



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0131166
(43) 공개일자 2020년11월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 61/12 (2006.01) G16C 20/10 (2019.01)
H01L 51/44 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 61/126 (2013.01)
G16C 20/10 (2019.02)
(21) 출원번호 10-2020-0052656
(22) 출원일자 2020년04월29일
심사청구일자 2020년04월29일
(30) 우선권주장
1020190055517 2019년05월13일 대한민국(KR)

(71) 출원인
건국대학교 산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 120, 건국대학교내 (화양동)
(72) 발명자
문두경
서울특별시 서초구 효령로49길 57, 203동 802호
전성재
서울특별시 광진구 능동로 120(화양동) 신공학관 902호
한용운
경기도 하남시 하남대로 856, 108동 502호(덕풍동, 하남더샵센트럴뷰)
(74) 대리인
특허법인다나

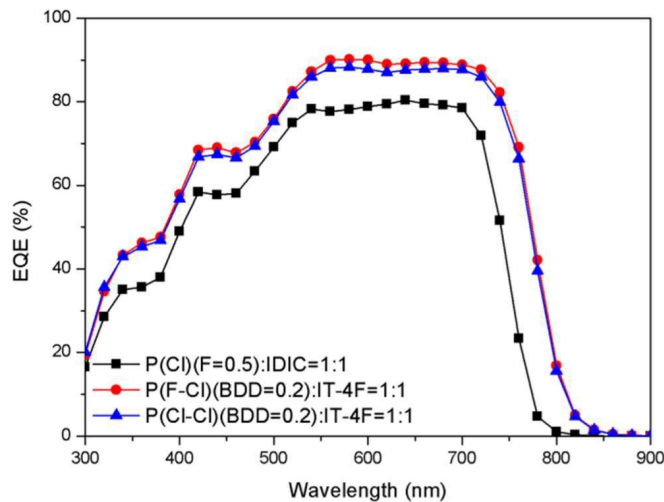
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 유기반도체용 삼성분 공중합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 유기반도체 소자

(57) 요약

본 발명은 벤조디사이오펜 유도체 및 사이오펜 유도체를 포함하는 기본 주쇄에 다양한 특성을 가진 전자공여 단량체를 상기 벤조디사이오펜 유도체 일부와 치환하거나 다양한 특성을 가진 전자수용 단량체를 상기 사이오펜 유도체 일부와 치환한 삼성분 공중합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 유기반도체 소자를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 삼성분 공중합체는 높은 쌍극자 모멘트, 균형 잡힌 결정성과 혼화성을 가지며, 입체장애의 최소화 및 적절한 분자량과 용해도를 바탕으로 산화안정성이 우수하다.

대표도 - 도19



(52) CPC특허분류

H01L 51/44 (2013.01)
C08G 2261/3223 (2013.01)
C08G 2261/3243 (2013.01)
C08G 2261/91 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	20153010140030
과제번호	20153010140030
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	에너지기술개발사업
연구과제명	[단독][RCMS](4차) 유연 유기태양전지 모듈 및 이를 적용한 off-grid 지능형 광고
미디어 제품	
기여율	1/2
과제수행기관명	건국대학교 산학협력단
연구기간	2019.06.01 ~ 2020.03.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415163482
과제번호	20194010201790
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	에너지인력양성(예특)(R&D)
연구과제명	수요관리를 위한 스마트센서 기반 에너지 하베스팅 인력 양성 사업 고급 트랙
기여율	1/2
과제수행기관명	건국대학교 산학협력단
연구기간	2019.01.01 ~ 2019.12.31

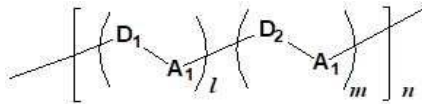
명세서

청구범위

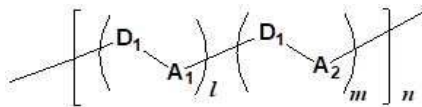
청구항 1

하기 화학식 1 또는 화학식 2로 나타내는 반복단위를 포함하는 삼성분 공중합체:

[화학식 1]



[화학식 2]

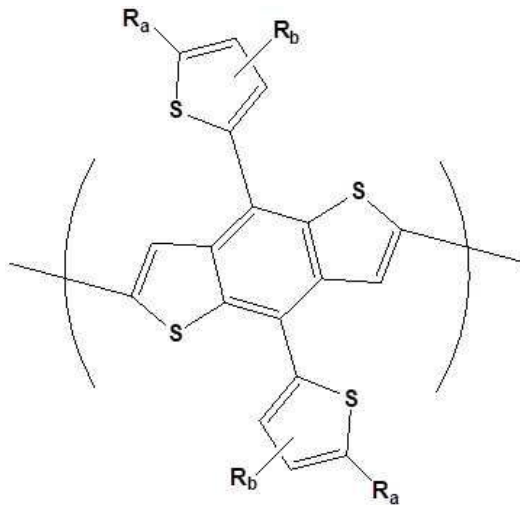


상기 화학식 1 또는 2에서,

l 및 m은 몰분율로서 독립적으로 0초과 1 미만인 실수이고, l+m=1이며, n은 1 내지 10,000의 정수이고,

D₁은 하기 화학식 3으로 나타나는 벤조디사이오펜 유도체이며,

[화학식 3]



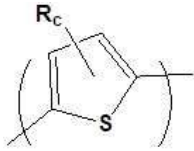
상기 화학식 3에서,

R_a는 독립적으로 수소; 치환기 J로 치환 또는 비치환된 C₁₋₁₆ 알킬기, C₂₋₁₆ 알케닐기, C₂₋₁₆ 알카닐기; 치환기 J로 치환 또는 비치환된 C₃₋₁₆ 탄소고리기; 치환기 J로 치환 또는 비치환된 N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 3 내지 16 원자의 헤테로고리기;로 이루어진 군에서 하나가 선택되고,

R_b는 독립적으로 수소; 또는 할로겐 중 하나이며,

A₁은 하기 화학식 4로 나타나는 사이오펜 유도체이고,

[화학식 4]

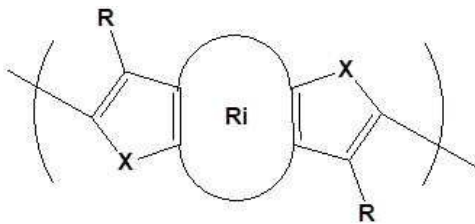


상기 화학식 4에서 R_c는 할로젠이며,

상기 화학식 1에서,

D₂는 하기 화학식 5로 나타나는 전자 공여체이고,

[화학식 5]

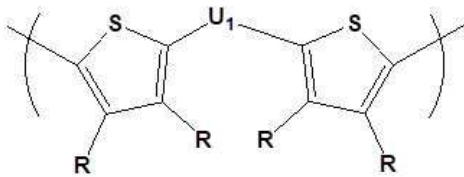


상기 화학식 5에서 Ri는 인접하는 5 원자의 헤테로아릴 유도체와 함께 결합하여 융합 고리를 형성; 단일 결합; 치환기 J로 치환 또는 비치환된 5 내지 6 원자의 단환 탄소고리 화합물로부터 유도된 기; 치환기 J로 치환 또는 비치환된 N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 5 내지 6 원자의 단환 헤테로고리 화합물로부터 유도된 기; 및 치환기 J로 치환 또는 비치환된 5 내지 6 원자의 단환 탄소고리 화합물 및 치환기 J로 치환 또는 비치환된 N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 5 내지 6 원자의 단환 헤테로고리 화합물 중 적어도 2개 이상을 융합한 다환 융합 고리 화합물로부터 유도된 기;로 이루어진 군에서 하나가 선택되며, X는 각각 독립적으로 N, P, O, S, Se 및 Te 중 하나이고,

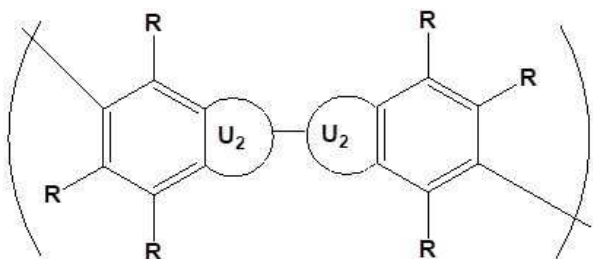
상기 화학식 2에서,

A₂는 하기 화학식 6a 또는 6b로 나타나는 전자 수용체이며,

[화학식 6a]



[화학식 6b]



상기 화학식 6a 및 6b에서, 상기 U₁ 및 U₂는 각각 독립적으로 i) 하나 이상의 케톤기를 가질 수 있는 치환기 J로 치환 또는 비치환된 5 내지 6 원자의 단환 탄소고리 화합물로부터 유도된 기; ii) 치환기 J로 치환 또는 비치환된 N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 5 내지 6 원자의 단환 헤테로고리 화합물로부터 유도된 기; 및 상기 i)의 단환 탄소고리 화합물로부터 유도된 기 및 상기 ii)의 단환 헤테로고리 화합물로부터 유도된 기로

이루어진 군에서 적어도 2개를 선택하여 융합한 다환 융합 고리 화합물로부터 유도된 기; 중 하나이고,

상기 화학식 6b에서, 상기 U₂간 결합은 단일 결합, 이중 결합 및 삼중 결합 중 하나이고,

상기 화학식 5, 화학식 6a 및 화학식 6b에서,

R은 각각 독립적으로 수소; 싸아노기; 할로젠기; C₁₋₁₂ 알킬기; C₂₋₁₂ 알켄일기; C₂₋₁₂ 알킨일기; 하이드록실기; C₁₋₁₂ 알콕시기; 아릴옥시기; 아릴술포시기; 아민기; 탄소고리 사이클로 알킬기; N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 헤테로고리 사이클로 알킬기; 탄소고리 사이클로 알켄기; N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 헤테로고리 사이클로 알켄기; 아릴기; N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되며,

상기 화학식 3, 화학식 5, 화학식 6a 및 화학식 6b에서,

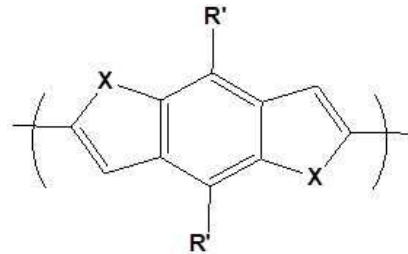
J는 각각 독립적으로 할로젠기; C₁₋₁₂ 알킬기; C₂₋₁₂ 알켄일기; C₂₋₁₂ 알킨일기; 하이드록실기; C₁₋₁₂ 알콕시기; 아미노기; 니트로기; 티올기; 티오닐기; 티오에테르기; 이민기; 시아노기; 포스포나토기; 포스핀기; 카르복시기; 가르밤오일기; 카르밤산기; 아세틸기; 요소기; 티오카르보닐기; 설포닐기; 설포아마이드기; 실릴기; 케톤기; 알데하이드기; 에스테르기; 아세틸기; 이세톡시기; 아마이드기; 산소(=O)기, 할로알킬기, 아미노아실기; 아미노알킬기; 알킬술포시기; 아민기; 탄소고리 사이클로 알킬기; N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 헤테로고리 사이클로 알킬기; 탄소고리 사이클로 알켄기; N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 헤테로고리 사이클로 알켄기; 아릴기; N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 헤테로아릴기; 아릴옥시기; 아릴술포시기 및 아릴-알킬기로 이루어진 군 중에서 하나 이상 선택된 것이다.

청구항 2

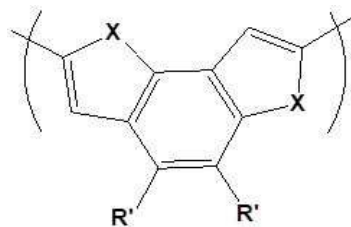
제1항에 있어서,

상기 D₂는 하기 화학식 5-1 내지 5-8로 표시되는 화합물 중 하나인 삼성분 공중합체:

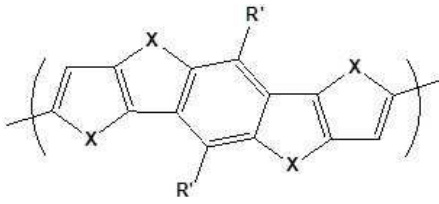
[화학식 5-1]



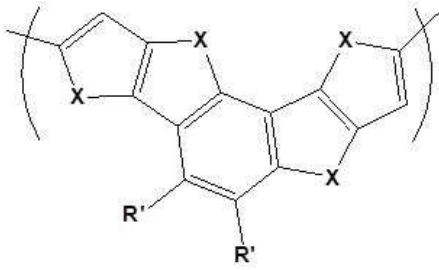
[화학식 5-2]



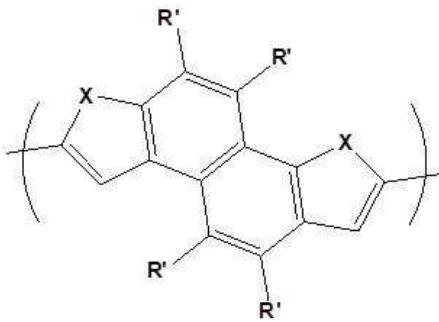
[화학식 5-3]



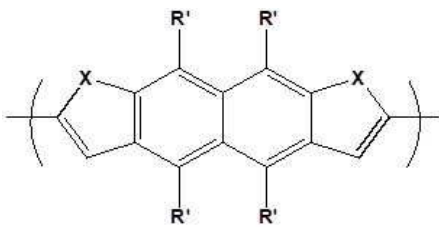
[화학식 5-4]



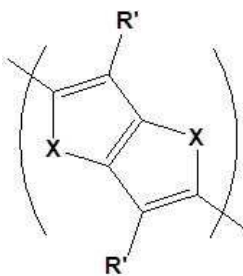
[화학식 5-5]



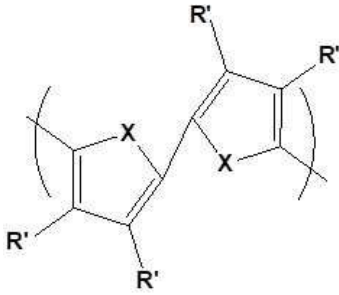
[화학식 5-6]



[화학식 5-7]



[화학식 5-8]



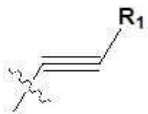
상기 화학식 5-1 내지 5-8에서, X는 각각 독립적으로 N, P, O, S, Se 및 Te 중 하나이며, R'는 각각 독립적으로 수소; 싸아노기; 할로젠기; C₁₋₁₂ 알킬기; C₂₋₁₂ 알켄일기; C₂₋₁₂ 알킨일기; 하이드록실기; C₁₋₁₂ 알콕시기; 아릴옥시기; 아릴술폰시기; 아민기; 탄소고리 사이클로 알킬기; N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 헤테로고리 사이클로 알킬기; 탄소고리 사이클로 알켄기; N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 헤테로고리 사이클로 알켄기; 아릴기; N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택된다.

청구항 3

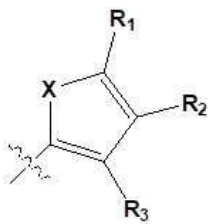
제2항에 있어서,

상기 R'은 하기 화학식 7-1 내지 7-4로 표시되는 화합물 중 하나인 삼성분 공중합체:

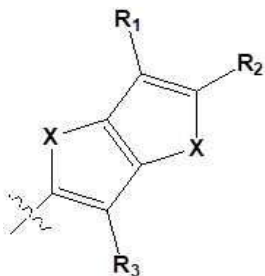
[화학식 7-1]



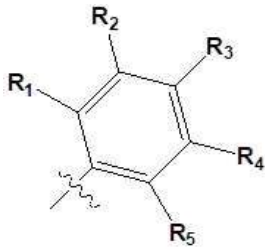
[화학식 7-2]



[화학식 7-3]



[화학식 7-4]



상기 화학식 7-1 내지 7-4에서, R₁ 내지 R₅는 각각 독립적으로 수소; 할로젠기; C₁₋₁₂ 알킬기; C₂₋₁₂ 알켄일기; C₂₋₁₂ 알킨일기; 하이드록실기; C₁₋₁₂ 알콕시기; 아미노기; 니트로기; 티올기; 티오닐기; 티오에테르기; 이민기; 시아노기; 포스포나토기; 포스핀기; 카르복시기; 가르밤오일기; 카르밤산기; 아세탈기; 요소기; 티오카르보닐기; 설포닐기; 설포아마이드기; 실릴기; 케톤기; 알데하이드기; 에스테르기; 아세틸기; 이세톡시기; 아마이드기; 산소(=O)기, 할로알킬기, 아미노알킬기; 아미노알킬기; 알킬술폰시기; 아민기; 탄소고리 사이클로 알킬기; N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 헤테로고리 사이클로 알킬기; 탄소고리 사이클로 알켄기; N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 헤테로고리 사이클로 알켄기; 아릴기; N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 헤테로아릴기; 아릴옥시기; 아릴술폰시기 및 아릴-알킬기로 이루어진 군 중에서 하나 이상 선택된 것이며,

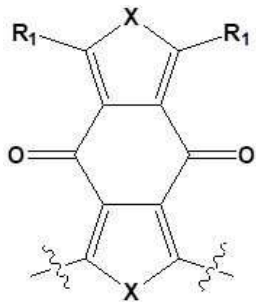
상기 화학식 7-2 및 7-3에서, X는 각각 독립적으로 N, P, O, S, Se 및 Te 중 하나이다.

청구항 4

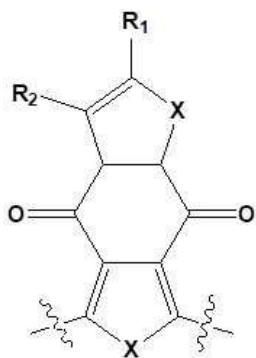
제1항에 있어서,

상기 U₁은 하기 화학식 6a-1 내지 6a-19로 표시되는 화합물 중 하나이고, 상기 U₂는 하기 화학식 6b-1 내지 6b-6로 표시되는 화합물 중 하나인 삼성분 공중합체:

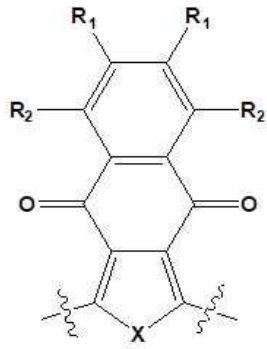
[화학식 6a-1]



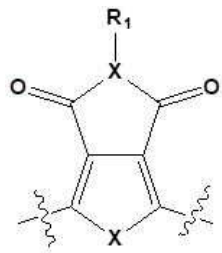
[화학식 6a-2]



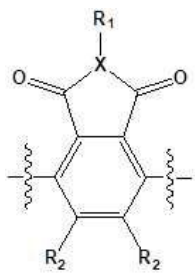
[화학식 6a-3]



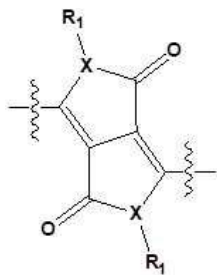
[화학식 6a-4]



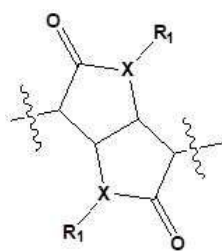
[화학식 6a-5]



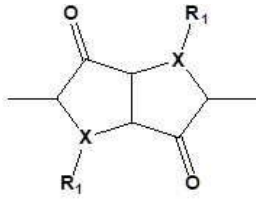
[화학식 6a-6]



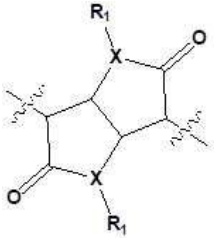
[화학식 6a-7]



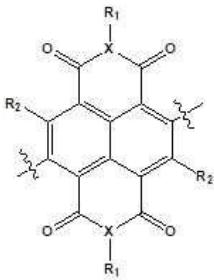
[화학식 6a-8]



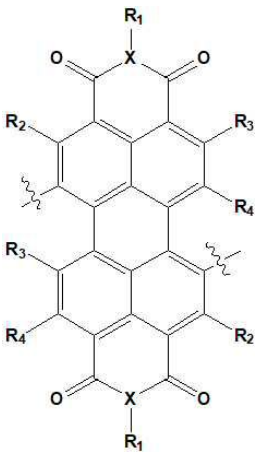
[화학식 6a-9]



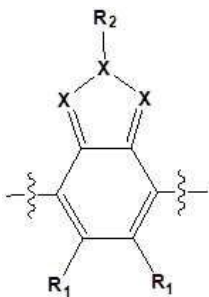
[화학식 6a-10]



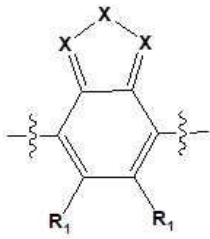
[화학식 6a-11]



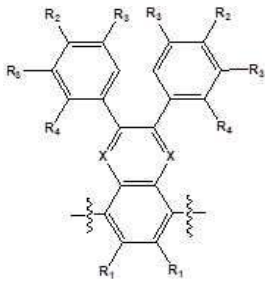
[화학식 6a-12]



