20 (s, 2H), 3.0-2.94 (t, 4H), 1.74-1.72 (m, 2H), 1.74-1.70 (m, 8H), 1.62-1.17 (m, 60H), 0.90-0.87 (m, 30H) [도 37 참고].

【0124】 <실시예 15> 고분자 P(SBO-C1C1)-C8의 합성

【0125】 고분자 P(SBO-C1C1)-C8: P(SBO-C1C1)-C8의 중합 [도 7 참고]

【0126】 10-20mL 바이알을 준비한다. 69.95 mg (0.10 mmol)의 모노머 2-1, 133.3 mg (0.10 mmol)의 모노머 D-2을 각각 넣는다. 이어서 8.0 mg (0.006925 mmol, 6.925 몰%)의 Pd(PPh₃)₄를 넣고 뚜껑을 캡핑(Capping)한다. 진공상태에서 1시간 교반한다. 질소 치환 후에 3.0 mL의 무수 톨루엔(Toluene)을 넣고 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 10분 동안 진공을 잡는다. 질소 치환 후 110 ° C에서 3시간 반응한다. 반응 도중 노란색에서 붉은색 그리고 점도가 높아지는 과정을 감시한다. 흔들어보았을 때 버블링이 발견되면, 즉시 0.1mL의 2-브로모사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑한다. 이어서 0.2mL의 2-(트리부틸스테인닐)사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑한다. 상온으로 식히고 메탄올에 침전 시킨다. 골무(Thimble)에 고분자를 넣고 메탄올, 아세톤, 헥산, 에틸 아세테이트, 디클로로메탄, 디클로로프로펜 그리고 클로로포름 순으로 속슬렛 추출을 통해서 정제한다. 각각의 분획에서의 여과액은 감압 하에서 농축되고, 특히 클로로포름에 용해된 물질은 SPE 정제하여 차가운 메탄올로 재침전한다. 필터 후, 진공오븐에서 50° C로 24시간 동안 건조한다. 99.2 mg (Y: 78.8%)의 보라색 입자(powder)를 수득한다. 1H

NMR (400 MHz, CDCl₃): δ /ppm [도 38 참고].

【0128】 <실시예 16> 고분자 P(SBO-ClBr)-C8의 합성

【0129】 고분자 P(SBO-ClBr)-C8: P(SBO-ClBr)-C8의 중합 [도 8 참고]

【0130】 10-20mL 바이알을 준비한다. 74.4 mg (0.10 mmol)의 모노머 2-2, 133.3 mg (0.10 mmol)의 모노머 D-2을 각각 넣는다. 이어서 8.0 mg (0.006925 mmol, 6.925 몰%)의 Pd(PPh₃)₄를 넣고 뚜껑을 캡핑(Capping)한다. 진공상태에서 1시간 교반한다. 질소 치환 후에 3.0 mL의 무수 톨루엔(Toluene)을 넣고 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 10분 동안 진공을 잡는다. 질소 치환 후 110 ° C에서 3시간 반응한다. 반응 도중 노란색에서 붉은색 그리고 점도가 높아지는 과정을 감시한다. 흔들어보았을 때 버블링이 발견되면, 즉시 0.1mL의 2-브로모사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑한다. 이어서 0.2mL의 2-(트리뷰틸스탠닐)사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑한다. 상온으로 식히고 메탄올에 침전 시킨다. 골무(Thimble)에 고분자를 넣고 메탄올, 아세톤, 헥산, 에틸 아세테이트, 디클로로메탄, 디클로로프로펜 그리고 클로로포름 순으로 속슬렛 추출을 통해서 정제한다. 각각의 분획에서의 여과액은 감압 하에서 농축되고, 특히 클로로포름에 용해된 물질은 SPE 정제하여 차가운 메탄올로 재침전한다. 필터 후, 진공오븐에서 50° C로 24시간 동안 건조한다. 100.5 mg (Y: 75.2%)의 핑크색 입자(powder)를 수득한다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ /ppm [도 39 참고].

【0132】 <실시예 17> 고분자 P(SBO-BrBr)-C8의 합성

【0133】 고분자 P(SBO-BrBr)-C8: P(SBO-BrBr)-C8의 중합 [도 9 참고]

【0134】 10-20mL 바이알을 준비한다. 78.84 mg (0.10 mmol)의 모노머 2-3, 133.3 mg (0.10 mmol)의 모노머 D-2을 각각 넣는다. 이어서 8.0 mg (0.006925 mmol, 6.925 몰%)의 Pd(PPh₃)₄를 넣고 뚜껑을 캡핑(Capping)한다. 진공상태에서 1시간 교반한다. 질소 치환 후에 3.0 mL의 무수 톨루엔(Toluene)을 넣고 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 10분 동안 진공을 잡는다. 질소 치환 후 110 °C에서 3시간 반응한다. 반응 도중 노란색에서 붉은색 그리고 점도가 높아지는 과정을 감시한다. 흔들어보았을 때 버블링이 발견되면, 즉시 0.1mL의 2-브로모사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑한다. 이어서 0.2mL의 2-(트리부틸스탠닐)사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑한다. 상온으로 식히고 메탄올에 침전시킨다. 골무(Thimble)에 고분자를 넣고 메탄올, 아세톤, 헥산, 에틸 아세테이트, 디클로로메탄, 디클로로프로펜 그리고 클로로포름 순으로 속슬렛 추출을 통해서 정제한다. 각각의 분획에서의 여과액은 감압 하에서 농축되고, 특히 클로로포름에 용해된 물질은 SPE 정제하여 차가운 메탄올로 재침전한다. 필터 후, 진공오븐에서 50 °C로 24시간 동안 건조한다. 71.5 mg (Y: 51.6%)의 붉은색 입자(powder)를 수득한다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ /ppm [도 40 참고].

【0136】 <실시예 18> 고분자 P(C1-C1C1)(BDD=0.2)의 합성

【0137】 고분자 P(C1-C1C1)(BDD=0.2): P(C1-C1C1)(BDD=0.2)의 중합 [도 10

참고]

【0138】 10-20mL 바이알을 준비한다. 49.73 mg (0.16 mmol)의 모노머 1-1, 30.67 mg (0.04 mmol)의 모노머 A-1, 194.7 mg (0.20 mmol)의 모노머 D-3을 각각 넣는다. 이어서 16.0 mg (0.01385 mmol)의 Pd(PPh₃)₄를 넣고 뚜껑을 캡핑(Capping)한다. 진공상태에서 1시간 교반한다. 질소 치환 후에 3.0 mL의 무수 톨루엔(Toluene)을 넣고 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 10분 동안 진공을 잡는다. 질소 치환 후 110° C에서 3시간 반응한다. 반응 도중 노란색에서 붉은색 그리고 점도가 높아지는 과정을 감시한다. 흔들어보았을 때 버블링이 발견되면, 즉시 0.1mL의 2-브로모사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑한다. 이어서 0.2mL의 2-(트리뷰틸스텐닐)사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑한다. 상온으로 식히고 메탄올에 침전 시킨다. 골무(Thimble)에 고분자를 넣고 메탄올, 아세톤, 헥산, 에틸 아세테이트, 디클로로메탄, 디클로로프로펜 그리고 클로로포름 순으로 속슬렛 추출을 통해서 정제한다. 각각의 분획에서의 여과액은 감압 하에서 농축되고, 특히 클로로포름에 용해된 물질은 SPE 정제하여 차가운 메탄올로 재침전한다. 필터 후, 진공오븐에서 50° C로 24시간 동안 건조한다. 171.5 mg (Y: 77.6%)의 보라색 입자(powder)를 수득한다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ /ppm [도 41 참고].

【0140】 <실시예 19> 고분자 P(C1-C1Br)(BDD=0.2)의 합성

【0141】 고분자 P(C1-C1Br)(BDD=0.2): P(C1-C1Br)(BDD=0.2)의 중합 [도 11

참고]

【0142】 10-20mL 바이알을 준비한다. 56.84 mg (0.16 mmol)의 모노머 1-2, 30.67 mg (0.04 mmol)의 모노머 A-1, 194.7 mg (0.20 mmol)의 모노머 D-3을 각각 넣는다. 이어서 16.0 mg (0.01385 mmol)의 Pd(PPh₃)₄를 넣고 뚜껑을 캡핑(Capping)한다. 진공상태에서 1시간 교반한다. 질소 치환 후에 3.0 mL의 무수 톨루엔(Toluene)을 넣고 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 10분 동안 진공을 잡는다. 질소 치환 후 110° C에서 3시간 반응한다. 반응 도중 노란색에서 붉은색 그리고 점도가 높아지는 과정을 감시한다. 흔들어보았을 때 버블링이 발견되면, 즉시 0.1mL의 2-브로모사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑한다. 이어서 0.2mL의 2-(트리뷰틸스텐닐)사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑한다. 상온으로 식히고 메탄올에 침전 시킨다. 골무(Thimble)에 고분자를 넣고 메탄올, 아세톤, 헥산, 에틸 아세테이트, 디클로로메탄, 디클로로프로펜 그리고 클로로포름 순으로 속슬렛 추출을 통해서 정제한다. 각각의 분획에서의 여과액은 감압 하에서 농축되고, 특히 클로로포름에 용해된 물질은 SPE 정제하여 차가운 메탄올로 재침전한다. 필터 후, 진공오븐에서 50° C로 24시간 동안 건조한다. 183.3 mg (Y: 81.9%)의 보라색 입자(powder)를 수득한다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ /ppm [도 42 참고].

【0144】 <실시예 20> 고분자 P(C1-BrBr)(BDD=0.2)의 합성

【0145】 고분자 P(C1-BrBr)(BDD=0.2): P(C1-BrBr)(BDD=0.2)의 중합 [도 12

참고]

【0146】 10-20mL 바이알을 준비한다. 63.96 mg (0.16 mmol)의 모노머 1-3, 30.67 mg (0.04 mmol)의 모노머 A-1, 194.7 mg (0.20 mmol)의 모노머 D-3을 각각 넣는다. 이어서 16.0 mg (0.01385 mmol)의 Pd(PPh₃)₄를 넣고 뚜껑을 캡핑(Capping)한다. 진공상태에서 1시간 교반한다. 질소 치환 후에 3.0 mL의 무수 톨루엔(Toluene)을 넣고 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 10분 동안 진공을 잡는다. 질소 치환 후 110° C에서 3시간 반응한다. 반응 도중 노란색에서 붉은색 그리고 점도가 높아지는 과정을 감시한다. 흔들어보았을 때 버블링이 발견되면, 즉시 0.1mL의 2-브로모사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑한다. 이어서 0.2mL의 2-(트리뷰틸스텐닐)사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑한다. 상온으로 식히고 메탄올에 침전 시킨다. 골무(Thimble)에 고분자를 넣고 메탄올, 아세톤, 헥산, 에틸 아세테이트, 디클로로메탄, 디클로로프로펜 그리고 클로로포름 순으로 속슬렛 추출을 통해서 정제한다. 각각의 분획에서의 여과액은 감압 하에서 농축되고, 특히 클로로포름에 용해된 물질은 SPE 정제하여 차가운 메탄올로 재침전한다. 필터 후, 진공오븐에서 50° C로 24시간 동안 건조한다. 109.0 mg (Y: 45.4%)의 보라색 입자(powder)를 수득한다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ /ppm [도 43 참고].

【0148】 <실시예 21> 모노머 A-2의 합성

【0149】 모노머 A-2: 1,4-디브로모-2,5비스((2-헥실데실)옥시)벤젠의 제조

[도 13 참고]

【0150】 100mL 2구 플라스크를 진공 및 질소 치환한다. 질소분위기 하에서 1.75 g (6.53 mmol)의 2,5-디브로모벤젠과 5.00 g (16.375 mmol)의 2-헥실데실 브로마이드, 5.44g (39.36 mmol)의 탄산 칼륨(Potassium carbonate), 22 mL의 무수 디메틸포름아마이드(Dimethylformamide, DMF)를 넣고 교반하면서 버블링(Bubbling)이 생기지 않을때까지 약 10분 동안 진공을 잡는다. 질소 치환 후 120° C에서 48 시간 반응한다. 증류수와 클로로포름을 넣고 반응을 종결한다. 증류수와 클로로포름으로 3번 이상 추출하고 유기층을 마그네슘 설페이트(Magnesium sulfate)로 수분 제거한다. 용매를 제거한 후 헥산을 사용해서 실리카 겔 컬럼 크로마토피로 정제한다. 2.95 g (4.12 mmol, 63.1%)의 무색 오일(oil)을 수득한다. ¹H NMR (400 MHz, CDC13): δ /ppm 7.07 (s, 2H), 3.82-3.80(d, 4H), 1.79 (m, 2H), 1.56-1.28 (m, 48H), 0.89-0.86 (m, 12H). [도 50 참고].

