관인생략

출원번호통지서

출 원 일 자	2021.11.30
특 기 사 항	심사청구(유) 공개신청(무) 참조번호(P211116)
출 원 번 호	10-2021-0169002 (접수번호 1-1-2021-1388451-18) (DAS접근코드29DD)
출원인 명칭	건국대학교 산학협력단(2-2004-015764-8)
대리인 성명	김정수(9-2008-000523-0)
발명자 성명	문두경 전성재 김영훈 양남규 윤지희
발명의 명칭	3-플루오르피리딘 기반 유기 반도체 화합물 및 이를 포함하는 유기전자소자

특 허 청 장

<< 안내 >>

1. 귀하의 출원은 위와 같이 정상적으로 접수되었으며, 이후의 심사 진행상황은 출원번호를 이용하여 특허로 홈페이지(www.patent.go.kr)에서 확인하실 수 있습니다.
2. 출원에 따른 수수료는 접수일로부터 다음날까지 동봉된 납입영수증에 성명, 납부자번호 등을 기재하여 가까운 은행 또는 우체국에 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.
4. 기타 심사 절차(제도)에 관한 사항은 특허청 홈페이지를 참고하시거나 특허고객상담센터(☎ 1544-8080)에 문의하여 주시기 바랍니다.
 ※ 심사제도 안내 : http://www.kipo.go.kr-지식재산제도

【서지사항】

【서류명】 특허출원서

【참조번호】 P211116

【출원구분】 특허출원

【출원인】

【명칭】 건국대학교 산학협력단

【특허고객번호】 2-2004-015764-8

【대리인】

【성명】 김정수

【대리인번호】 9-2008-000523-0

【포괄위임등록번호】 2016-004544-8

【발명의 국문명칭】 3-플루오르피리딘 기반 유기 반도체 화합물 및 이를 포함하는 유기전자소자

【발명의 영문명칭】 ORGANIC SEMICONDUCTOR COMPOUND FOR ELECTRON DONOR BASED ON 3-FLUOROPYRIDINE AND ORGANIC ELECTRONIC DEVICE INCLUDING THE SAME

【발명자】

【성명】 문두경

【성명의 영문표기】 MOON, Doo Kyung

【주민등록번호】 600528-1XXXXXX

【우편번호】 06670

【주소】 서울특별시 서초구 효령로49길 57, 203동 802호(서초동, 서초2차이편한세상)

【발명자】

【성명】 전성재

【성명의 영문표기】 JEON, Sung Jae

【주민등록번호】 880529-1XXXXXX

【우편번호】 05029

【주소】 서울특별시 광진구 능동로 120, 902호(화양동, 건국대학교 신공학관 나노 및 정보소재 연구실)

【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】 양남규

【성명의 영문표기】 YANG, Nam Gyu

【주민등록번호】 910515-1XXXXXX

【우편번호】 05010

【주소】 서울특별시 광진구 능동로15길 11, 202호(화양동)

【발명자】

【성명】 윤지희

【성명의 영문표기】 YUN, Ji Hee

【주민등록번호】 960816-2XXXXXX

【우편번호】 05025

【주소】 서울특별시 광진구 자양로 143-3, 301호(자양동)

【출원언어】 국어

【심사청구】 청구

【공지예외적용대상증명서류의 내용】

【공개형태】 서면 발표

【공개일자】 2021.11.03

【이 발명을 지원한 국가연구개발사업】

【과제고유번호】 1415167898

【과제번호】 20194010201790

【부처명】 산업통상자원부

【과제관리(전문)기관명】 한국에너지기술평가원

【연구사업명】 에너지인력양성(R&D)

【연구과제명】 수요관리를 위한 스마트센서 기반 에너지 하베스팅 인력 양성 사업 고급 트랙

【기여율】 1/2

【과제수행기관명】 건국대학교산학협력단

【연구기간】 2021.01.01 ~ 2021.12.31

【이 발명을 지원한 국가연구개발사업】

【과제고유번호】 1711144074

【과제번호】 2020R1A2C2010916

【부처명】 과학기술정보통신부

【과제관리(전문)기관명】 한국연구재단

【연구사업명】 개인기초연구(과기정통부XR＆D)

【연구과제명】 실내외 양립형 광포집 기술 기반의 고성능 유기태양전지 개발

【기여율】 1/2

【과제수행기관명】 건국대학교

【연구기간】 2021.03.01 ~ 2022.02.28

【취지】 위와 같이 특허청장에게 제출합니다.

대리인 김정수 (서명 또는 인)

【수수료】

【출원료】	0	면	46,000 원
【가산출원료】	76	면	0 원
【우선권주장료】	0	건	0 원
【심사청구료】	18	항	935,000 원
【합계】	981,000 원		
【감면사유】	전담조직(50%감면)[1]		
【감면후 수수료】	490,500 원		

【첨부서류】 1.공지예외적용대상(신규성상실의예외, 출원시의특례)규정을 적용받기 위한 증명서류_1통

1 : 공지예외적용대상(신규성상실의예외,_출원시의특례)규정을_적용받기_위한_증명서류

PDF 파일 첨부

【발명의 설명】

【발명의 명칭】

3-플루오르피리딘 기반 유기 반도체 화합물 및 이를 포함하는 유기전자소자 {ORGANIC SEMICONDUCTOR COMPOUND FOR ELECTRON DONOR BASED ON 3-FLUOROPYRIDINE AND ORGANIC ELECTRONIC DEVICE INCLUDING THE SAME}

【기술분야】

【0001】 본 발명은 3-플루오르피리딘 기반 유기 반도체 화합물 및 이를 포함하는 유기전자소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 저비용의 원가와 높은 가공성을 기반으로 넓은 밴드갭(Wide band gap)을 갖는 전자 주개(Electron donor)용 유기 고분자 소재로서의 유기 반도체 화합물, 이를 포함하는 유기전자소자 및 이를 전자 주개로 포함하는 광활성층을 구비하는 유기태양전지에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

【0002】 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 주목받고 있다.

【0003】 지구 표면에 도달하는 태양에너지 1.7×10^5 TW로부터 실질적으로 발굴 가능한 태양에너지 양은 600 TW인 것으로 추정된다. 이때 10% 효율을 갖는 태양

광 발전소를 이용할 수 있다면, 약 60 TW의 전력을 공급할 수 있다. 이는 지구의 에너지 예상 요구량 2050년 28 TW인 것과 비교하면 지속 가능한 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 주로 사용되며, 소재의 유한성이라는 문제점으로 인해 그 용용 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 용액 공정으로 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 구현할 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 해결할 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 인증받은 11.5%가 세계 최고이며, 비풀러렌계의 경우 SJTU/BUAA에서 인증받은 18.2%로 풀러렌계 보다 높은 세계 최고 효율을 기록하고 있다.

【0010】 지금의 수준까지 발전하는데 풀러렌계 유기태양전지가 약 15년 이상 걸린 데 반해 비풀러렌계 유기태양전지는 불과 5년 채 걸리지 않았다. 또한, 유기태양전지의 안정성 측면에서도 비풀러렌계가 풀러렌계보다 우수한 것으로 보고되고 있어, 고성능 비풀러렌 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 대기 중에서 5일의 노화를 거칠 시 번-인(Burn-in) 현상이 나타나 급속도로 효율이 약 39% 감소하는 것을 볼 수 있다. 반면 비풀러렌계의 경우 5일 노화 후에도 효율이 15%도 채 감소되지 않았다.

【선행기술문헌】

【비특허문헌】

【0012】(비특허문헌 0001) Nature Communication, 2016, 7, 11585,

(비특허문헌 0002) Nature Materials, 2017, 16, 363-369

【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

【0013】본 발명자들은 고성능 전자 주개용 유기 반도체 개발을 위해 3-플루오르피리딘(3-Fluoropyridine, FPy) 신규 억셉터 단위를 합성하고, 이를 활용하여 전자 주개(Electron donor)용 유기 고분자 소재로서의 유기 반도체 화합물을 제공할 수 있음을 알아내고, 본 발명을 완성하였다.

【0014】따라서, 본 발명의 목적은 신규한 전자 주개용 3-플루오르피리딘 기반 유기 반도체 화합물을 제공하는 것이다.

【0015】본 발명의 다른 목적은 상기 유기 반도체 화합물을 포함하는 유기전자소자를 제공하는 것이다.

【0016】본 발명의 또 다른 목적은 상기 유기 반도체 화합물을 포함하는 유기태양전지를 제공하는 것이다.

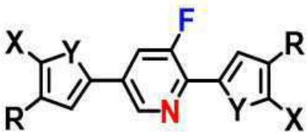
【과제의 해결 수단】

【0017】상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 3-플루오르피리딘 화합물을 코어로 하고, 상기 코어에 스페이서가 결합된 억셉터 단위체를 포함하는 유기

반도체 화합물로서, 상기 스페이서는 할라이드 또는 슈도할라이드를 리간드로서 포함하고, 헤테로사이클 고리 안에 칼코겐 원소를 포함하며, 알킬 곁사슬을 포함하는 3-플루오르피리딘 기반 유기 반도체 화합물을 제공한다.

【0018】본 발명의 일 구현예에서 상기 억셉터 단위체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

【0019】[화학식 1]

【0020】

【0021】상기 화학식 1에서,

【0022】X는 반응성 리간드로서 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로겐 또는 슈도할로겐이고, 상기 할로겐은 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택되고. 상기 슈도할로겐은 OTf, $OPO(OR)_2$) 및 아세톡시기로 이루어진 군에서 선택되며,

【0023】Y는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 칼코겐이며, 상기 칼코겐은 N-R, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되고,

【0024】R은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 씨아노기; 할로겐기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폭시기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환

또는 비치환된 아랄아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 카바졸기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 싸이오닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 에스터기; 및 N, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소를 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택되거나 인접한 2개의 치환기는 축합고리를 형성할 수 있다.

【0025】 본 발명의 일 구현예에서 상기 유기 반도체 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다

【0026】 [화학식 2]

【0027】 $\left[D - A \right]_n$

【0028】 상기 식에서, D는 전자 주개로서, 2차원 방향으로 공액 길이가 확장되어, 평면성 및 용해도가 우수한 유도체 화합물이고,

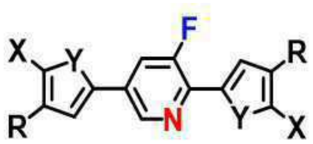
【0029】 A는 상기 억셉터 단위체이며,

【0030】 n은 1 ~ 10,000의 정수이다.

【0031】 본 발명의 일 구현예에서 상기 유도체 화합물은 2차원 방향으로 공액 길이가 확장된 벤조디사이오펜(two-dimensional benzodithiophene)을 포함할 수 있다.

【0032】 본 발명의 일 구현예에서 상기 억셉터 단위체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

【0033】 [화학식 1]

【0034】 

【0035】 상기 화학식 1에서,

【0036】 X는 반응성 리간드로서 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로겐 또는 슈도할로겐이고, 상기 할로겐은 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택되고. 상기 슈도할로겐은 OTf, OPO(OR)$_2$) 및 아세톡시기로 이루어진 군에서 선택되며,

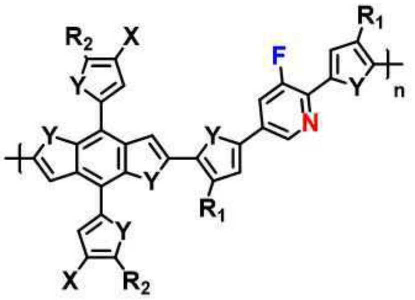
【0037】 Y는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 칼코겐이며, 상기 칼코겐은 N-R, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되고,

【0038】 R은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 씨아노기; 할로겐기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폭시기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 카바졸기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 싸이오닐기; 치환 또는 비치환된

실릴기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 에스터기; 및 N, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소를 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택되거나 인접한 2개의 치환기는 축합고리를 형성할 수 있다.

【0039】 본 발명의 일 구현예에서 상기 유기 반도체 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다.

【0040】 [화학식 3]

【0041】 

【0042】 상기 화학식 3에서,

【0043】 X는 반응성 리간드로서 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로겐 또는 슈도할로겐이고, 상기 할로겐은 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택되고. 상기 슈도할로겐은 OTf, $OPO(OR)_2$) 및 아세톡시기로 이루어진 군에서 선택되며,

【0044】 Y는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 칼코겐이며, 상기 칼코겐은 N-R, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되고,

【0045】 R_1 및 R_2는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 씨아노기; 할로겐기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폭시기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 카바졸기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 싸이오닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 에스터기; 및 N, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소를 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택되거나 인접한 2개의 치환기는 축합고리를 형성할 수 있으며,

【0046】 n은 1 ~ 10,000의 정수이다.

【0047】 본 발명의 일 구현예에서 상기 유기 반도체 화합물은 하기 화학식 4로 표시되는 화합물일 수 있다.

【0048】 [화학식 4]

【0049】 $\left[\left[D-A_1 \right]_l \left[D-A_2 \right]_m \right]_n$

【0050】 상기 식에서, D는 전자 주개로서, 2차원 방향으로 공액 길이가 확장되어, 평면성 및 용해도가 우수한 유도체 화합물이고,

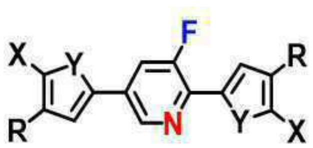
【0051】 A_1 및 A_2는 상기 억셉터 단위체이고,

【0052】 l은 몰분율로서, 0 ≤ l < 1인 실수이고, m은 몰분율로서, 0 < m ≤ 1인 실수이며, l+m = 1이고, n은 1 ~ 10,000의 정수이다.

【0053】 본 발명의 일 구현예에서 상기 유도체 화합물은 2차원 방향으로 공액 길이가 확장된 벤조디사이오펜(two-dimensional benzodithiophene)을 포함할 수 있다.

【0054】 본 발명의 일 구현예에서 상기 A_1은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

【0055】 [화학식 1]

【0056】 

【0057】 상기 화학식 1에서,

【0058】 X는 반응성 리간드로서 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로겐 또는 슈도할로겐이고, 상기 할로겐은 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택되고. 상기 슈도할로겐은 OTf, $OPO(OR)_2$) 및 아세톡시기로 이루어진 군에서 선택되며,

【0059】 Y는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 칼코겐이며, 상기 칼코겐은 N-R, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되고,

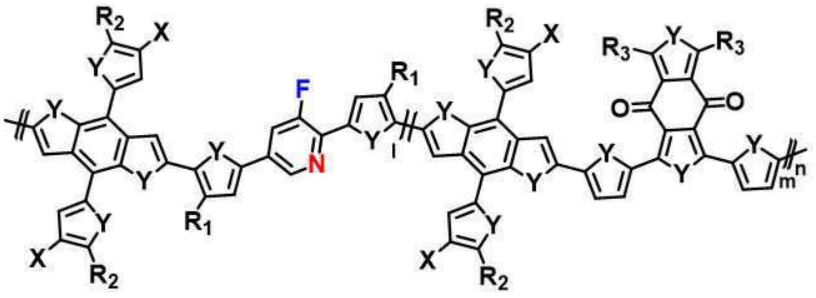
【0060】 R은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 씨아노기; 할로겐기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환

또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폭시기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 카바졸기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 싸이오닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 에스터기; 및 N, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소를 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택되거나 인접한 2개의 치환기는 축합고리를 형성할 수 있다.

【0061】본 발명의 일 구현예에서 상기 A_2는 벤조디사이오펜디온(Benzodithiophenedione) 유도체일 수 있다.

【0062】본 발명의 일 구현예에서 상기 유기 반도체 화합물은 하기 화학식 5로 표시되는 화합물일 수 있다.