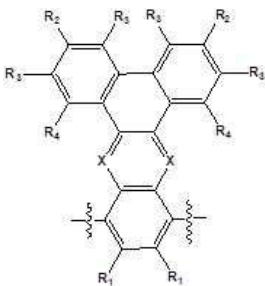
[화학식 6a-13]



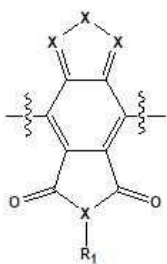
[화학식 6a-14]



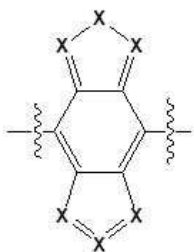
[화학식 6a-15]



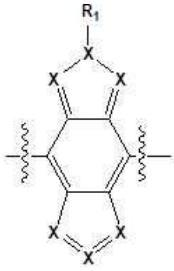
[화학식 6a-16]



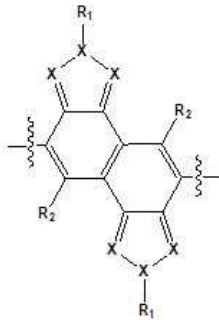
[화학식 6a-17]



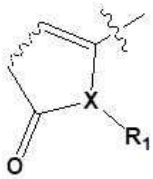
[화학식 6a-18]



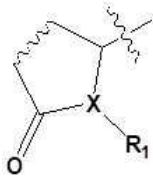
[화학식 6a-19]



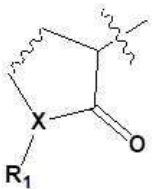
[화학식 6b-1]



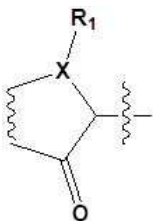
[화학식 6b-2]



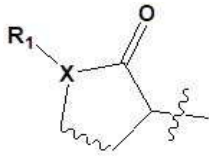
[화학식 6b-3]



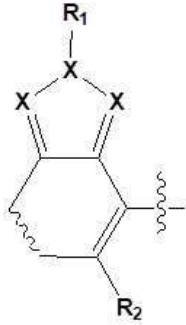
[화학식 6b-4]



[화학식 6b-5]



[화학식 6b-6]



상기 화학식 6a-1 내지 6a-19 및 상기 화학식 6b-1 내지 6b-6에서, X는 각각 독립적으로 N, P, O, S, Se 및 Te 중 하나이며, R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 수소; 할로젠기; C₁₋₁₂ 알킬기; C₂₋₁₂ 알켄일기; C₂₋₁₂ 알킨일기; 하이 드록실기; C₁₋₁₂ 알콕시기; 아미노기; 니트로기; 티올기; 티오닐기; 티오에테르기; 이민기; 시아노기; 포스포나토 기; 포스핀기; 카르복시기; 가르밤오일기; 카르밤산기; 아세탈기; 요소기; 티오카르보닐기; 설포닐기; 설포아마 이드기; 설택기; 케톤기; 알데하이드기; 에스테르기; 아세틸기; 이세톡시기; 아마이드기; 산소(=O)기, 할로알킬 기, 아미노아실기; 아미노알킬기; 알킬술포시기; 아민기; 탄소고리 사이클로 알킬기; N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 헤테로고리 사이클로 알킬기; 탄소고리 사이클로 알켄기; N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 헤테로고리 사이클로 알켄기; 아릴기; N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 헤테로아릴 기; 아릴옥시기; 아릴술포시기 및 아릴-알킬기로 이루어진 군 중에서 하나 이상 선택된 것이다.

청구항 5

제1항에 있어서,

화학식 1에서, m은 0.1 내지 0.7인 삼성분 공중합체.

청구항 6

제1항에 있어서,

화학식 2에서, m은 0.05 내지 0.6인 삼성분 공중합체.

청구항 7

제1항에 있어서,

삼성분 공중합체의 수평균 분자량은 500 Da 내지 100 kDa인 삼성분 공중합체.

청구항 8

청구항 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 삼성분 공중합체를 광활성층으로 포함하는 유기태양전지.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 광활성층은 인다세노디티오펜 및 인다세노디티에노티오펜 유도체를 포함하는 비폴러렌 유도체를 더 포함하는 유기태양전지.

청구항 10

청구항 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 삼성분 공중합체를 전하 수송층으로 포함하는 페로브스카이트 태양전지.

청구항 11

청구항 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 삼성분 공중합체를 포함하는 전계효과 트랜지스터.

청구항 12

청구항 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 삼성분 공중합체를 포함하는 유기발광다이오드.

청구항 13

청구항 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 삼성분 공중합체를 전하 주입층으로 포함하는 평면 또는 터치 스크린.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기반도체에 사용될 수 있는 삼성분 공중합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 유기반도체소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 전 세계적으로 고유가 및 화석연료 사용에 따른 환경오염 문제가 대두되면서 지속가능한 친환경 에너지원에 대한 요구가 급격히 증대되고 있다. 친환경 에너지원으로는 태양광, 풍력, 수력, 파력, 지열 등이 대표적인데, 이 중 태양광을 이용하여 전력을 생산할 수 있는 태양전지가 장소 구애가 가장 적고 무한한 전기 에너지원으로서 주목 받고 있다. 지구 표면에 도달하는 태양에너지 1.7×10^5 TW로부터 실질적으로 발굴 가능한 태양에너지 양은 600TW인 것으로 추정된다. 이때 10% 효율을 갖는 태양광 발전소를 이용할 수 있다면 약 60TW의 전력을 공급할 수 있다. 이는 지구의 에너지 예상 요구량 2050년 28TW인 것과 비교하면 지속가능한 에너지원에 대한 미래의 요구를 만족시키고도 남을 막대한 양이다.

[0004] 현재 태양전지는 무기물을 이용한 1세대 결정형 실리콘 태양전지가 태양광 발전 시장의 90%를 차지하고 있다. 그러나 이는 화석연료에 비해 발전 단가가 5~20배 이상 높아 장기간의 중·대단위 발전용으로 사용될 뿐이며, 그 응용 가치가 떨어진다. 이로 인해 실리콘을 대체하는 2세대 박막형 태양전지 기술(CdTe, CIGS 등)이 급부상하였으며 나머지 10%의 시장을 점유하고 있다. 그러나 2세대 태양전지 기술 또한 일부 소재가 귀금속으로 분류되고 소재의 제작 시 진공 및 고온 공정을 통해서 반도체 박막을 형성하기 때문에 고가의 장비가 필요하다. 이러한 문제점들을 해결할 저가의 태양전지로 유기태양전지가 있다. 이는 유기물을 사용하기 때문에 용액공정이 가능하여 태양전지의 단가를 낮추고 기계적 유연성, 디자인의 용이성, 다양성으로 의류, 휴대용 전기·전자 제

품 등 응용 가능성이 무궁무진하여 차세대 태양전지로 부각되고 있다.

[0005] 유기태양전지 실용화를 위해서는 효율 향상, 수명 연장, 대면적화, 인쇄 가능한 소재 개발 및 투명전극의 확보가 선결과제이다. 이중에서도 단연, 유기태양전지의 고효율화가 반드시 이루어져야 한다. 저온 용액 공정이 가능한 고용해성 고성능(고효율 및 고안정성) 소재 개발만으로도 생산 단가를 획기적으로 낮출 수 있으며 기술적인 문제들을 연쇄적으로 해결할 수 있다. 최근 유기태양전지는 광활성층용 전자 받개 물질의 종류가 풀러렌계(fullerene derivatives)에서 비풀러렌계(non-fullerene derivatives)로 한 차례 큰 패러다임이 바뀐 이후로 급속한 발전을 이뤄냈다. 현재 세계 최고 기록의 유기태양전지 효율은 풀러렌계의 경우 NREL(National Renewable Energy Laboratory) 인증 기준 11.5%(Nature Energy 2016, 1, 15027), 비풀러렌계의 경우 15.6%(Joule 2019, 3, 1-12)이다. 지금의 수준까지 발전하는데 풀러렌계 유기태양전지가 약 15년 이상 걸린데 반해 비풀러렌계 유기태양전지는 불과 5년 채 걸리지 않았다. 또한, 유기태양전지의 안정성 측면에서도 비풀러렌계가 대체로 풀러렌계보다 우수한 것으로 보고되고 있다(Nature Communication, 2016, 7, 11585, Nature Materials, 2017, 16, 363-369). 대표적으로 풀러렌계 유기태양전지에서 세계 최고 효율을 나타내고 있는 유사 유도체, PCE11의 경우 대기 중에서 5일의 노화를 거칠 시 번-인(Burn-in) 분해가 나타나 효율이 약 39% 감소하는 것을 볼 수 있다(Nature Communications, 2017, 8, 14541). 반면 비풀러렌계의 경우 5일 노화 후에도 효율이 15% 채 감소되지 않는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 벤조디시아오펜 유도체 및 사이오펜 유도체를 포함하는 기본 주쇄에 다양한 특성을 가진 전자공여 단량체를 상기 벤조디시아오펜 유도체 일부와 치환하거나 다양한 특성을 가진 전자수용 단량체를 상기 사이오펜 유도체 일부와 치환함으로써 삼성분 공중합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 유기반도체 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 본 발명이 해결하고자 하는 과제가 상술한 과제로 제한되는 것은 아니며, 언급되지 아니한 과제들은 본 명세서로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 과제를 해결하기 위해 본 발명은 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 나타내는 반복단위를 포함하는 삼성분 공중합체를 제공할 수 있다.

[0012] 또한, 본 발명은 상기 서술한 삼성분 공중합체를 포함하는 유기반도체 소자를 제공한다. 상세하게는, 상기 삼성분 공중합체를 포함하는 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 커패시터 등을 제공할 수 있다.

[0013] 또한, 본 발명은 특히 전자공여용 재료로서 상기 서술한 삼성분 공중합체를 포함하는 유기태양전지를 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따른 삼성분 공중합체는 높은 쌍극자 모멘트, 균형 잡힌 결정성과 혼화성을 가지며, 입체장애의 최소화 및 적절한 분자량과 용해도를 바탕으로 산화안정성이 우수하다.

[0016] 또한, 상기 유기반도체용 삼성분 공중합체를 포함하는 유기반도체 소자는 높은 광전변환효율을 보이며 대기안정성이 우수하다.

[0017] 본 발명의 효과가 상술한 효과들로 제한되는 것은 아니며, 언급되지 아니한 효과들은 본 명세서로부터 본 발명

이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확히 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0019]

- 도 1은 본 발명의 실시예 1로서 화학식 1에 관련된 삼성분 공중합체의 합성 설계도 및 합성 메커니즘에 대한 그림이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예 2로서 화학식 1에 관련된 삼성분 공중합체의 합성 설계도 및 합성 메커니즘에 대한 그림이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예 3로서 화학식 3에 관련된 삼성분 공중합체의 합성 설계도 및 합성 메커니즘에 대한 그림이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예 4로서 화학식 3에 관련된 삼성분 공중합체의 합성 설계도 및 합성 메커니즘에 대한 그림이다.
- 도 5는 본 발명의 합성에 1로서 삼성분 공중합체 합성을 위한 D₂의 설계도 및 합성 메커니즘에 대한 그림이다.
- 도 6는 본 발명의 합성에 2로서 삼성분 공중합체의 합성을 위한 A₂의 설계도 및 합성 메커니즘에 대한 그림이다.
- 도 7는 본 발명의 실시예 1, P(C1)(F=0.5)의 ¹H NMR 그림이다.
- 도 8는 본 발명의 실시예 2, P(C1)(C1=0.5)의 ¹H NMR 그림이다.
- 도 9는 본 발명의 실시예 3, P(F-C1)(BDD=0.2)의 ¹H NMR 그림이다.
- 도 10는 본 발명의 실시예 4, P(C1-C1)(BDD=0.2)의 ¹H NMR 그림이다.
- 도 11는 본 발명의 합성에 1에서 5-2의 ¹H NMR 그림이다.
- 도 12는 본 발명의 합성에 1에서 5-3의 ¹H NMR 그림이다.
- 도 13는 본 발명의 합성에 1에서 2-1의 ¹H NMR 그림이다.
- 도 14는 본 발명의 합성에 2에서 6-2의 ¹H NMR 그림이다.
- 도 15는 본 발명의 합성에 2에서 3-1의 ¹H NMR 그림이다.
- 도 16은 본 발명의 실시예 1부터 4까지의 공중합체 4종의 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다: (a) 클로로포름 용액; (b) 필름 상태.
- 도 17은 본 발명의 실시예 1부터 4까지의 공중합체 4종의 CV (Cyclic voltammetry) 그래프를 나타낸 것이다: CV 그래프.
- 도 18는 본 발명의 실시예 1, 3 및 4(즉, 최대 효율을 나타낸 공중합체) 3종의 역 구조로 제작된 유기태양전지 소자 평가 결과를 나타낸 것이다: 전류밀도-전압(J-V) 그래프.
- 도 19는 본 발명의 실시예 1, 3 및 4(즉, 최대 효율을 나타낸 공중합체) 3종의 역 구조로 제작된 유기태양전지 소자 평가 결과를 나타낸 것이다: IPCE 그래프.
- 도 20 내지 도 21은 본 발명의 실시예 1, P(C1)(F=0.5)의 역 구조로 제작된 유기태양전지 소자 평가 인증 결과를 나타낸 것이다.
- 도 22 내지 도 23은 본 발명의 실시예 3, P(F-C1)(BDD=0.2)의 역 구조로 제작된 유기태양전지 소자 평가 인증 결과를 나타낸 것이다.
- 도 24 내지 도 25는 본 발명의 실시예 4, P(C1-C1)(BDD=0.2)의 역 구조로 제작된 유기태양전지 소자 평가 인증 결과를 나타낸 것이다.

도 26은 본 발명의 실시예 1, 3 및 4(즉, 최대 효율을 나타낸 공중합체) 3종의 고유한 박막을 GIWAXS를 통해 분석한 결과를 나타낸 것이다.

도 27은 본 발명의 실시예 1, 3 및 4(즉, 최대 효율을 나타낸 공중합체) 3종의 혼합 박막을 GIWAXS를 통해 분석한 결과를 나타낸 것이다.

도 28은 본 발명의 유기태양전지 소자구조로서 역 구조(또는 전형적인 구조)의 모식도를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 발명은 효율 및 안정성이 우수한 비폴러렌계 유기태양전지에서 저비용 및 고성능을 가질 수 있는 전자공여용 넓은 밴드갭을 가진 유기반도체용 삼성분 공중합체를 제공하는 것이 목적이다.

[0021] 본 발명의 일 예에 따른 유기반도체용 삼성분 공중합체는 저가의 원재료가 가능한 할로젠이 치환된 사이오펜 기반 공중합체로서, 높은 산화안정성, 높은 쌍극자 모멘트, 균형 잡힌 결정성과 혼화성, 적절한 분자량과 용해도 등을 장점으로 가지고 상대 전자 받개용 물질과 최적의 HOMO(High Occupied Molecular Orbital) level 오프셋 에너지를 가지도록 구성성분 비율이 조절되었다. 또한, 이들의 기본적인 구조적, 광학적 및 전기화학적 특성의 체계적인 연구를 수행하였고, 전자 주개용으로서 그리고 전자 받개용 물질과 혼합 상으로서 박막의 배향을 보기 위해 two-dimensional grazing incidence wide-angle X-ray scattering (2D-GIWAXS)를 측정하였다. 또한, 최종적으로 상기 유기반도체용 삼성분 공중합체가 포함된 유기태양전지 소자를 제작하여 성능 및 안정성 평가를 하였다.

[0022] 본 발명의 일 예에 따른 저비용 및 고성능 전자 주개용 유기반도체용 삼성분 공중합체의 구성은 평면성, 산화안정성 및 이동도가 우수한 수평 구조의 벤조디사이오펜 유도체를(BDT, benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene derivatives) D₁으로 염소 치환된 사이오펜(C1, 3-chloro thiophene)을 A₁으로 채용하여 전자적으로 push-pull이 가능한 D₁-A₁ 형태를 기본 주쇄로 설계할 수 있다. 또한, 주쇄 고분자의 커버처(curvature) 및 전기화학적 특성 등을 고려하여 다양한 특성을 가진 D₂ 또는 A₂를 적절한 비율로 도입 할 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 예에 따른 삼성분 공중합체 시스템을 통해 기존의 D₁-A₁ 고분자보다 고성능을 갖는 소재 합성에 성공하였으며, 특히 합성된 신규 공중합체 중 D₂를 도입하여 개발한 P(C1)(F=0.5) 와 P(C1)(C1=0.5), A₂를 도입하여 개발한 P(F-C1)(BDD=0.2)와 P(C1-C1)(BDD=0.2)는 각각으로서 우수한 성능을 바탕으로 높은 인증 효율을 나타냈다. 또한, 본 발명의 일 예에 따른 유기반도체용 삼성분 공중합체 중에서 P(C1-C1)(BDD=0.2)는 최대 효율이 13.905%를 나타냈으며 이는 원 소재(Solar RRL 2019, solr. 201900094, P(C1) 구조로서 최대 12.14% 인증 효율을 나타냄)보다 15% 향상된 효율이다. 또한, 기 보고된 기술(Advanced Materials 2018, 30, 1800868) 보다 상대적으로 저가이고 적은 양의 전자 받개 단위 물질이 사용되어 저비용이다. 그리고 적절한 분자량과 용해도를 바탕으로 열처리가 필요 없어 저온 용액 공정이 가능하며 상대적으로 친환경 용매인 자일렌/페닐나프탈렌(o-xylene/1-phenyl naphthalene)으로 13.905%의 고성능을 달성했다.

[0025] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[0027] 본 발명은 효율 및 안정성이 우수한 비폴러렌계 유기태양전지에서 저비용 및 고성능을 가질 수 있는 전자공여용 넓은 밴드갭을 가진 유기반도체용 삼성분 공중합체를 제공하는 것이 목적이다.

[0028] 본 발명의 일 예에 따른 유기반도체용 삼성분 공중합체는 저가의 원재료가 가능한 사이오펜 기반 공중합체로서, 높은 산화안정성, 높은 쌍극자 모멘트, 균형 잡힌 결정성과 혼화성, 적절한 분자량과 용해도 등을 장점으로 가지고 상대 전자 받개용 물질과 최적의 HOMO(High Occupied Molecular Orbital) level 오프셋 에너지를 가지도록 구성성분 비율이 조절되었다. 또한, 이들의 기본적인 구조적, 광학적 및 전기화학적 특성의 체계적인 연구를 수행하였고, 전자 주개용으로서 그리고 전자 받개용 물질과 혼합 상으로서 박막의 배향을 보기 위해 two-dimensional grazing incidence wide-angle X-ray scattering (2D-GIWAXS)를 측정하였다. 또한, 최종적으로 상기 유기반도체용 삼성분 공중합체가 포함된 유기태양전지 소자를 제작하여 성능 및 안정성 평가를 하였다.

[0029] 본 발명의 일 예에 따른 저비용 및 고성능 전자 주개용 유기반도체용 삼성분 공중합체의 구성은 평면성, 산화안

2급(sec)-부틸, 아이소부틸, 3급(tert)-부틸, 아이소펜틸, 2-메틸펜틸, 3-메틸펜틸, 4-메틸펜틸, 2,3-다이메틸부틸 등을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 고리형 알킬은, 일 예로서, 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 또는 사이클로옥틸 등을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 비고리형과 고리형 알킬이 결합된 알킬은, 예를 들어, 메틸사이클로프로필, 사이클로프로필메틸, 에틸사이클로프로필, 사이클로프로필에틸, 메틸사이클로부틸, 사이클로부틸메틸, 에틸사이클로펜틸, 또는 사이클로펜틸메틸 등을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0039] 본 명세서에서, "탄소고리 사이클로 알킬"이라고 기재한 경우, 알킬 중에서도 특히 고리형 알킬을 의미할 수 있고, 여기서 알킬은 상기에서 정의된 바와 같다.