【0152】 <실시예 22> 고분자 P(C1-C1Br)(BHD=0.2)의 합성

【0153】 고분자 P(C1-C1Br)(BHD=0.2): P(C1-C1Br)(BHD=0.2)의 중합 [도 14

참고]

【0154】 10-20mL 바이알을 준비한다. 28.42 mg (0.08 mmol)의 모노머 1-2, 14.31 mg (0.02 mmol)의 모노머 A-2, 97.3 mg (0.10 mmol)의 모노머 D-3을 각각 넣는다. 이어서 2.0 mg (0.00173125 mmol)의 Pd(PPh₃)₄를 넣고 뚜껑을 캡핑(Capping)한다. 진공상태에서 1시간 교반한다. 질소 치환 후에 3.0 mL의 무수 톨루엔(Toluene)을 넣고 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 10분 동안 진공을 잡는다. 질소 치환 후 110° C에서 3시간 반응한다. 반응 도중 노란색에서 붉은색 그리고 점도가 높아지는 과정을 감시한다. 흔들어보았을 때 버블링이 발견되면, 즉시 0.1mL의 2-브로모사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑한다. 이어서 0.2mL의 2-(트리뷰틸스탠닐)사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑한다. 상온으로 식히고 메탄올에 침전 시킨다. 골무(Thimble)에 고분자를 넣고 메탄올, 아세톤, 헥산, 에틸 아세테이트, 디클로로메탄, 디클로로프로펜 그리고 클로로포름 순으로 속슬렛 추출을 통해서 정제한다. 각각의 분획에서의 여과액은 감압 하에서 농축되고, 특히 클로로포름에 용해된 물질은 SPE 정제하여 차가운 메탄올로 재침전한다. 필터 후, 진공오븐에서 50° C로 24시간 동안 건조한다. 49.0 mg (Y: 65.0%)의 핑크색 입자(powder)를 수득한다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ /ppm [도 51 참고].

【0156】 <실시예 23> 고분자 P(C1C1)(BHD=0.2)의 합성

【0157】 고분자 P(C1C1)(BHD=0.2): P(C1C1)(BHD=0.2)의 중합 [도 15 참고]

【0158】 10-20mL 바이알을 준비한다. 24.87 mg (0.08 mmol)의 모노머 1-1, 14.31 mg (0.02 mmol)의 모노머 A-2, 90.4 mg (0.10 mmol)의 모노머 D-1을 각각 넣는다. 이어서 2.0 mg (0.00173125 mmol)의 Pd(PPh₃)₄를 넣고 뚜껑을 캡핑(Capping)한다. 진공상태에서 1시간 교반한다. 질소 치환 후에 3.0 mL의 무수 톨루엔(Toluene)을 넣고 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 10분 동안 진공을 잡는다. 질소 치환 후 110° C에서 3시간 반응한다. 반응 도중 노란색에서 붉은색 그리고 점도가 높아지는 과정을 감시한다. 흔들어보았을 때 버블링이 발견되면, 즉시 0.1mL의 2-브로모사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑한다. 이어서 0.2mL의 2-(트리뷰틸스테인닐)사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑한다. 상온으로 식히고 메탄올에 침전 시킨다. 골무(Thimble)에 고분자를 넣고 메탄올, 아세톤, 헥산, 에틸 아세테이트, 디클로로메탄, 디클로로프로펜 그리고 클로로포름 순으로 속슬랫 추출을 통해서 정제한다. 각각의 분획에서의 여과액은 감압 하에서 농축되고, 특히 클로로포름에 용해된 물질은 SPE 정제하여 차가운 메탄올로 재침전한다. 필터 후, 진공오븐에서 50° C로 24시간 동안 건조한다. 40.7 mg (Y: 60.8%)의 붉은색 입자(powder)를 수득한다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ /ppm [도 53 참고].

【0160】 <실시예 24> 모노머 5의 합성

【0161】 모노머 5: 1,4-디브로모-2,5비스(2-헥실옥시)벤젠의 제조 [도 16 참

고]

【0162】 100mL 2구 플라스크를 진공 및 질소 치환한다. 질소분위기 하에서

1.75 g (6.53 mmol)의 2,5-디브로모벤젠과 2.70 g (16.375 mmol)의 2-헥실 브로마이드, 5.44g (39.36 mmol)의 탄산 칼륨(Potassium carbonate), 22 mL의 무수 디메틸포름아미드(Dimethylformamide, DMF)를 넣고 교반하면서 버블링(Bubbling)이 생기지 않을때까지 약 10분 동안 진공을 잡는다. 질소 치환 후 120° C에서 48시간 반응한다. 증류수와 클로로포름을 넣고 반응을 종결한다. 증류수와 클로로포름으로 3번 이상 추출하고 유기층을 마그네슘 설페이트(Magnesium sulfate)로 수분 제거한다. 용매를 제거한 후 헥산을 사용해서 실리카 겔 컬럼 크로마토피로 정제한다. 2.28 g (5.23 mmol, 80.1%)의 무색 고체를 수득한다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ /ppm 7.08 (s, 2H), 3.96-3.93 (d, 4H), 1.82-1.76 (m, 4H), 1.48-1.46 (m, 4H), 1.37-1.32 (m, 8H) 0.93-0.89 (m, 6H) [도 57-(a) 참고].

【0164】 <실시예 25> 모노머 D-4의 합성

【0165】 모노머 D-4: (2,5-비스(헥실옥시)-1,4-페닐렌)비스(트리메틸스테네인)의 제조 [도 16 참고]

【0166】 쉬링크 플라스크를 진공 및 질소 치환한다. 질소분위기 하에서 0.5 g (1.15 mmol)의 모노머 5과 4 mL의 무수 테트라하이드로퓨란(THF)을 넣고 교반하면서 -78° C로 냉각한다. 30분 온도 유지 후에 1.0 mL (2.52 mmol)의 n-부틸리튬 (2.5M 헥산 용액)을 5분 동안 천천히 적가한다. 90분 온도 유지 후 2.87 mL의 트리메틸틴 클로라이드 (1.0 M 테트라하이드로퓨란 용액)을 10분 동안 천천히 적가하고 상온까지 온도를 올려 15분 동안 교반한다. 용매를 제거한 후 헥산에 용해시켜 침

전물을 필터하고 에탄올로 재결정한다. 0.48 g (0.79 mmol, 69%)의 백색 결정을 수득한다. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ /ppm 6.90-6.77 (m, 2H), 3.95-3.85 (m, 4H), 1.78-1.70 (m, 4H), 1.50-1.42 (m, 4H), 1.39-1.30 (m, 8H), 0.96-0.86 (m, 6H), 0.33-0.19 (m, 18H). [도 57-(b) 참고].

【0168】 <실시예 26> 고분자 P(ClBr)(BH=0.5)의 합성

【0169】 고분자 P(ClBr)(BH=0.5): P(ClBr)(BH=0.5)의 중합 [도 17 참고]

【0170】 10-20mL 바이알을 준비한다. 35.53 mg (0.10 mmol)의 모노머 1-2, 30.20 mg (0.05 mmol)의 모노머 A-2, 45.2 mg (0.05 mmol)의 모노머 D-1을 각각 넣는다. 이어서 2.0 mg (0.00173125 mmol)의 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 를 넣고 뚜껑을 캡핑(Capping)한다. 진공상태에서 1시간 교반한다. 질소 치환 후에 3.0 mL의 무수 톨루엔(Toluene)을 넣고 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 10분 동안 진공을 잡는다. 질소 치환 후 110°C 에서 3시간 반응한다. 반응 도중 노란색에서 붉은색 그리고 점도가 높아지는 과정을 감시한다. 흔들어보았을 때 버블링이 발견되면, 즉시 0.1mL의 2-브로모사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑한다. 이어서 0.2mL의 2-(트리뷰틸스테인닐)사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑한다. 상온으로 식히고 메탄올에 침전 시킨다. 골무(Thimble)에 고분자를 넣고 메탄올, 아세톤, 헥산, 에틸 아세테이트, 디클로로메탄, 디클로로프로펜 그리고 클로로포름 순으로 속슬렛 추출을 통해서 정제한다. 각각의 분획에서의 여과액은 감압 하에서 농축되고, 특히 클로로포름에 용해된 물질은 SPE 정제하여 차가운 메탄올로 재침전한다. 필터 후,

진공오븐에서 50° C로 24시간 동안 건조한다. 33.7 mg (Y: 48.7%)의 붉은색 입자 (powder)를 수득한다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ /ppm [도 58 참고].

【0172】 이중 할로젠 원소 효과: 컴퓨팅 시뮬레이션 계산 및 분석

【0173】 이중 할로젠 원소가 치환된 사이오펜의 가우시안(B31yp) 계산 [도 24 참고]

【0174】 다양한 형태로 이중 할로젠이 도입된 사이오펜의 밴드갭, HOMO, LUMO 및 쌍극자 모멘트 세기를 컴퓨팅 시뮬레이션을 통해 계산 및 단일 사이오펜, 단일 할로젠 원소가 치환된 사이오펜들과 비교 분석하였다. F가 이중으로 도입된 모노머의 경우 합성 복잡성이 매우 높기 때문에 논외로 하고, 총 3종의 모노머를 비교하여 구조 최적화 및 DFT(Density functional theory) 계산하였다. 계산 결과, 밴드갭, HOMO, LUMO 및 쌍극자 모멘트 세기 부분에서 모두 이중 할로젠 원소가 치환된 사이오펜들이 단일 할로젠 원소가 치환된 사이오펜들 보다 전반적으로 우수한 특성을 나타내는 것을 볼 수 있다. 특히, 유기반도체 물질에서 가장 안정하고 우수한 특성을 갖는 F가 도입된 Th-FF와 비교해도 Th-C1C1 같은 경우 LUMO 준위가 -0.287 eV로 더 낮고, HOMO 준위도 -0.043 eV 낮아 보다 강한 전자 끌개 효과와 산화 안정성을 갖는 것으로 나타났다. 쌍극자 세기 또한 2.1167 D로서 약 0.24 이상 증가하는 것으로 나타났다. 이와 같은 특성들로 인해 본 발명에서 제안하는 염소를 포함하는 신규 구조들의 고분자들은 단일 할로젠 원소가 치환된 사이오펜이 도입된 고분자 보다 강한 전자 끌개 특성을 가지며 보다 높은 산화안정성을 더불어 밴드갭

이 작아질 것을 예측되어 우수한 고분자를 만들 수 있다는 장점이 있다.

【0176】 이중 할로젠 원소 효과: 신규 고분자들의 특성 분석

【0177】 고분자들의 분자량 특성

【0178】 상기 합성된 고분자들의 구조적 변화에 따른 물적 특성 분석을 하였다. 수평균분자량(Number average molecular weight, Mn), 중량평균분자량(Weight average molecular weight, Mw) 및 다분산지수(Polydispersity index, PDI)와 같은 분자량 분석은 클로로포름을 사용한 GPC(Gel permeation chromatography) 측정으로 수행되었다.

【0179】 【표 1】

구분	Mn(Da)	Mw(Da)	PDI
P(ClCl)	20,555	45,426	2.21
P(ClBr)	22,205	54,624	2.46
P(BrBr)	16,112	46,564	2.89
P(SBO-ClCl)-C8	19,350	75,659	3.91
P(SBO-ClBr)-C8	18,905	60,496	3.20
P(SBO-BrBr)-C8	15,120	52,920	3.50
P(Cl-ClCl)(BDD=0.2)	27,890	54,386	1.95
P(Cl-ClBr)(BDD=0.2)	25,390	54,081	2.13
P(Cl-BrBr)(BDD=0.2)	21,433	56,369	2.63
P(Cl-ClBr)(BHD=0.2)	27,009	65,092	2.41
P(ClCl)(BHD=0.2)	23,500	58,760	2.50
P(ClBr)(BH=0.5)	25,600	76,544	2.99

【0180】 고분자들의 광학적·전기화학적 특성 [도 28-(a,b), 29, 41, 42, 43, 47-(a,b), 48, 52, 54, 55, 59, 60 참고]

【0181】 상기 합성된 고분자들의 구조적 변화에 따른 광학적·전기화학적 특성 분석을 하였다. HOMO(Highest occupied molecular orbital), LUMO(Lowest occupied molecular orbital) 및 밴드갭(E_g^{opt})과 같은 분석들은 UV(HP Agilent 8453 UV-Vis spectrophotometer)와 CV(Znahrer IM6eX electrochemical workstation) 측정으로 수행되었다. 상기 합성된 고분자들의 밴드갭은 $1239/\lambda_{onset}$ 을 통해 계산하였고, 측정 시의 페로센 반파준위($E_{1/2}$, ferrocene)는 세 고분자의 페로센 반파준위는 0.48 eV으로 측정되었다. 이를 다음의 전기화학식 [$E_{HOMO} = -4.8 - (E_{onset} - E_{1/2}, ferrocene)$]에 측정된 산화 onset 에너지(E_{onset})값과 함께 도입하여 고분자들의 HOMO 에너지 준위를 각각 구하였다. (표 2 참고)

【0182】 【표 2】

구분	HOMO(eV)	LUMO(eV)	E_g^{opt}
P(ClCl)	-5.62	-3.72	1.90
P(ClBr)	-5.64	-3.66	1.98
P(BrBr)	-5.65	-3.63	2.02
P(SBO-ClCl)-C8	-5.57	-3.70	1.87
P(SBO-ClBr)-C8	-5.59	-3.69	1.90
P(SBO-BrBr)-C8	-5.62	-3.52	2.10
P(Cl-ClCl)(BDD=0.2)	-5.71	-3.85	1.83
P(Cl-ClBr)(BDD=0.2)	-5.67	-3.83	1.81
P(Cl-BrBr)(BDD=0.2)	-5.73	-3.86	1.86
P(Cl-ClBr)(BHD=0.2)	-5.70	-3.64	2.06
P(ClCl)(BHD=0.2)	-5.66	-3.75	1.91
P(ClBr)(BH=0.5)	-5.75	-3.79	1.96

【0184】 이중 할로젠 원소 효과: 신규 고분자들의 배향 분석

【0185】 고분자들의 결정 및 배향 특성 [도 30, 43, 49, 56]