【0063】[화학식 5]

【0064】 

【0065】상기 화학식 5에서,

【0066】X는 반응성 리간드로서 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로겐 또는 슈도할로겐이고, 상기 할로겐은 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택되고. 상기 슈도할로겐은 OTf, $OPO(OR)_2$) 및 아세톡시기로 이루어진 군에서 선택되며,

【0067】Y는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 칼코겐이며, 상기 칼코겐은 N-R, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되고,

【0068】R_1 내지 R_3은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 씨아노기; 할로겐기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폭시기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 카바졸기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 싸이오닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 에스터기; 및 N, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소를 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택되거나 인접한 2개의 치환기는 축합고리를 형성할 수 있으며,

【0069】l은 몰분율로서, $0 \le l < 1$인 실수이고, m은 몰분율로서, $0 < m \le 1$인 실수이며, $l+m = 1$이고, n은 1 ~ 10,000의 정수이다.

【0070】본 발명의 일 구현예에서 상기 유기 반도체 화합물은 전자 주개용일

수 있다.

【0071】 또한, 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 상기 3-플루오르피리딘 기반 유기 반도체 화합물을 포함하는 유기전자소자를 제공한다.

【0072】 또한, 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 상기 3-플루오르피리딘 기반 유기 반도체 화합물을 전자 주개로 포함하는 광활성층을 구비하는 유기태양전지를 제공한다.

【0073】 본 발명의 일 구현예에서 상기 유기태양전지는, 전기가 흐를 수 있는 하부 기판; 상기 하부 기판 위에 적층되는, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 폴리스티렌설포네이트(PEDOT:PSS)를 포함하는 정공수송층; 상기 정공수송층 위에 적층되고, 전자 주개 및 전자 받개를 포함하되, 상기 전자 주개가 상기 3-플루오르피리딘 기반 유기 반도체 화합물인 광활성층; 상기 광활성층 위에 적층되는 유기 전자수송층; 및 상기 유기전자수송층 위에 적층되는 전극층을 포함할 수 있다.

【0074】 본 발명의 일 구현예에서 상기 유기태양전지는, 전기가 흐를 수 있는 하부 기판; 상기 하부 기판 위에 적층되는 무기 전자수송층; 상기 무기전자수송층 위에 적층되고, 전자 주개 및 전자 받개를 포함하되, 상기 전자 주개가 상기 3-플루오르피리딘 기반 유기 반도체 화합물인 광활성층; 상기 광활성층 위에 적층되는, 금속산화물을 포함하는 정공수송층; 및 상기 정공수송층 위에 적층되는, 전극층을 포함할 수 있다.

【0075】본 발명의 일 구현예에서 상기 하부 기판은 ITO 기판이고, 상기 유기 전자수송층은 2,9-Bis[3-[[3-(dimethylamino)propyl]amino]propyl]-anthra[2,1,9-def:6,5,10-d′e′f′]diisoquinoline-1,3,8,10(2H,9H)-tetrone (PDINN)을 포함하며, 상기 전극층은 은(Ag) 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

【0076】본 발명의 일 구현예에서 상기 하부 기판은 ITO 기판이고, 상기 무기 전자수송층은 산화아연(ZnO)을 포함하며, 상기 금속산화물은 산화몰리브덴(MoO_3)을 포함하고, 상기 전극층은 은(Ag) 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

【발명의 효과】

【0077】본 발명에 의하면, 신규 3-플루오르피리딘(FPy) 모노머를 도입하여 효율적인 전자 주개용 고분자를 개발함으로써, 기 상용화된 PM6 및 PM7 고분자보다 구조적으로 낮은 합성 복잡성을 갖도록 설계하여 비용 측면에서 경쟁 우위를 가지도록 하였고, Y6 유도체들과 혼합시 가시광에서부터 근적외선 영역까지 전 영역의 광을 흡수할 수 있도록 상호보완적인 흡광 특성을 갖도록 하였고, 최적의 HOMO 오프셋 (offset) 에너지 준위를 가지도록 하여 에너지 손실을 최소화하였다.

【0078】또한, 합성된 고분자들의 물리적, 광학적 및 전기화학적 특성들을 체계적으로 분석하였고, 유기태양전지 소자를 제작하여 최적화하였으며, 그 중 PM6(FPy=0.2)라는 소재가 16% 이상의 가장 높은 효율을 달성하였다.

【0079】 추가적으로, PM6(FPy=0.2) 기반 유기태양전지 소자의 효율성을 구조-성질 관계 측면에서 박막 및 배향 특성을 조사 및 분석하여 40% 이상의 높은 가시광영역 평균투과도와 약 9%의 효율의 반투명 유기태양전지 소자 제작에 성공하였다.

【0080】 따라서, 본 발명은 신규 FPy 기반 전자 주개용 효율적인 유기 반도체의 설계, 합성 및 응용 방법의 우수성과 효과를 증명하기에 이상적이다.

【0081】 본 발명에서 합성된 신규 FPy 모노머는 상용 또는 문헌에 보고된 다양한 모노머들과 단분자 또는 고분자 형태의 구조를 형성 및 조합하여 효율적인 유기 반도체 소재 개발에 지침으로 이용될 수 있고, 고성능 유기 전자 소자들을 제공할 수 있다.

【0082】 따라서, D-A 및 $D-A_1-D-A_2$ 구조뿐만 아니라 $D_1-A_1-D_2-A_1$ 또는 $D_1-A_1-D_2-A_2$와 같이 다양한 형태들로 개발될 경우, 잠재적인 응용 가치가 매우 높아, 이를 탐구하도록 방아쇠를 당기는 역할을 할 것으로 기대된다.

【도면의 간단한 설명】

【0083】 도 1은 본 발명의 화학식 1과 관련된 실시예 1, 2 및 7에서, 3-플루오르피리딘의 최종 모노머 합성 과정을 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 화학식 1과 관련된 실시예 1, 2 및 7에서, 상용 고분자들인 PM6 및 PM7에서 사용되는 벤조디사이오펜디온과 합성 복잡성을 비교한 것이다.

도 3은 본 발명의 화학식 1과 관련된 실시예 1에서, M1의 ^{1}H NMR을 나타낸

것이다.

도 4는 본 발명의 화학식 1과 관련된 실시예 2에서, M2(=FPy)의 ^{1}H NMR을 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 화학식 3과 관련된 실시예 3에서, FPy 기반 고분자 합성 과정을 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명의 화학식 3과 관련된 실시예 3에서, P(F-FPy) 고분자의 ^{1}H NMR을 나타낸 것이다.

도 7은 본 발명의 화학식 5와 관련된 실시예 4, 5 및 6에서, FPy 기반 고분자들의 합성 과정을 나타낸 것이다.

도 8은 본 발명의 화학식 5와 관련된 실시예 4에서, P(F-FPy)(PM6=0.2) 고분자의 ^{1}H NMR을 나타낸 것이다.

도 9는 본 발명의 화학식 5와 관련된 실시예 5에서, PM6(FPy=0.2) 고분자의 ^{1}H NMR을 나타낸 것이다.

도 10은 본 발명의 화학식 5와 관련된 실시예 6에서, PM7(FPy=0.2) 고분자의 ^{1}H NMR을 나타낸 것이다.

도 11은 본 발명의 화학식 1과 관련된 실시예 2 및 7에서, MM2 계산을 사용하여 구조 최적화된 컴퓨팅 시뮬레이션 결과를 나타낸 것이다.

도 12는 본 발명의 화학식 1과 관련된 실시예 2 및 7에서, 코어와 각 사이오펜 스페이서 사이의 dihedral scan 계산을 사용하여 구조 최적화된 컴퓨팅 시뮬레

이션 결과를 나타낸 것이다.

도 13은 본 발명의 화학식 3 및 화학식 5와 관련된 실시예 3, 4, 5, 6 및 8에서, 열안정성 분석을 위한 TGA 곡선을 나타낸 것이다.

도 14는 본 발명의 화학식 3 및 화학식 5와 관련된 실시예 3, 4, 5, 6 및 8에서, 결정성 분석을 위한 DSC 곡선을 나타낸 것이다.

도 15a 내지 도 15c는 본 발명의 화학식 3 및 화학식 5와 관련된 실시예 3, 4, 5, 6 및 8에서, UV-vis 흡수 및 CV 곡선(BTP-eC9 물질과 함께 분석)을 나타낸 것이다. 도 15a는 클로로포름 용액 상태의 정규화된 흡수 스펙트럼 (10^{-5} M 농도의 클로로포름 사용하여 측정), 도 15b는 클로로포름 용액으로부터 얻은 박막 상태의 정규화된 흡수 스펙트럼, 도 15c는 클로로포름 용액으로부터 얻은 박막 상태의 CV 곡선이다.

도 16a 및 도 16b는 본 발명의 화학식 3 및 화학식 5와 관련된 실시예 3, 4, 5, 6 및 9에서, BTP-eC9와 혼합하여 제작한 유기태양전지 소자들의 최적화 결과를 나타낸 것이다. 도 16a는 J-V, 도 16b는 EQE 곡선이다.

도 17은 본 발명의 화학식 5와 관련된 실시예 5 및 9에서, BTP-eC9와 혼합하여 제작한 유기태양전지 소자의 최적화 결과의 Nano Convergence Practical Application Center (NCPAC) 인증서이다.

도 18은 본 발명의 화학식 3 및 화학식 5와 관련된 실시예 3, 5 및 9에서, Grazing-Incidence Wide-Angle X-ray Scattering (GIWAXS) 측정 결과를 나타낸 것

이다. (a)는 P(F-FPy), (b)는 P(F-FPy):BTP-eC9, (c)는 PM6(FPy=0.2), (d)는 PM6(FPy=0.2):BTP-eC9의 결과이다.

도 19a 내지 도 19c는 본 발명의 화학식 3 및 화학식 5와 관련된 실시예 3, 5 및 9에서, Grazing-Incidence Wide-Angle X-ray Scattering (GIWAXS) 측정 결과에 대한 플롯 프로파일을 나타낸 것이다. 도 19a는 Out-of-plane (OOP), 도 19b는 In-plane (IP), 도 19c는 Pole figure를 나타낸 것이다.

도 20은 본 발명의 화학식 5와 관련된 실시예 5 및 9에서, AFM 측정 2D-topography(크기: 5 x 5 ㎛^{2})를 나타낸 것이다.

도 21은 본 발명의 화학식 5와 관련된 실시예 5 및 10에서, 도너 비율 제어에 따라 BTP-eC9와 혼합하여 제작한 유기태양전지 소자의 최적화 결과(EQE 곡선)를 나타낸 것이다.

도 22은 본 발명의 화학식 5와 관련된 실시예 5 및 10에서, 도너 비율 제어와 투명 상부전극 도입에 따라 BTP-eC9와 혼합하여 제작한 반투명 유기태양전지 소자의 최적화 결과(투과도 곡선)을 나타낸 것이다.

도 23은 본 발명의 화학식 5와 관련된 실시예 5 및 10에서, BTP-eC9와 혼합하여 제작한 반투명 유기태양전지 소자의 최적화 결과(실사진)를 나타낸 것이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

【0084】본 발명은 화학식 1 내지 5에서 다양한 변환을 가할 수 있고, 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 상세하게 설명하고자

한다.

【0085】그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함하는 모든 변환, 균등대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

【0086】본 발명과 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

【0087】본 발명은 신규 도너-억셉터(Donor-Acceptor, D-A) 또는 D-A_1-D-A_2 구조에서 D는 전자 주개로서 2차원 방향으로 공액 길이가 확장된 벤조디사이오펜(two-dimensional benzodithiophene, 2DBDT)와 같이 평면성 및 용해도가 우수한 유도체를 사용하고, A_1은 본 명세서를 통해 개발한 낮은 합성 복잡성 기반의 3-플루오르피리딘(3-Fluoropyridine, FPy), A_2는 벤조디사이오펜디온(Benzodithiophenedione, BDD)과 같은 유도체들을 각각 전자 받개로서 사용하여 고성능 고분자 백본을 갖도록 설계 및 합성한다.

【0088】결과적으로 합성된 고분자들은 상용 고분자들과 비교할 경우, 높은 분자량을 갖는 동시에 일반적인 유기 용매들에 높은 용해도를 가지며, 넓은 밴드갭을 가지는 동시에 깊은 HOMO(High occupied molecular orbital) 에너지 준위를 가져 저비용 기반의 고효율/고투과성 유기태양전지를 개발하는 것이 가능하다.

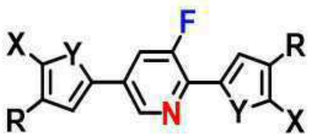
【0089】또한, 본 발명은 전자 받개 특성의 신규 A_1 구조를 합성하는 방법을 제공하고, 이를 기반으로 한 고분자들의 물리적, 광학적 및 전기화학적 특성을 체

계적으로 조사 및 분석하여 제공하는 것을 목적으로 한다. 특히, 가장 높은 효율을 나타낸 PM6(FPy=0.2)는 구조-성질 관계 측면에서 유기태양전지의 박막 및 배향 특성을 조사 및 분석하여 효율적인 반투명 유기태양전지 소자 제작 방법을 제공한다.

【0090】 본 발명은 약한 전자친화도를 갖지만 높은 방향족성으로 산화 안장성이 우수한 비대칭 구조의 3-플루오르피리딘(3-Fluoropyridine, FPy)의 특성을 활용하기 위하여, 먼저 FPy 코어에 곁사슬이 치환된 π 스페이서를 도입하고, 최종적으로 Br과 같은 할로겐 리간드를 치환, 총 2단계의 합성 과정을 평균 86.5% 이상의 높은 수율로 FPy 최종 모노머를 얻을 수 있다.

【0091】 이를 기반으로 새롭게 설계된 도너-억셉터(Donor-Acceptor, D-A) 또는 D-A_1-D-A_2 구조의 고성능 고분자를 중합하는 방법을 제공한다.

【0092】 [화학식 1]

【0093】 

【0094】 상기 화학식 1에서, X는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로겐 (Cl, Br, I), 슈도할로겐 (OTf, OPO$(OR)_2$), OAc) 이고, Y는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 칼코겐 (N-R, O, S, Se) 이다.

【0095】 특히, 곁사슬 R은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 씨아노기; 할로겐기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폭시기;

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

【0096】본 발명에서 제시하는 신규 FPy 모노머 기반 고분자는 다음의 화학식 2 내지 화학식 5와 같이 확장될 수 있다.

【0097】[화학식 2]

【0098】 $\left[D - A \right]_n$

【0099】상기 식에서, D는 전자 주개로서, 2차원 방향으로 공액 길이가 확장되어, 평면성 및 용해도가 우수한 유도체 화합물이고,

【0100】A는 상기 억셉터 단위체이며,

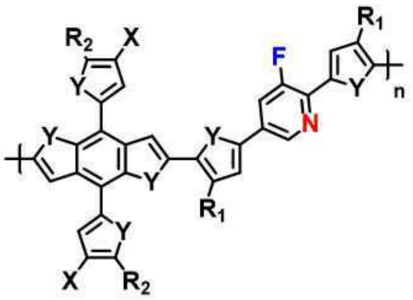
【0101】n은 1 ~ 10,000의 정수이다.

【0102】상기 유도체 화합물은 2차원 방향으로 공액 길이가 확장된 벤조디사이오펜(two-dimensional benzodithiophene)을 포함할 수 있 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

【0103】상기 억셉터 단위체는 성기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

【0104】상기 화학식 2의 유기 반도체 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

【0105】[화학식 3]

【0106】 

【0107】상기 화학식 3에서,

【0108】X는 반응성 리간드로서 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로겐 또는 슈도할로겐이고, 상기 할로겐은 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택되고. 상기 슈도할로겐은 OTf, OPO(OR)$_2$) 및 아세톡시기로 이루어진 군에서 선택되며,

【0109】Y는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 칼코겐이며, 상기 칼코겐은 N-R, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되고,

【0110】R_1 및 R_2는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 씨아노기; 할로겐기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폭시기; 치환 또는 비

치환된 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 및 Se로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소를 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택되거나 인접한 2개의 치환기는 축합고리를 형성할 수 있으며,

【0111】 n은 1 ~ 10,000의 정수이다.