[0040] 본 명세서에서, "알콕시"는 알킬 에테르기로 -(O-알킬)을 의미할 수 있고, 여기서 알킬은 상기에서 정의된 바와 같다. 또한, "C₁₋₈ 알콕시"는 C₁₋₈ 알킬을 함유하는 알콕시, 즉, -(O-C₁₋₈알킬)을 의미할 수 있으며, 일 예로서, C₁₋₈ 알콕시는 메톡시(methoxy), 에톡시(ethoxy), n-프로폭시(n-propoxy), 아이소프로폭시(isopropoxy), n-부톡시(n-butoxy), 아이소-부톡시(iso-butoxy), sec-부톡시(secbutoxy), tert-부톡시(tert-butoxy), n-펜톡시(n-pentoxy) 등을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0041] 본 명세서에서, "헤테로 사이클로 알킬"은 고리를 형성하는 원자로 N, P, O, S, Se 및 Te로부터 1개 이상의 헤테로 원자를 고리를 의미할 수 있고, 포화 또는 부분적으로 불포화될 수 있다. 달리 언급하지 않는 한, 헤테로 사이클로알킬은 단일고리이거나, 스피로(spiro)고리, 다리(bridged)고리 또는 융합(fused)고리와 같은 다중고리일 수 있다. 또한, "3 내지 12 원자의 헤테로사이클로알킬"은 고리를 형성하는 원자를 3 내지 12개 포함하는 헤테로사이클로알킬을 의미할 수 있으며, 일 예로서, 헤테로사이클로알킬은 피롤리딘, 피페리딘, N-메틸피페리딘, 이미다졸리딘, 피라졸리딘, 부티로락탐, 발레로락탐, 이미다졸리딘온, 하이단토인, 다이옥솔란, 프탈이미드, 피페리딘, 피리미딘-2,4(1H,3H)-다이온, 1,4-다이옥산, 모폴린, 티오모폴린, 티오모폴린-S-옥사이드, 티오모폴린-S,S-옥사이드, 피페라진, 피란, 피리돈, 3-피롤린, 티오피란, 피론, 테트라하이드로푸란, 테트라하이드로티오펜, 퀴누클리딘, 트로판, 2-아자스피로[3.3]헵탄, (1R,5S)-3-아자바이사이클로[3.2.1]옥탄, (1s,4s)-2-아자바이사이클로[2.2.2]옥탄, 또는 (1R,4R)-2-옥사-5-아자바이사이클로[2.2.2]옥탄 등을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0042] 본 명세서에서, "알킬아미노"는 -(NR' R'')을 의미할 수 있으며, 여기서 R' 및 R''은 각각 독립적으로 수소, 및 C₁₋₈ 알킬 이루어진 군 중에서 선택될 수 있으며, 상기 선택된 R' 및 R''은 각각 독립적으로 치환되거나 비치환될 수 있다. 또한, "C₁₋₈ 알킬아미노"는 C₁₋₈ 알킬을 함유하는 아미노, 즉, -N-H(C₁₋₈알킬) 또는 -N-(C₁₋₈알킬)₂을 의미할 수 있으며, 다이메틸아미노, 다이에틸아미노, 메틸에틸아미노, 메틸프로필아미노, 또는 에틸프로필아미노를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

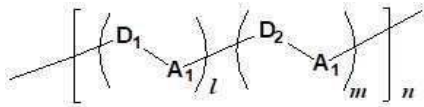
[0043] 본 명세서에서, "아릴"은 방향족 탄화수소 고리로부터 하나의 수소가 제거된 방향족 고리를 의미할 수 있고, 단일고리 또는 다중고리일 수 있다. "3 내지 12 원자의 아릴"은 고리를 형성하는 원자를 3 내지 12개 포함하는 아릴을 의미할 수 있으며, 일 예로서, 페닐, 나프틸, 톨릴, 크실릴, 안트라센일 페난트릴, 바이페닐, 터페닐 또는 플루오렌일 등을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0044] 본 명세서에서, "헤테로아릴"은 고리를 형성하는 원자로 N, P, O, S, Se 및 Te로부터 1개 이상의 헤테로 원자를 함유하는 방향족 고리를 의미할 수 있고, 단일고리 또는 다중고리일 수 있다. 또한, "3 내지 12 원자의 헤테로아릴"은 고리를 형성하는 원자를 3 내지 12개 포함하는 헤테로아릴을 의미할 수 있으며, 일 예로서, 티에닐, 티오펜, 퓨릴, 피롤릴, 피라졸릴, 이미다졸릴, 티아졸릴, 옥사졸릴, 아이소티아졸릴, 옥사다이아졸릴, 트리아졸릴, 피리디닐, 비피리디닐, 피리미딜, 트리아지닐, 트리아졸릴, 아크리딜기, 피리다지닐기, 피라지닐, 퀴놀리닐, 퀴나졸린, 퀴녹살리닐, 페녹사질, 프탈라지닐, 피리미디닐, 피리도 피리미디닐, 피리도 피라지닐, 피라지노 피라지닐, 아이소퀴놀린, 인돌, 카르바졸, 이미다조피리다지닐, 이미다조피리디닐, 이미다조피리미디닐, 피라졸로피리미디닐, 이미다조피라지닐 또는 피라졸로피리디닐, N-아릴카바졸, N-헤테로아릴카바졸, N-알킬카바졸기, 벤조옥사졸, 벤조이미다졸, 벤조티아졸, 벤조카바졸, 벤조티오펜, 다이벤조티오펜, 티에노티오펜, 벤조퓨라닐, 페난트롤린, 아이소옥사졸릴, 옥사다이아졸릴, 티아다이아졸릴, 벤조티아졸릴, 테트라졸릴, 페노티아지닐, 다이벤조실롤 또는 다이벤조퓨라닐 등을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0045] 본 명세서에서, "탄소고리 화합물"은 탄소고리 사이클로 알칸, 탄소고리 사이클로 알켄, 아릴기를 포함하는 방향족 화합물을 포함할 수 있고, "탄소고리 화합물에서 유도된 기"는 탄소고리 사이클로 알켄, 탄소고리 사이클로 알케닐 및 아릴기를 의미할 수 있다.

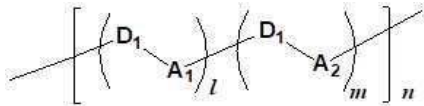
- [0046] 본 명세서에서, "헤테로고리 화합물"은 헤테로고리 사이클로 알칸, 헤테로고리 사이클로 알켄, 헤테로 아릴기를 포함하는 방향족 화합물을 포함할 수 있으며, N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 3 내지 12 원자의 화합물 일 수 있고, "헤테로고리 화합물에서 유도된 기"는 헤테로고리 사이클로 알켄, 헤테로고리 사이클로 알케닐 및 헤테로 알킬기를 의미할 수 있다.
- [0047] 본 명세서에서, "하이드록시"는 -OH를 의미할 수 있다.
- [0048] 본 명세서에서, "카보닐"은 $-(C(=O))-$ 을 의미할 수 있고, 고리형 알킬, 아릴, 헤테로사이클로알킬이 카보닐로 치환된 경우, 수소 원자가 (=O)로 치환되는 경우를 의미할 수 있다.
- [0049] 본 명세서에서, "알킬카보닐"은 $-(C(=O)-알킬)$ 을 의미할 수 있으며, 여기서 알킬은 상기에서 정의된 바와 같다. 또한, " C_{1-8} 알킬카보닐"은 C_{1-8} 알킬을 함유하는 카보닐, 즉, $-(C(=O)-C_{1-8}알킬)$ 을 의미할 수 있으며, 일 예로서, 메틸카르보닐(아세틸, $-(C(=O)-CH_3)$), 에틸카르보닐, n-프로필카르보닐, 아이소-프로필카르보닐, n-부틸카르보닐, sec-부틸카르보닐, 아이소부틸카르보닐, tert-부틸카르보닐, n-옥틸카르보닐, 사이클로프로필카르보닐, 사이클로부틸카르보닐, 사이클로펜틸카르보닐, 또는 사이클로헥실카르보닐 등을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0050] 본 명세서에서, "알케닐"은 다른 기체가 없는 한 1개 이상의 이중 결합을 갖는 직쇄, 분지쇄의 비고리형 또는 고리형의 탄화수소를 의미할 수 있다. 또한, " C_{2-8} 알케닐"은 탄소 원자를 2 내지 8개 포함하는 알케닐을 의미할 수 있으며, 일 예로서, 에테닐, 1-프로페닐, 프로프-2-엔-1-일[$-(CH_2-CH=CH_2)$], 2-부테닐, 아이소프로페닐, 3-부테닐, 4-펜테닐, 5-헥세닐, 1-사이클로헥세닐, 사이클로헵타다이엔일, 1,3-사이클로헥사다이엔일, 1,4-사이클로헥사다이엔일, 1,3-사이클로헵타다이엔일, 또는 1,3,5-사이클로헵타트리엔일 등을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0051] 본 명세서에서, "알케닐카보닐"은 $-(C(=O)-알케닐)$ 을 의미할 수 있으며, 여기서 알케닐은 상기에서 정의된 바와 같다. 또한, " C_{2-8} 알케닐카보닐"은 C_{2-8} 알케닐을 함유하는 카보닐, 즉, $-(C(=O)-C_{2-8}알케닐)$ 을 의미할 수 있다.
- [0052] 본 명세서에서, "시아노"는 $-(CN)$ 을 의미할 수 있다.
- [0053] 본 명세서에서, "알킬닐"은 다른 기체가 없는 한 1개 이상의 삼중 결합을 갖는 직쇄, 분지쇄의 비고리형 또는 고리형의 탄화수소를 의미할 수 있다. 또한, " C_{2-8} 알킬닐"은 탄소 원자를 2 내지 8개 포함하는 알킬닐을 의미할 수 있으며, 일 예로서, 에티닐, 프로피닐, 히드록시프로피닐, 부틴-1-일, 부틴-2-일, 펜틴-1-일, 3-메틸부틴-1-일, 또는 헥신-2-일(hexyn-2-yl) 등을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0054] 본 명세서에서, "아랄킬(아르알킬)"은 $-(알킬-아릴)$ 을 의미할 수 있으며, 여기서, 알킬 및 아릴은 상기에서 정의된 바와 같다. 또한, "3 내지 8 원자의 아랄킬"은 탄소 원자를 3 내지 8개 포함하는 아랄킬을 의미할 수 있다.
- [0055] 본 명세서에서, "바이사이클로알킬"은 특별한 기체가 없는 한 융합(fused), 스피이로(spiro) 또는 다리형(bridged)의 이중고리 탄화수소를 의미할 수 있다.
- [0056] 본 명세서에서, "아민"은 암모니아의 유도체로서, 특별한 기체가 없는 한 수소 원자가 들어갈 자리에 알킬, 아릴, 아랄킬 또는 헤테로아릴 등과 같은 치환기로 대체된 형태를 의미할 수 있고, 상기 암모니아에서 하나의 수소가 치환기로 대체된 경우를 1차 아민, 두 개의 수소가 치환기로 대체된 경우를 2차 아민, 세 개의 수소가 치환기로 대체된 경우를 3차 아민이라고 한다. 일 예로서, 메틸아민, 디메틸아민, 아닐린(aniline), 3-나이트로아닐린 등을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0057] 본 명세서에서 사용된 용어인 융합(fuse)은 2개 이상의 단환 고리 화합물을 통해 다환 고리 화합물을 형성하는 것을 의미하며, 상기 2개 이상의 단환 고리 화합물을 융합한 다환 고리 화합물은 융합된 화합물(fused compounds)라고 할 수 있다.
- [0059] **삼성분 공중합체**
- [0060] 본 발명은 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 나타내는 반복단위를 포함하는 삼성분 공중합체를 제공한다.

[0061] [화학식 1]



[0062]

[0063] [화학식 2]



[0064]

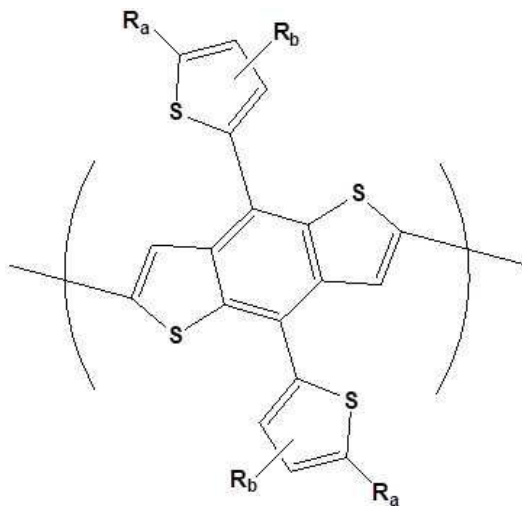
[0065] 상기 화학식 1 또는 2에서,

[0066] 1 및 m은 분자율로서 독립적으로 0 초과 1 미만인 실수이고, 1+m=1이며, n은 1 내지 10,000의 정수일 수 있다.

[0068] < D₁ >

[0069] D₁은 하기 화학식 3으로 나타나는 벤조디사이오펜(benzodithiophene) 유도체이며,

[0070] [화학식 3]



[0071]

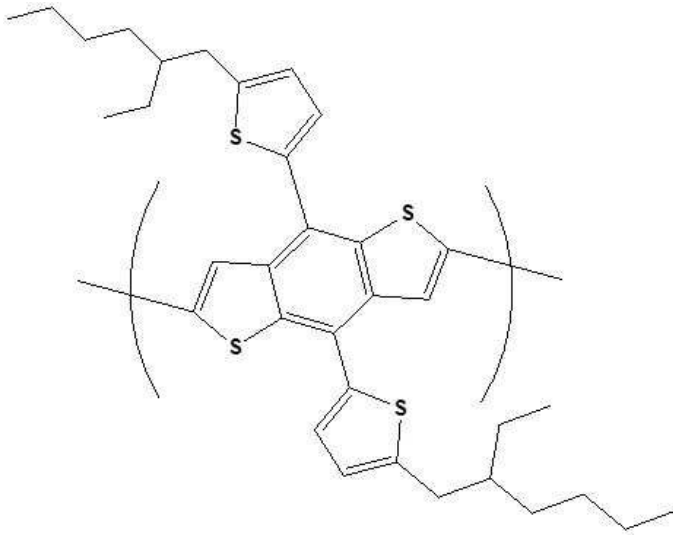
[0072] 상기 화학식 3에서,

[0073] Ra는 독립적으로 수소; 치환기 J로 치환 또는 비치환된 C₁₋₁₆ 알킬기, C₂₋₁₆ 알케닐기, C₂₋₁₆ 알카닐기; 치환기 J로 치환 또는 비치환된 C₃₋₁₆ 탄소고리; 치환기 J로 치환 또는 비치환된 N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 3 내지 16 원자의 헤테로고리;로 이루어진 군에서 하나가 선택될 수 있다. 또한, Rb는 독립적으로 수소; 또는 할로겐 중 하나일 수 있다.

[0074] 이 때, 상기 치환기 J는 각각 독립적으로 할로겐; C₁₋₁₂ 알킬기; C₂₋₁₂ 알켄일기; C₂₋₁₂ 알킨일기; 하이드록실기; C₁₋₁₂ 알콕시기; 아미노기; 니트로기; 티올기; 티오닐기; 티오에테르기; 이민기; 시아노기; 포스포나토기; 포스핀기; 카복시기; 가르밤오일기; 카르밤산기; 아세탈기; 요소기; 티오카르보닐기; 설펜기; 설펜아마이드기; 실릴기; 케톤기; 알데하이드기; 에스테르기; 아세틸기; 이세톡시기; 아마이드기; 산소(=O)기, 할로알킬기, 아미노아실기; 아미노알킬기; 알킬술폭시기; 아민기; 탄소고리 사이클로 알킬기; N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 헤테로고리 사이클로 알킬기; 탄소고리 사이클로 알켄기; N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 헤테로고리 사이클로 알켄기; 아릴기; N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 헤테로아릴기; 아릴옥시기; 아릴술폭시기 및 아릴-알킬기로 이루어진 군 중에서 하나 이상 선택된 것일 수 있다.

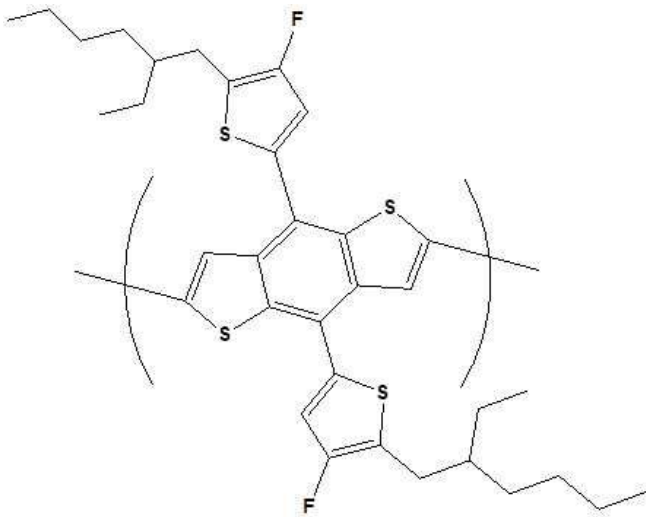
[0075] D₁은 구체적으로 하기 화학식 3-1 내지 3-3일 수 있다.

[0076] [화학식 3-1]



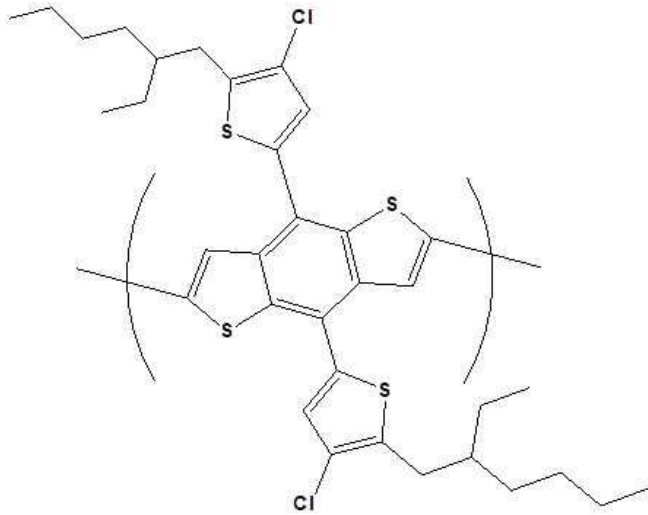
[0078]

[0079] [화학식 3-2]



[0080]

[0081] [화학식 3-3]

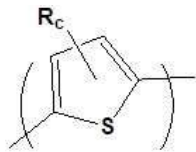


[0082]

[0084] < A₁ >

[0085] A₁은 하기 화학식 4로 나타나는 할로젠이 치환된 사이오펜 유도체이고,

[0086] [화학식 4]

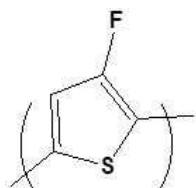


[0087]

[0088] 상기 화학식 4에서 R_c는 할로젠일 수 있다.

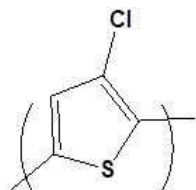
[0089] A₁은 구체적으로 하기 화학식 4-1 내지 4-3일 수 있다.

[0090] [화학식 4-1]



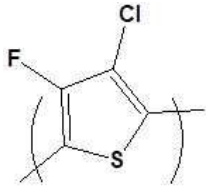
[0091]

[0092] [화학식 4-2]



[0093]

[0094] [화학식 4-3]

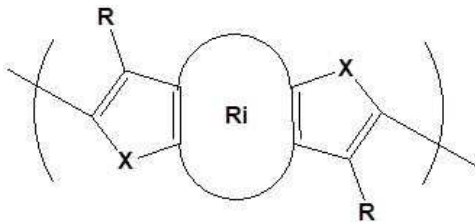


[0095]

[0096] < D₂ >

[0097] 상기 화학식 1에서, D₂는 하기 화학식 5로 나타나는 전자 공여체이다.