【0186】 상기 합성된 고분자들의 구조적 변화에 따라 two-dimensional grazing-incidence wide-angle X-ray scattering (2D-GIWAXS)로 결정 및 배향 특성을 분석하였다. 모노머 D-1을 도너 유닛으로 포함하는 이중 할로겐 원소가 치환된 사이오펜 기반의 고분자들은 단일 할로겐 Cl이 치환된 사이오펜에 비해 결정성이 월등히 향상 되는 것으로 나타났다. 결정성 경향은 P(ClBr), P(ClCl), 그리고 P(BrBr) 순으로 강해졌다. 또한, 1.4Å 부근의 반원에서 볼 수 있듯이 입체무작위 구조가 P(Cl)에 비해 상당히 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 세 고분자 모두 Face-on 구조는 상대적으로 감소하였고, Edge-on 구조가 증가하는 배향을 전체적으로 나타냈다 [도 30 참고]. 모노머 D-2를 도너 유닛으로 포함하는 고분자들 중 P(SBO-ClCl)-C8만 배향 분석을 하였다. 그 결과, Edge-on 구조가 지배적으로 나타났으며 전체적으로 고분자가 기판에 수직으로 서 있는 형태의 장범위 규칙적 결정 구조를 나타냈다 [도 43 참고]. 모노머 D-3을 도너 유닛으로 포함하는 공중합체 3종의 경우 P(Cl-ClCl)(BDD=0.2), P(Cl-ClBr)(BDD=0.2), 그리고 P(Cl-BrBr)(BDD=0.2) 순으로 결정성이 약해지고 face-on 구조가 상대적으로 증가하는 것으로 나타났다. 특히, 적절한 결정성과 face-on 구조를 동시에 가지는 P(Cl-ClCl)(BDD=0.2)의 상대 NFA 억셉터와 우수한 광전지 특성을 가질 것으로 기대되었다. 모노머 A-2를 억셉터 유닛으로 포함하는 또 다른 형태의 공중합체 2종, P(Cl-ClBr)(BHD=0.2)와 P(ClCl)(BDD=0.2)의 경우도 적절한 결정성과 face-on 구조를 동시에 가지는 것으로 나타났다. 이로써 이중 할로겐 원소가 치환된 사이오펜 기반의 고분자의 경우 공중합체 형태로 포함되는 것이 배향 특성 면에서 유리함을 확인할

수 있었다.

【0188】 이중 할로젠 원소 효과: P(C1-C1C1)(BDD=0.2)의 유기태양전지 제조

【0189】 상기 합성된 고분자, P(C1-C1C1)(BDD=0.2)의 물적 및 광학적·전기 화학적 특성 분석을 하였다. 이를 토대로 역 구조 유기태양전지 소자를 제작하여 성능을 평가하였다. 역 구조 유기태양전지는 ITO/ZnO/polymer:IT-4F=1:1/MoO₃/Ag와 같이 제작되었다[도 62 참고]. 우선 패틴화된 ITO 유리 기판을 세척제(Alconox), 아세톤, 아이소프로판올(Isopropanol, IPA), 초순수 순서로 세척했다. 건조 후, UV-오존 처리로 표면을 하이드로필릭(Hydrophilic) 특성으로 개질했다. 그 다음 졸-겔 법으로 ZnO 전구체 용액을 제조하여 약 30-40 nm의 두께를 갖는 ZnO 박막을 형성했다. 상기 박막은 대기 중에서 200° C로 1시간 동안 가열했다. 이 후 과정들은 글러브박스 내 질소 분위기 하에서 수행했다. 광활성층은 90-100 nm 두께로 스펀 코팅 후 100° C로 10분간 열처리 했다. 최종적으로 5 nm의 MoO₃/100 nm Ag 막의 전극 상부가 고 진공(10⁻⁶ Torr 미만) 하에서 열적으로 증착되었다. 제조된 소자의 광활성 면적은 0.04 cm² 이다. 솔라 시뮬레이터(Newport Oriel, 1000 W)는 대기 질량(Air mass: AM) 1.5G 필터로 특성화되었다. 솔라 시뮬레이터의 세기는 AIST-인증된 실리콘 기준 소자를 이용하여 100 mW·cm⁻²으로 맞추었다. 전류-전압 거동은 Keithley 2400 SMU를 이용하여 측정되었다. EQE(External quantum efficiency) 거동은 Polaronix K3100 IPCE 측정 시스템 (McScience Inc.)을 이용하여 측정되었다.

【0191】 고효율 역 구조 유기태양전지 제조 [도 61-(a,b) 참고]

【0192】 상기 합성된 P(C1-C1C1)(BDD=0.2)의 특성 분석을 토대로 상기 역 구조의 유기태양전지 소자를 제작하여 평가하였다. 광활성층 용액은 고분자와 비플러렌계 전자 받개인 IT-4F를 1:1, 1.0-1.2 wt% 농도로 혼합하고 클로로벤젠(CB, Chlorobenzene)에 디아이오도옥텐(DIO, Diiodooctane)를 0.5% 소량 첨가하여 준비하였다.

【0194】 【표 3】

구분	Voc(V)	Jsc(mA/cm ²)	FF(%)	PCE(%)
P(C1-C1C1)(BDD=0.2):IT-4F=1:1(1.4wt%)	0.939	17.0	67.9	10.8

【0196】 본 발명에서는 상술한 바와 같이 상기 실시예들을 통하여 고성능 고분자의 설계, 제조 및 유기태양전지 제작하는 방법들을 설명하였으나, 이를 특별히 한정시킬 필요는 없으며 상기 반응식 들을 만족하는 어떠한 제조 방법도 무방하다.

【0197】 또한, 본 발명의 유기태양전지 소자는 상술한 바와 같이 애노드/정공수송층/광전변환층/전자수송층/캐소드의 순으로 제조될 수도 있고, 그 반대의 순서, 즉 캐소드/전자수송층/광전변환층/정공수송층/애노드의 순으로 제조하여도 무방하다.

【0198】 상기에서는 본 발명에 따른 실시예를 기준으로 본 발명의 구성과 특징을 설명하였으나 본 발명은 이에 한정되지 않으며, 본 발명의 사상과 범위 내에서 다양하게 변경 또는 변형할 수 있음은 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 기술자에게 명백한 것이며, 따라서 이와 같은 변경 또는 변형은 첨부된 특허청구범위에 속함을 밝혀둔다.

【부호의 설명】

【0200】 101 : 캐소드/애노드;ITO 유리기판 104 : 애노드/캐소드 버퍼층;MoO₃

102 : 캐소드/애노드 버퍼층; ZnO 105 : 애노드/캐소드; Ag

103 : 광활성층

【요약서】**【요약】**

본 발명은 광전변환물질 원천 소재 개발을 위해 저비용의 원가와 높은 가공성을 기반으로 넓은 밴드갭(Band gap)을 고분자 설계, 합성 및 이를 전자 주개로 채용한 고성능 비풀러렌 유기태양전지(Non-fullerene Organic Solar Cells; OSCs)에 관한 것이다.

구체적으로 이중 할로겐 원소가 치환된 사이오펜을 포함하는 신규 D1-A1 또는 D1-A1-D2-A1 또는 D1-A1-D1-A2 구조의 고분자는 높은 산화 안정성과 쌍극자 모멘트를 가질 수 있어 고성능이 가능하고, 상대적으로 A1 물질의 확보가 쉬워 양산성 측면에서 또한 우수하다. 따라서 저비용과 고성능이라는 두 가지 장점으로 우수한 유기광전변환용 고분자를 설계, 합성 및 이를 활용하여 고성능 비풀러렌 유기태양전지 제조 방법을 제공할 수 있다. 이는 차세대 유기태양전지의 상용화에 유용하게 쓰일 수 있는 효과가 있다.

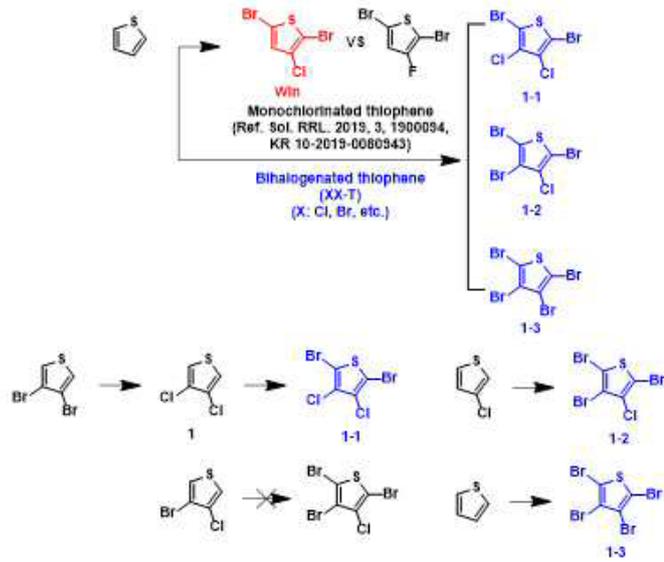
【대표도】

도 24

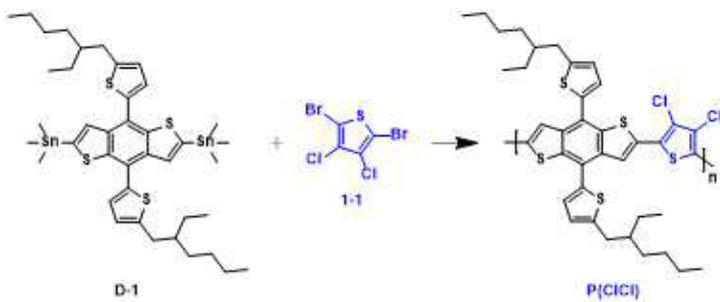
【도면】

【도 1】

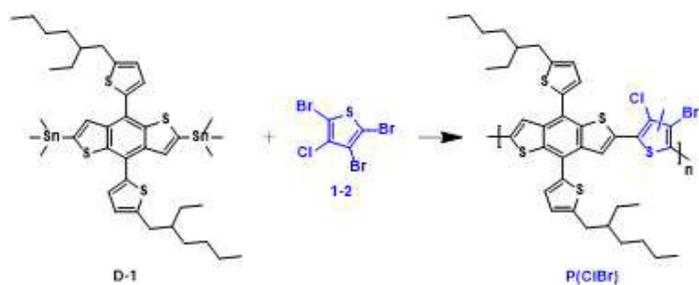
New synthesis of bihalogenated thiophene derivatives with low synthetic complexity for organic electronics (1-x)



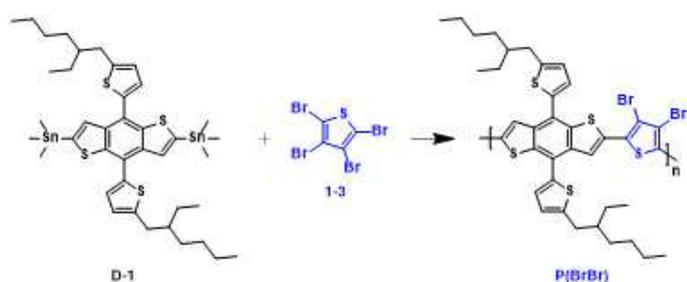
【도 2】



【도 3】

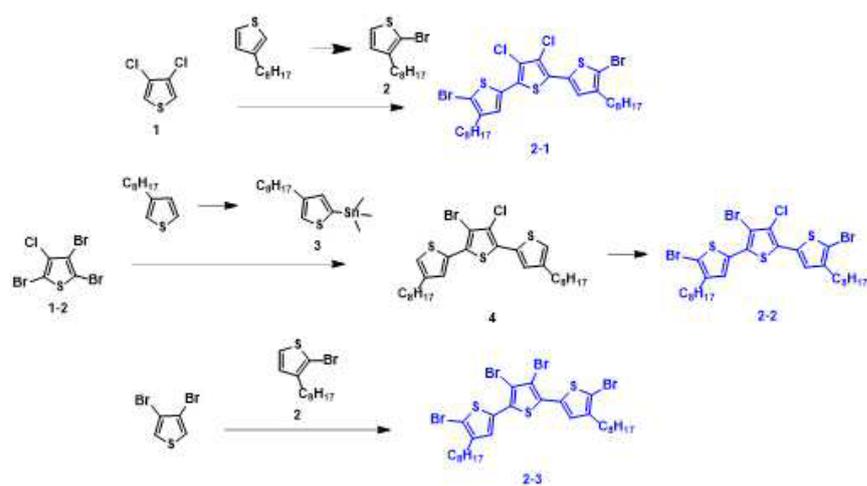


【도 4】

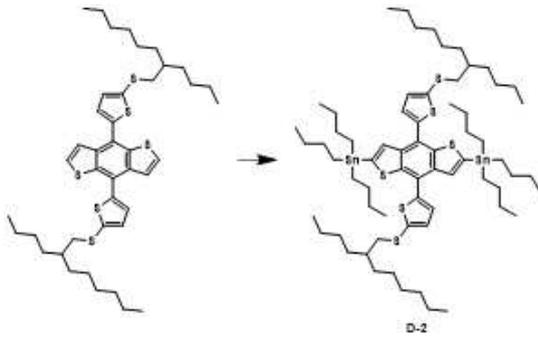


【도 5】

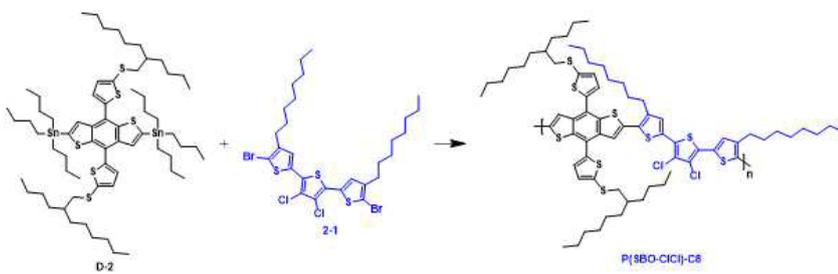
New synthesis of bihalogenated thiophene derivatives with low synthetic complexity for organic electronics (2-x)