【0112】 [화학식 4]

【0113】 $$\left[\left[D-A_1 \right]_l \left[D-A_2 \right]_m \right]_n$$

【0114】 상기 식에서, D는 전자 주개로서, 2차원 방향으로 공액 길이가 확장되어, 평면성 및 용해도가 우수한 유도체 화합물이고,

【0115】 A_1 및 A_2는 상기 억셉터 단위체이고,

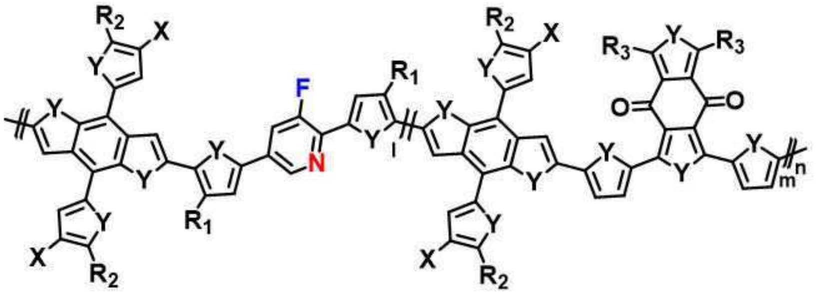
【0116】 l은 몰분율로서, $0 \leq l < 1$인 실수이고, m은 몰분율로서, $0 < m \leq 1$인 실수이며, $l+m = 1$이고, n은 1 ~ 10,000의 정수이다.

【0117】 본 발명의 일 구현예에서 상기 유도체 화합물은 2차원 방향으로 공액 길이가 확장된 벤조디사이오펜(two-dimensional benzodithiophene)을 포함할 수 있다.

【0118】 상기 A_1은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 A_2는 벤조디사이오펜디온(Benzodithiophenedione) 유도체일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

【0119】 상기 화학식 4의 유기 반도체 화합물은 하기 화학식 5로 표시되는 화합물일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

【0120】 [화학식 5]

【0121】 

【0122】 상기 화학식 5에서,

【0123】 X는 반응성 리간드로서 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로겐 또는 슈도할로겐이고, 상기 할로겐은 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택되고. 상기 슈도할로겐은 OTf, $OPO(OR)_2$) 및 아세톡시기로 이루어진 군에서 선택되며,

【0124】 Y는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 칼코겐이며, 상기 칼코겐은 N-R, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되고,

【0125】 R_1 내지 R_3은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 씨아노기; 할로겐기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬

기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폭시기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 카바졸기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 싸이오닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 에스터기; 및 N, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소를 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택되거나 인접한 2개의 치환기는 축합고리를 형성할 수 있으며,

【0126】 l은 몰분율로서, $0 \leq l < 1$인 실수이고, m은 몰분율로서, $0 < m \leq 1$인 실수이며, $l+m = 1$이고, n은 1 ~ 10,000의 정수이다.

【0127】 상기 FPy 최종 모노머(화학식 1) 및 이를 기반으로 신규 설계된 D-A 구조(화학식 3) 및 $D-A_1-D-A_2$ 구조(화학식 5)의 고성능 고분자 화합물들의 제조방법은, 1) 상기 화학식 1, 화학식 3 및 화학식 5로 표시되는 각각의 화합물들을 용매에 용해시켜 혼합용액을 제조하는 단계; 2) 상기 혼합용액에 착화합물 촉매 및 조촉매를 첨가하여 혼합물을 제조하는 단계; 3) 상기 혼합물을 가열하여 C-C 커플링시키는 단계; 4) 실리카겔 담지된 컬럼크로마토그래피를 통해 부산물 및 불순물을 정제하는 단계; 5) 메탄올 및 에탄올에 침전시켜 필터 및 수거하는 단계; 등을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

【0128】상기 단계 1)의 용매는 톨루엔, 톨루엔과 테트라하이드로퓨란(1:1 vol%), 톨루엔과 디메틸포름아마이드(1:10 vol%), 클로로벤젠 중에서 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

【0129】상기 단계 2)의 착화합물 촉매는 $Pd(PPh_3)_4$, $Pd(dba)_2$ 및 $Pd_2(dba)_3$ 중에서 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 조촉매는 P(o-tolyl)$_3$, pph$_3$, 및 Pcy_3HBF_4 중에서 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

【0130】상기 단계 3)의 가열 온도는 80 내지 180℃의 온도에서 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

【0131】상기 단계 4)의 컬럼 정제는 전개액으로 헥산, 에틸아세테이트, 디클로로메탄, 디클로로프로판, 클로로포름을 단일 또는 혼합하여 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

【0132】상기 단계 5)의 경우에 따라서 침전 없이 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

【0133】또한, 본 발명의 상기 고분자들은 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.

【0134】또한, 본 발명의 상기 고분자 화합물은, 특히 전자 주개로서 상기 고분자 화합물을 포함하는 유기태양전지를 제공한다.

【0135】구체적으로, 상기 유기태양전지의 제조방법은 1) 제1전극을 준비하는 단계; 2) 상용 또는 문헌에 보고된 고분자와 개발된 단분자를 이성분으로 활용하거나 상용 또는 문헌에 보고된 고분자와 단분자 조합에 개발된 단분자를 추가하여 삼성분으로 활용하여 유기용매에 녹여 혼합용액을 제조하는 단계; 3) 제1전극 위에 상기 혼합용액을 코팅하고 건조하여 광활성층을 형성하는 단계; 4) 광활성층 위에 제2전극을 형성하는 단계를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

【0136】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 역 구조(Inverted structure) 모두 가능하다.

【0137】상기 단계 2)의 광활성층은 상기 화학식 1 내지 5로 표시되는 단분자와 상용 또는 문헌에 보고된 PBDB-T (CAS NO: 1415929-08-4), PM6 (CAS NO: 1802013-83-7), PM7 (CAS NO: 2239295-71-5), $PC_{71}BM$ (CAS NO: 609771-63-3), IDIC (CAS NO: 1883441-92-6), ITIC-4F (CAS NO: 2097998-59-7), Y6 (CAS NO: 2304444-49-1), BTP-BO-4Cl (CAS NO: 2447642-41-1), BTP-eC9 (CAS NO: 2598965-39-8) 등 다양한 도너 고분자 및 억셉터 단분자들과 벌크헤테로정션(Bulkheterojunction)으로 형성되는 것을 특징으로 하며, 이에 한정되지 않는다.

【0138】본 발명에서는 낮은 합성 복잡성을 갖는 3-플루오르피리딘(3-

Fluoropyridine, FPy) 억셉터 단위체 개발(도 1, 도 2 참조)에 따른 FPy 기반 전자 주개용 유기 반도체의 설계 및 합성에 관한 것으로, 신규 D-A 또는 D-A_1-D-A_2 구조의 고분자, 총 4종(도 5, 도 7 참조)을 합성하였다.

【0139】중합 시에 사용되는 (4,8-Bis(5-(2-ethylhexyl)-4-fluorothiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl)bis(trimethylstannane) (F-2DBDT) (CAS NO: 1514905-25-9)와 1,3-Bis(5-bromothiophen-2-yl)-5,7-bis(2-ethylhexyl)benzo[1,2-c:4,5-c′]dithiophene-4,8-dione (BDD) (CAS NO: 1415929-78-0)는 Solarmer Inc., (4,8-Bis(4-chloro-5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl)bis(trimethylstannane) (Cl-2DBDT) [CAS NO. 2239295-69-1]는 Sunatech Inc.에서 구입 후 정제 없이 사용되었다.

【0140】유기태양전지 소자 제작시에 사용되는 억셉터의 경우, Solarmer Inc.의 BTP-eC9 (CAS NO: 2598965-39-8)를 사용하였으며, 정공수송층과 전자수송층 물질로는 Heraeus Inc.의 PEDOT:PSS (AI4083)와 Sunatech Inc.의 2,9-Bis[3-[[3-(dimethylamino)propyl]amino]propyl]-anthra[2,1,9-def:6,5,10-d′e′f′]diisoquinoline-1,3,8,10(2H,9H)-tetrone (PDINN) (CAS No. 1020180-01-1) 을 사용하였다. 이외의 달리 언급되지 않는 한, 모든 화학 물질들은 TCI에서 구입 후 정제 없이 사용되었다.

【0142】<실시예 1> 모노머 M1의 합성 [도 1 참조]

【0143】 Schlenk 플라스크에서 2,5-디브로모-3-플루오르피리딘 (0.79 g, 3.1 mmol)와 4-(2-에틸헥실)-2-티오펜보론산 피나콜 에스테르 (2.5 g, 3.02 mmol)을 넣고 건조한 톨루엔 (93.0 ml)에 용해시켰다.

【0144】 N_2로 15분간 탈기한 후 $Pd(PPh_3)_4$ (100 mg)와 2M K_2CO_3 (37.0 ml)를 첨가하였다. 반응 혼합물을 가열하고 N_2 분위기 하에서 24시간 동안 80℃에서 교반하였다. 반응이 완료되면 반응 혼합물에 물을 붓고 디클로로메탄 (MC)으로 추출하였다. 유기상을 분리하고 황산마그네슘으로 건조시켰다.

【0145】 감압 하에서 용매를 제거한 후, 잔류물을 헥산 (Hxn)/MC = 3/1 (v/v)을 전개액으로 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 1.28 g의 M1이 연노랑색 오일로 얻어졌다 (85.0 % 수율).

【0146】 ^1H NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) = 8.63-8.62 (s, 1H), 7.60-7.59 (s, 1H), 7.57-7.56 (s, 1H), 7.18 (s, 1H), 7.04 (s, 1H), 6.94 (s, 1H), 2.59-2.56 (m, 4H), 1.62-1.59 (m, 2H), 1.36-1.25 (m, 16H), 0.93-0.85 (m, 12H) [도 3 참조].

【0148】 <실시예 2> 최종 모노머 M2(=FPy)의 합성 [도 1 참조]

【0149】 Schlenk 플라스크에서 M1 (0.70 g, 1.44 mmol)를 건조한 디메틸포름아마이드 (43.0 mL)에 용해시켰다. N_2로 15분간 탈기한 후 N-브로모숙신이미드 (0.54 g, 3.0 mmol)를 몇 번에 걸쳐 천천히 첨가 하였다.

【0150】 N_2 분위기 및 어두운 상태에서 12시간 동안 교반하였다. 반응이 완료되면 반응 혼합물에 물을 붓고 디클로로메탄 (MC)으로 추출하였다. 유기상을 분리하고 황산마그네슘으로 건조시켰다.

【0151】 감압 하에서 용매를 제거한 후, 잔류물을 헥산 (Hxn)/MC = 4/1 (v/v)을 전개액으로 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 1.27 g 의 M2(=FPy)이 연노랑색 고체로 얻어졌다 (88.0 % 수율).

【0152】 ^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) = 8.51 (s, 1H), 7.52-7.49 (m, 1H), 7.44 (s, 1H), 7.03 (s, 1H), 2.54-2.51 (m, 4H), 1.66-1.61 (m, 2H), 1.37-1.25 (m, 16H), 0.96-0.84 (m, 12H) [도 4 참조].

【0154】 <실시예 3> D-A 구조 P(F-FPy)의 합성 [도 5 참조]

【0155】 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 M2(=FPy) (128.7 mg, 0.20 mmol), F-2DBDT (188.1 mg, 0.20 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (7.0 mg)를 넣고 뚜껑을 닫았다. 30분이상 진공을 잡은 후 N_2로 바꿔서 15분 동안 강하게 불어 넣고, 건조한 톨루엔 (5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다.

【0156】 이 후 반응 혼합물을 110° C로 가열하고 24시간 동안 교반하였다. 2-브로모사이오펜 2~3 방울을 사용하여 앤드캡핑을 한 후 1시간 정도 추가로 교반하였다. 반응물을 메탄올에 침전 시켜 약 30분 동안 교반시킨 뒤, 침전물들을 골무에 여과시켰다.

【0157】이어서 메탄올 (24시간), 아세톤(12시간), 헥산(12시간) 순서로 Soxhlet 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 마지막으로 클로로포름(12시간)에 용해시켜 붉은색의 P(F-FPy) 물질 187 mg (84.9% 수율)을 얻었다.

【0158】 ^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) [도 6 참조].

【0160】<실시예 4> $D-A_1-D-A_2$ 구조 P(F-FPy)(PM6=0.2)의 합성 [도 7 참조]

【0161】10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 M2(=FPy) (102.3 mg, 0.16 mmol), BDD (30.7 mg, 0.04 mol), F-2DBDT (188.1 mg, 0.20 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (7.0 mg)를 넣고 뚜껑을 닫았다.

【0162】30분이상 진공을 잡은 후 N_2로 바꿔서 15분 동안 강하게 불어 넣고, 건조한 톨루엔 (5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 이 후 반응 혼합물을 110 ° C로 가열하고 18시간 동안 교반하였다. 2-브로모사이오펜 2~3 방울을 사용하여 앤드캡핑을 한 후 1시간 정도 추가로 교반하였다.

【0163】반응물을 메탄올에 침전 시켜 약 30분 동안 교반시킨 뒤, 침전물들을 골무에 여과시켰다. 이어서 메탄올 (24시간), 아세톤(12시간), 헥산(12시간) 순서로 Soxhlet 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 마지막으로 클로로포름(12시간)에 용해시켜 붉은 보라색의 P(F-FPy) 물질 185 mg (82.2% 수율)을 얻었다.

【0164】 ^1H NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) [도 8 참조].

【0166】 <실시예 5> D-A_1-D-A_2 구조 PM6(FPy=0.2)의 합성 [도 7 참조]

【0167】 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 M2(=FPy) (25.7 mg, 0.04 mmol), BDD (122.7 mg, 0.16 mol), F-2DBDT (188.1 mg, 0.20 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (7.0 mg)를 넣고 뚜껑을 닫았다.

【0168】 30분이상 진공을 잡은 후 N_2로 바꿔서 15분 동안 강하게 불어 넣고, 건조한 톨루엔 (5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 이 후 반응 혼합물을 110 ° C로 가열하고 12시간 동안 교반하였다.

【0169】 2-브로모사이오펜 2~3 방울을 사용하여 앤드캡핑을 한 후 1시간 정도 추가로 교반하였다. 반응물을 메탄올에 침전 시켜 약 30분 동안 교반시킨 뒤, 침전물들을 골무에 여과시켰다.

【0170】 이어서 메탄올 (24시간), 아세톤(12시간), 헥산(12시간), 디클로로메탄(24시간) 순서로 Soxhlet 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 마지막으로 클로로포름(24시간)에 용해시켜 붉은 보라색의 P(F-FPy) 물질 210 mg (87.4% 수율)을 얻었다.

【0171】 ^1H NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) [도 9 참조].

【0173】 <실시예 6> D-A_1-D-A_2 구조 PM7(FPy=0.2)의 합성 [도 7 참조]

【0174】 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 M2(=FPy) (25.7 mg, 0.04 mmol), BDD (122.7 mg, 0.16 mol), Cl-2DBDT (194.7 mg, 0.20 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (7.0 mg)를 넣고 뚜껑을 닫았다.

【0175】 30분이상 진공을 잡은 후 N_2로 바꿔서 15분 동안 강하게 불어 넣고, 건조한 톨루엔 (5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 이 후 반응 혼합물을 110 ° C로 가열하고 12시간 동안 교반하였다.

【0176】 2-브로모사이오펜 2~3 방울을 사용하여 앤드캡핑을 한 후 1시간 정도 추가로 교반하였다. 반응물을 메탄올에 침전 시켜 약 30분 동안 교반시킨 뒤, 침전물들을 골무에 여과시켰다.

【0177】 이어서 메탄올 (24시간), 아세톤(12시간), 헥산(12시간), 디클로로메탄(24시간) 순서로 Soxhlet 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 마지막으로 클로로포름(24시간)에 용해시켜 붉은 보라색의 P(F-FPy) 물질 221 mg (90.1% 수율)을 얻었다.

【0178】 ^1H NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) [도 10 참조].