[0098] [화학식 5]



[0099]

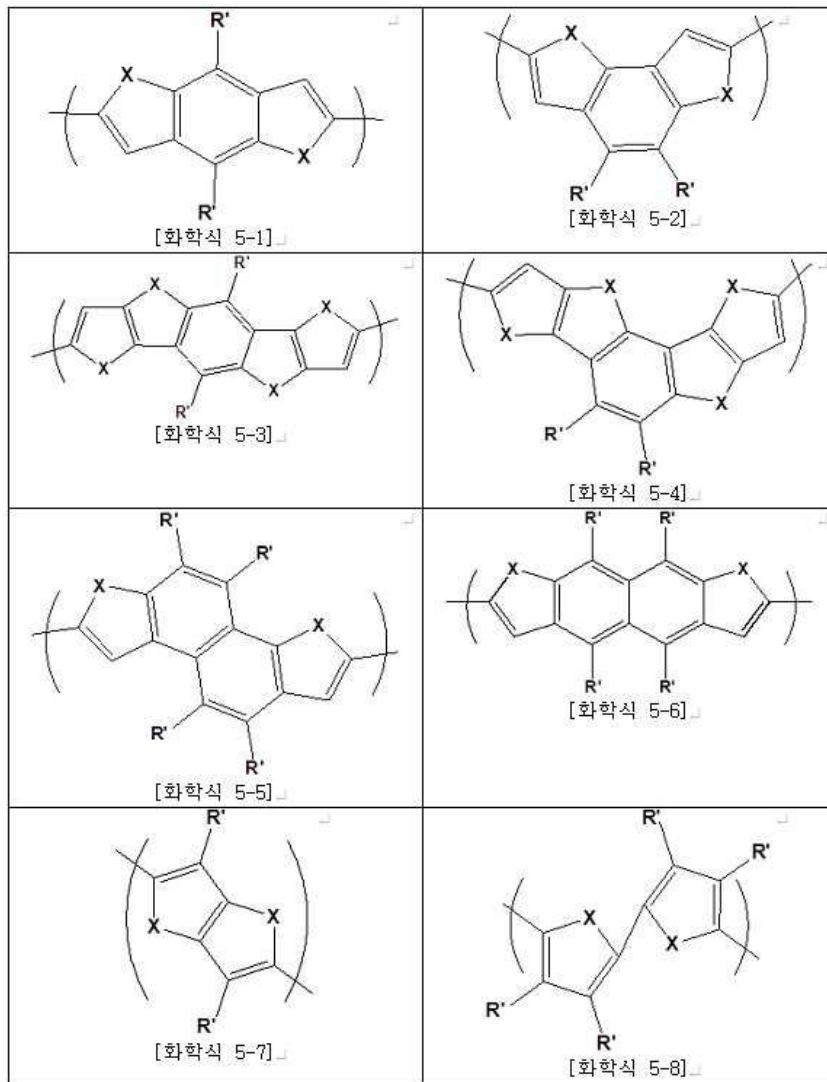
[0100] 상기 화학식 5에서 Ri는 인접하는 5 원자의 헤테로아릴 유도체와 함께 결합하여 융합 고리를 형성; 단일 결합; 치환기 J로 치환 또는 비치환된 5 내지 6 원자의 단환 탄소고리 화합물로부터 유도된 기; 치환기 J로 치환 또는 비치환된 N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 5 내지 6 원자의 단환 헤테로고리 화합물로부터 유도된 기; 및 치환기 J로 치환 또는 비치환된 5 내지 6 원자의 단환 탄소고리 화합물 및 치환기 J로 치환 또는 비치환된 N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 5 내지 6 원자의 단환 헤테로고리 화합물 중 적어도 2개 이상을 융합한 다환 융합 고리 화합물로부터 유도된 기;로 이루어진 군에서 하나가 선택되며, X는 각각 독립적으로 N, P, O, S, Se 및 Te 중 하나일 수 있다.

[0101] 또한, R은 각각 독립적으로 수소; 싸아노기; 할로젠기; C₁₋₁₂ 알킬기; C₂₋₁₂ 알켄일기; C₂₋₁₂ 알킨일기; 하이드록실기; C₁₋₁₂ 알콕시기; 아릴옥시기; 아릴술폰시기; 아민기; 탄소고리 사이클로 알킬기; N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 헤테로고리 사이클로 알킬기; 탄소고리 사이클로 알켄기; N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 헤테로고리 사이클로 알켄기; 아릴기; N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0102] 또한, J는 각각 독립적으로 할로젠기; C₁₋₁₂ 알킬기; C₂₋₁₂ 알켄일기; C₂₋₁₂ 알킨일기; 하이드록실기; C₁₋₁₂ 알콕시기; 아미노기; 니트로기; 티올기; 티오닐기; 티오에테르기; 이민기; 시아노기; 포스포나토기; 포스핀기; 카르복시기; 가르밤오일기; 카르밤산기; 아세틸기; 요소기; 티오카르보닐기; 설펜기; 설펜아마이드기; 실릴기; 케톤기; 알데하이드기; 에스테르기; 아세틸기; 이세톡시기; 아마이드기; 산소(=O)기, 할로알킬기, 아미노아실기; 아미노알킬기; 알킬술폰시기; 아민기; 탄소고리 사이클로 알킬기; N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 헤테로고리 사이클로 알킬기; 탄소고리 사이클로 알켄기; N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 헤테로고리 사이클로 알켄기; 아릴기; N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 헤테로아릴기; 아릴옥시기; 아릴술폰시기 및 아릴-알킬기로 이루어진 군 중에서 하나 이상 선택될 수 있다.

[0103] D₂는 구체적으로 벤조디티오펜(BDT, benzodithiophene)과 그의 유도체, 벤조디티에노티오펜(BDTT, benzodithienothiophene)과 그의 유도체, 나프토디티오펜(NDT, naphthodithiophene)과 그의 유도체, 티에노티오펜(TT, thienothiophene)과 그의 유도체 및 바이티오펜(BiT, bithiophene)과 그의 유도체 중 하나일 수 있다.

[0104] D₂로는 레지오레귤러(Regioregular)를 갖는 유도체를 선택하는 것이 주쇄 고분자의 커버처에 영향을 최소화하기 때문에 매우 중요하며, 이를 고려하면 D₂는 하기 화학식 5-1 내지 5-8로 표시되는 화합물 중 하나인 것이 바람직하다.



[0105]

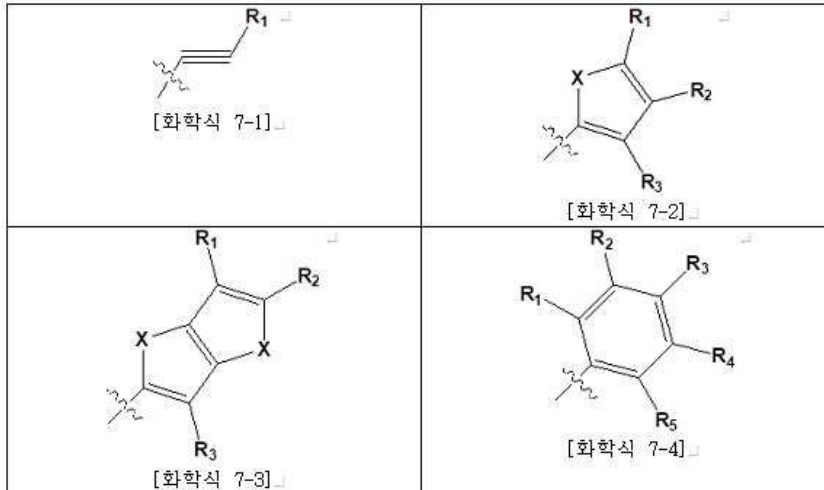
[0106]

상기 화학식 5-1 내지 5-8에서, X는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 N, P, O, S, Se 및 Te 중 하나일 수 있다.

[0107]

R'는 각각 독립적으로 수소; 싸아노기; 할로젠기; C₁₋₁₂ 알킬기; C₂₋₁₂ 알켄일기; C₂₋₁₂ 알킨일기; 하이드록실기; C₁₋₁₂ 알콕시기; 아릴옥시기; 아릴술폰시기; 아민기; 탄소고리 사이클로 알킬기; N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 헤테로고리 사이클로 알킬기; 탄소고리 사이클로 알켄기; N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 헤테로고리 사이클로 알켄기; 아릴기; N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0108] 또한, R'는 하기 화학식 7-1 내지 7-4로 표시되는 화합물 중 하나일 수 있다.



[0109]

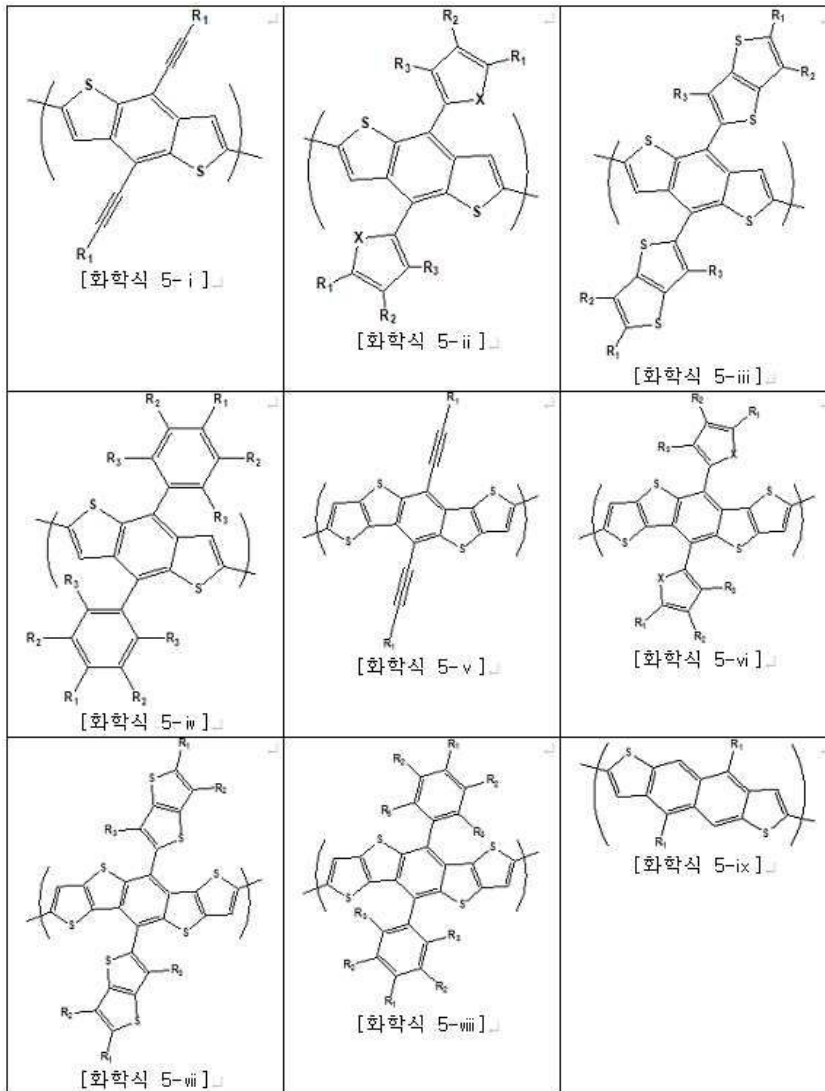
[0110]

각각 독립적으로 수소; 할로젠기; C₁₋₁₂ 알킬기; C₂₋₁₂ 알켄일기; C₂₋₁₂ 알킨일기; 하이드록실기; C₁₋₁₂ 알콕시기; 아미노기; 니트로기; 티올기; 티오닐기; 티오에테르기; 이민기; 시아노기; 포스포나토기; 포스핀기; 카르복시기; 가르밤오일기; 카르밤산기; 아세탈기; 요소기; 티오카르보닐기; 설포닐기; 설포아마이드기; 실릴기; 케톤기; 알데하이드기; 에스테르기; 아세틸기; 이세톡시기; 아마이드기; 산소(=O)기, 할로알킬기, 아미노아실기; 아미노알킬기; 알킬술포시기; 아민기; 탄소고리 사이클로 알킬기; N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 헤테로고리 사이클로 알킬기; 탄소고리 사이클로 알켄기; N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 헤테로고리 사이클로 알켄기; 아릴기; N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 헤테로아릴기; 아릴옥시기; 아릴술포시기 및 아릴-알킬기로 이루어진 군 중에서 하나 이상 선택될 수 있다.

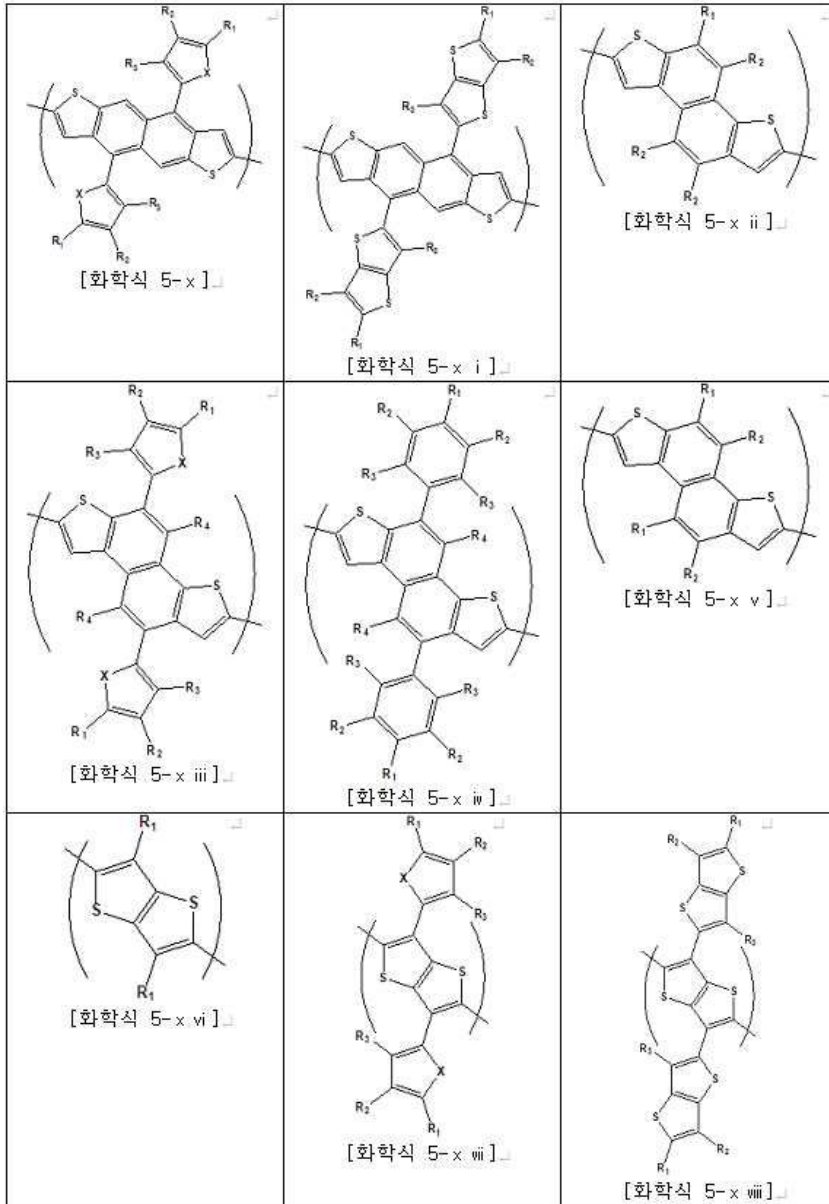
[0111]

상기 화학식 7-2 및 7-3에서, X는 각각 독립적으로 N, P, O, S, Se 및 Te 중 하나일 수 있다.

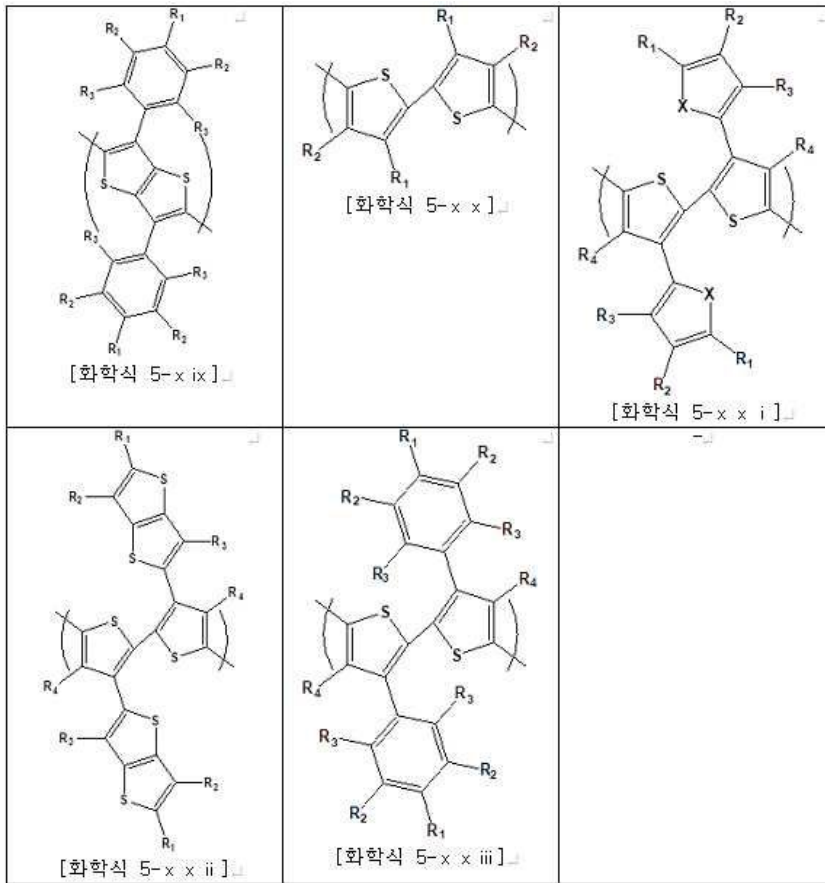
[0112] D₂는 더 구체적으로 하기 화학식 5- i 내지 5-x x iv로 나타내는 화합물 중 하나일 수 있다.



[0113]



[0114]



[0115]

[0116]

상기 화학식 화학식 5-i 내지 5-x xiii에서, R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 수소; 할로젠기; C₁₋₁₂ 알킬기; C₂₋₁₂ 알켄일기; C₂₋₁₂ 알킨일기; 하이드록실기; C₁₋₁₂ 알콕시기; 아미노기; 니트로기; 티올기; 티오닐기; 티오에테르기; 이민기; 시아노기; 포스포나토기; 포스핀기; 카르복시기; 가르밤오일기; 카르밤산기; 아세탈기; 요소기; 티오카르보닐기; 설포닐기; 설포아마이드기; 실릴기; 케톤기; 알데하이드기; 에스테르기; 아세틸기; 이세톡시기; 아마이드기; 산소(=O)기, 할로알킬기, 아미노알킬기; 아미노알킬기; 알킬술포시기; 아민기; 탄소고리 사이클로 알킬기; N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 헤테로고리 사이클로 알킬기; 탄소고리 사이클로 알켄기; N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 헤테로고리 사이클로 알켄기; 아릴기; N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 헤테로아릴기; 아릴옥시기; 아릴술포시기 및 아릴-알킬기로 이루어진 군 중에서 하나 이상 선택될 수 있다.

[0117]

또한, X는 각각 독립적으로 N, P, O, S, Se 및 Te 중 하나일 수 있다.

[0119]

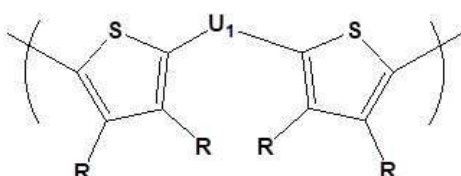
< A₂ >

[0120]

상기 화학식 2에서, A₂는 하기 화학식 6a 또는 6b로 나타나는 전자 수용체이다.

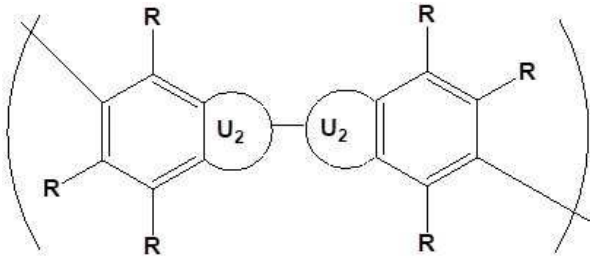
[0121]

[화학식 6a]



[0122]

[0123] [화학식 6b]



[0124]

[0125] 상기 화학식 6a 및 6b에서, 상기 U_1 및 U_2 는 각각 독립적으로 i) 하나 이상의 케톤기를 가질 수 있는 치환기 J로 치환 또는 비치환된 5내지 6 원자의 단환 탄소고리 화합물로부터 유도된 기; ii) 치환기 J로 치환 또는 비치환된 N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 5내지 6 원자의 단환 헤테로고리 화합물로부터 유도된 기; 및 상기 i)의 단환 탄소고리 화합물로부터 유도된 기 및 상기 ii)의 단환 헤테로고리 화합물로부터 유도된 기로 이루어진 군에서 적어도 2개를 선택하여 융합한 다환 융합 고리 화합물로부터 유도된 기; 중 하나일 수 있다.

[0126]

상기 화학식 6b에서, 상기 U_2 간 결합은 단일 결합, 이중 결합 및 삼중 결합 중 하나일 수 있다.