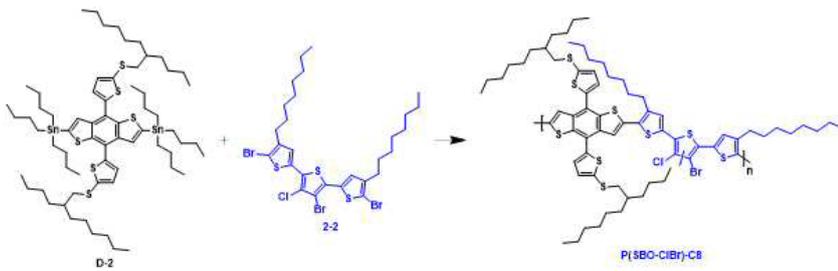
【도 6】



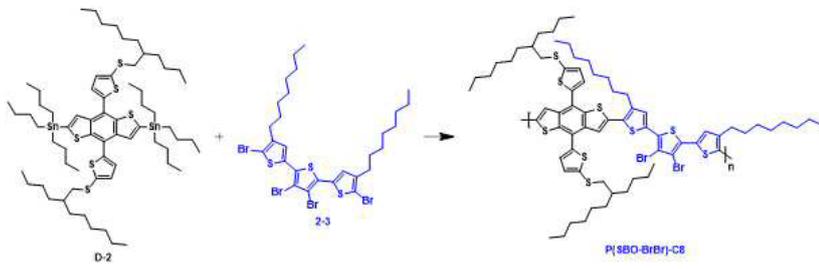
【도 7】



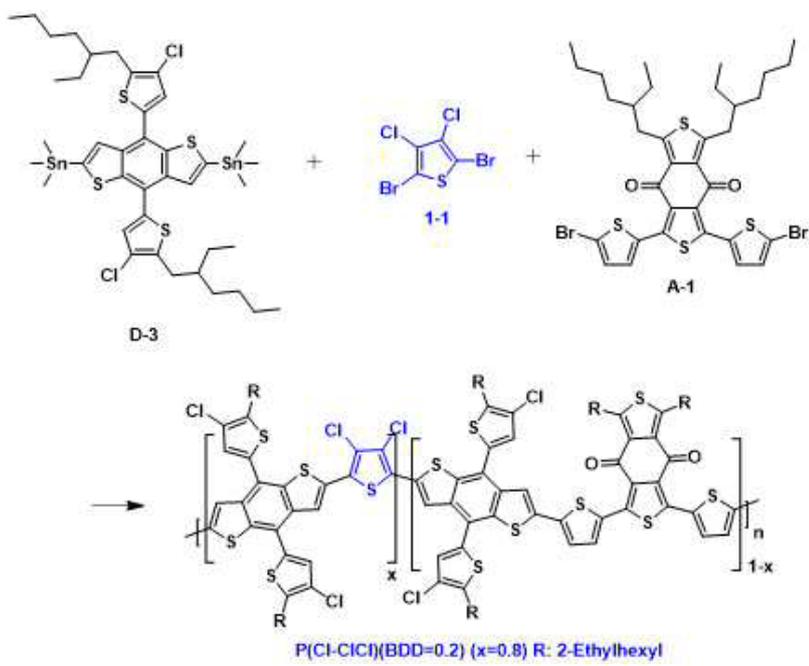
【도 8】



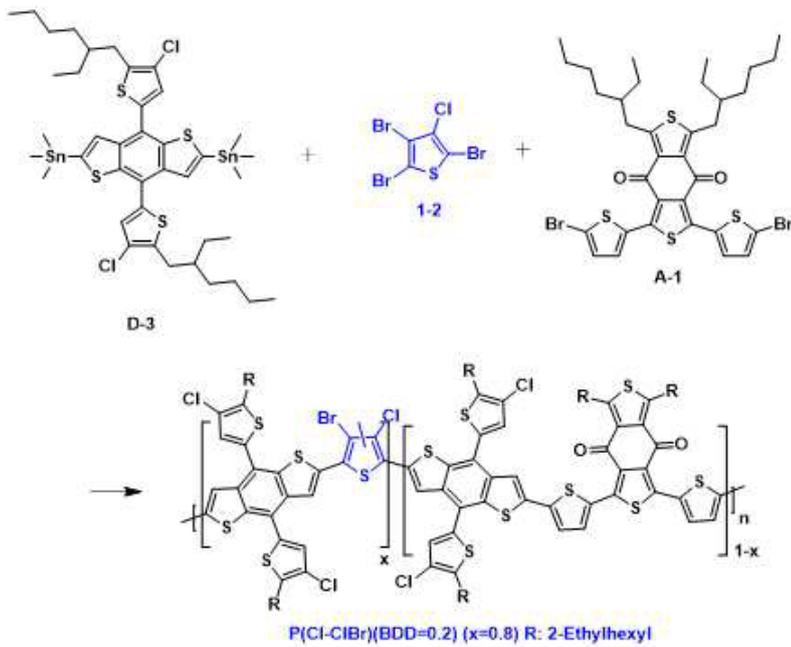
【도 9】



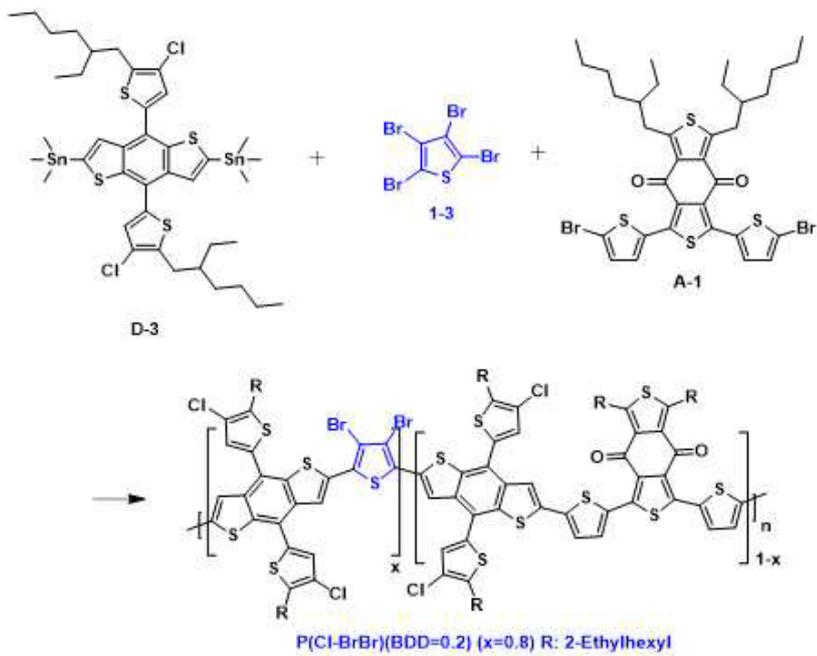
【도 10】



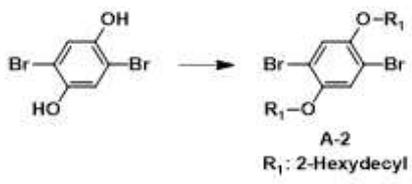
【도 11】



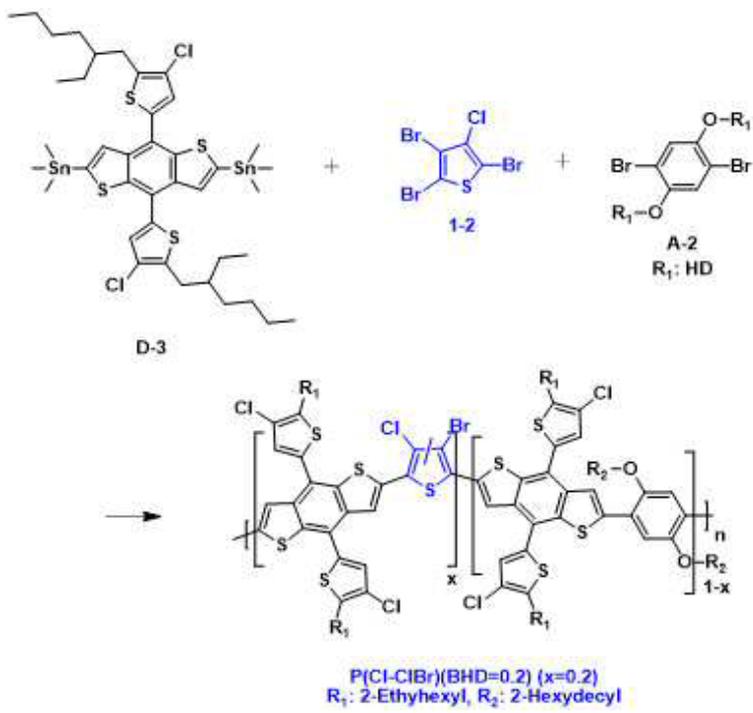
【도 12】



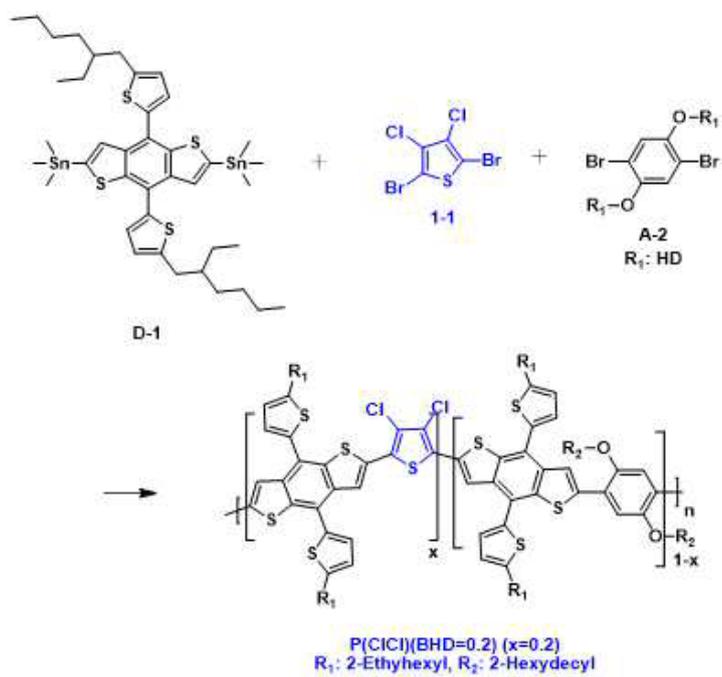
【도 13】



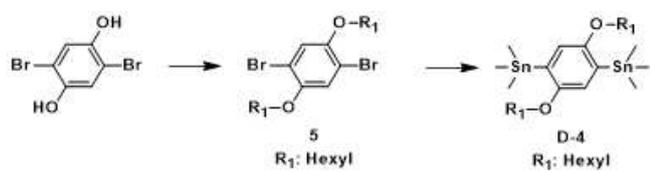
【도 14】



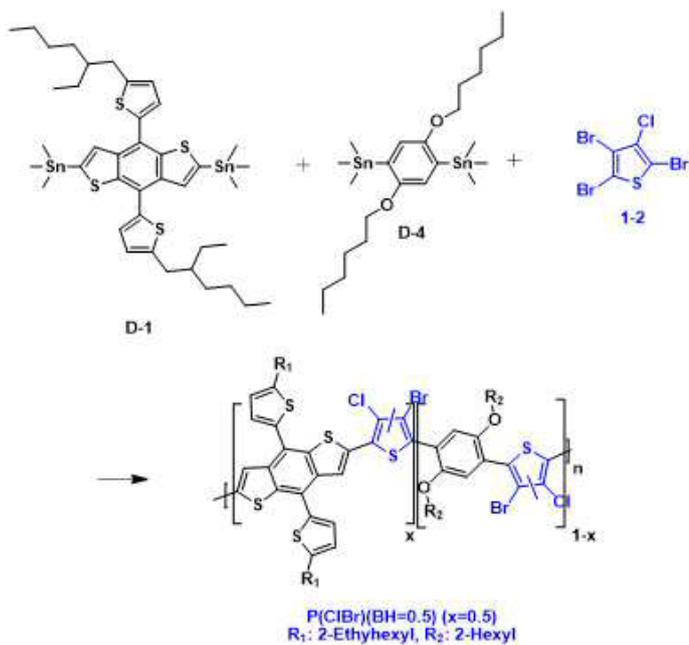
【도 15】



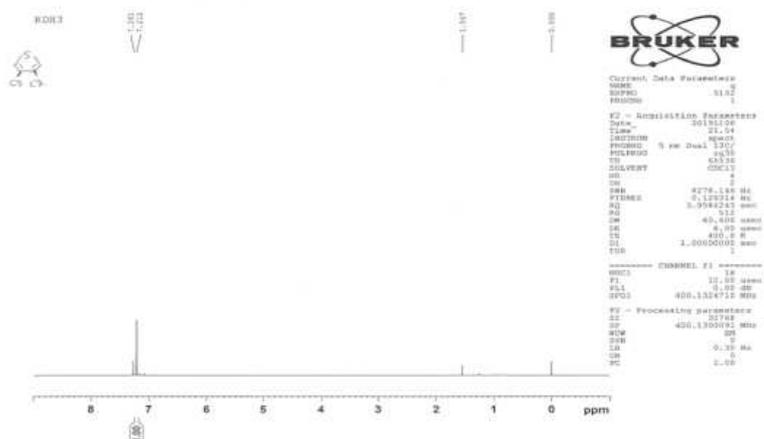
【도 16】