【0180】 <실시예 7> 3-플루오르피리딘 기반 전자 주개용 효율적인 유기 반도체의 설계, 합성 및 응용: 낮은 합성 복잡성을 갖는 신규 억셉터 개발, 컴퓨팅 시뮬레이션 계산 및 분석 [도 2, 11, 12 참조]

【0181】 기개발된 고성능 고분자(PM6/7)의 BDD 억셉터와 신규 개발한 FPy 억셉터의 합성 복잡성 비교: 합성 복잡성(Synthetic complexity, SC; Macromolecules 2015, 48, 3, 453-461)이란 2015년 Ricardo Po. 연구진이 유기태양전지 소재들의 상용화 지수를 평가한 수식으로, 총 합성 단계 수(Number of synthetic steps, NSS), 총 수율의 역수(Reciprocal yield, RY), 총 작업 수(Number of operation units for the isolation/purification, NUO), 총 컬럼 정제 수(Number of column chromatographies for the isolation/purification, NCC), 유해 인자 수(Number of hazardous chemicals, NHC)와 같이 정규화된 데이터베이스 안에서 5가지의 파라미터 순서대로 35%, 25%, 15%, 15%, 10%의 가중치를 두어 합산한 것이다.

【0182】 따라서, SC가 0에 가까울수록 높은 상용화 가능성을 가지며, 가격 경쟁력이 우수하다고 할 수 있다. 신뢰성 기반의 합성 복잡성 평가를 위해 현재 세계에서 가장 많이 쓰이며 잘 알려진 PM6/7과 같은 고효율 고분자들을 구성하는 BDD 단위체와 신규 개발한 FPy를 비교 분석하였다.

【0183】 도 2에서 볼 수 있듯이, BDD 단위체는 NSS(4단계), RY(3.13), NUO(7번), NCC(3번), NHC(3개)를 각각 나타냈다. 반면, 신규 개발한 FPy의 경우 NSS(2단계), RY(1.34), NUO(2번), NCC(2번), NHC(1개)로 모든 파라미터들에서 보다 낮은 값을 나타냈다.

【0184】 따라서, 두 단위체 중 BDD는 100%의 합성 복잡성을 갖는 반면 FPy는 약 35.8%의 합성 복잡성을 갖는다. 다시 말해서 FPy가 BDD와 비교하여 2.8배 이상 가격 경쟁력이 있다고 평가할 수 있는 것이다.

【0185】신규 개발한 FPy 억셉터의 컴퓨팅 시뮬레이션 계산 및 분석: 다음으로 FPy 단위체의 억셉터로서 특성을 알아보기 위해 컴퓨팅 시뮬레이션을 통해 MM2 계산(Chem3D 15.0)을 수행하였다.

【0186】앞서 언급된 BDD는 중간 정도의 전자 끌개 특성을 갖는 고평면성 유도체로서 고분자 사슬에 온도 의존 응집(Thermal-dependent aggregation) 효과를 일으켜 일반적인 유기 용매들에 높은 용해도와 중합도를 동시에 얻을 수 있는 장점이 있다.

【0187】이와 마찬가지로 FPy 유도체 또한 양단에 알킬 곁 사슬이 도입된 사이오펜을 도입하여 온도 의존 응집 효과를 일으킬 수 있으며, 상대적으로 약한 전자 끌개 특성을 갖지만 높은 방향족성으로 인해 고분자의 보다 깊은 HOMO 에너지 준위를 갖도록 설계할 수 있다. 더욱 중요한 것은 FPy 코어를 기준으로 비대칭 구조를 갖기 때문에 고분자에 BDD 보다 큰 쌍극자 모멘트를 부여할 수 있으며, 도 11에서와 같이 고평면성 유도체 개발이 가능하다.

【0188】특히, 도 12에서 볼 수 있듯이 F와 N 원소에 인접하는 오른쪽 사이오펜의 경우 이중 비공유 결합으로 인해 고분자 백본을 따라 평면성을 유지한 채 안정적인 구조를 찾아갈 확률이 높아 π-π stacking을, 왼쪽 사이오펜의 경우 상대적으로 준안정적인 구조를 갖지만 고분자의 높은 용해도를 부여할 수 있어 높은 공정성을 각각 기대할 수 있다.

【0190】 <실시예 8> 3-플루오르피리딘 기반 전자 주개용 효율적인 유기 반도체의 설계, 합성 및 응용: 물리적, 광학적 및 전기화학적 특성 분석 [도 13, 14, 15 참조]

【0191】 고분자들의 물리적 특성: Stille coupling 반응을 통해 중합한 네 고분자, P(F-FPy), P(F-FPy)(PM6=0.2), PM6(FPy=0.2), PM7(FPy=0.2)를 평균 86% 이상의 높은 수율로 합성하는 데 성공하였다.

【0192】 Polystyrene를 표준 물질로 사용한 겔 투과 크로마토그래피(Gel permeation chromatography, GPC)를 통해 상대 분자량을 측정한 결과, 고분자 모두 3만 부근의 수평균분자량 (Number average molecular weight, M_n)과 2점대의 다분산지수 (Polydispersity index, PDI)로 적절한 분자량을 형성하였다.

【0193】 D-A 구조의 고분자와 D-A_1-D-A_2 구조를 갖는 세 고분자들을 비교할 때, 삼량체(terpolymer)로 설계된 고분자들이 상대적으로 높은 분자량을 나타냈고, 이는 분자 사슬에 FPy 유도체와 BDD가 혼합 사용됨에 따라 고분자의 강성(rigidity)을 줄이기 때문이다.

【0194】 도 13에서 볼 수 있듯이, 열 중량 분석 (Thermo-gravimetric analysis, TGA)을 수행한 결과, 네 고분자 모두 분해 온도 T_d (시료 중량 감소가 5% 발생하는 온도)가 350° C 이상으로 나타났다. 이는 네 구조 모두 유기태양전지와 같은 유기 전자 응용 분야에 적용 가능한 열 안정성을 보장함을 의미한다.

【0195】 시차 주사 열량계 (Differential scanning calorimeter, DSC) 측정을 통해 분자 구조들의 결정질 특성을 조사하였다. 그 결과 도 14에서 볼 수 있듯이, 네 구조 모두 25-300° C 사이에서 명백한 열 전이가 나타나지 않았다. 측정 결과에 대한 자세한 내용은 표 1(고분자들의 물리적 특성 분석 결과)에 요약되어 있다.

【0196】 【표 1】

구분	Yield [%]	M_n[Da]	M_w[Da]	PDI	T_d[°C]
P(F-FPy)	84.9	26,304	62,220	2.36	350
P(F-FPy)(PM6=0.2)	82.2	35,358	89,133	2.52	353
PM6(FPy=0.2)	87.4	41,033	92,661	2.26	358
PM7(FPy=0.2)	90.1	39,200	87,334	2.23	369

【0198】 고분자들의 광학적·전기화학적 특성: 네 고분자의 광학적 및 전기화학적 특성이 UV-Vis 분광법(UV-Vis spectroscopy) 및 순환 전압전류법 (Cyclic voltammetry, CV)에 의해 연구되었다.

【0199】 도 15a 및 도 15b에서 볼 수 있듯이, 모든 고분자들은 용액보다 필름 상태에서 명확한 0-0 숄더 피크가 관찰되고, 0-0 피크가 0-1 피크보다 높은 세기를 나타내는 등 향상된 응집 거동을 나타냈다.

【0200】 특히 필름 상태에서 모든 고분자들이 300-400 nm 및 500-650 nm 부근에서 2개의 명확한 흡수 밴드를 전형적으로 나타냈고, 이는 π-π* 전이 및 분자 내 전자 이동 (Intramolecular charge transfer, ICT)에 해당된다.

【0201】이는 700-950 nm의 범위내에서 강한 흡수 밴드를 가지는 BTP-eC9 억셉터와 상호보완적이다. 박막 상태에서 각각의 흡수 onset으로부터 계산된 P(F-FPy), P(F-FPy)(PM6=0.2), PM6(FPy=0.2) 및 PM7(FPy=0.2)의 광학적 밴드갭 (E_g^{opt})은 2.10 eV, 1.91 eV, 1.84 eV 및 1.85 eV로 D-A 에서_D-A_1-D-A_2 구조 설계됨에 따라, 상대적으로 BDD 보다 약한 FPy의 전자 끌개 특성이 보완되는 것을 볼 수 있다.

【0202】도 15c에서와 같이 고분자들의 CV 곡선을 통해 프론티어 에너지 준위들이 각각의 산화-환원 곡선으로부터 계산되었다. HOMO (E_{LUMO}) 및 LUMO 에너지 레벨 (E_{HOMO})은 각각 onset 산화 포텐셜 (E_{ox}^{onset}) 및 환원 포텐셜 (E_{red}^{onset})에 있어 다음의 전기 화학적 방정식에 의해 얻어진다.

【0203】EHOMO 또는 LUMO = -4.8 - ($E_{ox\ 또는\ red}^{onset}$ - $E_{1/2,\ ferrocene}$), 여기서 $E_{1/2,\ ferrocene}$ = 0.48 eV (측정된 데이터). 결과적으로, P(F-FPy), P(F-FPy)(PM6=0.2), PM6(FPy=0.2), PM7(FPy=0.2) 고분자들의 HOMO 및 LUMO 에너지 준위들은 순서대로 -5.71 eV 및 -3.61 eV, -5.66 eV 및 -3.75 eV, 및 -5.58 eV 및 -3.74 eV, -5.68 eV 및 -3.83 eV으로 나타났다. NNFAs가 PBDB-T 및 PM6과 같은 도너 중합체와 혼합될 때 프론티어 에너지 레벨은 잘 정렬될 것으로 예상되며, 이는 효율적인 전하 이송을 선호한다.

【0204】추가적으로, 근적외선 (Near-infrared, NIR) 억셉터인 BTP-eC9의 HOMO 및 LUMO 에너지 준위가 -5.68 eV 및 -4.05 eV 임을 고려할 때, P(F-FPy)를 제외한 모든 고분자에서 최소화된 에너지 오프셋(Energy offset)을 가져 적은 에너지 손실을 가질 것으로 예상된다.

【0205】특히, FPy가 도입될수록 깊은 HOMO 에너지 준위를 가져 open-circuit voltage (V_{oc})가 P(F-FPy), PM7(FPy=0.2), P(F-FPy)(PM6=0.2), PM6(FPy=0.2) 순으로 증가할 것으로 기대하였다. 광학적 및 전기화학적 특성들을 나타내는 자세한 수치들은 표 2(고분자들의 광학적 및 전기화학적 특성 분석 결과)에 정리하였다.

【0206】【표 2】

구분	UV-Vis spectroscopy	Cyclic voltammetry		
	$E_g^{opt, a)}$ [eV]	E_{ox}^{onset} [V]	$E_{HOMO}^{b)}$ [eV]	$E_{LUMO}^{b)}$ [eV]
P(F-FPy)	2.10	1.39	-5.71	-3.61
P(F-FPy)(PM6=0.2)	1.91	1.34	-5.66	-3.75
PM6(FPy=0.2)	1.84	1.26	-5.58	-3.74
PM7(FPy=0.2)	1.85	1.36	-5.68	-3.83

【0207】 [a] baseline에서 스펙트럼의 낮은 에너지 에지 상 탄젠트 교차 부근으로 계산됨; [b] $E_{HOMO\ or\ LUMO}$ = -4.8 - [$E_{ox\ or\ red}^{onset}$ (vs. Ag/AgCl) - $E_{1/2}$(Fc/Fc^+ vs. Ag/AgCl)] ($E_{1/2}$(Fc/Fc^+ vs. Ag/AgCl) = 0.48 eV).

【0209】<실시예 9> 3-플루오르피리딘 기반 전자 주개용 효율적인 유기 반도체의 설계, 합성 및 응용: 유기태양전지 제작, 결정/배향, 모폴로지 분석, 최고 효율의 셀 외부인증 [도 16, 17, 18, 19 및 20 참조]

<u>【0210】고분자들의 정 구조 유기태양전지 최적화</u>: 신규 개발한 네 종의 고분자 모두 1.34 eV의 밴드갭을 갖는 BTP-eC9와 매우 상호 보완적인 광 흡수 및 전

기화학적 특성을 가지고 있기 때문에, 이를 기반으로 한 소자 제작은 매우 합리적이다.

【0211】본 발명에서 사용한 유기태양전지 구조는 정 구조, ITO/PEDOT:PSS(30 nm)/Polymer:BTP-eC9/PDINN(10 nm)/Ag(100 nm)로 적층하여 광전지 성능을 관찰하였다.

【0212】각 소자들은 도너와 억셉터의 비율, 열 처리 온도 및 용매/에디티브 조절을 통해 최적화되었다. 모든 혼합 필름은 두께 100 nm에서 최적화되었다. 마스크를 가린 유효 광활성 측정 면적은 광학현미경을 통해 0.04 cm^2로 확인되었다.

【0213】도 16 a에서 볼 수 있듯이, D-A 구조의 P(F-FPy)가 네 고분자 중에서 0.921 V의 가장 높은 V_{oc}를 나타냈지만 12.2%로 저조한 효율을 나타냈다. 이는 60.9%의 낮은 FF에서 알 수 있듯이, BTP-eC9 억셉터와 고분자 사이의 HOMO 에너지 준위가 역전되어 역학적으로 전하들이 재결합될 수 있는 빌미를 제공하였기 때문이다.

【0214】반면, 삼량체 형태의 D-A_1-D-A_2 구조인 P(F-FPy)(PM6=0.2)는 BDD 유도체가 20% 도입됨에 따라 상대적으로 억셉터 사이의 HOMO 에너지 준위가 정렬되어 14.3%의 보다 나은 효율을 나타냈다.

【0215】BDD 유도체를 80% 도입한 PM6(FPy=0.2) 구조에서는 FF가 75.4%로 가장 높게 나타남에 따라, 준수한 개방전압과 전류 밀도(short circuit current density, J_{sc})로 16.1%의 가장 높은 효율을 달성하였다.

【0216】PM6(FPy=0.2)에서 F-2DBDT를 Cl-2DBDT로 바꾼 PM7(FPy=0.2)의 경우, 0.900 V 이상의 높은 V_{oc}를 나타냈지만 상대적으로 감소된 71.1%의 낮은 FF로 인해 14.7%의 효율을 나타냈다.

【0217】이는 도 16b에서 볼 수 있듯이, 고분자 도너와 단분자 억셉터들의 혼합으로 인해 300-950 nm 전 영역에서 광 반응이 나타났다. 이들 중에서 PM6(FPy=0.2)가 도너와 억셉터 모두에서 80% 이상의 외부 양자 효율 (External quantum efficiency, EQE)을 나타냈으며, 이로 인해 가장 높은 24.8 mA cm^{-2}의 J_{sc}를 달성하였다.

【0218】마지막으로 도 17과 같이, PM6(FPy=0.2) 기반의 가장 높은 효율의 셀은 한국, 대구에 있는 Nano Convergence Practical Application Center (NCPAC)에서 외부평가를 받았으며, 그 결과 16.1% 효율을 인증받았다. 최적화된 장치의 J-V 특성에 대한 자세한 파라미터들은 표 3(고분자들의 최적화된 정 구조 유기태양전지 태양광 성능)에 요약하였다.

【0219】【표 3】

	Annealing[a)] [°C]	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA cm^{-2}]	FF [%]	PCE_{max}/ PCE_{ave}[b)] [%]
P(F-FPy):BTP-eC9 =1:1.2	80	0.921	21.8	60.9	12.2/12.0 ±0.24
P(F-FPy)(PM6=0.2):BTP-eC9 =1:1.2	100	0.896	23.1	69.1	14.3/14.1 ±0.23
PM6(FPy=0.2):BTP-eC9 =1:1.2	100	0.858	24.8	75.4	16.1/15.8 ±0.30
PM7(FPy=0.2):BTP-eC9 =1:1.2	100	0.900	23.0	71.1	14.7/14.5 ±0.19

【0220】a) 후-열 처리 10분 동안 수행되었다; b) 평균 효율은 10개의 독립된 셀들로부터 각 계산되었다. FPy의 도입에 따른 고분자들의 광전지 특성을 자세히 분석하기 위하여, P(F-FPy), P(F-FPy):BTP-eC9, PM6(FPy=0.2) 및 PM6(FPy=0.2):BTP-eC9의 각 필름 상태에서의 결정 및 배향 특성을 Grazing-Incidence Wide-Angle X-ray Scattering (GIWAXS)을 통해 조사하였다.