[0127]

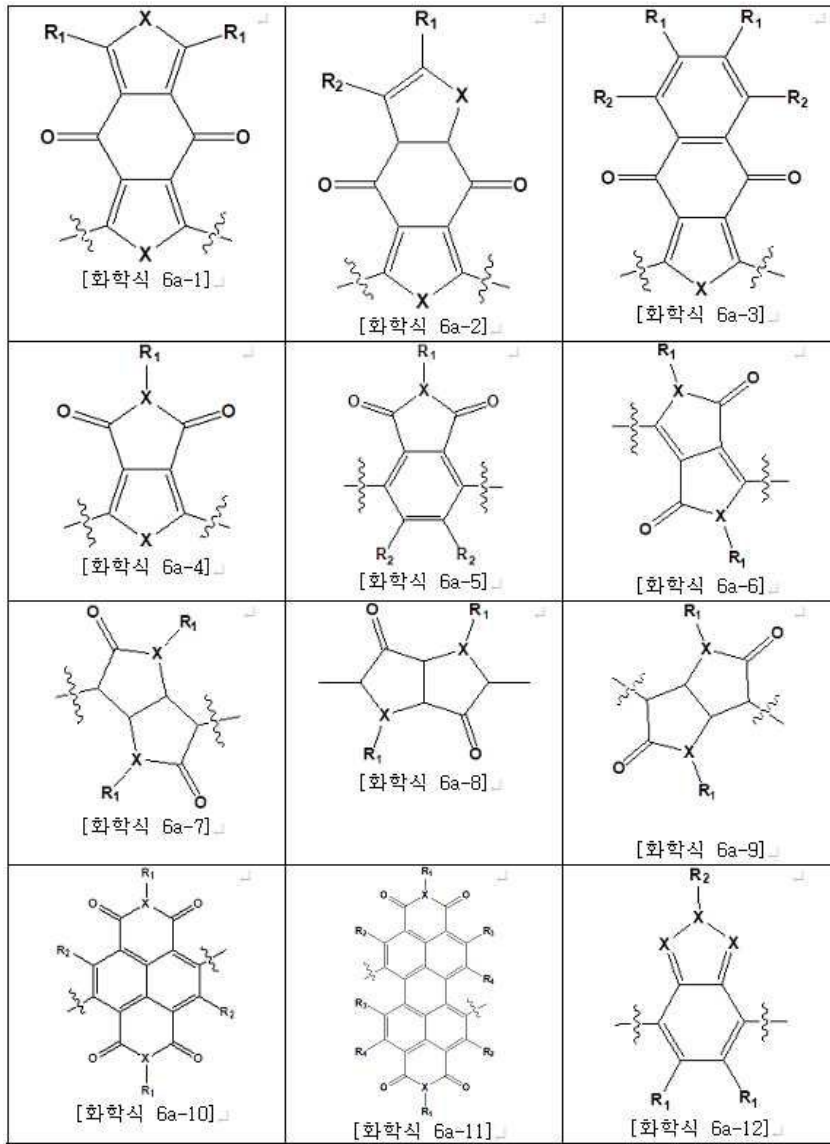
또한, R은 각각 독립적으로 수소; 싸아노기; 할로젠기; C_{1-12} 알킬기; C_{2-12} 알켄일기; C_{2-12} 알킨일기; 하이드록실기; C_{1-12} 알콕시기; 아릴옥시기; 아릴술폰시기; 아민기; 탄소고리 사이클로 알킬기; N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 헤테로고리 사이클로 알킬기; 탄소고리 사이클로 알켄기; N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 헤테로고리 사이클로 알켄기; 아릴기; N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0128]

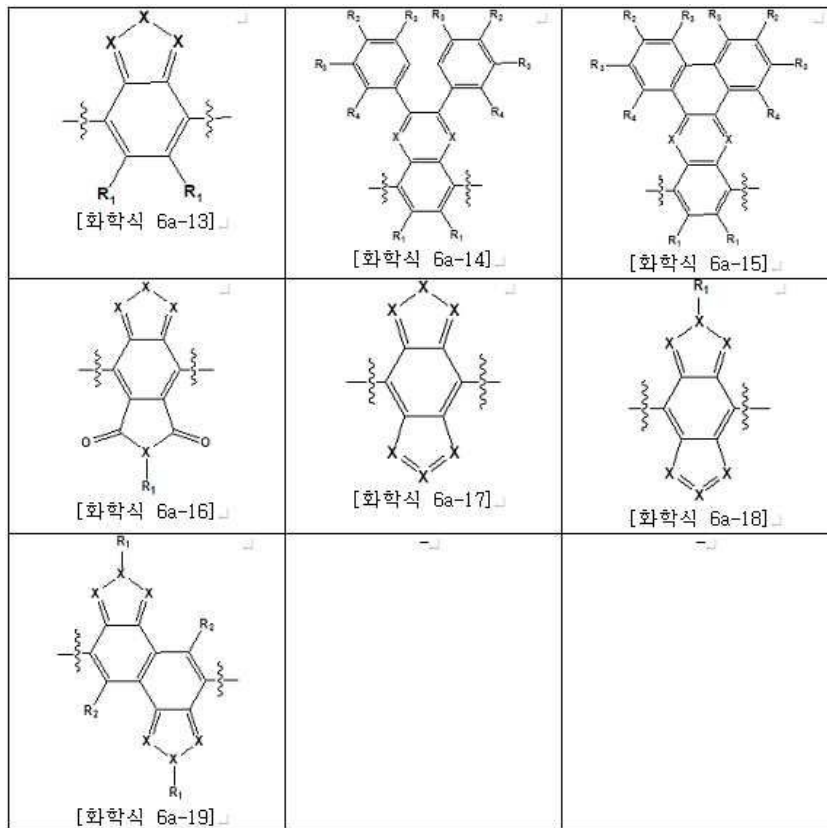
또한, J는 각각 독립적으로 할로젠기; C_{1-12} 알킬기; C_{2-12} 알켄일기; C_{2-12} 알킨일기; 하이드록실기; C_{1-12} 알콕시기; 아미노기; 니트로기; 티올기; 티오닐기; 티오에테르기; 이민기; 시아노기; 포스포나토기; 포스핀기; 카르복시기; 가르밤오일기; 카르밤산기; 아세탈기; 요소기; 티오카르보닐기; 설펜기; 설펜아마이드기; 실릴기; 케톤기; 알데하이드기; 에스테르기; 아세틸기; 이세톡시기; 아마이드기; 산소(=O)기, 할로알킬기, 아미노아실기; 아미노알킬기; 알킬술폰시기; 아민기; 탄소고리 사이클로 알킬기; N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 헤테로고리 사이클로 알킬기; 탄소고리 사이클로 알켄기; N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 헤테로고리 사이클로 알켄기; 아릴기; N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 헤테로아릴기; 아릴옥시기; 아릴술폰시기 및 아릴-알킬기로 이루어진 군 중에서 하나 이상 선택될 수 있다.

[0129]

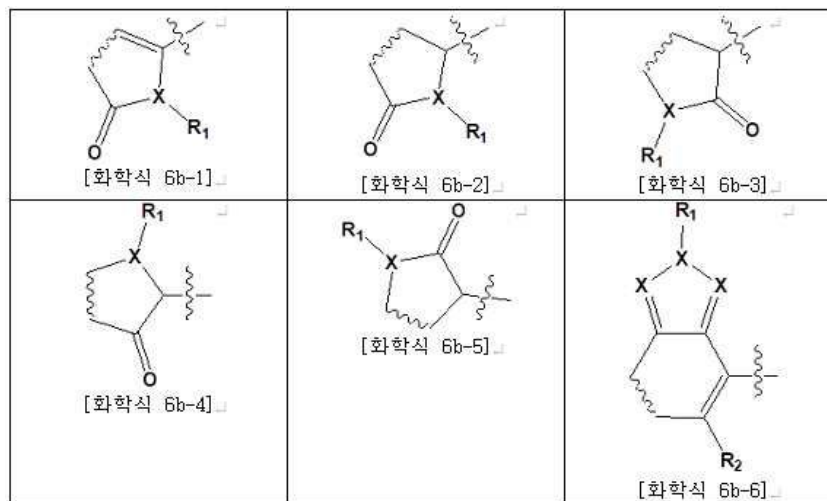
상기 U_1 은 하기 화학식 6a-1 내지 6a-19로 표시되는 화합물 중 하나이고, 상기 U_2 는 하기 화학식 6b-1 내지 6b-6로 표시되는 화합물 중 하나일 수 있다.



[0130]



[0131]



[0132]

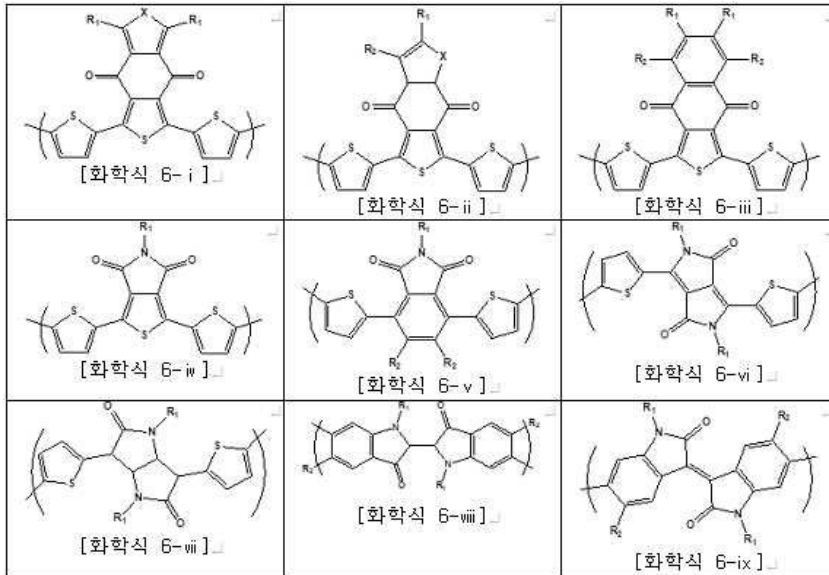
[0133] 상기 화학식 6a-1 내지 6a-19 및 상기 화학식 6b-1 내지 6b-6에서, X는 각각 독립적으로 N, P, O, S, Se 및 Te 중 하나일 수 있다.

[0134] 또한, R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 수소; 할로젠기; C₁₋₁₂ 알킬기; C₂₋₁₂ 알켄일기; C₂₋₁₂ 알킨일기; 하이드록실기; C₁₋₁₂ 알콕시기; 아미노기; 니트로기; 티올기; 티오닐기; 티오에테르기; 이민기; 시아노기; 포스포나토기; 포스핀기; 카르복시기; 가르밤오일기; 카르밤산기; 아세탈기; 요소기; 티오카르보닐기; 설포닐기; 설펜아마이드기; 실릴기; 케톤기; 알데하이드기; 에스테르기; 아세틸기; 이세톡시기; 아마이드기; 산소(=O)기, 할로알킬기, 아미노알킬기; 아미노알킬기; 알킬술포시기; 아민기; 탄소고리 사이클로 알킬기; N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 헤테로고리 사이클로 알킬기; 탄소고리 사이클로 알켄기; N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 헤테로고리 사이클로 알켄기; 아릴기; N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 헤테로아릴기; 아릴옥시기; 아릴술포시기 및 아릴-알킬기로 이루어진 군 중에서 하나 이상 선택될 수 있다.

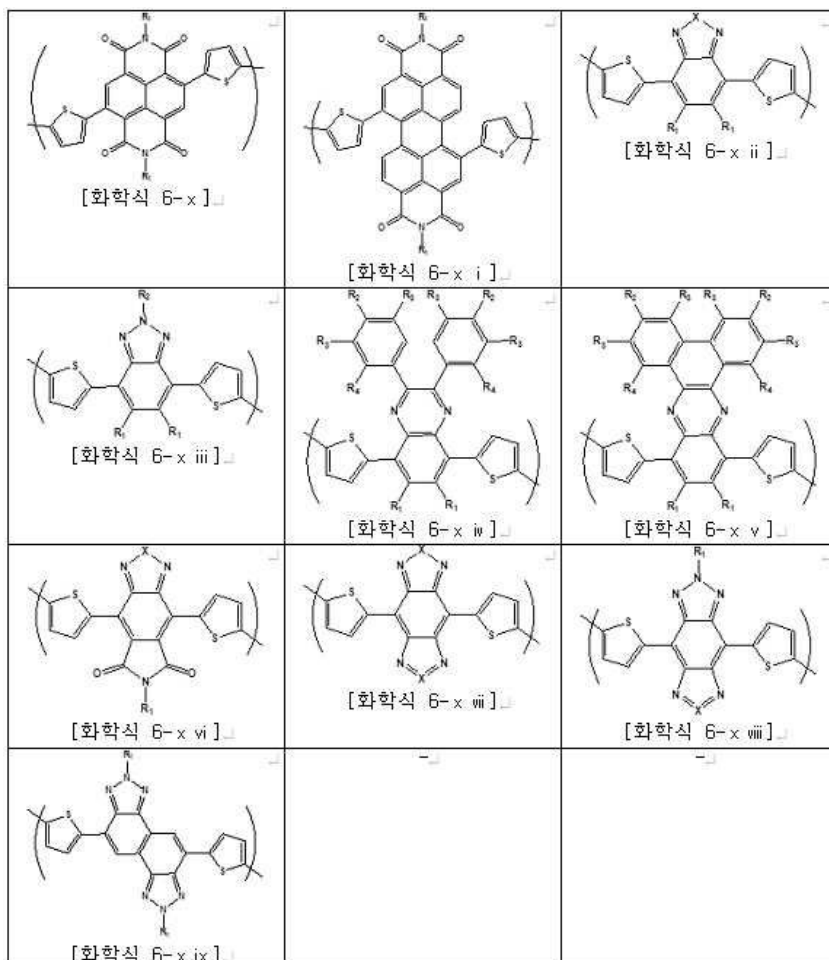
[0135] A₂는 구체적으로 벤조디사이오펜디온(BDD, benzodithiophene-dione)과 그의 유도체, 티에노피롤리디온(TPD, thienopyrroledione)과 그의 유도체, 프탈리이미드(PT, phthalimide)와 그의 유도체, 디케토피롤로피롤(DPP,

diketopyrrolopyrrole)과 그의 유도체, 인디고(ID, Indigo)와 그의 유도체, 나프토사이오펜다이미드(NDI, naphthothiophene dimide)와 그의 유도체, 페릴렌다이미드(PDI, perylene dimide)와 그의 유도체, 벤조사이아디아졸(BT, benzothiadiazole)과 그의 유도체, 벤조트리아졸(BTz, benzotriazole)과 그의 유도체, 퀴녹살린(Qu, quinoxaline)과 그의 유도체, 페나진(Pz, phenazine)과 그의 유도체, 벤조사이아디아졸디온(BTI, benzothiadiazole-dicarboxylic imide)과 그의 유도체, 벤조비스트리아졸(BBTz, benzobistriazole)과 그의 유도체, 나프토벤조트리아졸(NBTz, naphthobenzobistriazole)과 그의 유도체 중 하나일 수 있다.

[0136] A₂는 더 구체적으로 하기 화학식 6-i 내지 6-xix로 나타내는 화합물 중 하나일 수 있다.



[0137]



[0138]

[0139] 상기 하기 화학식 6- i 내지 6- x ix에서, X는 각각 독립적으로 N, P, O, S, Se 및 Te 중 하나일 수 있고, R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 수소; 할로젠기; C₁₋₁₂ 알킬기; C₂₋₁₂ 알켄일기; C₂₋₁₂ 알킨일기; 하이드록실기; C₁₋₁₂ 알콕시기; 아미노기; 니트로기; 티올기; 티오닐기; 티오에테르기; 이민기; 시아노기; 포스포나토기; 포스핀기; 카르복시기; 가르밤오일기; 카르밤산기; 아세탈기; 요소기; 티오카르보닐기; 설포닐기; 설포아마이드기; 실릴기; 케톤기; 알데하이드기; 에스테르기; 아세틸기; 이세톡시기; 아마이드기; 산소(=O)기, 할로알킬기, 아미노아실기; 아미노알킬기; 알킬술폭시기; 아민기; 탄소고리 사이클로 알킬기; N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 헤테로고리 사이클로 알킬기; 탄소고리 사이클로 알켄기; N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 헤테로고리 사이클로 알켄기; 아릴기; N, P, O, S, Se 및 Te 중 1개 이상을 포함하는 헤테로아릴기; 아릴옥시기; 아릴술폭시기 및 아릴-알킬기로 이루어진 군 중에서 하나 이상 선택될 수 있다.

[0141] 상기 화학식 1로 나타내는 반복단위에서 m은 몰분율로서, 0.1 내지 0.7, 0.1 내지 0.6, 0.1 내지 0.55, 0.1 내지 0.5, 0.2 내지 0.7, 0.2 내지 0.6, 0.2 내지 0.55, 0.2 내지 0.5, 0.3 내지 0.7, 0.3 내지 0.6, 0.3 내지 0.55, 0.3 내지 0.5, 0.4 내지 0.7, 0.4 내지 0.6, 0.4 내지 0.55, 0.4 내지 0.5 또는 0.45 내지 0.55일 수 있다.

[0142] 상기 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 삼성분 공중합체의 수평균 분자량은 특별히 제한되는 것은 아니다. 다만 바람직하게는 500 Da 내지 100 kDa일 수 있고 더 바람직하게는, 1 kDa 내지 80 kDa일 수 있으며 가장 바람직하게는 10 kDa 내지 50 kDa일 수 있다. 또한, 상기 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 삼성분 공중합체의 중량 평균 분자량은 특별히 제한되는 것은 아니다. 다만 바람직하게는, 1 kDa 내지 250 kDa일 수 있고 더 바람직하게는, 3 kDa 내지 200 kDa일 수 있으며 가장 바람직하게는 20 kDa 내지 100 kDa일 수 있다. 상기 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 삼성분 공중합체의 다분산지수는 특별히 제한되는 것은 아니다. 다만 바람직하게는, 1 내지 100일 수 있고 더 바람직하게는, 1.25 내지 30일 수 있으며 가장 바람직하게는, 1.5 내지 5일 수 있다. 상기 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 삼성분 공중합체의 열분해온도는 250 °C 내지 450 °C일 수 있다. 바람직하게는 280 °C 내지 400 °C일 수 있으며, 더 바람직하게는 300 °C 내지 380 °C일 수 있다.

[0143] 상기 화학식 2로 나타내는 반복단위에서 m은 몰분율로서, 0.05 내지 0.6, 0.05 내지 0.5, 0.05 내지 0.4, 0.05 내지 0.3, 0.1 내지 0.6, 0.1 내지 0.5, 0.1 내지 0.4, 0.1 내지 0.3일 수 있다.

[0144] 상기 화학식 2로 나타내는 반복단위를 포함하는 삼성분 공중합체의 수평균 분자량은 특별히 제한되는 것은 아니다. 다만 바람직하게는 500 Da 내지 100 kDa일 수 있고 더 바람직하게는, 2 kDa 내지 100 kDa일 수 있으며 가장 바람직하게는 15 kDa 내지 55 kDa일 수 있다. 또한, 상기 화학식 2로 나타내는 반복단위를 포함하는 삼성분 공중합체의 중량 평균 분자량은 특별히 제한되는 것은 아니다. 다만 바람직하게는, 1 kDa 내지 300 kDa일 수 있고 더 바람직하게는, 5 kDa 내지 250 kDa일 수 있으며 가장 바람직하게는 40 kDa 내지 150 kDa일 수 있다. 상기 화학식 2로 나타내는 반복단위를 포함하는 삼성분 공중합체의 다분산지수는 특별히 제한되는 것은 아니다. 다만 바람직하게는, 1 내지 100일 수 있고 더 바람직하게는, 1.25 내지 30일 수 있으며 가장 바람직하게는, 1.5 내지 5일 수 있다. 상기 화학식 2로 나타내는 반복단위를 포함하는 삼성분 공중합체의 열분해온도는 300 °C 내지 450 °C일 수 있다. 바람직하게는 320 °C 내지 420 °C일 수 있으며, 더 바람직하게는 350 °C 내지 400 °C일 수 있다.

[0146] **삼성분 공중합체의 제조방법**

[0147] 본 발명에 따른 삼성분 공중합체의 제조방법은 1) 전자공여 전구체 및 전자수용 전구체를 용매에 용해시켜 혼합 용액을 제조하는 단계; 2) 상기 혼합용액에 촉매(예를 들면, 착화합물 촉매, 조촉매 및 이들의 혼합 등)를 첨가하여 혼합물을 제조하는 단계; 3) 상기 혼합물을 가열하여 중합시키는 단계; 4) 상기 중합반응을 종결시키는 단계가 포함될 수 있으며, 5) 형성된 공중합체의 불순물 및 올리고머를 정제하는 단계; 6) 공중합체의 촉매를 제거 및 정제하는 단계가 더 포함될 수 있다.

[0148] 상기 단계 1)의 용매는 톨루엔, 벤젠, 에틸벤젠, 톨루엔 및 디메틸포름아마이드의 혼합물 (예를 들면, 1:10 vol% 일 수 있음), 클로로벤젠, 디클로로벤젠 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0149] 상기 단계 2)의 촉매는 착화합물 촉매 및 조촉매를 포함하며, 상기 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 이상

일 수 있다.

- [0150] 상기 단계 3)의 가열 온도는 80 °C 내지 180 °C에서 수행될 수 있다.
- [0151] 상기 단계 4)는 상기 중합반응을 종결시키기 위해 엔드-캡핑제(End-capping agent)를 사용할 수 있고, 상기 엔드 캡핑제는 2-브로모사이오펜 및 2-(트리부틸스텐닐)사이오펜 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0152] 상기 단계 5)에서 정제는 속슬렉 추출로 할 수 있고, 상기 속슬렛 추출은 메탄올, 아세톤, 헥산, 에틸아세테이트, 디클로로메탄, 디클로로프로판, 클로로포름 및 클로로젠젠 순서로 수행될 수 있다.
- [0153] 상기 단계 6)에서 SPE(Solid phase extraction)를 통해 공중합체의 촉매를 제거 및 정제할 수 있으며, 용해도에 따라서 수행되지 않을 수 있다.