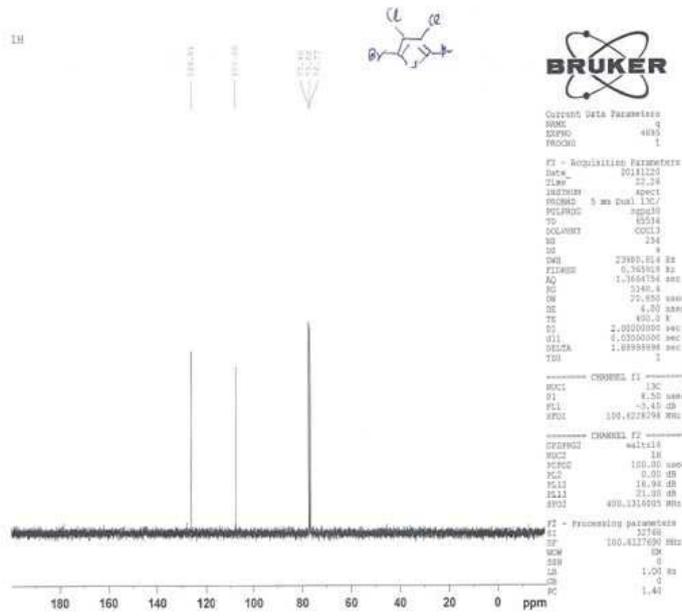
【도 17】



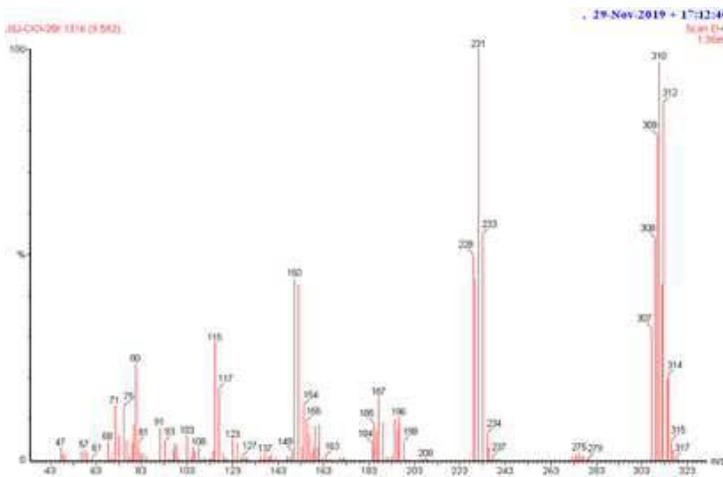
【도 18】



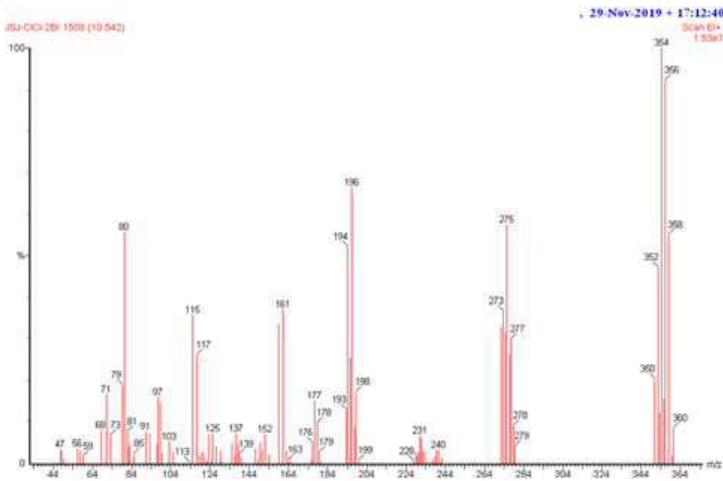
【도 20b】



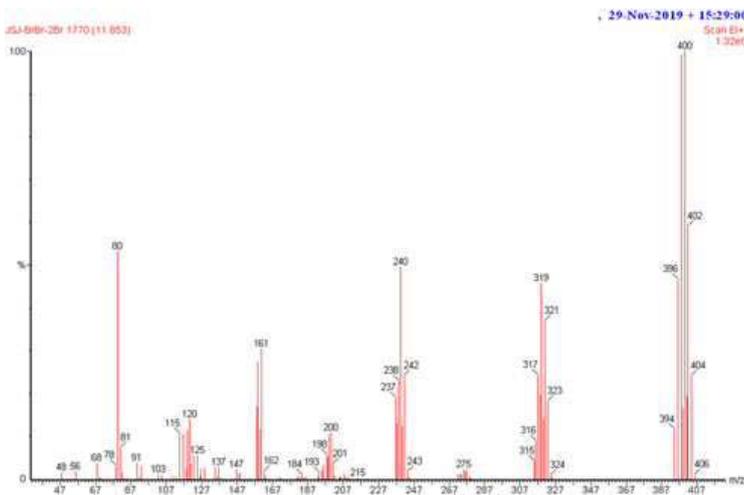
【도 21】



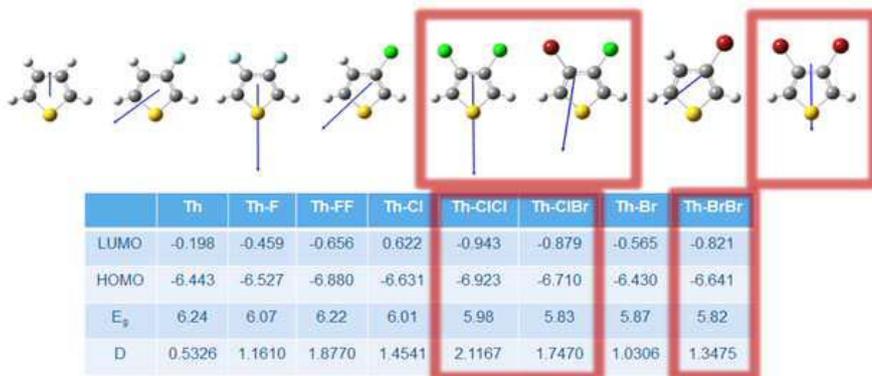
【도 22】



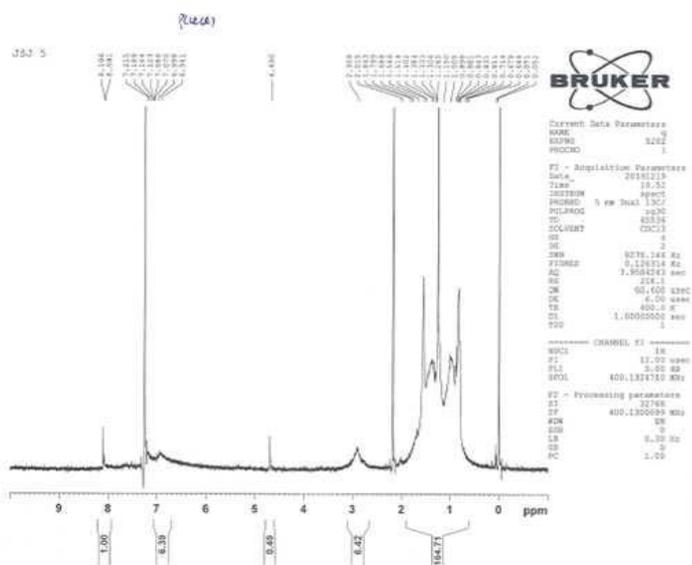
【도 23】



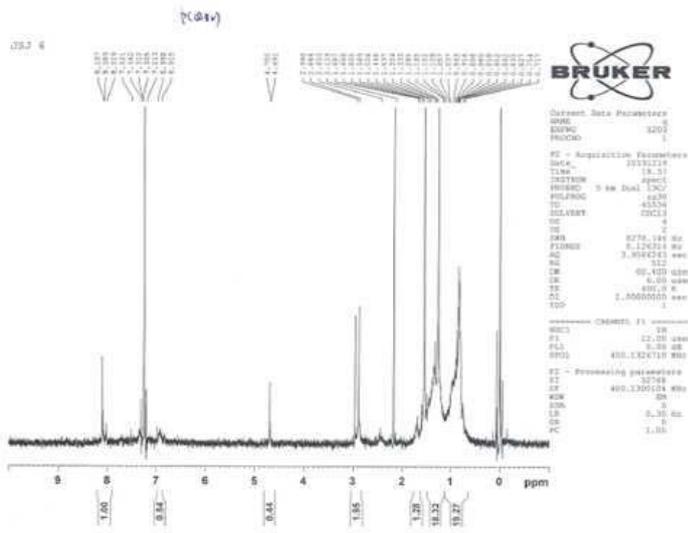
【도 24】



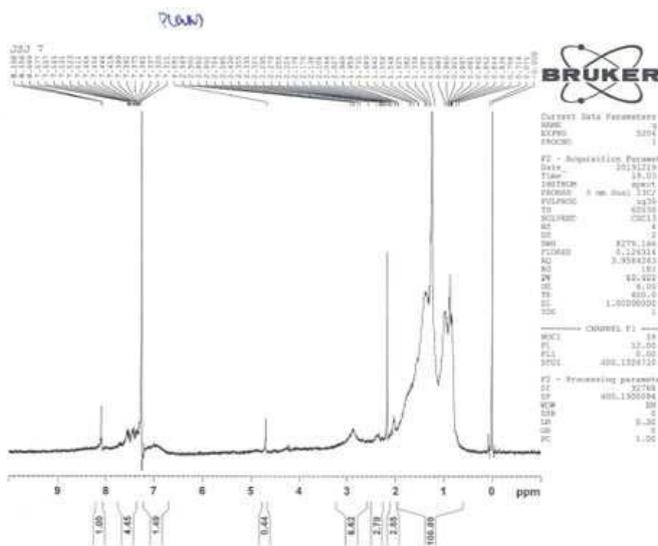
【도 25】



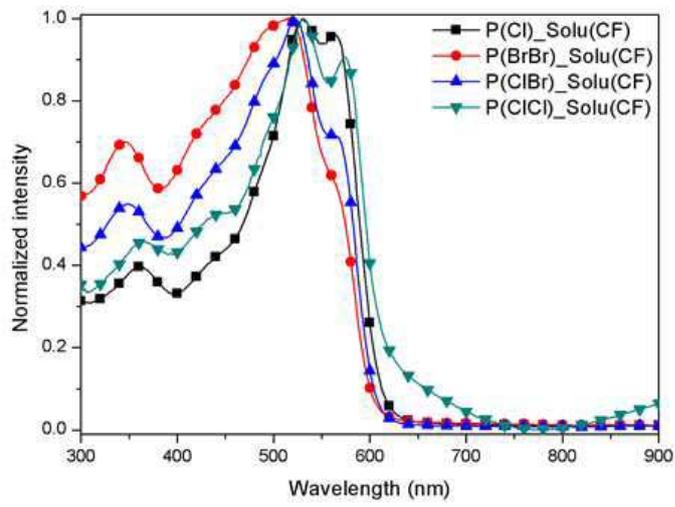
【도 26】



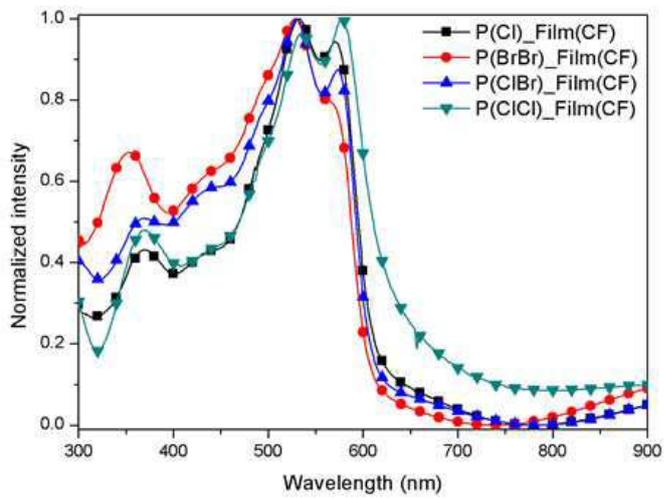
【도 27】



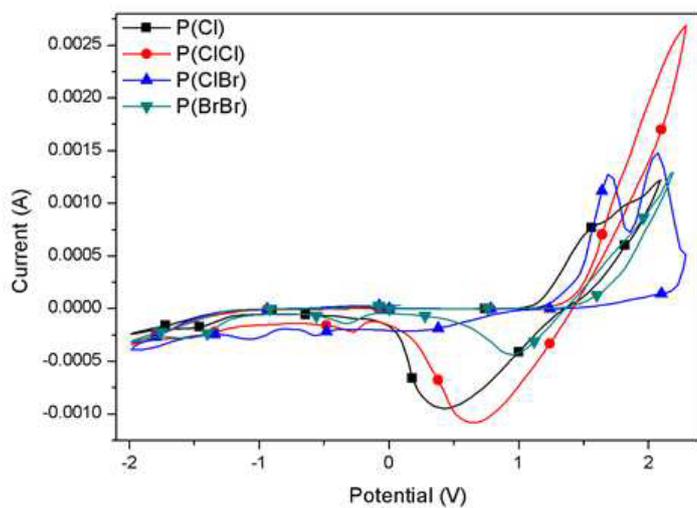
【도 28a】