【0221】도 18의 a 및 c에서 볼 수 있듯이, 고분자만의 결정 및 배향 특성은 매우 유사하게 나타났다. 특히, (100)과 (010) 측면에서 두 고분자 모두 비슷한 크기의 결정 구조를 갖는 것을 확인할 수 있었으며, PM6(FPy=0.2) 박막에서만 BDD 도입으로부터 비롯된 강한 (300) 결정이 추가적으로 나타났다. 그러나, 도 18의 b, d 및 도 19 내지 도 19c에서 볼 수 있듯이, 각 고분자들은 BTP-eC9와 혼합 시 확연히 다른 결정 및 배향 특성을 나타냈는데, 먼저 P(F-FPy):BTP-eC9 혼합 상에서는 P(F-FPy)에서 나타냈던 edge-on 및 face-on 배향이 거의 사라지고, 비정질 특성의 불규칙한 stacking을 볼 수 있었다. 특히, π-π stacking 거리의 경우, 고분자만 있을 때보다 0.19 nm 멀어진 4.01 nm로 나타났으며, 이는 상대적으로 비효율적인 전하 수송 특성을 제공한다.

【0222】반면에, PM6:BTP-eC9 혼합 상은 edge-on 구조는 조금 약화되었지만, 보다 강력한 π-π stacking 특성이 발현됨에 따라 3.64 nm의 매우 가까운 π-π stacking 거리를 나타냈다.

【0223】또한, pole figure에서 볼 수 있듯이 edge-on 구조와 face-on 구조가 1:1에 가까워 매우 균형 잡힌 결정 및 배향 특성을 갖는 것을 확인할 수

있었다.

【0224】 광전지 성능에 있어 활성층의 모폴로지는 전하 수송 및 수집과 긴밀한 관계를 나타낸다. 따라서 PM6(FPy=0.2):BTP-eC9의 최적화된 표면이 atomic force microscopy (AFM)를 통해 면밀히 관찰되었다.

【0225】 도 20에서 볼 수 있듯이, microscale에서 고분자와 억셉터 간 매끄럽고 좋은 모폴로지를 나타냈다. 특히 1.75nm의 root-mean-square (RMS) roughness로 적절한 값을 가져, 효율적인 전자 이송이 가능했던 것으로 판단된다.

【0226】 또한, 1 um 스케일의 상을 확대해 보면 nano-fibril 구조가 관찰되며, 이는 도너-억셉터 interpenetrating networks에 의해 나노스케일 bicontinuous phase separation이 가능함을 나타낸다.

【0227】 따라서, 고분자의 높은 중합도와 나노 스케일 영역에서의 응집 효과를 활용한다면 효율적인 반투명 유기태양전지 소자 제작이 가능할 것으로 기대하였다.

【0229】 <실시예 10> 3-플루오르피리딘 기반 전자 주개용 효율적인 유기 반도체의 설계, 합성 및 응용: 도너 비율 조절에 따른 유기태양전지/반투명 유기태양전지 제작, 고효율 반투명 유기태양전지 실사진 [도 16, 17, 18, 19 및 20 참조]

【0230】 PM6(FPy=0.2) 고분자의 우수한 광전지, 결정/배향 및 모폴로지 특성들을 바탕으로 소량의 고분자만으로도 BTP-eC9 억셉터와 nano-scale 영역에서 long

distance charge transport가 가능한지 확인하기 위해 앞서 제시한 조건과 동일한 정 구조로 소자를 제작하였다.

【0231】 요약하면, PM6(FPy=0.2)와 BTP-eC9 혼합 비율을 1.0:1.0으로 고정했을 때 불투명한 셀에서 15.8%의 효율성을 나타냈으며, 이때 380-780 ㎜에서 광활성층만의 평균 가시광전영역(Average visible transmittance, AVT; Joule 2019, 3, 1803-1809) 투과도는 문헌에 따라 43.9%로 계산되었다.

【0232】 도너의 비율을 0.5, 0.25 그리고 최대 0.2로 줄였을 때 PCE 및 AVT는 14.5% 및 51.1%, 12.4% 및 57.3% 그리고 10.3% 및 58.9%로 매우 준수한 효율 감소율과 높은 투과도를 나타냈다.

【0233】 도 21에서 볼 수 있듯이, 도너의 비율이 상대적으로 감소함에 따라 전 흡수 영역에서 EQE 값이 감소하고 그 결과 J_{sc} 값의 감소로 효율이 감소하게 되었다. 그러나, 도너의 비율을 1.0에서 0.2까지 줄었음에도 각각의 최적화된 두께에서 FF의 감소율이 2.5%밖에 되지 않았다.

【0234】 이는 효율적인 전하이동 특성을 유지하는 것을 의미하며 추가적인 분석 도구들의 활용을 통해 구조-성질 간의 더욱 면밀한 조사가 요구된다. 불투명 셀에서의 괄목할만한 결과를 바탕으로 다음의 정 구조, ITO/PEDOT:PSS(30 nm)/PM6(FPy=0.2):BTP-eC9/PDINN(10 nm)/Ag(13 nm)/WO_3(25 nm)로 반투명 유기태양전지를 제작하였다.

【0235】그 결과, 도너의 비율을 1.0, 0.5, 0.25, 0.2로 줄였음에도 불구하고 불투명 셀에서와 마찬가지로 70% 이상의 높은 FF를 유지하였으며, 도 22에서 볼 수 있듯이, 0.25 도너 비율에서 최대 8.9%의 효율과 44.6%의 가장 높은 AVT를 달성하였다.

【0236】도 23에서 반투명 유기태양전지 소자의 실사진을 볼 수 있다. 이외에도 1.0, 0.5 조건의 반투명 유기태양전지 셀들의 광전지 성능 및 투과율이 최근 문헌들과 비교하였을 때, top research에 등극될 수 있을 만한 성과임을 확인할 수 있었다.

【0237】본 발명에서는 상술한 바와 같이 상기 실시예들을 통하여 3-플루오르피리딘 기반 전자 주개용 효율적인 유기 반도체의 설계, 합성 및 응용하는 방법들을 설명하였으나, 이를 특별히 한정시킬 필요는 없으며, 상기 반응식 들을 만족하는 어떠한 제조 방법도 무방하다.

【0238】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.

【0239】이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할

것이다.

【청구범위】

【청구항 1】

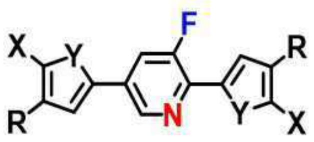
3-플루오르피리딘 화합물을 코어로 하고, 상기 코어에 스페이서가 결합된 억셉터 단위체를 포함하는 유기 반도체 화합물로서,

상기 스페이서는 할라이드 또는 슈도할라이드를 리간드로서 포함하고, 헤테로사이클 고리 안에 칼코겐 원소를 포함하며, 알킬 곁사슬을 포함하는 3-플루오르피리딘 기반 유기 반도체 화합물.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 억셉터 단위체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 3-플루오르피리딘 기반 유기 반도체 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

X는 반응성 리간드로서 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로겐 또는 슈도할로겐이고, 상기 할로겐은 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택되고. 상기 슈도할로겐은 OTf, $OPO(OR)_2$) 및 아세톡시기로 이루어진 군에서 선택되며,

Y는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 칼코겐이며, 상기 칼코겐은

N-R, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되고,

R은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 씨아노기; 할로겐기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폭시기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 카바졸기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 싸이오닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 에스터기; 및 N, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소를 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택되거나 인접한 2개의 치환기는 축합고리를 형성할 수 있다.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 유기 반도체 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 3-플루오르피리딘 기반 유기 반도체 화합물:

[화학식 2]

$$\left[D - A \right]_n$$

상기 식에서, D는 전자 주개로서, 2차원 방향으로 공액 길이가 확장되어, 평

면성 및 용해도가 우수한 유도체 화합물이고,

A는 상기 억셉터 단위체이며,

n은 1 ~ 10,000의 정수이다.

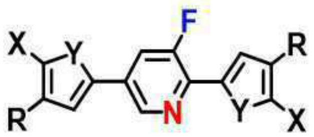
【청구항 4】

제3항에 있어서, 상기 유도체 화합물은 2차원 방향으로 공액 길이가 확장된 벤조디사이오펜(two-dimensional benzodithiophene)을 포함하는 것을 특징으로 하는 3-플루오르피리딘 기반 유기 반도체 화합물.

【청구항 5】

제3항에 있어서, 상기 억셉터 단위체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 3-플루오르피리딘 기반 유기 반도체 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

X는 반응성 리간드로서 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로겐 또는 슈도할로겐이고, 상기 할로겐은 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택되고. 상기 슈도할로겐은 OTf, OPO(OR)$_2$) 및 아세톡시기로 이루어진 군에서 선택되며,

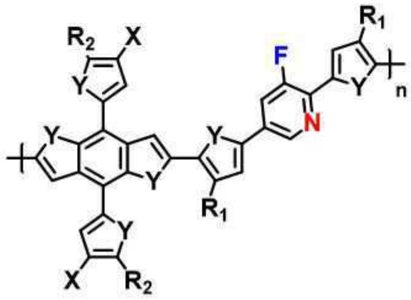
Y는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 칼코겐이며, 상기 칼코겐은 N-R, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되고,

R은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 씨아노기; 할로겐기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폭시기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 카바졸기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 싸이오닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 에스터기; 및 N, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소를 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택되거나 인접한 2개의 치환기는 축합고리를 형성할 수 있다.

【청구항 6】

제3항에 있어서, 상기 유기 반도체 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 3-플루오르피리딘 기반 유기 반도체 화합물:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

X는 반응성 리간드로서 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로겐 또는 슈도할로겐이고, 상기 할로겐은 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택되고. 상기 슈도할로겐은 OTf, $OPO(OR)_2$) 및 아세톡시기로 이루어진 군에서 선택되며,

Y는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 칼코겐이며, 상기 칼코겐은 N-R, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되고,

R_1 및 R_2는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 씨아노기; 할로겐기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폭시기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 카바졸기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 싸이오닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 에스터기; 및 N, O, S

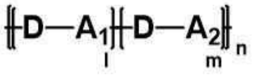
및 Se로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소를 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택되거나 인접한 2개의 치환기는 축합고리를 형성할 수 있으며,

n은 1 ~ 10,000의 정수이다.

【청구항 7】

제1항에 있어서, 상기 유기 반도체 화합물은 하기 화학식 4로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 3-플루오르피리딘 기반 유기 반도체 화합물:

[화학식 4]



상기 식에서, D는 전자 주개로서, 2차원 방향으로 공액 길이가 확장되어, 평면성 및 용해도가 우수한 유도체 화합물이고,

A_1 및 A_2는 상기 억셉터 단위체이고,

l은 몰분율로서, $0 \leq l < 1$인 실수이고, m은 몰분율로서, $0 < m \leq 1$인 실수이며, l+m = 1이고, n은 1 ~ 10,000의 정수이다.

【청구항 8】

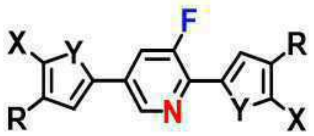
제7항에 있어서, 상기 유도체 화합물은 2차원 방향으로 공액 길이가 확장된

벤조디사이오펜(two-dimensional benzodithiophene)을 포함하는 것을 특징으로 하는 3-플루오르피리딘 기반 유기 반도체 화합물.

【청구항 9】

제7항에 있어서, 상기 A_1은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 3-플루오르피리딘 기반 유기 반도체 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

X는 반응성 리간드로서 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로겐 또는 슈도할로겐이고, 상기 할로겐은 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택되고. 상기 슈도할로겐은 OTf, $OPO(OR)_2$) 및 아세톡시기로 이루어진 군에서 선택되며,

Y는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 칼코겐이며, 상기 칼코겐은 N-R, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되고,

R은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 씨아노기; 할로겐기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폭시기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비

치환된 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 및 Se로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소를 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택되거나 인접한 2개의 치환기는 축합고리를 형성할 수 있다.

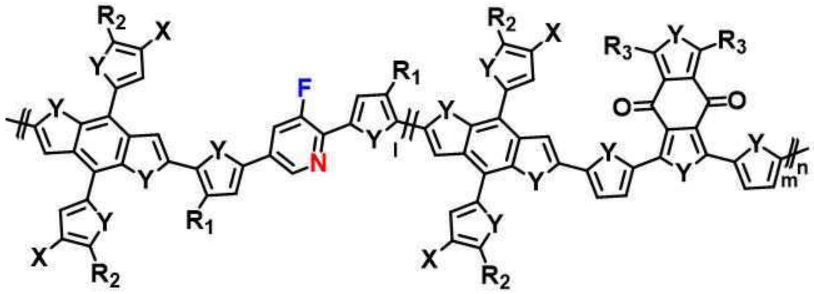
【청구항 10】

제7항에 있어서, 상기 A_2는 벤조디사이오펜디온 (Benzodithiophenedione) 유도체인 것을 특징으로 하는 3-플루오르피리딘 기반 유기 반도체 화합.:

【청구항 11】

제7항에 있어서, 상기 유기 반도체 화합물은 하기 화학식 5로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 3-플루오르피리딘 기반 유기 반도체 화합물:

[화학식 5]



상기 화학식 5에서,

X는 반응성 리간드로서 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로겐 또는 슈도할로겐이고, 상기 할로겐은 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택되고. 상기 슈도할로겐은 OTf, OPO(OR)$_2$) 및 아세톡시기로 이루어진 군에서 선택되며,

Y는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 칼코겐이며, 상기 칼코겐은 N-R, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되고,

R_1 내지 R_3은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 씨아노기; 할로겐기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폭시기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 카바졸기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 싸이오닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 에스터기; 및 N, O, S

및 Se로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소를 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택되거나 인접한 2개의 치환기는 축합고리를 형성할 수 있으며,

l은 몰분율로서, $0 \leq l < 1$인 실수이고, m은 몰분율로서, $0 < m \leq 1$인 실수이며, $l+m = 1$이고, n은 1 ~ 10,000의 정수이다.

【청구항 12】

제1항에 있어서, 상기 유기 반도체 화합물은 전자 주개용인 것을 특징으로 하는 3-플루오르피리딘 기반 유기 반도체 화합물

【청구항 13】

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 3-플루오르피리딘 기반 유기 반도체 화합물을 포함하는 유기전자소자.

【청구항 14】

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 3-플루오르피리딘 기반 유기 반도체 화합물을 전자 주개로 포함하는 광활성층을 구비하는 유기태양전지.

【청구항 15】

제14항에 있어서,

전기가 흐를 수 있는 하부 기판;

상기 하부 기판 위에 적층되는, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 폴리스티렌설포네이트(PEDOT:PSS)를 포함하는 정공수송층;

상기 정공수송층 위에 적층되고, 전자 주개 및 전자 받개를 포함하되, 상기 전자 주개가 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 3-플루오르피리딘 기반 유기 반도체 화합물인 광활성층;

상기 광활성층 위에 적층되는 유기 전자수송층; 및

상기 유기전자수송층 위에 적층되는 전극층을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기태양전지.

【청구항 16】

제14항에 있어서,

전기가 흐를 수 있는 하부 기판;

상기 하부 기판 위에 적층되는 무기 전자수송층;

상기 무기전자수송층 위에 적층되고, 전자 주개 및 전자 받개를 포함하되, 상기 전자 주개가 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 3-플루오르피리딘 기반 유기 반도체 화합물인 광활성층;

상기 광활성층 위에 적층되는, 금속산화물을 포함하는 정공수송층; 및

상기 정공수송층 위에 적층되는, 전극층을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기태양전지.