[0155] **삼성분 공중합체를 포함하는 유기 반도체 소자**

- [0156] 본 발명에 따른 삼성분 공중합체는 유기반도체 소자에 포함될 수 있다. 상세하게는, 상기 삼성분 공중합체를 포함하는 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 커패시터 등으로 사용될 수 있으며 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0157] 하나의 예로서, 본 발명은 특히 전자공여용 재료로서 상기 서술한 삼성분 공중합체를 포함하는 유기태양전지를 제공할 수 있다.
- [0158] 구체적으로, 상기 삼성분 공중합체의 유기태양전지 제조방법은 1) 제1 전극을 준비하는 단계; 2) 상기 삼성분 공중합체의 제조방법에 따라 제조된 공중합체와 비폴러렌계 유도체를 유기용매에 넣어 혼합용액을 제조하는 단계; 3) 제1 전극 위에 상기 혼합용액을 코팅하고 건조하여 광활성층을 형성하는 단계; 4) 광활성층 위에 제2 전극을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0159] 상기 각 단계 사이에는 정공수송층 및 전자수송층을 제조 및 코팅하고 건조하여 층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 유기태양전지 소자 구조는 전형적인 구조(Conventional structure) 또는 역 구조(Inverted structure) 모두 가능하다.
- [0160] 상기 혼합용액을 제조하는 2) 단계에서, 상기 광활성층은 상기 화학식 1 또는 3으로 표시되는 염소 치환된 사이오펜 기반 삼성분 공중합체와 ITIC(CAS No. 16694293-06-4), ITIC-M(또는 IT-M 또는 m-ITIC)(CAS No. 2047352-80-5), ITIC-Th(CAS No. 1889344-13-1), IDIC(CAS No. 1883441-92-6), IT-4F(또는 ITIC-4F)(CAS No. 2097998-59-7) 등 다양한 비폴러렌 유도체와 벌크 헤테로 정션(Bulk hetero junction)으로 광활성층이 형성되는 것을 특징으로 하며 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0161] 구체적으로, 상기 비폴러렌 유도체는 인다세노디티오펜 (indacenodithiophene) 및 인다세노디티에노티오펜 (indacenodithienothiophene)을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 비폴러렌 유도체는 ITIC(3,9-bis(2-methylene-(3-(1,1-dicyanomethylene)-indanone))-5,5,11,11-tetrakis(4-hexylphenyl)-dithieno[2,3-d:2',3'-d']-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene), ITIC-Th(3,9-bis(2-methylene-(3-(1,1-dicyanomethylene)-indanone))-5,5,11,11-tetrakis(5-hexylthienyl)-dithieno[2,3-d:2',3'-d']-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene), ITIC-M(3,9-bis(2-methylene-((3-(1,1-dicyanomethylene)-6/7-methyl)-indanone))-5,5,11,11-tetrakis(4-hexylphenyl)-dithieno[2,3-d:2',3'-d']-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene), IDIC(2,2'-((2Z,2'Z)-((4,4,9,9-tetrahexyl-4,9-dihydro-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene-2,7-diyl)bis(methanylylidene))bis(3-oxo-2,3-dihydro-1H-indene-2,1-diylidene))dimalononitrile), ITIC-4F(3,9-bis(2-methylene-((3-(1,1-dicyanomethylene)-6,7-difluoro)-indanone))-5,5,11,11-tetrakis(4-hexylphenyl)-dithieno[2,3-d:2',3'-d']-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene), IEICO-4F((2,2'-((2Z,2'Z)-(((4,4,9,9-tetrakis(4-hexylphenyl)-4,9-dihydro-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene-2,7-diyl)bis(4-((2-ethylhexyl)oxy)thiophene-5,2-diyl))bis(methanylylidene))bis(5,6-difluoro-3-oxo-2,3-dihydro-1H-indene-2,1-diylidene))dimalononitrile) 및 IEICO-4Cl(2,2'-((2Z,2'Z)-(((4,4,9-tris(4-hexylphenyl)-9-(4-pentylphenyl)-4,9-dihydro-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene-2,7-diyl)bis(4-((2-ethylhexyl)oxy)thiophene-5,2-diyl))bis(methanylylidene))bis(5,6-dichloro-3-oxo-2,3-dihydro-1H-indene-2,1-diylidene))dimalononitrile)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0162] 상기 광활성층은 비폴러렌 유도체를 포함하는 전자받개 화합물 및 상기 서술한 삼성분 공중합체를 포함할 수 있다. 광활성층은 삼성분 공중합체 및 상기 전자받개 화합물의 혼합 비가 1:0.5 내지 1:2, 1:0.8 내지 1:2, 1:0.9 내지 1:2, 1:1.0 내지 1:2, 1:1.1 내지 1:2, 1:1.2 내지 1:2, 1:1.25 내지 1:2, 1:1.3 내지 1:2, 1:1.4 내지 1:2, 1:1.5 내지 1:2, 1:0.5 내지 1:1.5, 1:0.8 내지 1:1.5, 1:0.9 내지 1:1.5, 1:1.0 내지 1:1.5, 1:1.1 내지 1:1.5, 1:1.2 내지 1:1.5, 1:1.25 내지 1:1.5, 1:1.3 내지 1:1.5, 1:1.4 내지 1:1.5, 1:0.5 내지 1:1.3, 1:0.8 내지 1:1.3, 1:0.9 내지 1:1.3, 1:1.0 내지 1:1.3, 1:1.1 내지 1:1.3, 1:1.2 내지 1:1.3, 1:1.25 내지 1:1.3, 1:0.5 내지 1:1.2, 1:0.8 내지 1:1.2, 1:0.9 내지 1:1.2, 1:1.0 내지 1:1.2, 1:1.1 내지 1:1.2 또는 1:0.5 내지 1:0.8일 수 있다.

[0163] 또한, 본 발명에 따른 페로브스카이트 태양전지는 상기 서술한 삼성분 공중합체를 전자공여용 재료로 정공수송층에 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 페로브스카이트 태양전지는 정공수송층으로서 삼성분 공중합체가 사용될 수 있으며, 페로브스카이트에서 대표적으로 사용되는 spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-tetrakis-(N,Ndi-4-methoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene)을 대체할 수 있다.

[0164] 더욱이 본 발명에 따른 전계 효과 트랜지스터는 상기 서술한 삼성분 공중합체를 유기반도체층에 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 전계효과 트랜지스터는 활성반도체층으로서 삼성분 공중합체가 사용될 수 있으며, 실리콘이나 금속산화물 무기반도체를 유기물로 대체할 수 있다.

[0165] 또한, 본 발명에 따른 유기발광다이오드는 상기 서술한 삼성분 공중합체를 정공운송층 또는 정공주입층에 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 유기발광 다이오드는 정공운송층 또는 정공주입층으로서 삼성분 공중합체가 사용될 수 있으며, 단분자를 대체할 수 있다.

[0167] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예를 상세하게 설명한다. 다만, 본 발명의 사상은 제시되는 실시예에 제한되지 아니하고, 본 발명의 사상을 이해하는 통상의 기술자는 동일한 사상의 범위 내에서 다른 구성요소를 추가, 변경, 삭제 등을 통하여, 퇴보적인 다른 발명이나 본 발명 사상의 범위 내에 포함되는 다른 실시예를 용이하게 제안할 수 있을 것이나, 이 또한 본원 발명 사상 범위 내에 포함된다고 할 것이다.

[0168] 본 발명의 실시예에 따른 삼성분 공중합체는 스틸 커플링(Stille coupling)을 통해 벤조디사이오펜 유도체-염소 치환된 사이오펜 유도체 기반의 구조에 삼성분 물질을 첨가하여 합성하였다(도 1 내지 4 참고). 모든 반응은 질소 분위기 하에서 수행되었다. 공중합체 합성에 필요한 전구체인 1-1(Solarmer Inc.), 1-2(Sunatech Inc.), 1-3(Solar RRL 2019, solr. 201900094), 2-1(Nano Energy 40 (2017) 214-223 Adv. Mater. 2018, 30, 1800868) 그리고 3-1(Macromolecules 2012, 45, 9611-9617)은 참고 문헌을 변형하여 합성 또는 상업적인 화학 회사들로부터 구매되어 사용되었다. 이외의 달리 언급되지 않는 한, 모든 화학물질들은 Aldrich, TCI, Alfa aesar 등으로부터 구입되어 정제 없이 사용되었다.

[0170] <실시예 1> P(Cl)(F=0.5) 공중합체의 합성

[0171] 1.1: P(Cl)(F=0.5)의 중합

[0172] 10~20 mL의 바이알(vial)을 준비한다. 196.3 mg(0.217 mmol)의 화합물 1-1(EH-2DBDT), 204.1 mg (0.2171 mmol)의 화합물 1-2(EH-F-2DBDT) 그리고 120.0 mg (0.434 mmol)의 화합물 1-3을 상기 바이알에 넣는다. 이어서 16 mg (0.01385mmol, 6.925 몰%)의 Pd(PPh₃)₄를 넣고 상기 바이알의 뚜껑을 캡핑(Capping)한다. 이후, 진공상태에서 0.5시간 교반한다. 질소 치환 후에 12 mL의 무수 톨루엔(Toluene)을 넣고 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 10분 동안 진공을 잡는다. 질소 치환 후 상기 바이알 내 혼합물을 110 ° C에서 3시간 반응시킨다(흔들어보았을 때 버블링과 석출된 부분이 발견되면, 즉시 0.1 mL의 2-브로모사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드-캡핑함). 이후, 0.2 mL의 2-(트리부틸스텐닐)사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드-캡핑한다. 이후, 온도를 내리고 8 mL의 메탄올을 첨가한 후 30분 동안 교반한다. 이후, 상기 바이알의 캡을 제거하여 골무(Thimble)에 바이알 내에 있던 반응된 고분자를 옮겨 놓고 메탄올, 아세톤, 헥산, 에틸 아세테이트, 디클로로메탄, 디클로로프로펜 및 클로로포름 순으로 속슬렛 추출을 통해 각각 12시간 이상 정제한다. 클로로포름 분획에서의 용해된 물질은 감압 하에서 농축되고, SPE 정제하고, 클로로벤젠으로 고농축으로 녹인 후 차가운 메탄올로 재침전시킨다. 이후, 부호너 판넬을 이용하여 여과 후 물질을 수거한다. 수거된 물질은 진공 오븐에서 50°C로 24시간 동안 건조한 후, 85.0%의 수율로 어두운 붉은색을 나타내는 P(Cl)(F=0.5) 입자(powder)를 수득한다. ¹H NMR (400

MHz, CDCl_3)은 도 7과 같이 나타났다.

[0174] <실시예 2> P(C1)(C1=0.5) 공중합체의 합성

[0175] 2.1: P(C1)(C1=0.5)의 중합

[0176] 10~20 mL의 바이알(vial)을 준비한다. 90.4 mg(0.10 mmol)의 화합물 1-1(EH-2DBDT), 97.3 mg (0.10 mmol)의 화합물 1-2(EH-C1-2DBDT) 그리고 55.3 mg (0.20 mmol)의 화합물 1-3을 상기 바이알에 넣는다. 이어서 8 mg (0.00693mmol, 6.925 몰%)의 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 를 넣고 상기 바이알의 뚜껑을 캡핑(Capping)한다. 이후, 진공상태에서 0.5시간 교반한다. 질소 치환 후에 6 mL의 무수 톨루엔(Toluene)을 넣고 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 10분 동안 진공을 잡는다. 질소 치환 후 상기 바이알 내 혼합물을 100 ° C에서 3시간 반응시킨다(흔들어 보았을 때 버블링과 석출된 부분이 발견되면, 즉시 0.1 mL의 2-브로모사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드-캡핑함). 이후, 0.2 mL의 2-(트리부틸스텐닐)사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드-캡핑한다. 이후, 온도를 내리고 6 mL의 메탄올을 첨가한 후 30분 동안 교반한다. 이후, 상기 바이알의 캡을 제거하여 골무(Thimble)에 바이알 내에 있던 반응된 고분자를 옮겨 놓고 메탄올, 아세톤, 헥산, 에틸 아세테이트, 디클로로메탄, 디클로로프로펜 및 클로로포름 순으로 속슬렛 추출을 통해 각각 12시간 이상 정제한다. 클로로포름 분획에서의 용해된 물질은 감압 하에서 농축되고, SPE 정제하고, 클로로벤젠으로 고농축으로 녹인 후 차가운 메탄올로 재침전 시킨다. 이후, 부흐너 판넬을 이용하여 여과 후 물질을 수거한다. 수거된 물질은 진공 오븐에서 50°C로 24시간 동안 건조한 후, 75.0%의 수율로 붉은색을 나타내는 P(C1)(C1=0.5) 입자(powder)를 수득한다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3)은 도 8과 같이 나타났다.

[0178] <실시예 3> P(F-C1)(BDD=0.2) 공중합체의 합성

[0179] 3.1: P(F-C1)(C1=0.5)의 중합

[0180] 10~20 mL의 바이알(vial)을 준비한다. 94.06 mg(0.10 mmol)의 화합물 1-2(EH-F-2DBDT), 38.34 mg (0.05 mmol)의 화합물 3-1 그리고 13.82 mg (0.05 mmol)의 화합물 1-3을 상기 바이알에 넣는다. 이어서 4 mg (0.00347mmol, 6.925 몰%)의 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 를 넣고 상기 바이알의 뚜껑을 캡핑(Capping)한다. 이후, 진공상태에서 0.5시간 교반한다. 질소 치환 후에 4 mL의 무수 톨루엔(Toluene)을 넣고 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 10분 동안 진공을 잡는다. 질소 치환 후 상기 바이알 내 혼합물을 110 ° C에서 5시간 반응시킨다(흔들어 보았을 때 버블링과 석출된 부분이 발견되면, 즉시 0.1 mL의 2-브로모사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드-캡핑함). 이후, 0.2 mL의 2-(트리부틸스텐닐)사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드-캡핑한다. 이후, 온도를 내리고 3 mL의 메탄올을 첨가한 후 30분 동안 교반한다. 이후, 상기 바이알의 캡을 제거하여 골무(Thimble)에 바이알 내에 있던 반응된 고분자를 옮겨 놓고 메탄올, 아세톤, 헥산, 에틸 아세테이트, 디클로로메탄, 디클로로프로펜 및 클로로포름 순으로 속슬렛 추출을 통해 각각 12시간 이상 정제한다. 클로로포름 분획에서의 용해된 물질은 감압 하에서 농축되고, SPE 정제하고, 클로로벤젠으로 고농축으로 녹인 후 차가운 메탄올로 재침전 시킨다. 이후, 부흐너 판넬을 이용하여 여과 후 물질을 수거한다. 수거된 물질은 진공 오븐에서 50°C로 24시간 동안 건조한 후, 83.0%의 수율로 보라빛이 맴도는 파란색을 나타내는 P(F-C1)(BDD=0.2) 입자(powder)를 수득한다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3)은 도 9와 같이 나타났다.

[0182] <실시예 4> P(C1-C1)(BDD=0.2) 공중합체의 합성

[0183] 4.1: P(C1-C1)(C1=0.5)의 중합

[0184] 10~20 mL의 바이알(vial)을 준비한다. 97.35 mg(0.10 mmol)의 화합물 2-1(EH-C1-2DBDT), 38.34 mg (0.05 mmol)의 화합물 3-1 그리고 13.82 mg (0.05 mmol)의 화합물 1-3을 상기 바이알에 넣는다. 이어서 4 mg (0.00347mmol, 6.925 몰%)의 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 를 넣고 상기 바이알의 뚜껑을 캡핑(Capping)한다. 이후, 진공상태에서 0.5시간 교반한다. 질소 치환 후에 3 mL의 무수 톨루엔(Toluene)을 넣고 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 10분 동안 진공을 잡는다. 질소 치환 후 상기 바이알 내 혼합물을 110 ° C에서 5시간 반응시킨다(흔들어

보았을 때 버블링과 석출된 부분이 발견되면, 즉시 0.1 mL의 2-브로모사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드-캡핑함). 이후, 0.2 mL의 2-(트리부틸스테인)사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드-캡핑한다. 이후, 온도를 내리고 3 mL의 메탄올을 첨가한 후 30분 동안 교반한다. 이후, 상기 바이알의 캡을 제거하여 골무(Thimble)에 바이알 내에 있던 반응된 고분자를 옮겨 놓고 메탄올, 아세톤, 헥산, 에틸 아세테이트, 디클로로메탄, 디클로로프로펜 및 클로로포름 순으로 속슬렛 추출을 통해 각각 12시간 이상 정제한다. 클로로포름 분획에서의 용해된 물질은 감압 하에서 농축되고, SPE 정제하고, 클로로벤젠으로 고농축으로 녹인 후 차가운 메탄올로 재침전 시킨다. 이후, 부흐너 판넬을 이용하여 여과 후 물질을 수거한다. 수거된 물질은 진공 오븐에서 50°C로 24시간 동안 건조한 후, 88.0%의 수율로 보랏빛이 맴도는 파란색을 나타내는 P(C1-C1)(BDD=0.2) 입자(powder)를 수득한다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃)은 도 10와 같이 나타났다.

[0186] <합성예 1> 2-1(EH-C1-2DBDT)의 합성

[0187] 5.1: 3-클로로-2-(2-에틸헥실)사이오펜, 5-2의 제조(1)

[0188] 250 mL 3구 플라스크를 진공 및 질소 치환한다. 이후, 질소분위기 하에서 7.7 g(67.5 mmol)의 3-클로로사이오펜 (5-1)과 67.5 mL의 무수 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF)을 넣고 교반하면서 -78°C로 냉각한다. 30분 간 냉각한 후 40 mL의 리튬 다이소프로필아마이드 (2.0 M 에틸벤젠/헵테인/테트라하이드로퓨란 용액)을 드롭핑 퍼널(dropping funnel)에 넣고 약 18분 동안 천천히 적가 한다. -78°C에서 60분 간 온도를 유지한 후, 15.64 g(81 mmol)의 2-에틸헥실 브로마이드를 한번에 넣고 상온에서 24시간 교반한다. 이후, 물, 디클로로메탄을 넣고 반응을 종결한다. 물과 디클로로메탄으로 3번 이상 추출하고 유기층을 마그네슘 설페이트(Magnesium sulfate, MgSO₄)로 수분 제거한다. 이후, 용매를 제거하고 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 12.99 g(56.3 mmol, 80.7%)의 옅은 노란색 오일(oil), 5-2를 수득한다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm), 7.09-7.08 (d, 1H), 6.85-6.83 (m, 1H), 2.72-2.71 (d, 2H), 1.64 (m, 1H), 1.38-1.28 (m-22 -8H), 0.91-0.86 (m, 6H).

[0190] 5.2: 4,8-비스(4-클로로-5-(2-에틸헥실)사이오펜-2일)벤조[1,2-b:4,5-b']디사이오펜, 5-3의 제조(2)

[0191] 250 mL 3구 플라스크를 진공 및 질소 치환한다. 이후, 질소분위기 하에서 3.02 g(11.489 mmol)의 3-클로로-2-(2-에틸헥실)사이오펜(2-1)과 50.8 mL의 무수 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF)을 넣고 교반하면서 -78°C로 냉각한다. 30분 간 냉각한 후 4.57 mL의 n-부틸리튬 (2.5 M 헥산 용액)을 드롭핑 퍼널(dropping funnel)에 넣고 약 4분 동안 천천히 적가 한다. -78°C에서 60분 간 온도를 유지한 후, 0.843 g(3.827 mmol)의 4,8-디케토벤조디사이오펜을 한번에 넣고 상온에서 3시간 교반한다. 이후, 0°C로 냉각하고 30분 온도 유지 후, 5.735 g(25.418 mmol)의 틴(II) 클로라이드 이수화물을 12.2 mL의 10% 염산 수용액에 녹여서 넣고, 상온에서 24시간 교반한다. 이후, 물, 디클로로메탄을 넣고 반응을 종결한다. 35%의 염산, 물 및 디클로로메탄으로 3번 이상 추출하고 유기층을 마그네슘 설페이트(Magnesium sulfate, MgSO₄)로 수분 제거하고 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 2.51 g(3.876 mmol, 98.7%)의 노란색 오일(oil), 5-3을 수득한다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm), 7.61-7.60 (d, 2H), 7.50-7.48 (d, 2H), 7.29 (s, 2H), 2.84-2.83 (d, 4H), 1.73 (m, 2H), 1.60-1.33 (m, 16H), 0.97-0.89 (m, 12H).