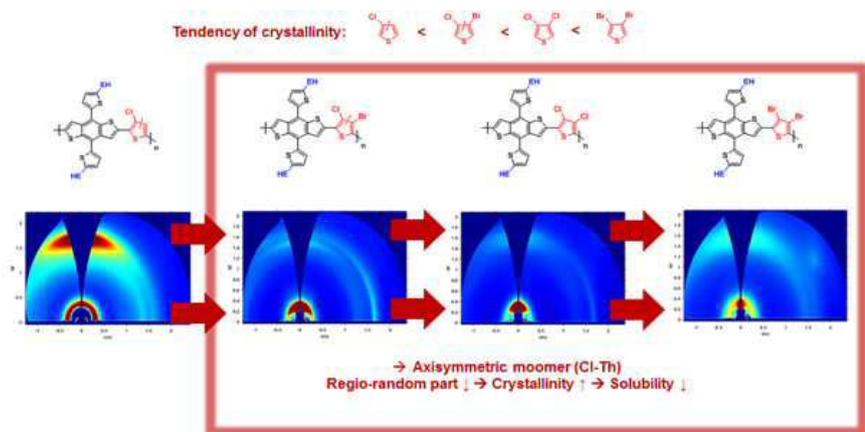
【도 28b】



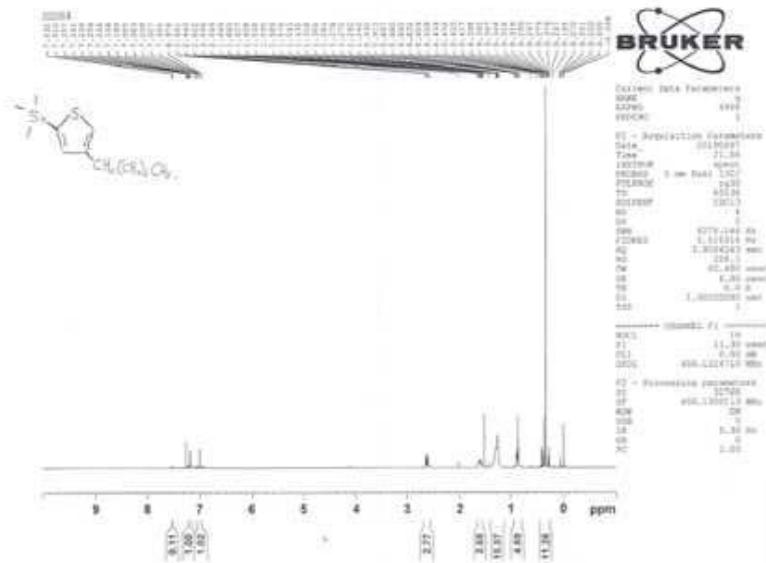
【도 29】



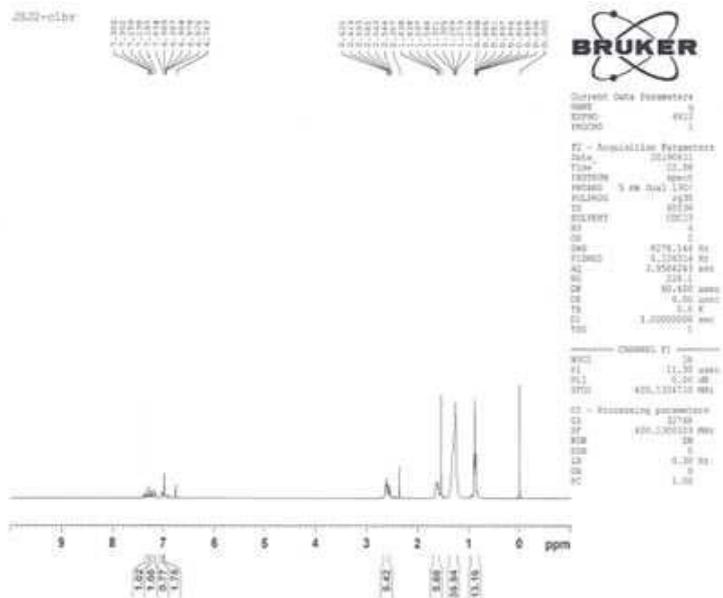
【도 30】



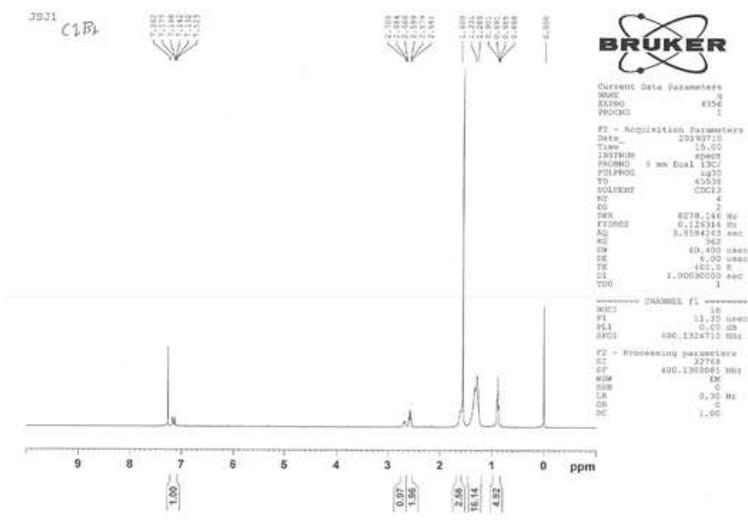
【도 33】



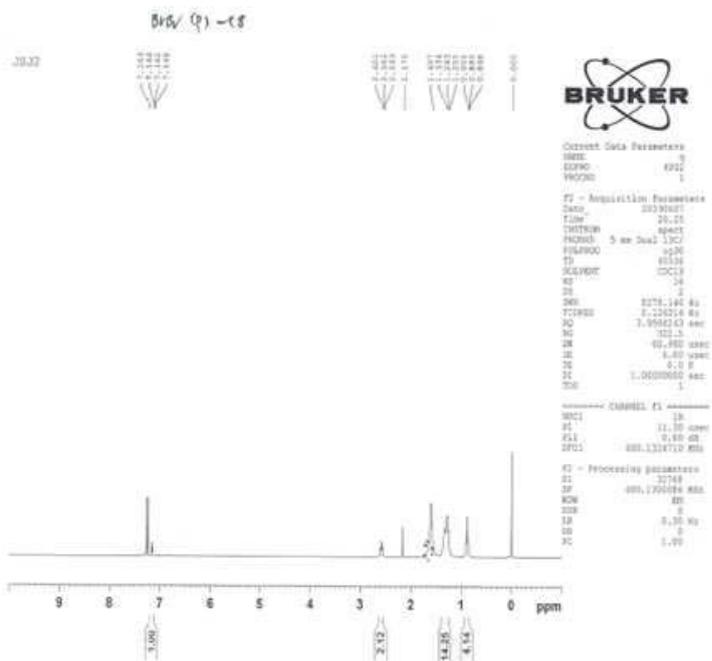
【도 34】



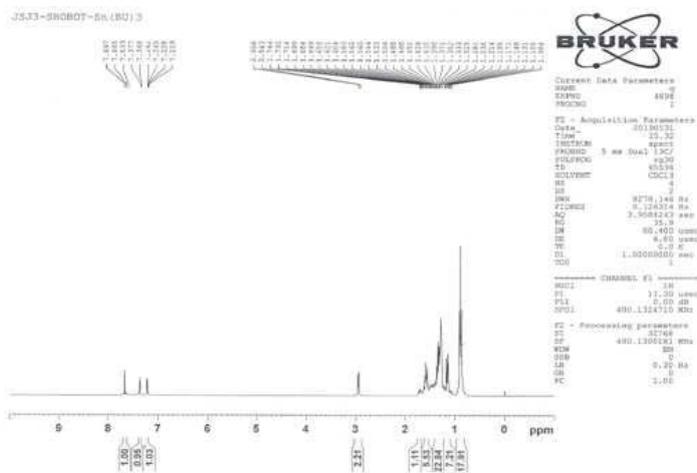
【도 35】



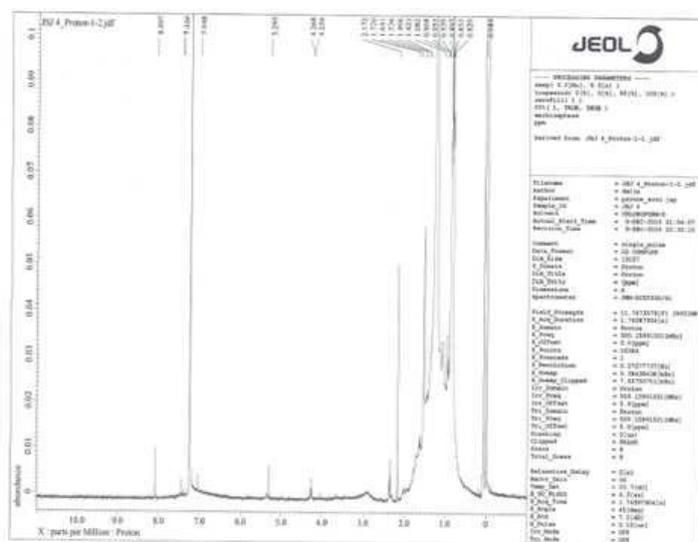
【도 36】



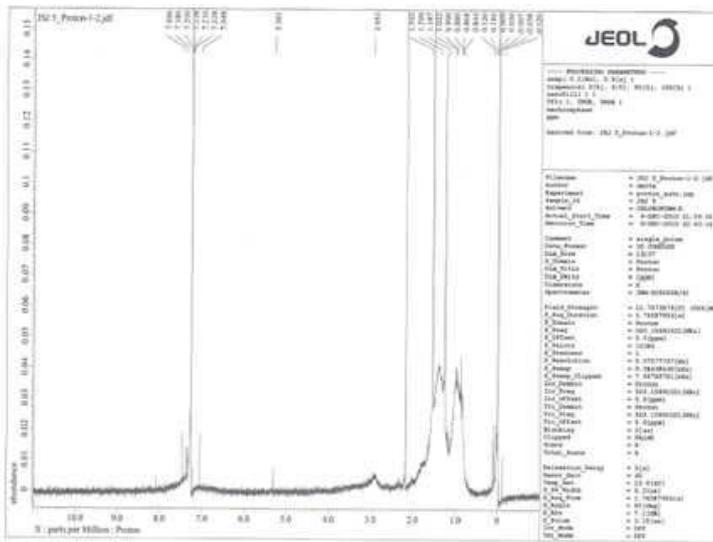
【도 37】



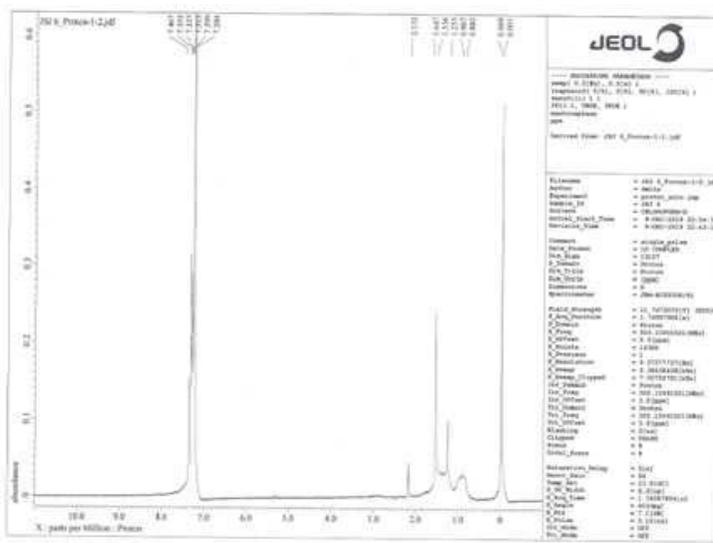
【도 38】



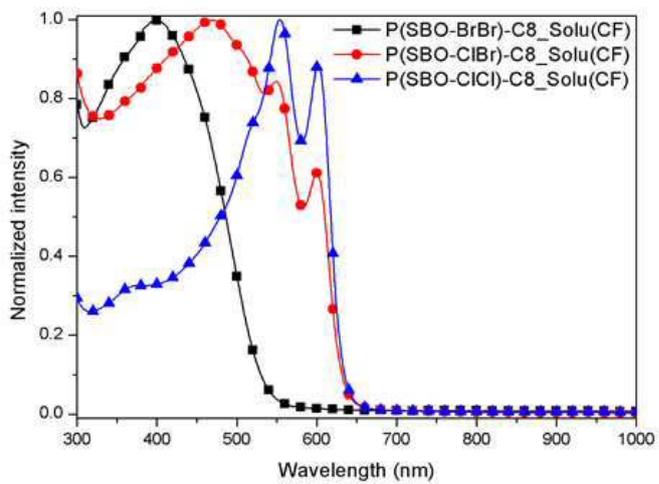
【도 39】



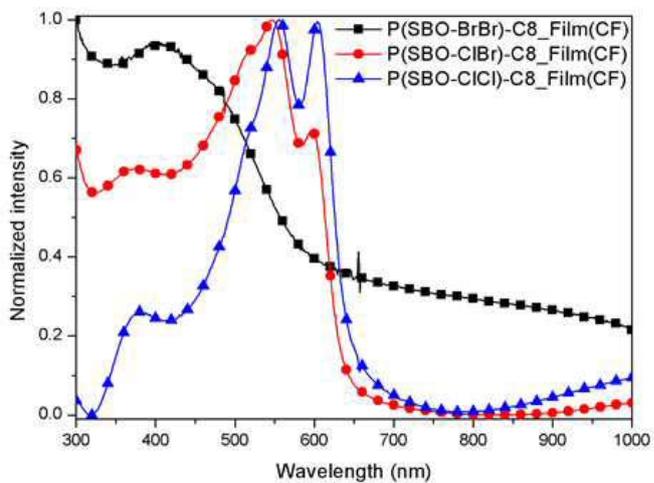