【청구항 17】

제15항에 있어서, 상기 하부 기판은 ITO 기판이고,

상기 유기 전자수송층은 2,9-Bis[3-[[3-(dimethylamino)propyl]amino]propyl]-anthra[2,1,9-def:6,5,10-d′e′f′]diisoquinoline-1,3,8,10(2H,9H)-tetrone (PDINN)을 포함하며,

상기 전극층은 은(Ag) 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기태양전지.

【청구항 18】

제16항에 있어서, 상기 하부 기판은 ITO 기판이고,

상기 무기 전자수송층은 산화아연(ZnO)을 포함하며,

상기 금속산화물은 산화몰리브덴(MoO_3)을 포함하고,

상기 전극층은 은(Ag) 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기태양전지.

【요약서】

【요약】

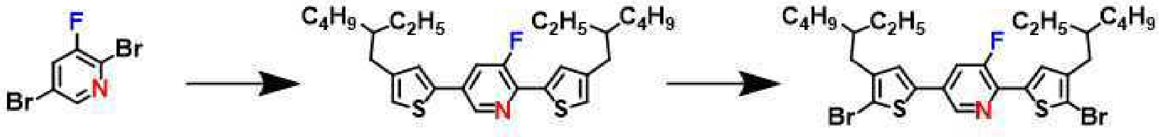
본 발명은 저비용의 원가와 높은 가공성을 기반으로 넓은 밴드갭을 갖는 전자 주개(Electron donor)용 3-플루오르피리딘 기반 유기 반도체 화합물, 이를 포함하는 유기전자소자 및 이를 전자 주개로 포함하는 광활성층을 구비하는 유기태양전지에 관한 것으로, 본 발명에 따른 상기 3-플루오르피리딘 기반 유기 반도체 화합물은 종래의 도너 또는 억셉터들과 조합하여 벌크헤테로정션 또는 레이어바이레이어 구조의 광활성층 물질로 이용될 수 있고, 이를 통하여 고성능/고투과도 유기태양전지를 제공할 수 있다.

【대표도】

도 2

【도면】

【도 1】



【도 2】

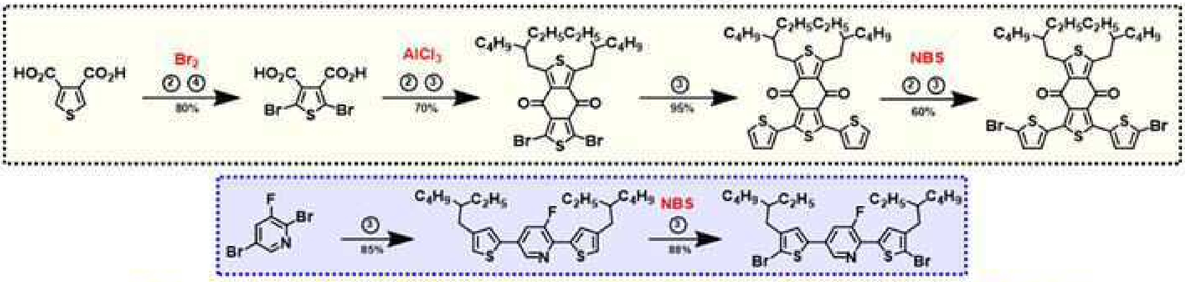
Synthetic Complexity(SC; 값이 0에 가까울 수록 상용화 가능성 ↑)

$= (35 \times NSS/NSS_{max}) + (25 \times RY/RY_{max}) + (15 \times NUO/NUO_{max}) + (15 \times NCC/NCC_{max}) + (10 \times NHC/NHC_{max})$

※ NSS: 합성 스텝 수 RY: 수율(역수) NUO: 정제 과정 횟수 NCC: 컬럼 정제 횟수 NHC: 위험 물질 사용 횟수, (Database 기준, normalized 된 값으로 계산)

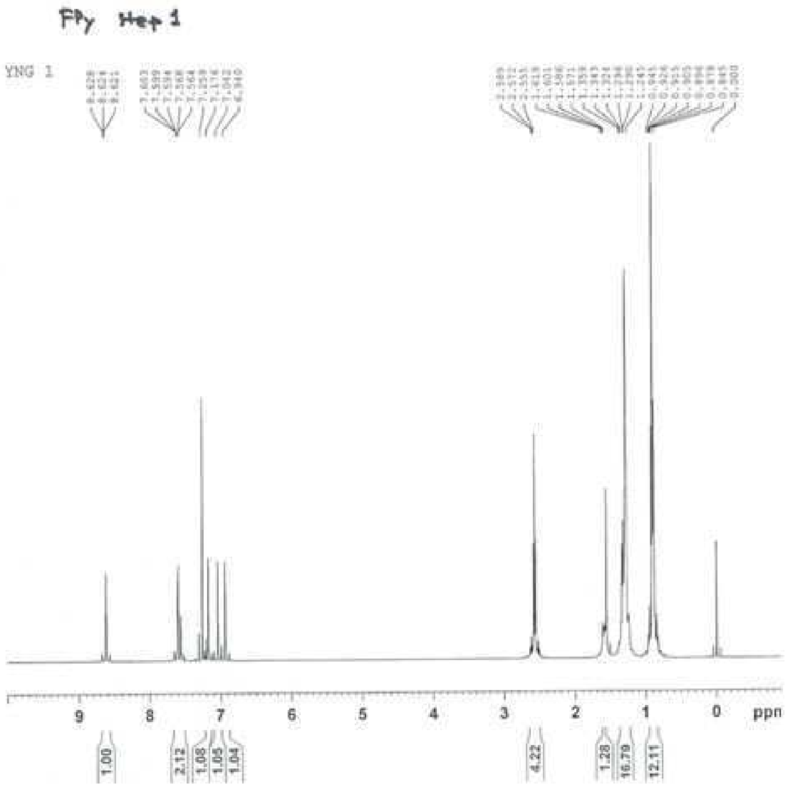
① Quenching/neutralization; ② Extraction; ③ Column chromatography; ④ Recrystallization; ⑤ Distillation/sublimation

→ BDD : NSS (4) & RY (3.13) & NUO (7) & NCC (3) & NHC (3)

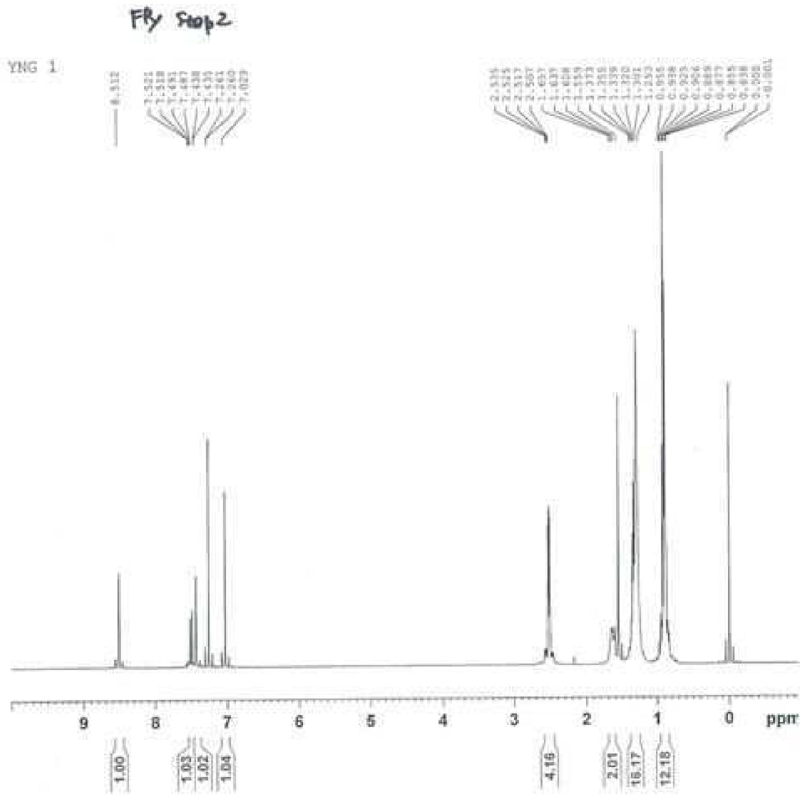


→ FPy : NSS (2) & RY (1.34) & NUO (2) & NCC (2) & NHC (1)

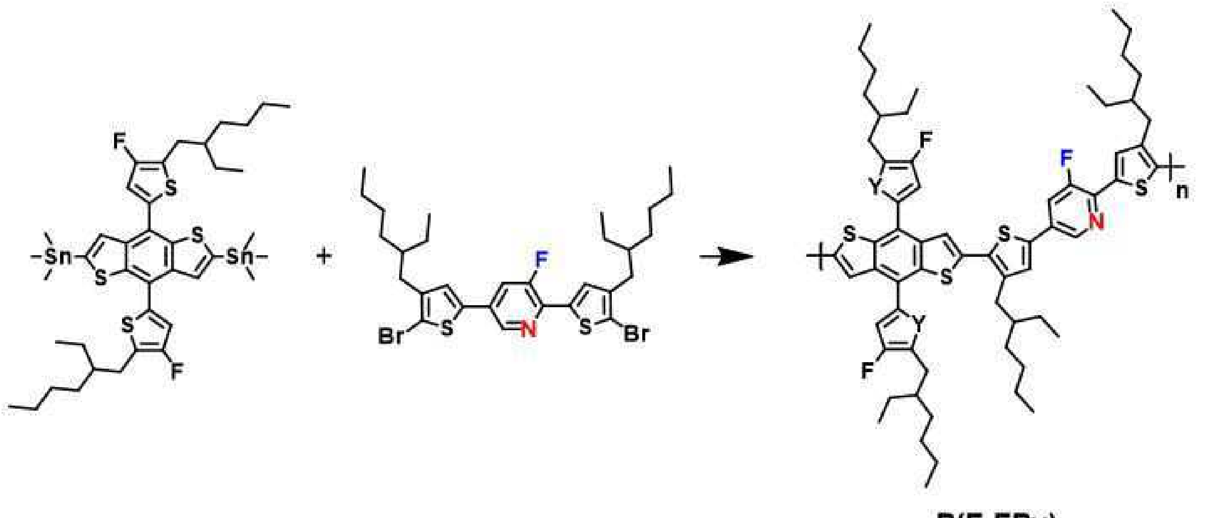
【도 3】



【도 4】

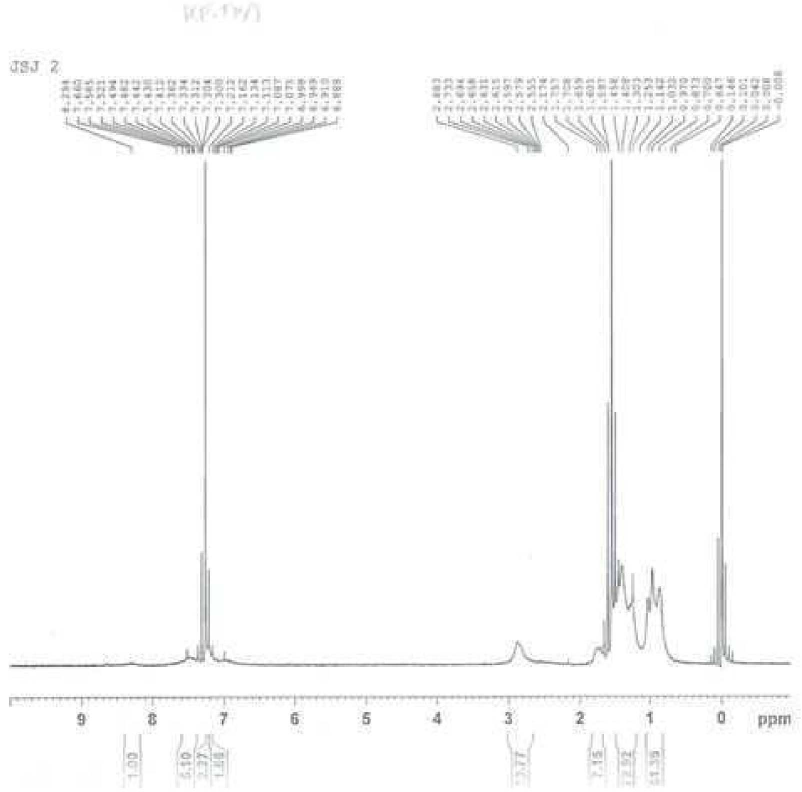

YNG 1
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
ppm
1.00
1.03
1.02
1.04
4.16
2.01
18.17
12.18

【도 5】

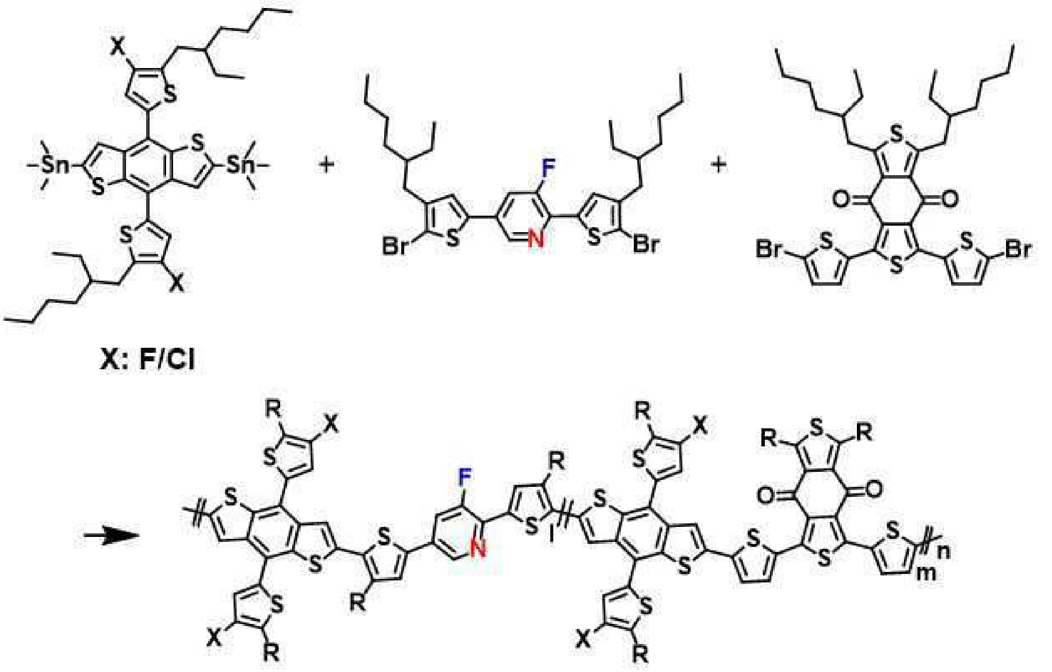

F
S
Sn
+
Br
N

P(F-FPy)