[0193] 5.3: 4,8-비스(4-클로로-5-(2-에틸헥실)사이오펜-2다임)벤조[1,2-b:4,5-b']디사이오펜-2,6-다임)비스(트리메틸틴), 2-1의 제조(3)

[0194] 100 mL 2구 플라스크를 진공 및 질소 치환한다. 이후, 질소분위기 하에서 1.17 g(1.806 mmol)의 4,8-비스(4-클로로-5-(2-에틸헥실)사이오펜-2일)벤조[1,2-b:4,5-b']디사이오펜(5-3)과 18 mL의 무수 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF)을 넣고 교반하면서 -78°C로 냉각한다. 30분 간 냉각한 후 1.8 mL의 n-부틸리튬 (2.5 M 헥산 용액)을 8분 동안 천천히 적가 한다. -78°C에서 90분 간 온도를 유지한 후, 5.86 mL의 트리메틸틴 클로라이드 (1.0M 헥산 용액)을 한번에 넣고 상온에서 24시간 교반한다. 이후, 소듐 바이카보네이트(Sodium bicarbonate, NaHCO₃) 포화 수용액을 넣어 반응을 종결한다. 이후, 물과 에테르를 넣어 3번 이상 추출하고 유기

층을 마그네슘 설페이트로 수분 제거한다. 이후, 용매를 제거한 후 에탄올로 재결정하여 1.65 g(1.6994 mmol, 94%)의 노란색 입자(powder), 2-1을 수득한다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm), 7.62 (t, 2H), 7.24 (s, 2H), 2.86-2.83 (s, 4H), 1.75-1.73 (m, 2H), 1.49-1.33 (m, 16H), 0.98-0.88 (m, 12H), 0.48-0.34 (t, 18H).

[0196] <합성예 2> 3-1의 합성

[0197] 6.1: 1,3-비스(2-에틸헥실)-5,7-디(사이오펜-2-일)벤조[1,2-c:4,5-c']디사이오펜-4,8-디온, 6-2의 제조(1)

[0198] 10~20 mL의 바이알(vial)을 준비한다. 1.8 mg (3.0 mmol)의 1,3-디브로모-5,7-비스(2-에틸헥실)벤조[1,2-c:4,5-c']-디사이오펜-4,8-디온(6-1), 3.4 g (9.0 mmol)의 2-(트리부틸스텐닐)사이오펜 그리고 20 mg 의 Pd(PPh₃)₄를 상기 바이알에 넣고 뚜껑을 캡핑한다. 이후, 진공상태에서 0.5시간 교반한다. 질소 치환 후에 18 mL 의 무수 톨루엔(Toluene)을 넣고 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 10분 동안 진공을 잡는다. 질소 치환하여 Biotage Initiator+ 마이크로웨이브를 이용하여, 단계 1: 100℃, 5분; 단계 2: 130℃, 5분; 단계 3: 160℃, 1시간으로 단계별 열반응을 수행한다. 반응이 종료되면 부호너 편넬 여과 장치를 설치하여 셀라이트 (Celite) 케이크(Cake)를 만들어 클로로포름에 녹여 여과시킨다. 감압 하에 용매를 제거한 후 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피(클로로포름:헥산=2:8, v/v %)로 정제하여 1.17 g(2.94 mmol, 98.0%)의 노란색 입자(powder)를 수득한다. ¹H NMR (400MHz, CDCl₃), δ (ppm), 7.73 (d, 2H), 7.50 (d, 2H), 7.12 (d, 2H), 3.32-3.30(m, 4H), 1.75 (m, 2H), 1.41-1.25 (m, 16H), 0.93-0.86 (m, 12H).

[0200] 6.2: 1,3-비스(5-브로모사이오펜-2-일)-5,7-비스(2-에틸헥실)벤조[1,2-c:4,5-c']디사이오펜-4,8-디온, 3-1의 제조(2)

[0201] 100 mL 2구 플라스크를 진공 및 질소 치환한다. 이후, 질소분위기 하에서 1.23 g(2.0 mmol)의 1,3-비스(2-에틸헥실)-5,7-디(사이오펜-2-일)벤조[1,2-c:4,5-c']디사이오펜-4,8-디온(6-2)과 15 mL의 무수 디메틸포름아마이드 (Dimethylformamide, DMF)을 넣고 30분 동안 진공을 잡는다. 물질이 완전히 용해되면, 질소 치환 후 0.75 g의 (4.2 mmol) N-브로모석신이미드(N-bromosuccinimide, NBS)를 한 번에 넣고 3시간 동안 어두운 상태에서 교반한다. 틸 레이어 크로마토그래피로 반응의 경과를 확인 후 반응물이 생성물로 모두 바뀌었으면 반응을 종결한다. 이후, 차가운 물과 클로로포름을 넣어 3번 이상 추출하고 유기층을 마그네슘 설페이트로 수분 제거한다. 이후, 감압 하에 용매를 제거한 후 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피(클로로포름:헥산=2:8, v/v %)로 정제하여 1.21 g(1.578 mmol, 78.9%)의 주황색 고체(solid)를 수득한다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm), 7.42 (d, 2H), 7.04 (d,2H), 3.33 (m, 4H), 1.75 (m, 2H), 1.43-1.30 (m, 16H), 0.94-0.89 (m,12H).

[0203] <시험예 1> 삼성분 공중합체들의 구조적 변화에 따른 물적, 광학적, 전기화학적 특성 및 GIWAXS 분석

[0205] 1. 삼성분 공중합체들의 물적 특성

[0206] 상기 합성된 삼성분 공중합체들의 구조적 변화에 따른 물적 특성 분석을 하였다. 수평균분자량(Number average molecular weight, Mn), 중량평균분자량(Weight average molecular weight, Mw) 및 다분산지수(Polydispersity index, PDI)와 같은 분자량 분석은 클로로포름을 사용한 GPC(Gel permeation chromatography) 측정(NS-4000, FUTECS)으로 수행되었다. 열분해 온도(Thermal decomposition temperature, Td)는 TGA(Thermogravimetric analysis) 측정(NETZSCH 209 F3)으로 수행되었다. (표 1 참고)

표 1

[0207]

구분	M _n (Da)	M _w (Da)	PDI	T _d (°C)
실시예 1	29,700	68,100	2.17	350
실시예 2	25,900	55,500	2.14	340
실시예 3	36,500	83,600	2.29	386
실시예 4	38,500	91,000	2.36	372

[0209] **2. 삼성분 공중합체들의 광학적, 전기화학적 특성**

[0210] 상기 합성된 삼성분 공중합체들의 구조적 변화에 따른 광학적·전기화학적 특성 분석을 하였다. HOMO(Highest occupied molecular orbital), LUMO(Lowest occupied molecular orbital) 및 밴드갭(E_g^{opt})과 같은 분석들은 UV(HP Agilent 8453 UV-Vis spectrophotometer)와 CV(Znahrer IM6eX electrochemical workstation) 측정으로 수행되었다. 상기 삼성분 공중합체들의 광학적 밴드갭은 $1239/\lambda_{onset}$ 을 통해 계산하였다. 페로센 반과준위 ($E_{1/2, ferrocene}$)는 0.49 eV로 측정되었다. 이를 다음의 전기화학식 [$E_{HOMO} = -4.8 - (E_{onset} - E_{1/2, ferrocene})$]에 측정된 산화 onset 에너지(E_{onset}) 값과 함께 도입하여 공중합체들의 HOMO 에너지 준위들을 각각 구하였다. LUMO 에너지 준위들은 각각의 광학적 밴드갭을 이용하여 화학적 HOMO 에너지 준위의 차로 계산되었다. (표 2 참고)

표 2

구분	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g^{opt} (eV)
실시예 1	-5.56	-3.55	2.01
실시예 2	-5.59	-3.60	1.99
실시예 3	-5.62	-3.74	1.88
실시예 4	-5.67	-3.77	1.90

[0213] **3. 삼성분 공중합체들의 GIWAXS 분석**

[0214] 최적화된 소자 구조에서의 상기 합성된 삼성분 공중합체들은 GIWAXS 분석을 통해 본래 물질의 고유한 결정성 및 배향 그리고 전자 받개용 물질, IDIC 또는 IT-4F와 혼합 시의 결정성 및 배향을 조사하였다. 세 삼성분 공중합체 모두 본래 물질의 박막을 형성하여 GIWAXS 분석을 한 결과, face-on과 edge-on 구조가 모두 있는 바이모달(Bimodal) 구조를 나타내었다. 세 삼성분 공중합체 중에서 face-on 구조가 우수한 물질은 실시예 4(P(C1-C1)(BDD=0.2))이며 실시예 3(P(F-C1)(BDD=0.2)) 그리고 실시예 1(P(C1)(F=0.5)) 순으로 확인되었다. (도 23 참고) 나아가 IDIC 또는 IT-4F와 혼합 시의 물질들의 박막을 형성하여 GIWAXS 분석을 한 결과, 세 삼성분 공중합체 모두 각각의 박막 내 face-on 구조가 edge-on 구조 보다 상대적으로 증가하였으며 이를 통해 역 구조의 유기 태양전지 소자에서 원활한 전하 이동을 가능케 하여 높은 효율 달성에 기여했음을 알 수 있었다(도 24 참고).

[0216] **<실시예 5> 삼성분 공중합체를 포함한 유기태양전지 소자 제작**

[0217] 상기 삼성분 공중합체를 포함한 역 구조 유기태양전지 소자를 제작하여 성능을 평가하였다. 역 구조 유기태양전지는 ITO/ZnO/공중합체:IDIC 또는 IT-4F=1:1/MoO₃/Ag와 같이 제작되었다(도 25 참고). 제작 방법으로 자세하게는 다음과 같다. 우선, 패터화된 ITO 유리 기판을 세척제(Alconox), 아세톤, 아이소프로판올(Isopropanol, IPA), 초순수 순서로 세척했다. 건조 후, UV-오존 처리로 표면을 하이드로필릭(Hydrophilic) 특성으로 개질했다. 그 다음 졸-겔 법으로 ZnO 전구체 용액을 제조하여 약 30-40 nm의 두께를 갖는 ZnO 박막을 형성했다. 상기 박막은 대기 중에서 200° C로 1시간 동안 가열했다. 이 후 과정들은 글러브박스 내 질소 분위기 하에서 수행했다. 광활성층은 각 용액의 조건에 따라 90-100 nm 두께로 스핀 코팅했다. 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 내지 0.12 cm² 였다. 슬라 시뮬레이터(Newport Oriel, 1000 W)는 대기 질량(Air mass: AM) 1.5G 필터로 특성화되었다. 슬라 시뮬레이터의 세기는 AIST-인증된 실리콘 기준 소자를 이용하여 100 mW·cm⁻²으로 맞추었다.

[0219] **<시험예 2> 삼성분 공중합체를 포함한 유기태양전지 소자 평가**

[0220] 전류-전압 거동은 Keithley 2400 SMU를 이용하여 측정되었다. EQE(External quantum efficiency) 거동은

Polaronix K3100 IPCE 측정 시스템 (McScience Inc.)을 이용하여 측정되었다.

1. 삼성분 공중합체를 포함한 역 구조 유기태양전지 소자의 평가

상기 구조적 변화에 따라 합성된 삼성분 공중합체들의 특성 분석을 토대로 상기 역 구조 유기태양전지 소자를 제작하여 평가하였다. 효율 최적화를 위해서 광활성층 용액은 Chlorobenzene(CB)에 Diiodooctane(DIO)를 0.5% 소량 첨가하였으며, 1.2-1.5 wt% 농도를 사용하였다. (표 3, 도 18, 19, 그리고 20 참고) 특히, 최적화된 실시예 1(P(C1)(F=0.5)):IDIC=1:1은 Nano Convergence Practical Application Center (NCPAC) (Republic of Korea, NO. 18S-0708)에서 그 높은 성능이 입증되었다.

표 3

구분	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF(%)	PCE(%)
실시예 1:IDIC =1:1	0.899	19.1	70.6	12.1
*Certified data	0.896	21.43	64.98	12.48
실시예 3:IT-4F =1:1	0.838	21.3	71.0	12.7
실시예 4:IT-4F =1:1	0.899	21.7	67.5	13.2

2. 친환경 공법이 가능한 삼성분 공중합체가 포함된 역 구조 유기태양전지 소자의 평가

상대적으로 THF, Toluene, Xylene 등 비할로젠 유기 용매에 용해도가 우수한 실시예 3(P(F-C1)(BDD=0.2))과 실시예 4(P(C1-C1)(BDD=0.2))를 각각 친환경 공법으로 역 구조 유기태양전지 소자를 제작하여 평가하였다. 효율 최적화를 위해서 광활성층 용액은 o-Xylene(XY)에 1-Phenylnaphthalene(PN)를 0.5% 소량 첨가하였으며, 1.4-1.8 wt% 농도를 사용하였다. (표 4, 도 18, 19, 그리고 21, 22 참고) 특히, 최적화된 실시예 3(P(F-C1)(BDD=0.2)):IT-4F=1:1과 실시예 4(P(C1-C1)(BDD=0.2)):IT-4F=1:1은 Nano Convergence Practical Application Center (NCPAC) (Republic of Korea, NO. 19S-0420 & 19S-0419)에서 각각 그 높은 성능이 입증되었다.

표 4

구분	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF(%)	PCE(%)
실시예 3: IT-4F =1:1	0.818	20.7	71.6	12.2
*Certified data	0.813	24.06	65.0	12.70
실시예 4:IT-4F =1:1	0.899	20.9	71.7	13.5
*Certified data	0.837	24.47	67.9	13.91

3. 실시예 4(P(C1-C1)(BDD=0.2))의 역 구조 유기태양전지 소자의 평가

특히, 친환경 공법이 가능하고 가장 높은 효율을 나타낸 실시예 4(P(C1-C1)(BDD=0.2))는 봉지 공정(encapsulation)에 따른 광안정성 평가를 하였다. 제작된 소자는 참고 문헌(Adv. Energy Mater. 2017, 7, 1700465)와 동일한 조건 및 환경에서 100 mW·cm⁻²의 세기의 백색 LED로 연속적인 광 조사 하에 측정되었다(표 5 참조).

표 5

구분	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF(%)	PCE(%)
실시예 4: IT-4F =1:1	0.899	20.9	71.7	13.5
*After 200 hr	0.878	19.2	69.8	11.8

[0232]

[0234]

[0235]

[0237]

본 발명에서는 상술한 바와 같이 상기 실시예를 통하여 고성능 삼성분 공중합체의 제조하는 방법을 설명하였으나, 삼성분 공중합체 제조방법은 특별히 한정시킬 필요는 없으며, 상기 반응식들을 만족하는 어떠한 제조방법도 무방하다.

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.

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.

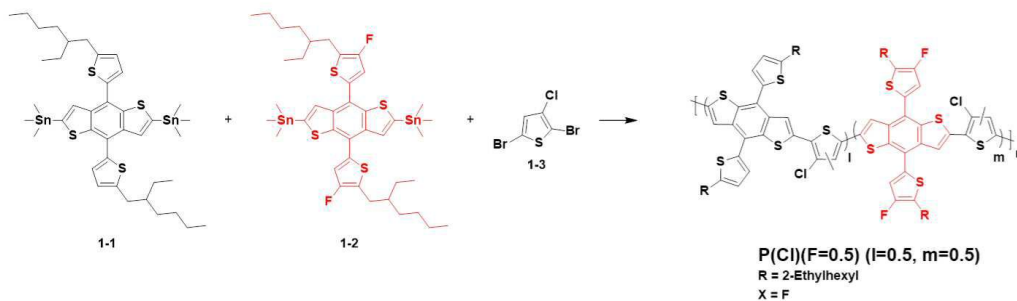
부호의 설명

[0239]

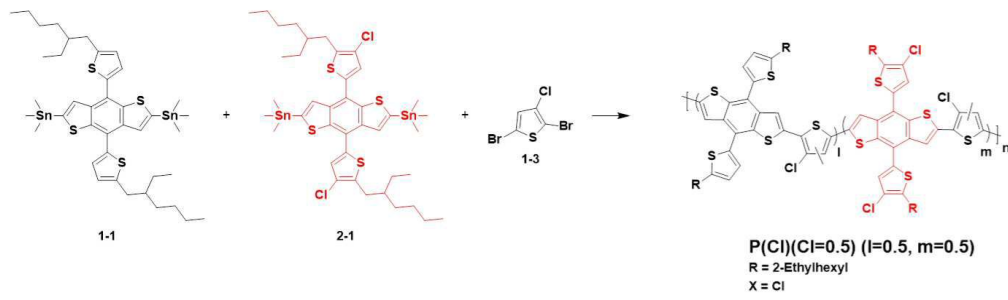
- 101: 캐소드/애노드; ITO(Indium Tin Oxide) 유리 기판
- 102: 캐소드/애노드 버퍼층; ZnO
- 103: 광활성층
- 104: 애노드/캐소드 버퍼층; MoO₃
- 105: 애노드/캐소드; Ag