【도 40】



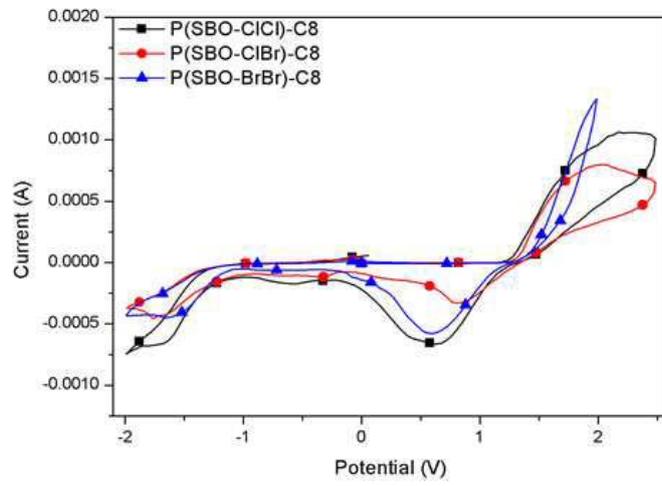
【도 41a】



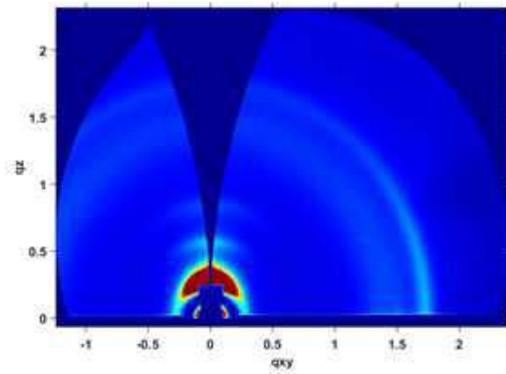
【도 41b】



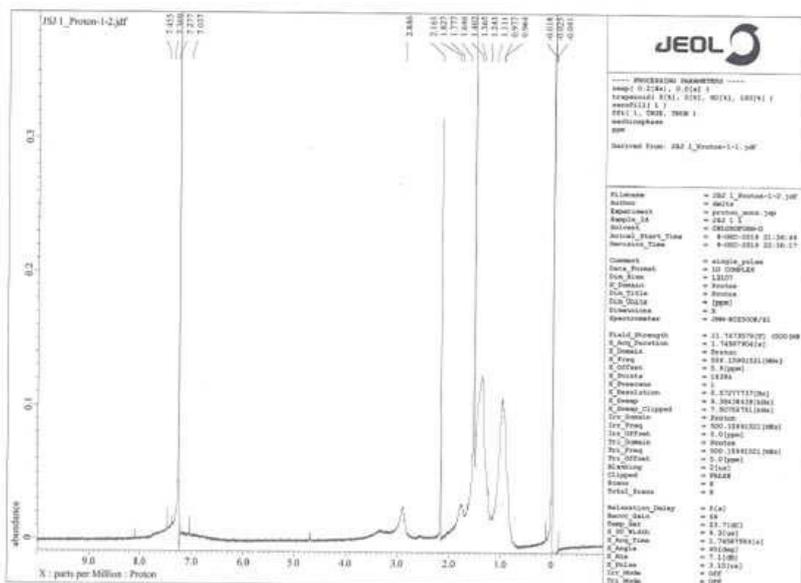
【도 42】



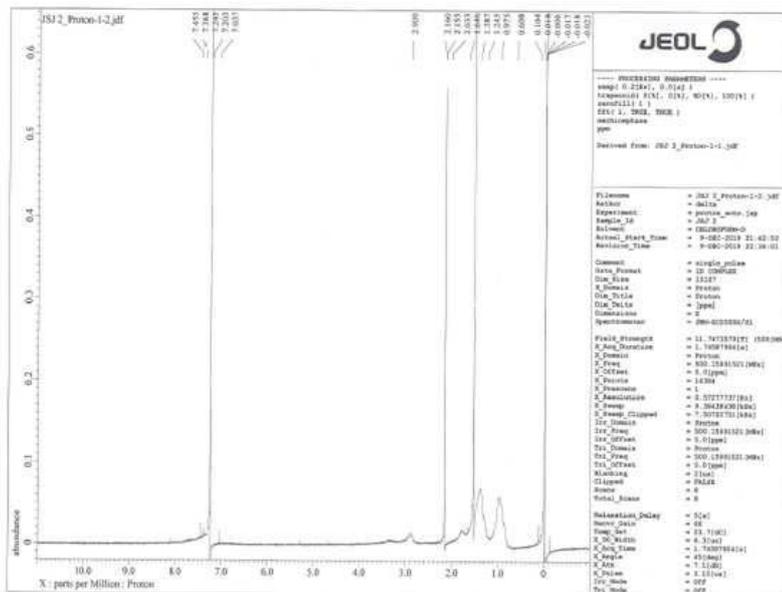
【도 43】



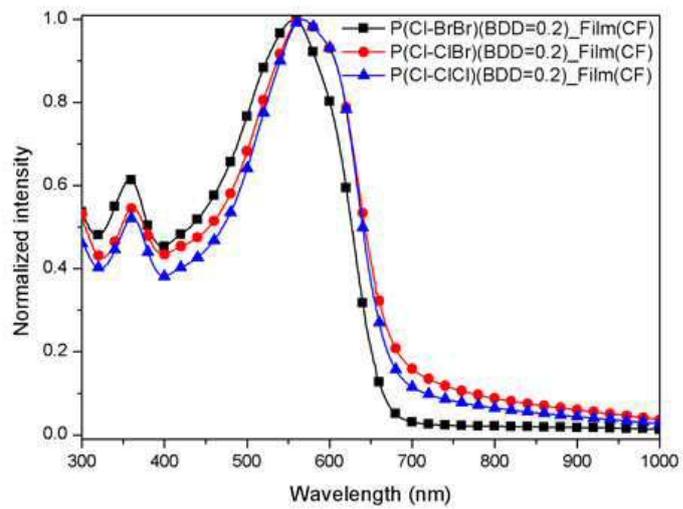
【도 44】



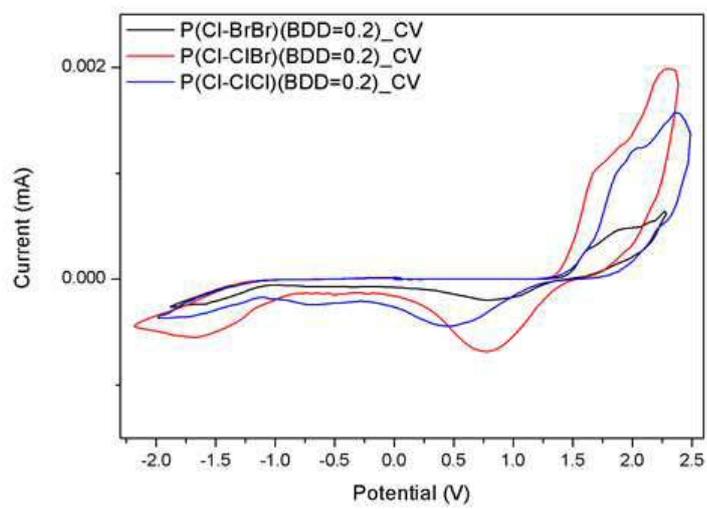
【도 45】



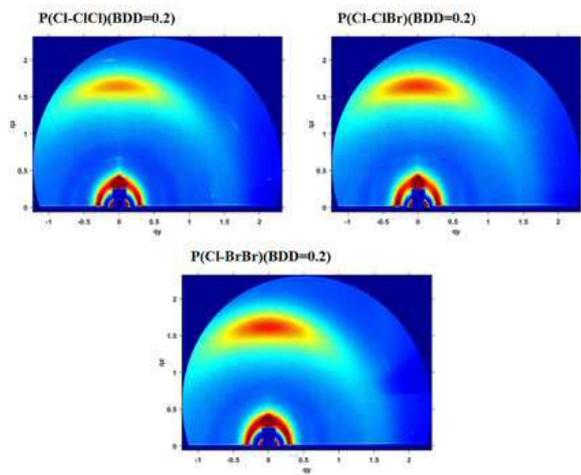
【도 47b】



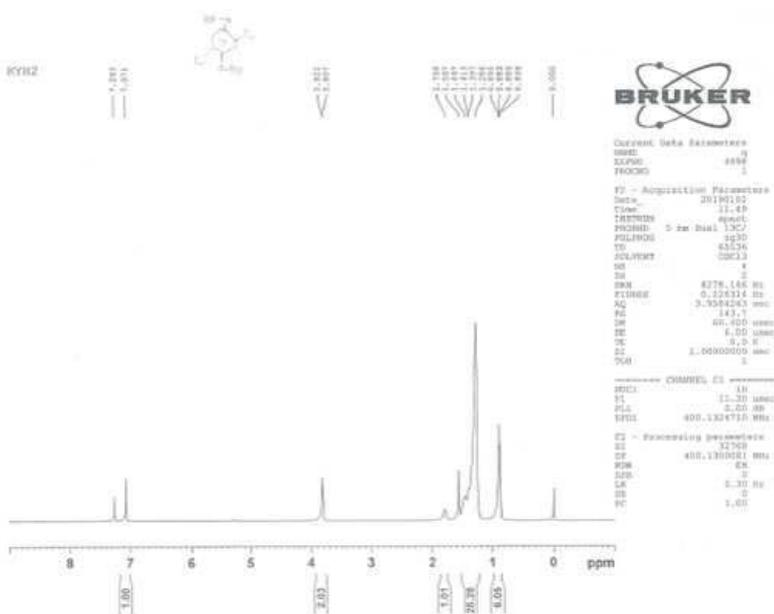
【도 48】



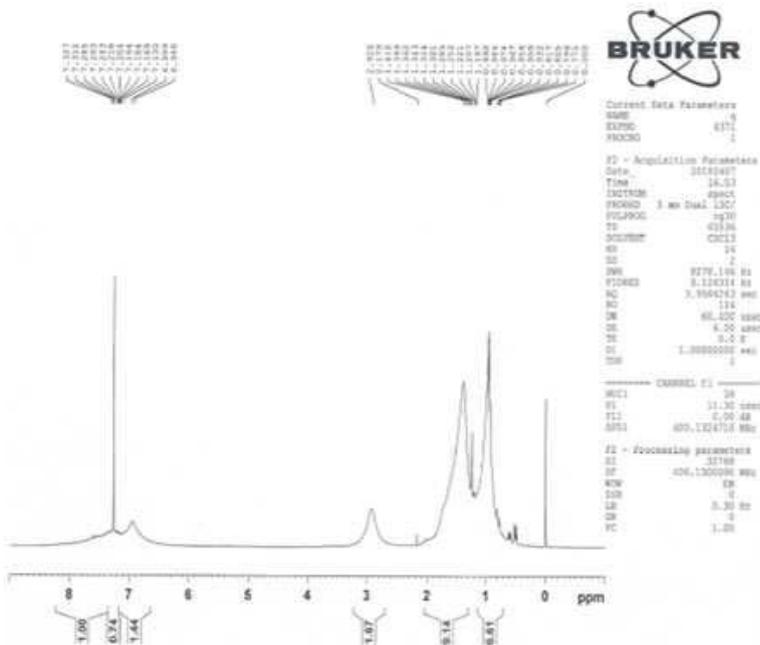
【도 49】



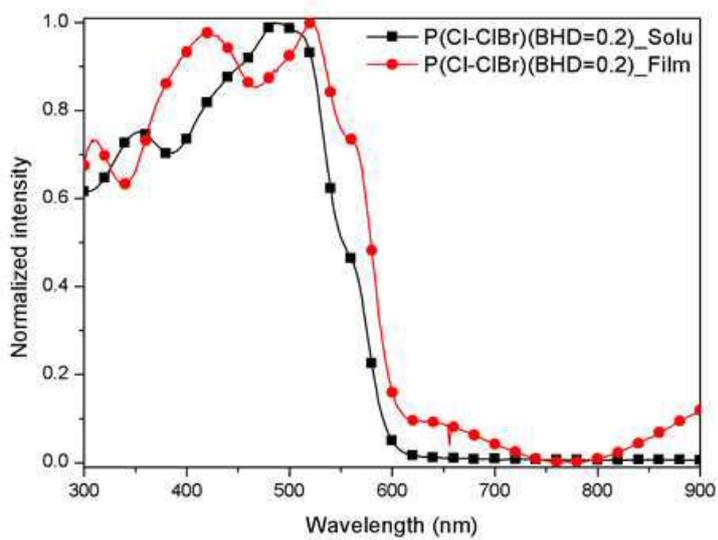
【도 50】



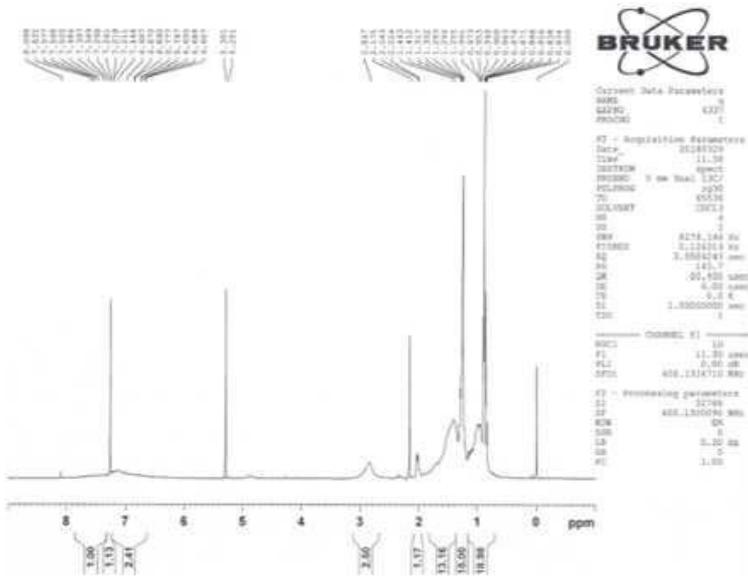