【도 6】

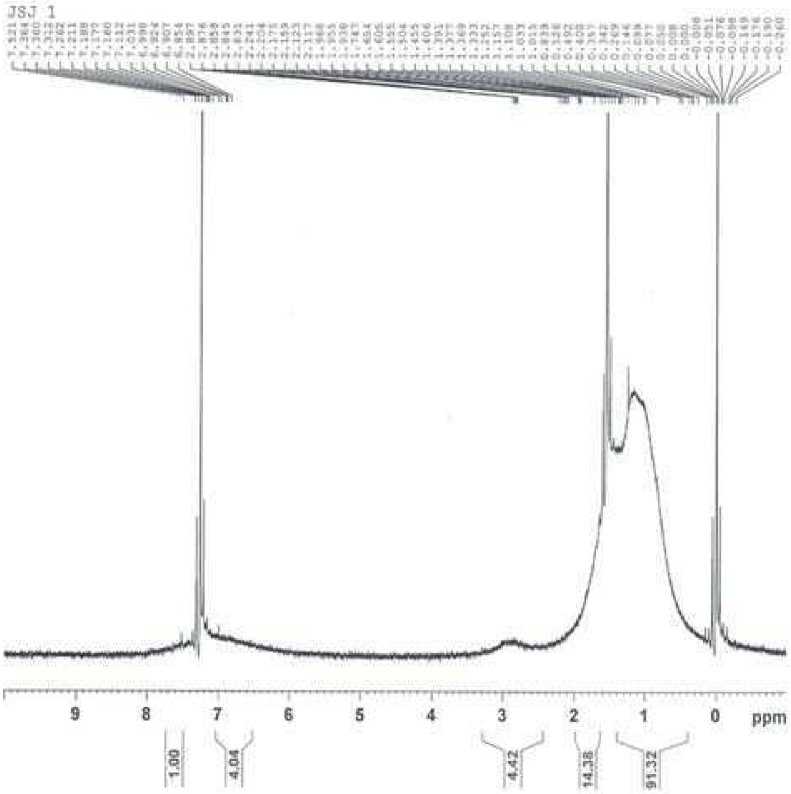


【도 7】

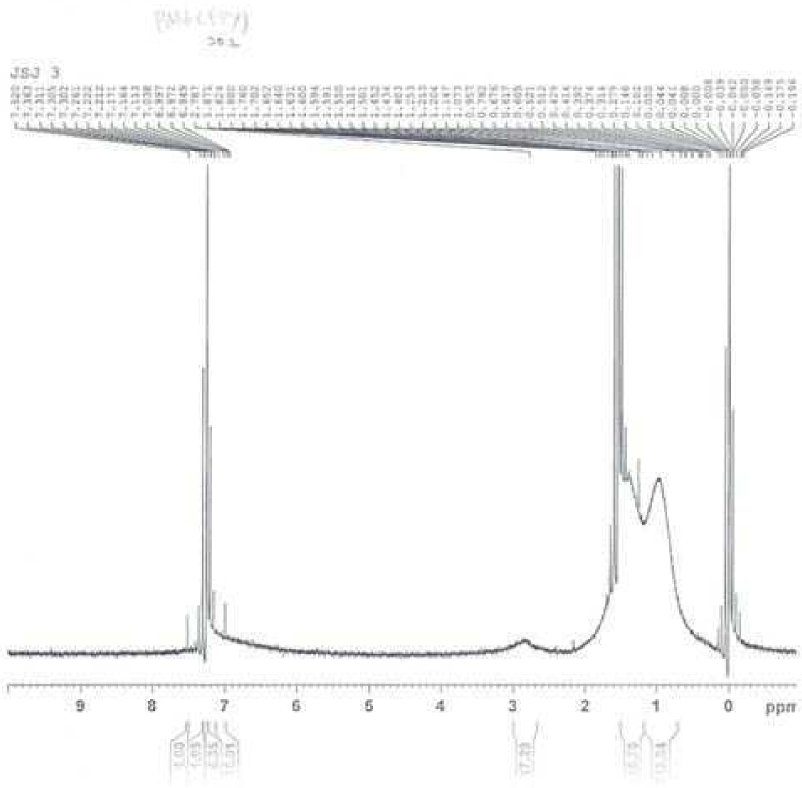


P(F-FPy)(PM6=0.2) R: 2-Ethylhexyl, X: F & l=0.8, m=0.2
PM6(FPy=0.2) R: 2-Ethylhexyl, X: F & l=0.2, m=0.8
PM7(FPy=0.2) R: 2-Ethylhexyl, X: Cl & l=0.2, m=0.8

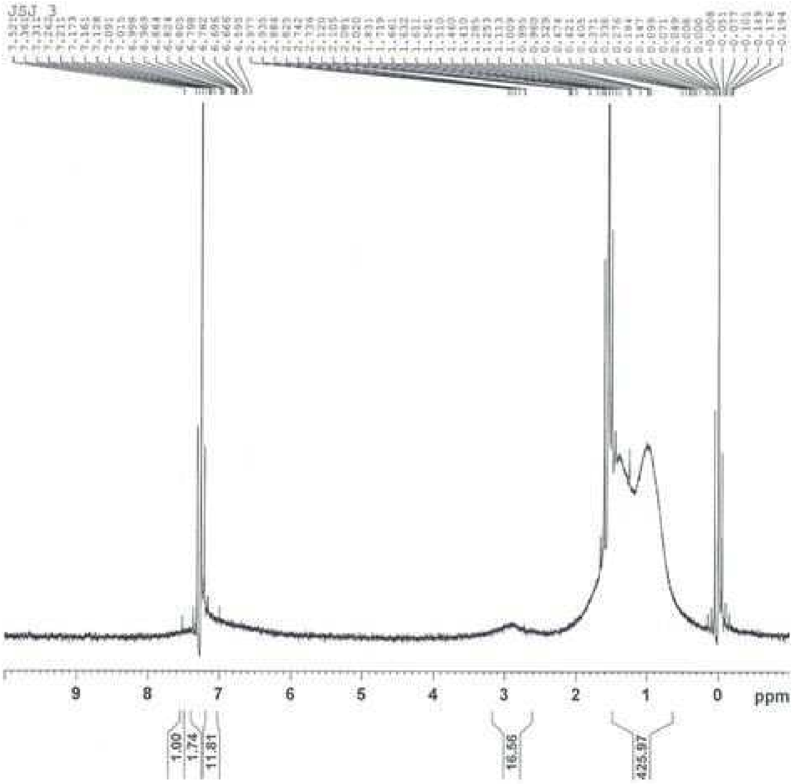
【도 8】



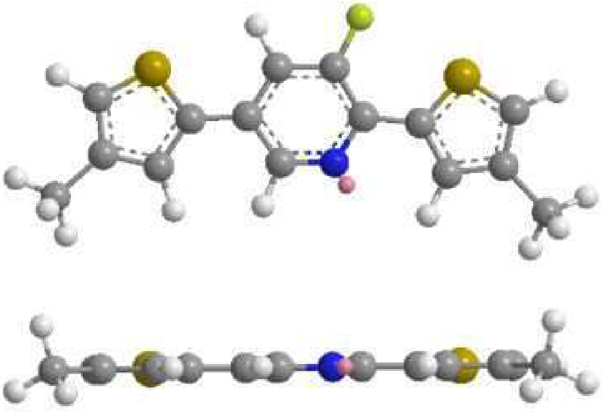
【도 9】



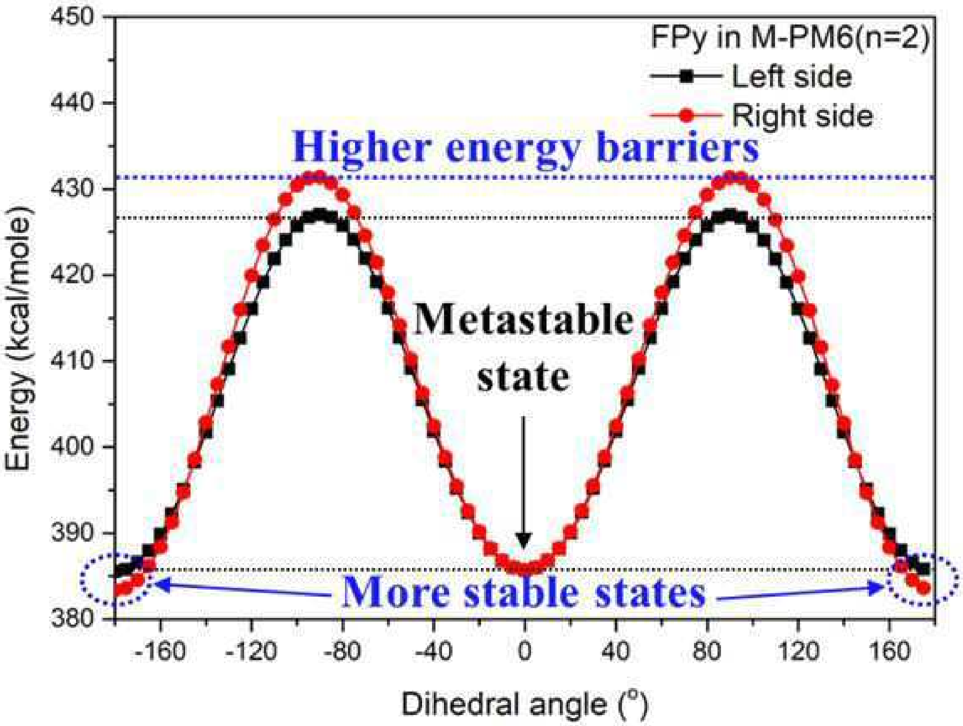
【도 10】



【도 11】

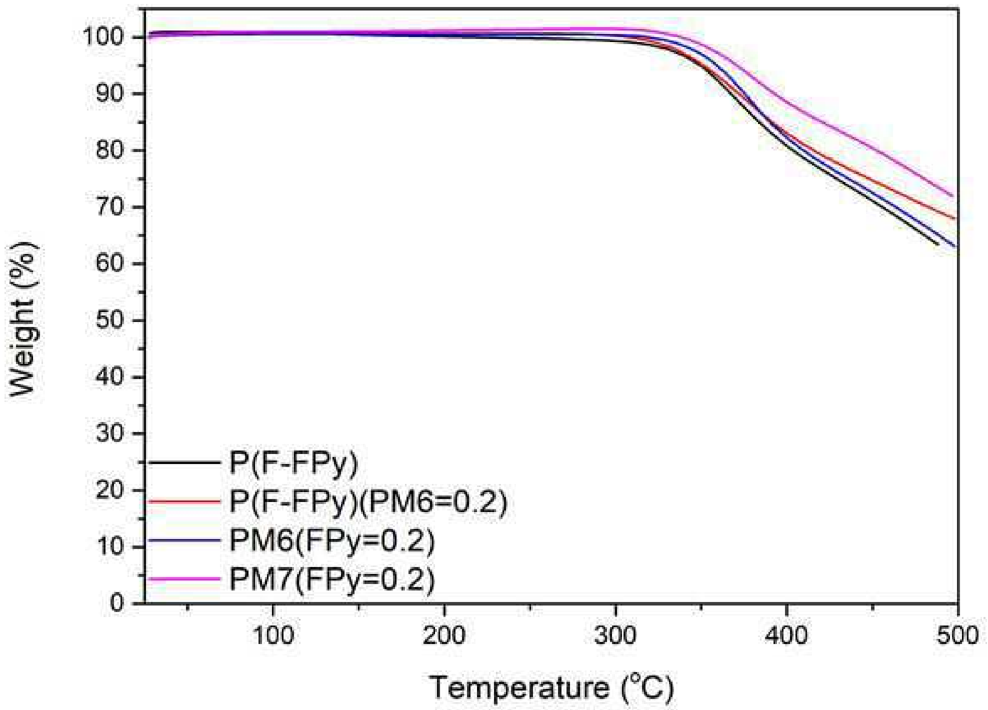


【도 12】

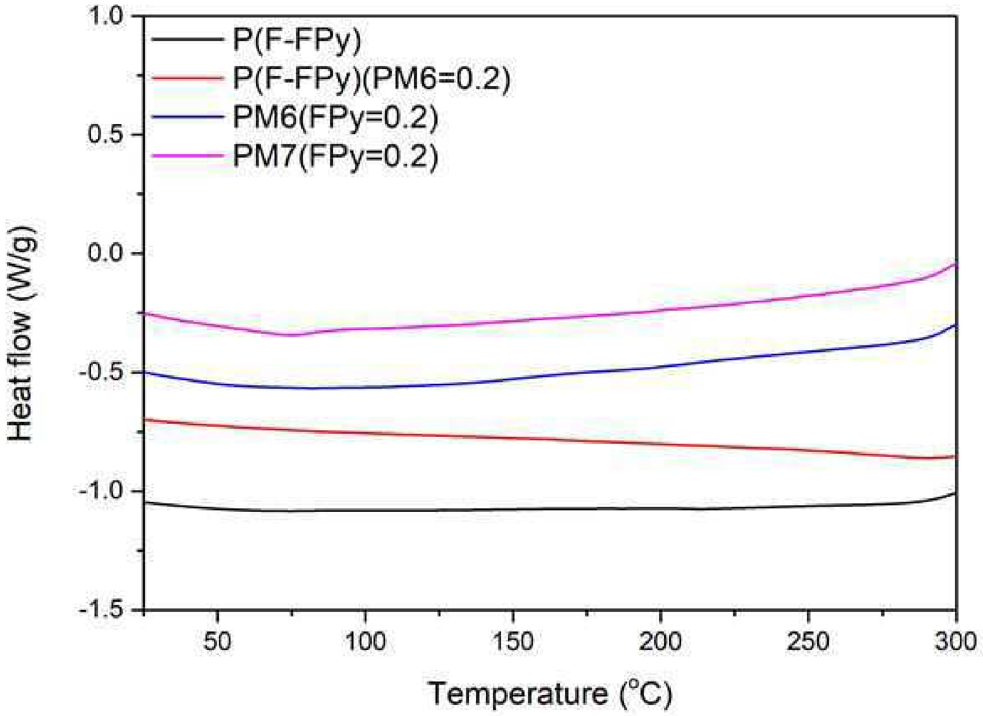


FPy in M-PM6(n=2)
Left side
Right side
Higher energy barriers
Metastable state
More stable states
Energy (kcal/mole)
Dihedral angle (°)
450
440
430
420
410
400
390
380
-160
-120
-80
-40
0
40
80
120
160

【도 13】

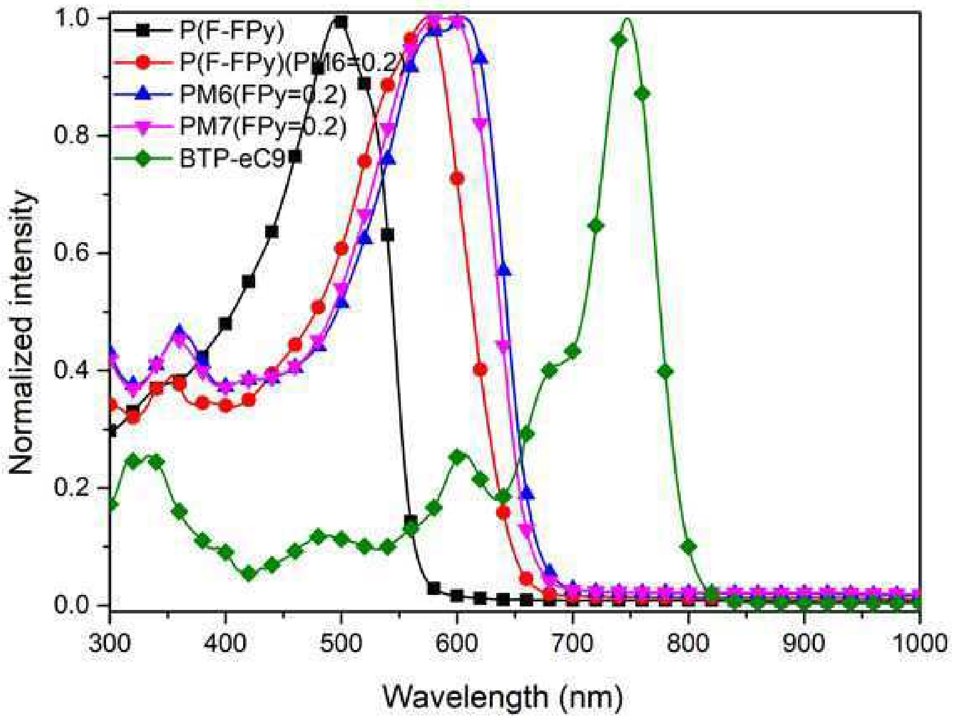


【도 14】

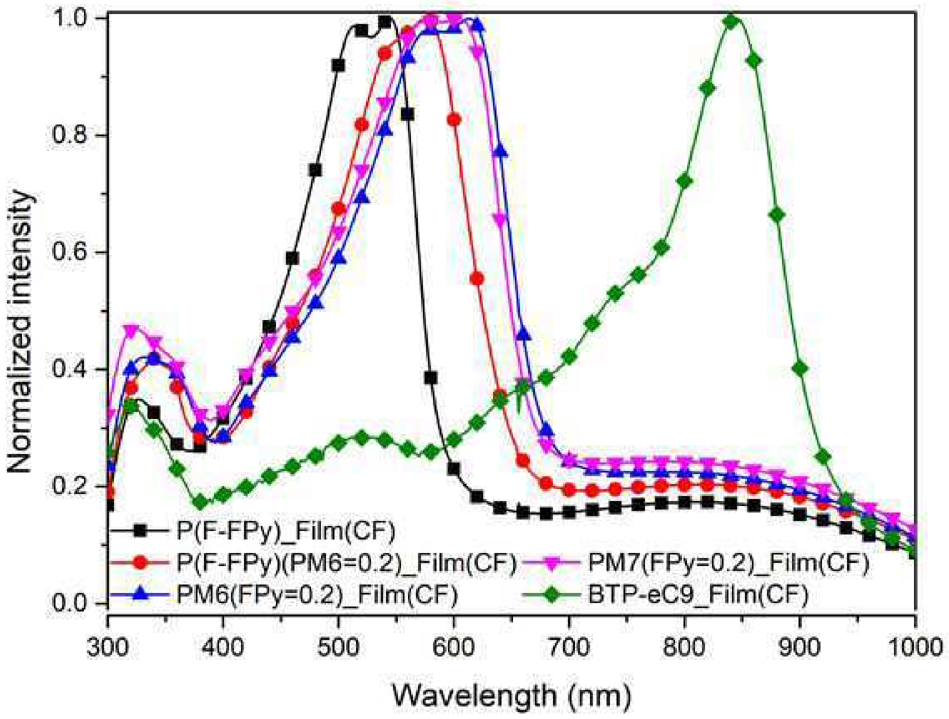


P(F-FPy)
P(F-FPy)(PM6=0.2)
PM6(FPy=0.2)
PM7(FPy=0.2)
1.0
0.5
0.0
-0.5
-1.0
-1.5
Heat flow (W/g)
50
100
150
200
250
300
Temperature (°C)