도면

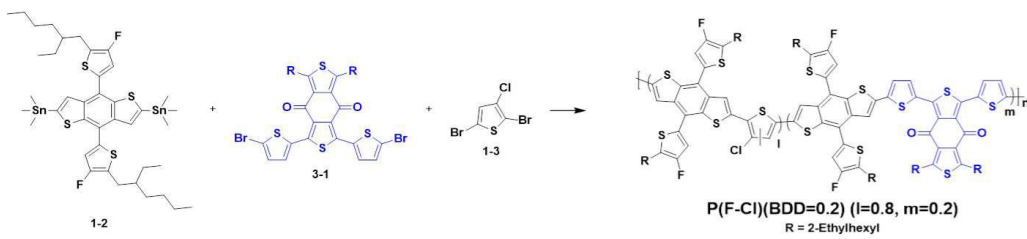
도면1



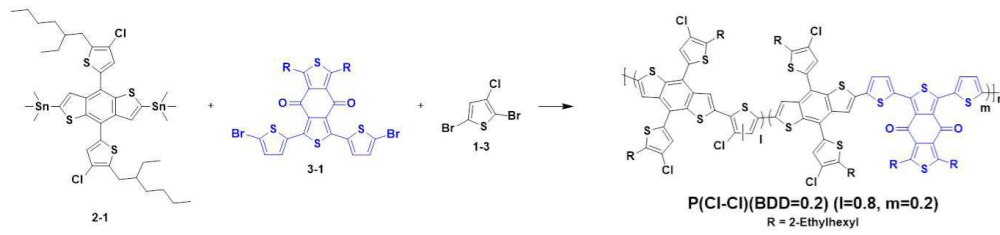
도면2



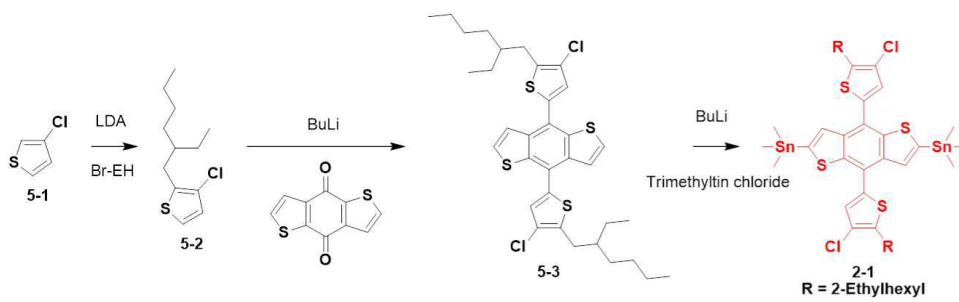
도면3



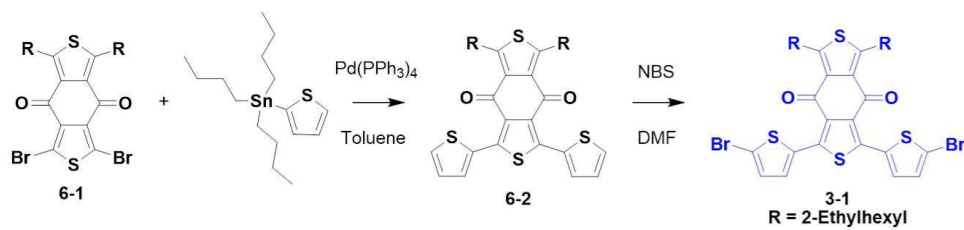
도면4



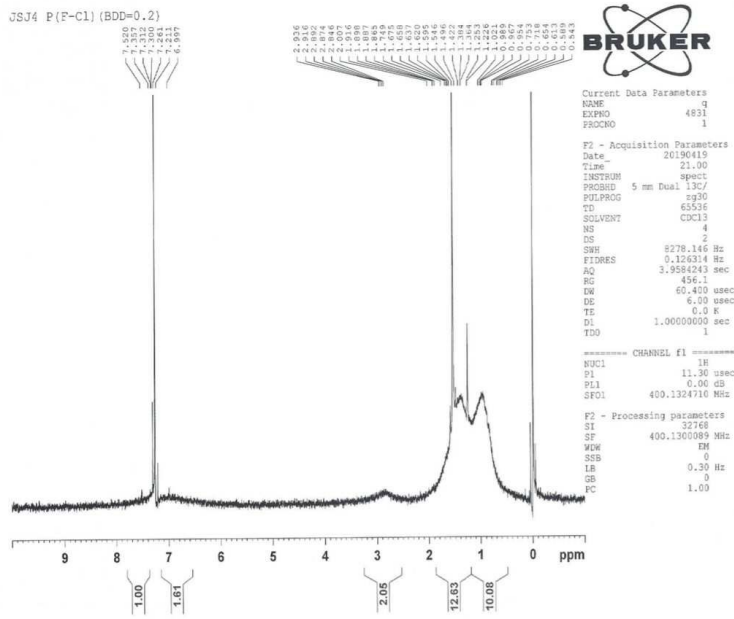
도면5



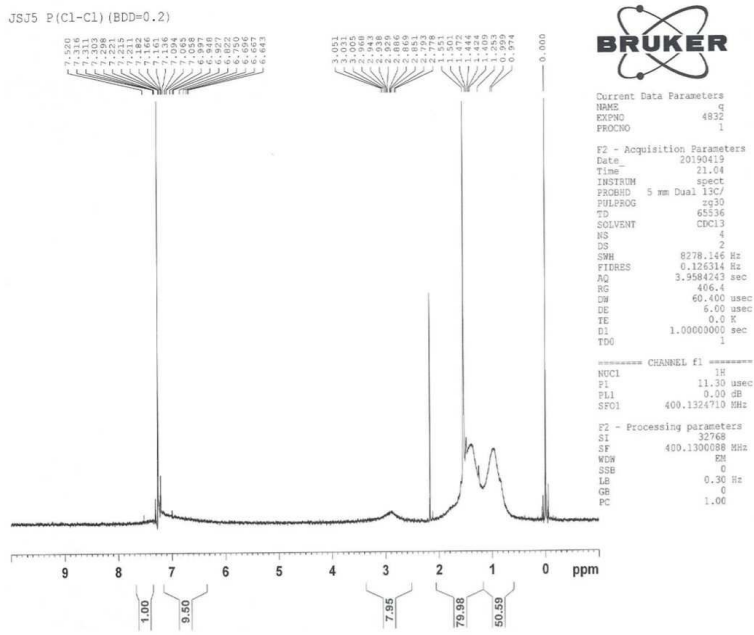
도면6



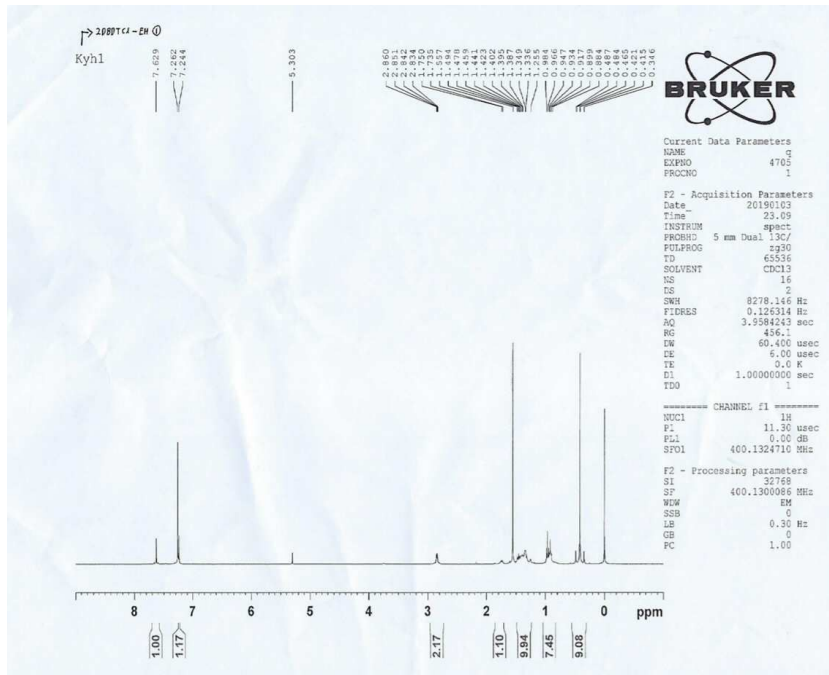
도면9



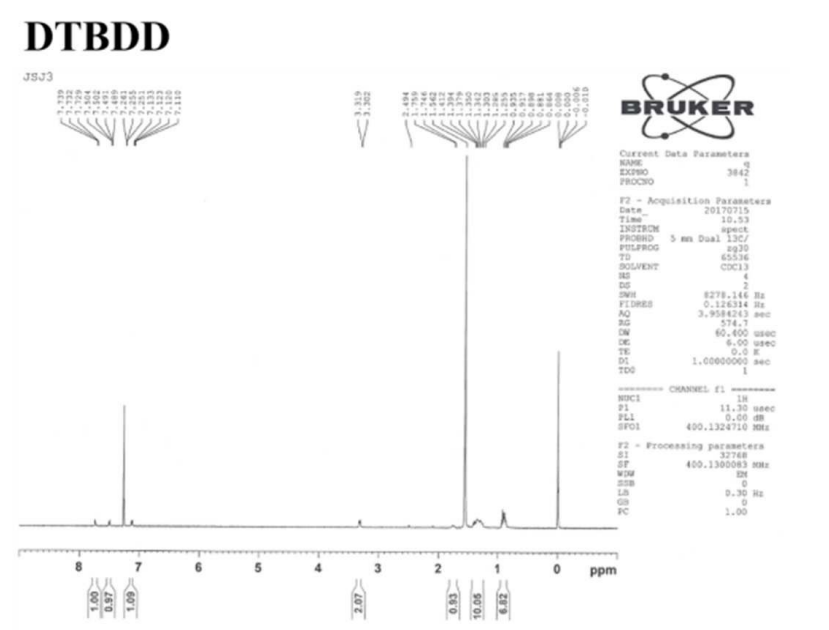
도면10



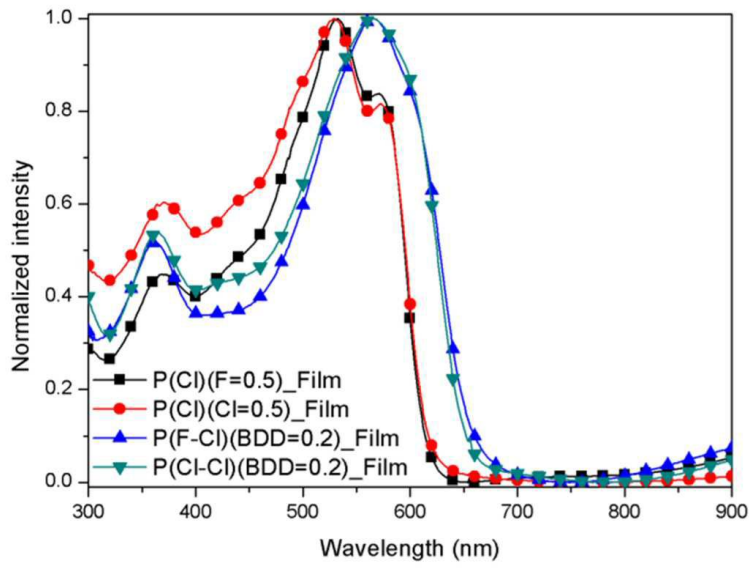
도면13



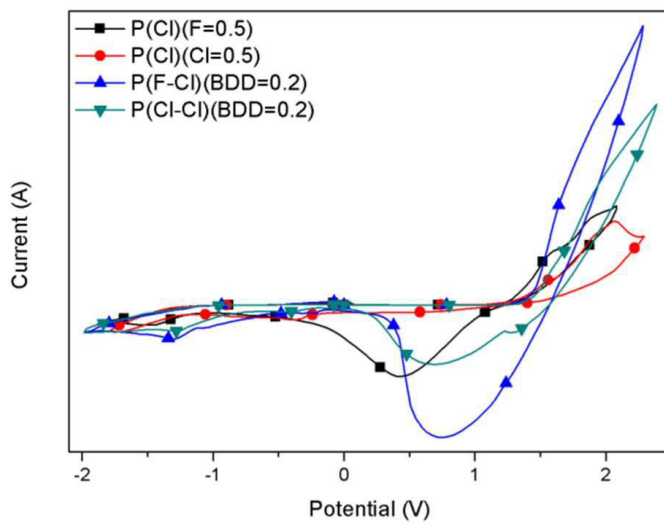
도면14



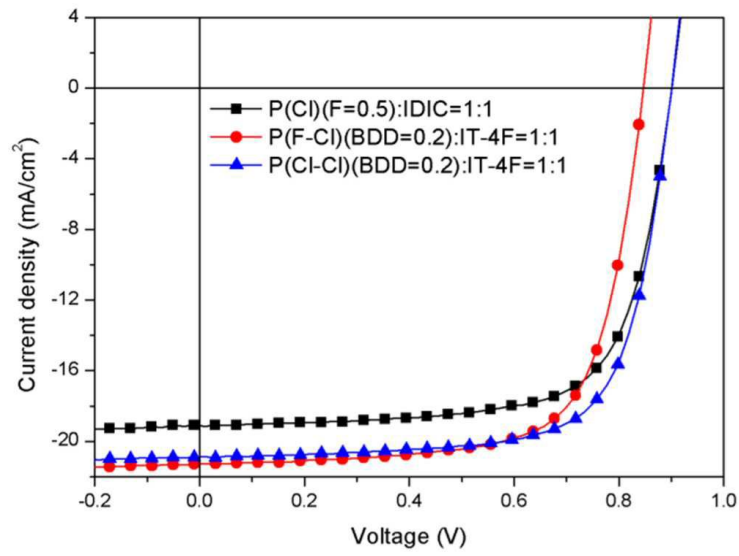
도면16b



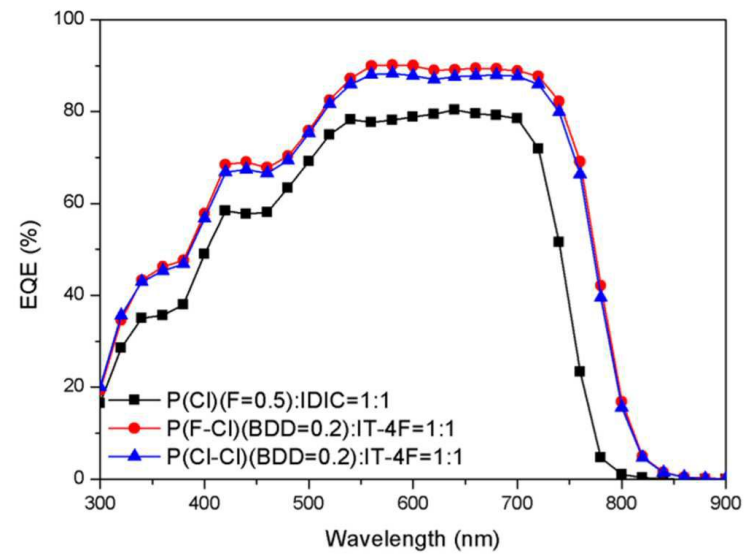
도면17



도면18



도면19



도면20

Daegu Technopark
Nano Convergence Practical Application Center
46-17, Seongsongongdan-ro, Dalseo-gu, Daegu, Republic of Korea
(Tel : +82 53 602 1860 www.npac.or.kr)

Test Report
Report No.:18S-0708
Page(1) / (2)Pages

1. Client
Name : KONKUK University
Address : 120 Neungdong-ro, Gwangjin-gu, Seoul, KOREA

2. Test Sample:
- SMD4(F=0.5)

3. Date of Test:
- 2018.07.19.

4. Test method used:
- Refer to attachment

5. Test Results

- Test equipment : Solar Cell Test System
- Manufacturer : Newport Stratford
- Model : #91192 1KW
- Test Item : Solar Simulator - 1kW
- Attachment : report on test result

The results shown in this test report refer only to the sample(s) tested unless otherwise stated.

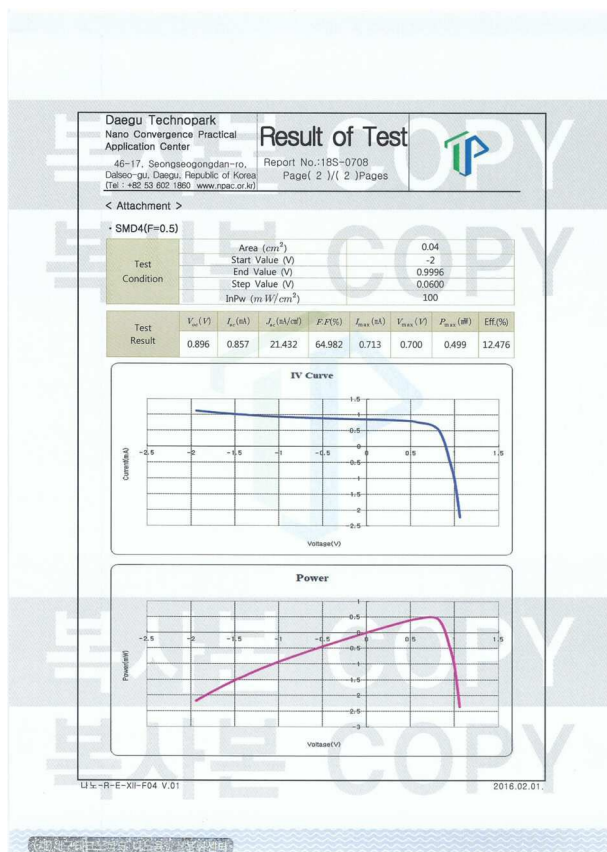
Affirmation	Tested by Name : Park suhyun (signature)	Technical Manager Name : Ahn Changhyun (signature)
-------------	---	---

2018. 08. 02.

Daegu Technopark
Nano Convergence Practical Application Center (signature)

U.No.-R-E-XII-F04 V.01
2016.02.01.

도면21



도면22

Daegu Technopark
Nano Convergence Practical
Application Center
46-17, Seongseongdan-ro,
Dalseo-gu, Daegu, Republic of Korea
(Tel : +82 53 602 1800 www.npac.or.kr)

Test Report

Report No.:19S-0420
Page(1)/(3)Pages

1. Client
Name : KONKUK University
Address : 120 Neungdong-ro, Gwangjin-gu, Seoul, KOREA

2. Test Sample
- OPV (SMD5(F))

3. Date of Test
- 2019.04.12

4. Test method used:
- Refer to attachment

5. Test Results

- Test equipment : Solar Cell Test System (Sun simulator-1KW)
- Manufacturer : Newport Stratford
- Model : #91192 1K
- Attachment : report on test result

The results shown in this test report refer only to the sample(s) tested unless otherwise stated.

Affirmation

Tested by
Name : Kim Minji (Signature)

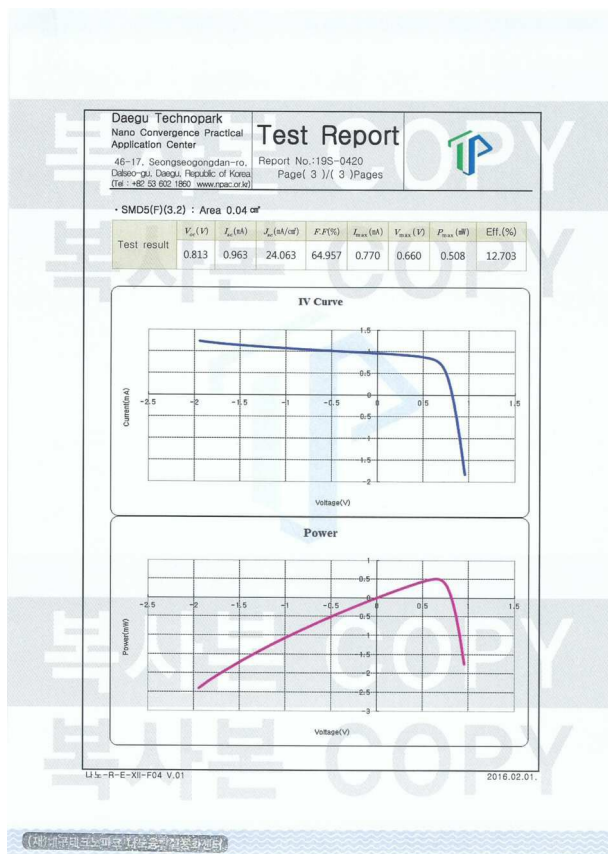
Technical Manager
Name : Ahn Changyun (Signature)

2019. 04. 12.

Daegu Technopark
 Nano Convergence Practical Application Center (signature)

U노-R-E-XI-F04 V.01
2016.02.01.

도면23



도면24

Daegu Technopark
Nano Convergence Practical
Application Center
46-17, Seongseogongdan-ro,
Daegu-gu, Daegu, Republic of Korea
(Tel : +82 53 602 1800 www.npac.or.kr)

Test Report

Report No.:19S-0419
Page(1)/(2)Pages

1. Client
Name : KONKUK University
Address : 120 Neungdong-ro, Gwangjin-gu, Seoul, KOREA

2. Test Sample
- OPV (SMD5(CI)-2)

3. Date of Test
- 2019.04.12

4. Test method used:
- Refer to attachment

5. Test Results

- Test equipment : Solar Cell Test System (Sun simulator-1KW)
- Manufacturer : Newport Stratford
- Model : #91192 1K
- Attachment : report on test result

The results shown in this test report refer only to the sample(s) tested unless otherwise stated.

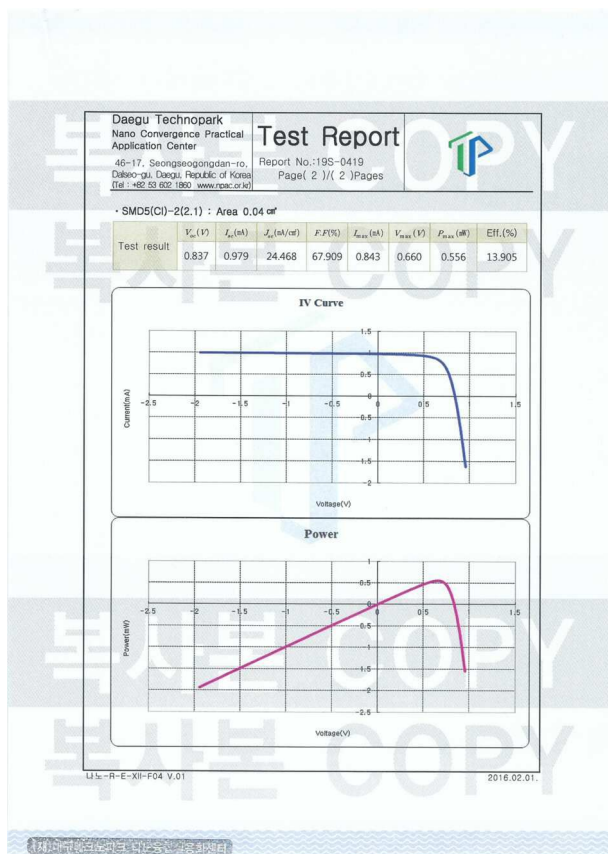
Affirmation Tested by Name : Kim Minji (Signature)	Technical Manager Name : Ahn Changyun (Signature)
--	--

2019. 04. 12.

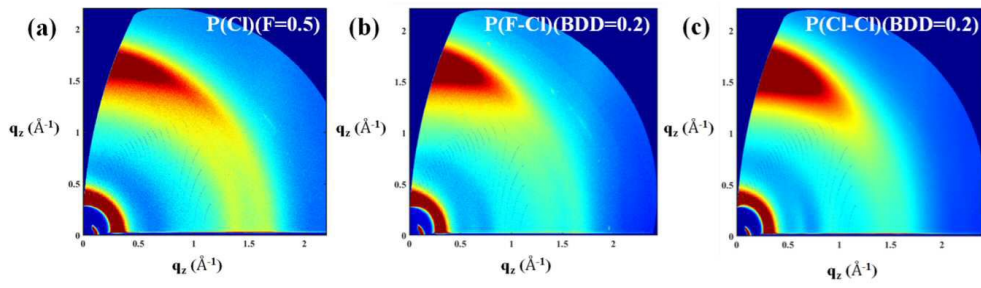
Daegu Technopark
 Nano Convergence Practical Application Center (signature)

U노-R-E-XI-F04 V.01
2016.02.01.

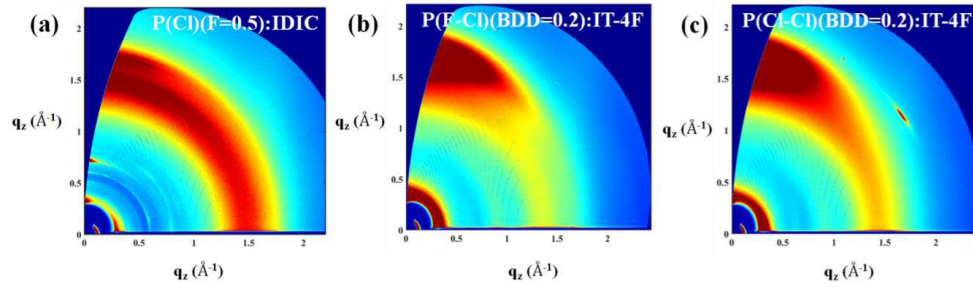
도면25



도면26



도면27



도면28