【도 51】



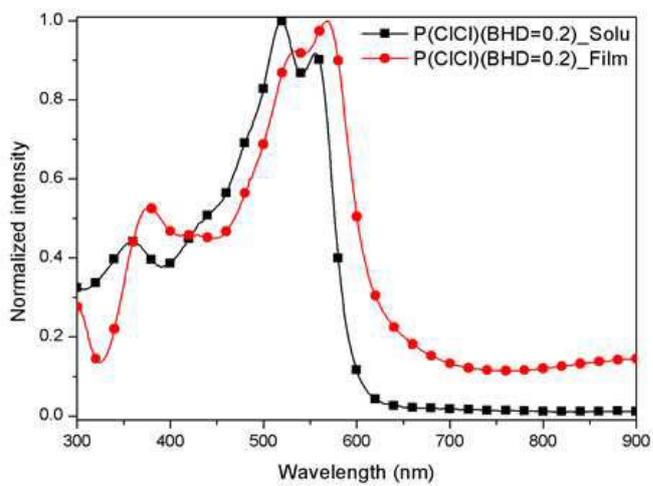
【도 52】



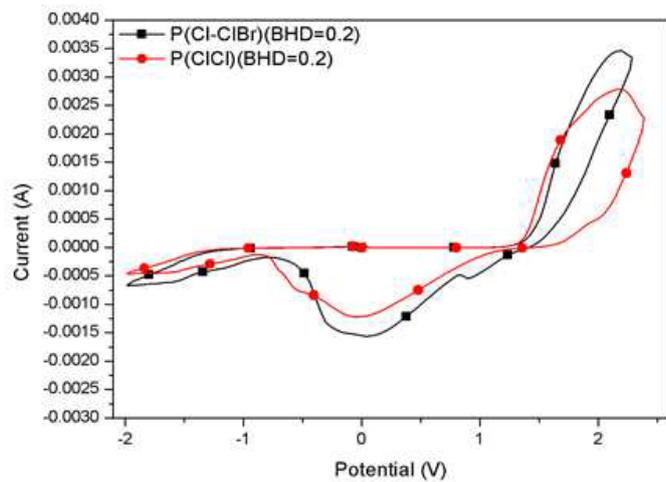
【도 53】



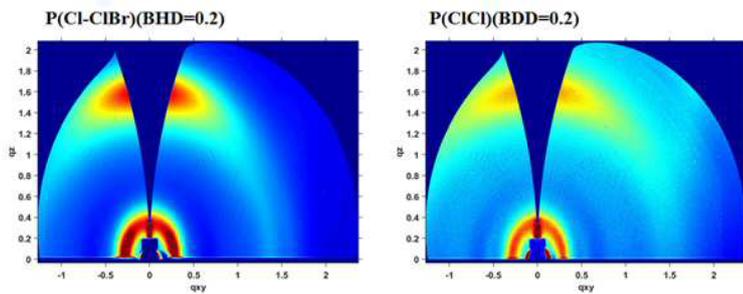
【도 54】



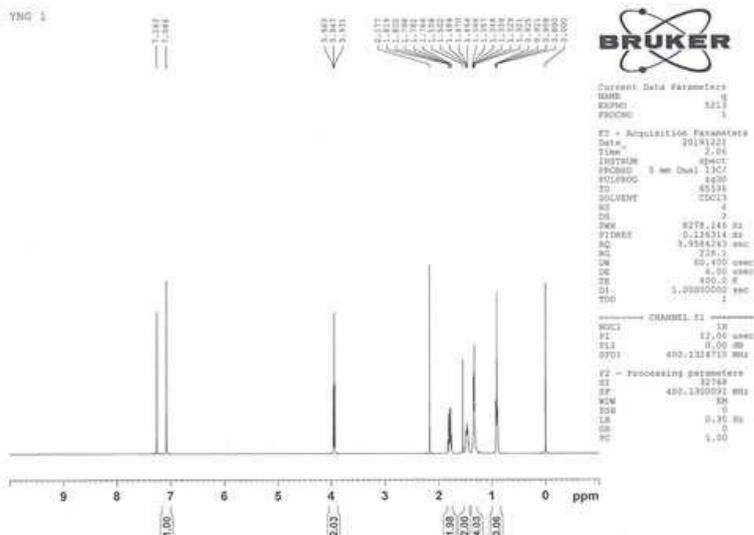
【도 55】



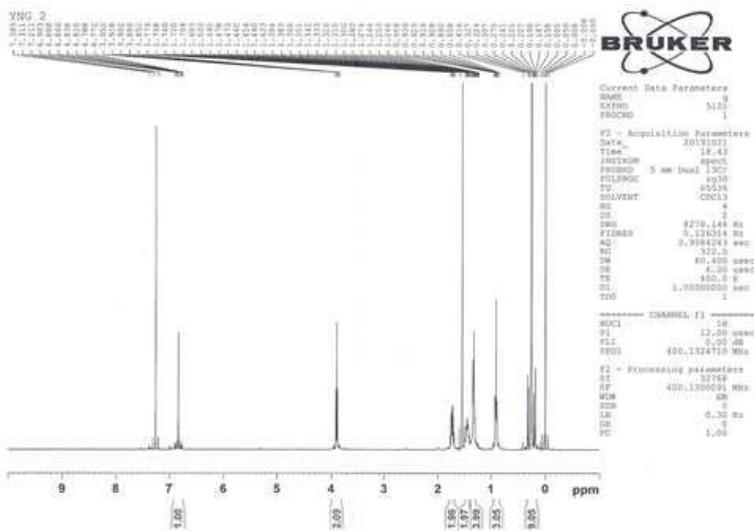
【도 56】



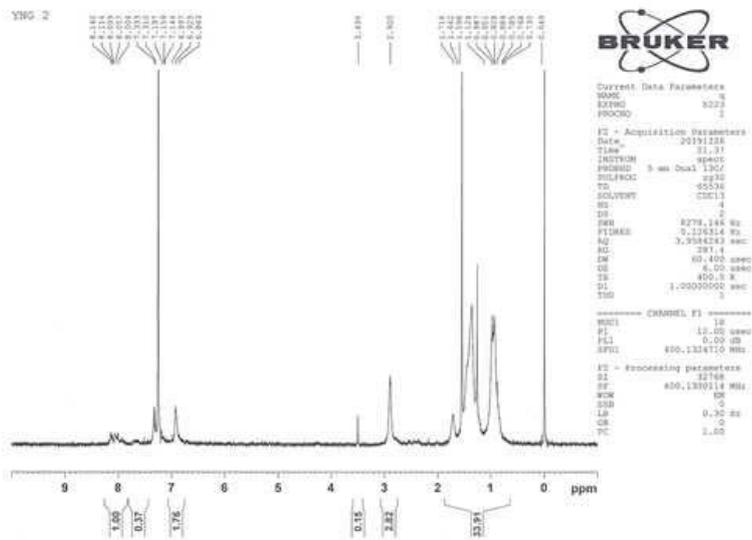
【도 57a】



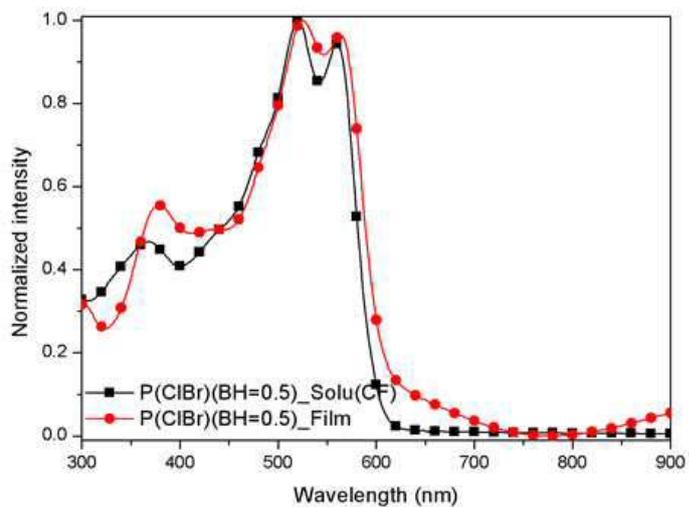
【도 57b】



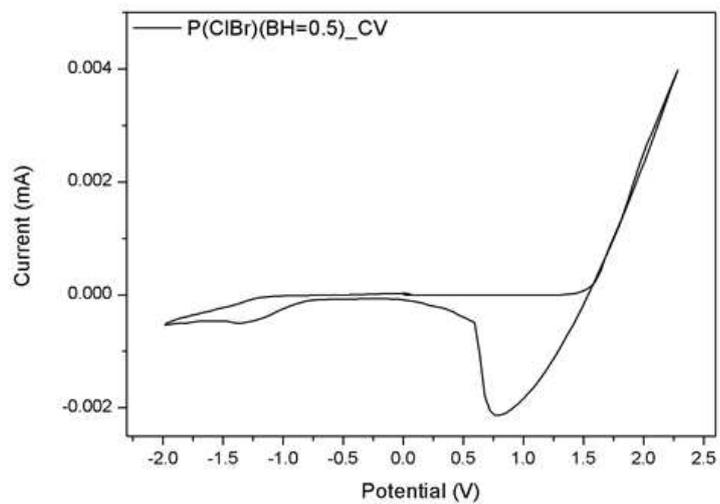
【도 58】



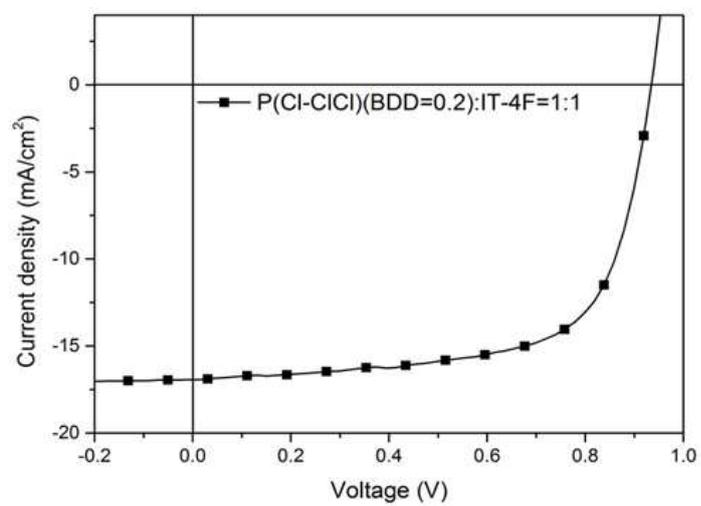
【도 59】



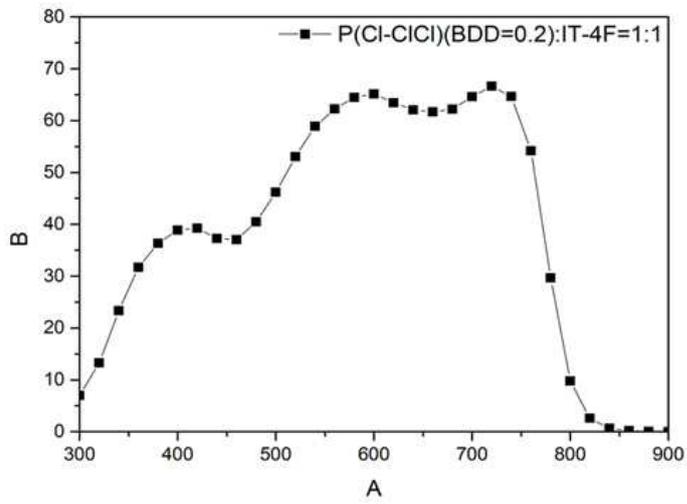
【도 60】



【도 61a】



【도 61b】



【도 62】