【도 15a】

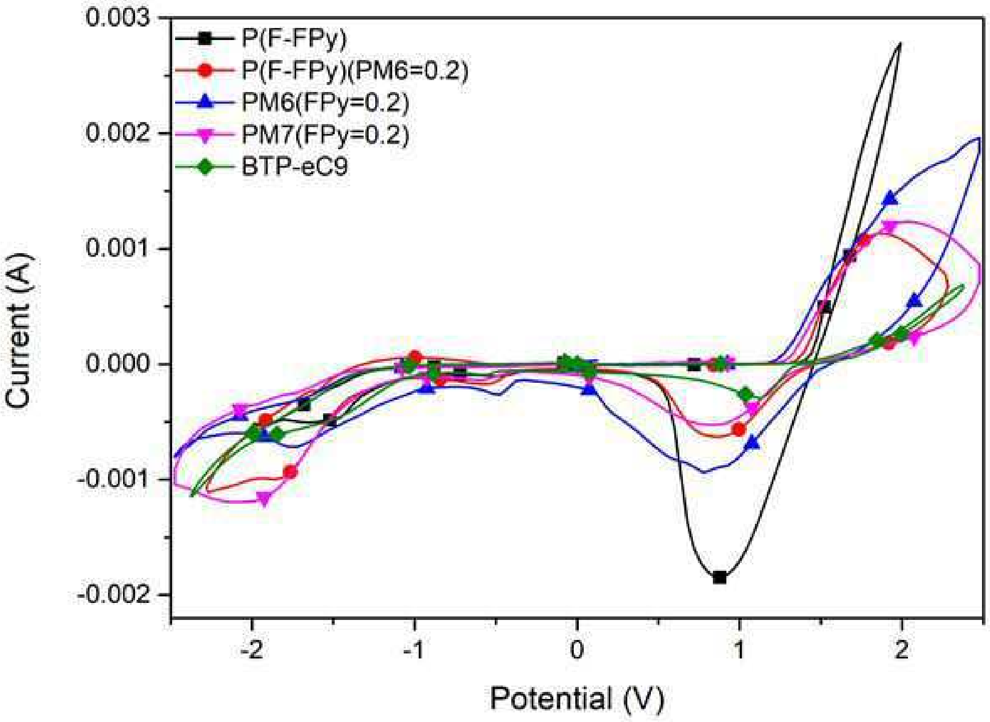

P(F-FPy)
P(F-FPy)(PM6=0.2)
PM6(FPy=0.2)
PM7(FPy=0.2)
BTP-eC9
Normalized intensity
Wavelength (nm)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
300
400
500
600
700
800
900
1000

【도 15b】

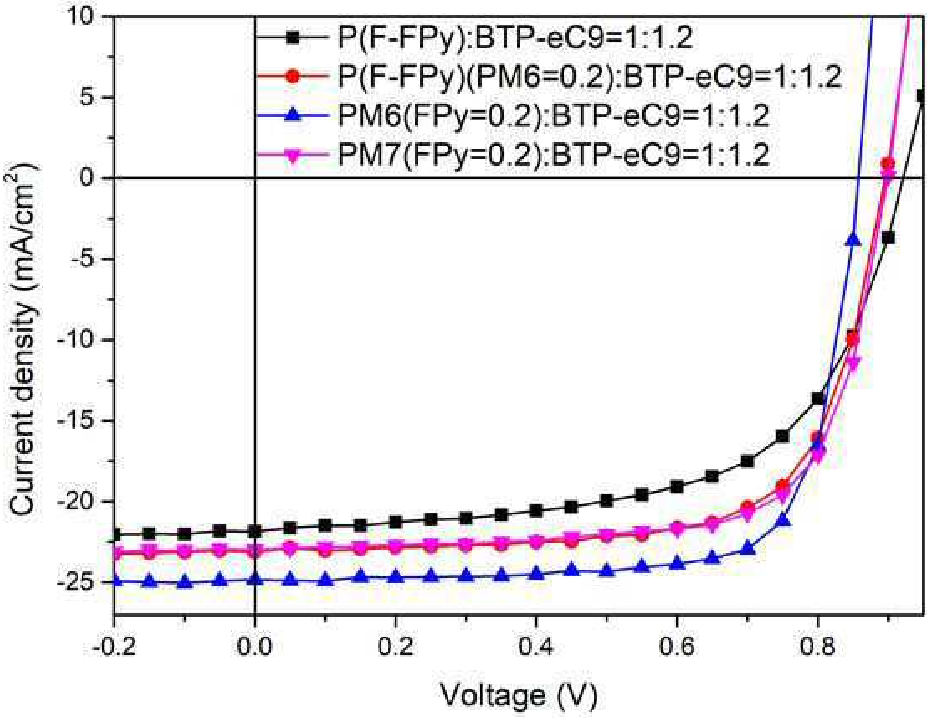


Normalized intensity
Wavelength (nm)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
300
400
500
600
700
800
900
1000
P(F-FPy)_Film(CF)
P(F-FPy)(PM6=0.2)_Film(CF)
PM7(FPy=0.2)_Film(CF)
PM6(FPy=0.2)_Film(CF)
BTP-eC9_Film(CF)

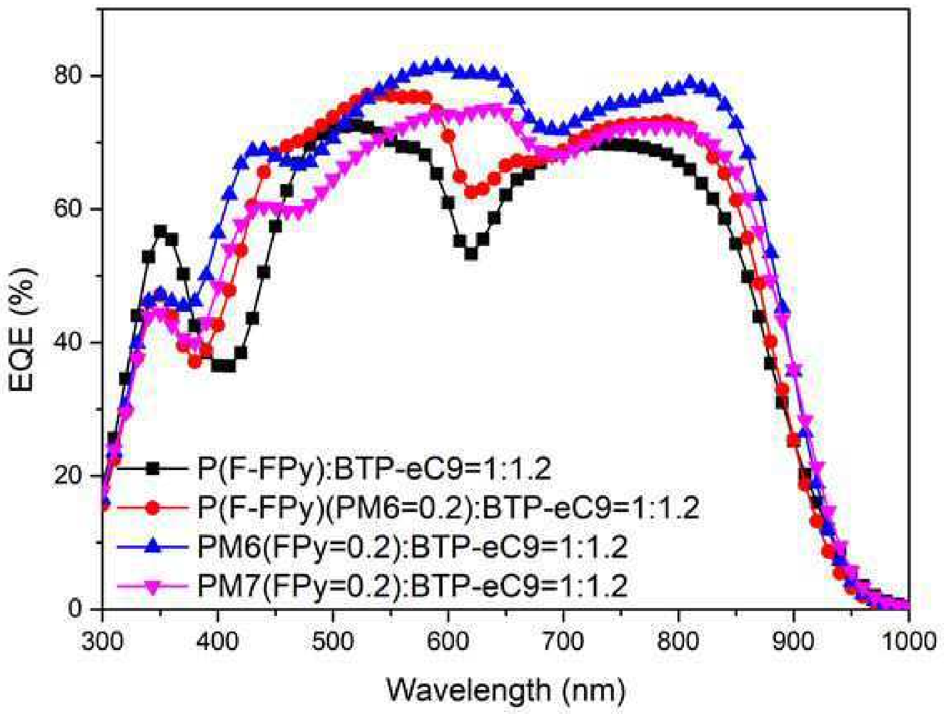
【도 15c】


P(F-FPy)
P(F-FPy)(PM6=0.2)
PM6(FPy=0.2)
PM7(FPy=0.2)
BTP-eC9
0.003
0.002
0.001
0.000
-0.001
-0.002
Current (A)
-2
-1
0
1
2
Potential (V)

【도 16a】


P(F-FPy):BTP-eC9=1:1.2
P(F-FPy)(PM6=0.2):BTP-eC9=1:1.2
PM6(FPy=0.2):BTP-eC9=1:1.2
PM7(FPy=0.2):BTP-eC9=1:1.2
Current density (mA/cm2)
Voltage (V)
10
5
0
-5
-10
-15
-20
-25
-0.2
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8

【도 16b】


EQE (%)
Wavelength (nm)
P(F-FPy):BTP-eC9=1:1.2
P(F-FPy)(PM6=0.2):BTP-eC9=1:1.2
PM6(FPy=0.2):BTP-eC9=1:1.2
PM7(FPy=0.2):BTP-eC9=1:1.2
0
20
40
60
80
300
400
500
600
700
800
900
1000

【도 17】

DAEGU TECHNOPARK
Nano Convergence Practical Application Center
46-17, Seongseogongdan-ro, Dalseo-gu, Daegu, Korea
(Tel: +82 53 602 1860 Fax: +82 53 602 1872)
www.npac.or.kr

TEST REPORT

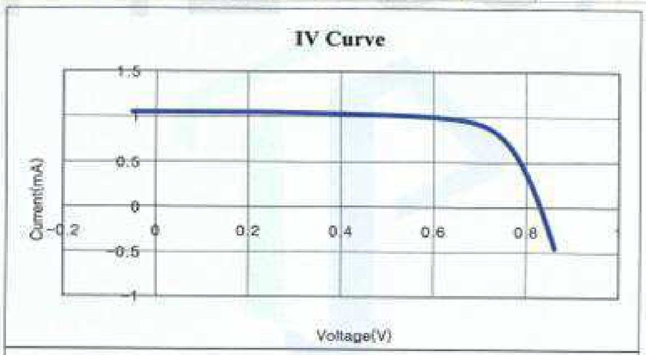
Report No. : TP-21S-0500

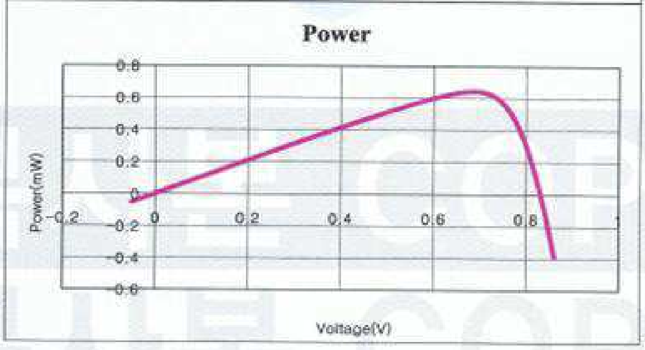
Page(2)/(2)Pages

• Test result

• Opaque OPVs : Area 0.04 ㎠

	V_{oc}(V)	I_{sc}(mA)	J_{sc}(mA/㎠)	F.F(%)	I_{max}(mA)	V_{max}(V)	P_{max}(mW)	Eff.(%)
Test result	0.831	1.050	26.253	73.842	0.940	0.686	0.645	16.116



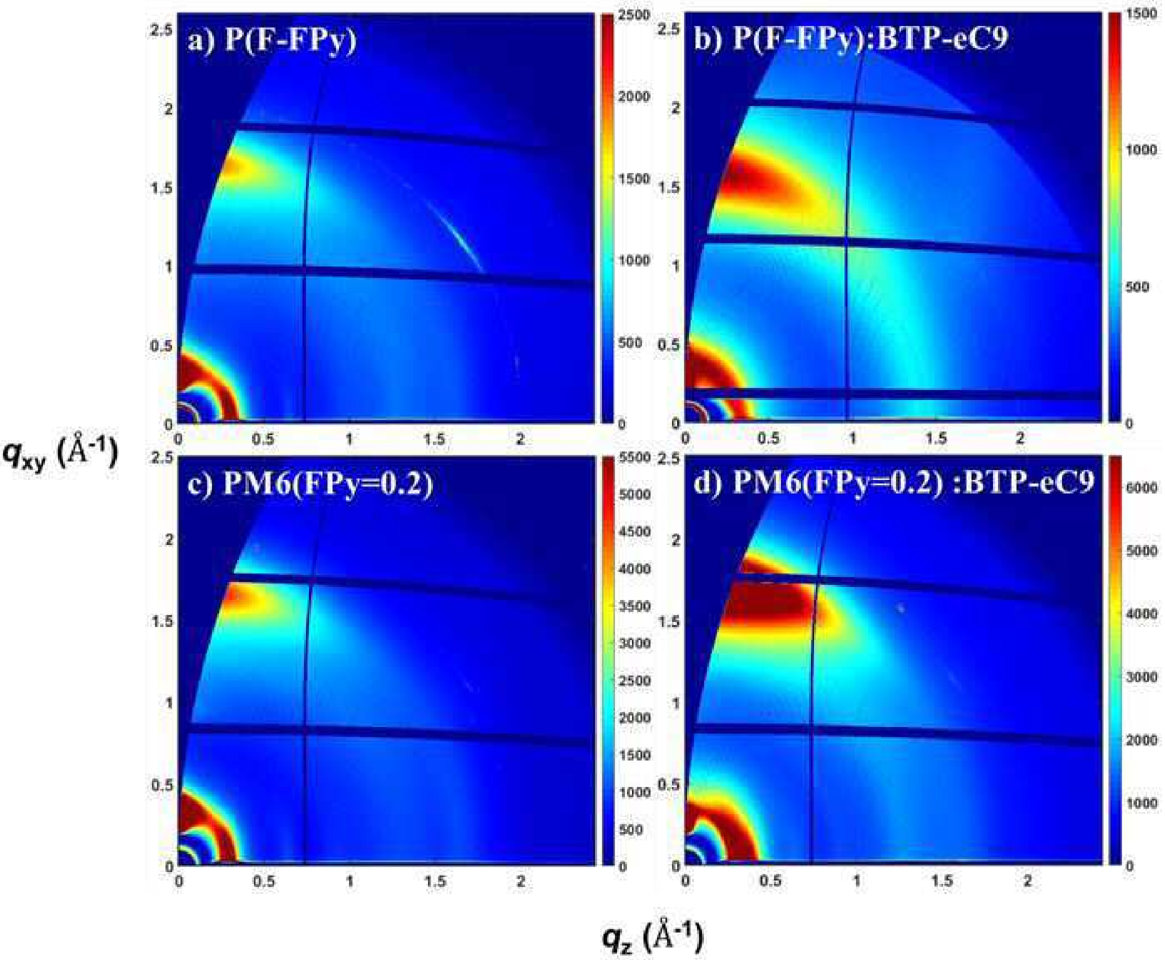


Check Certificate of Authenticity : +82 53 602 1860

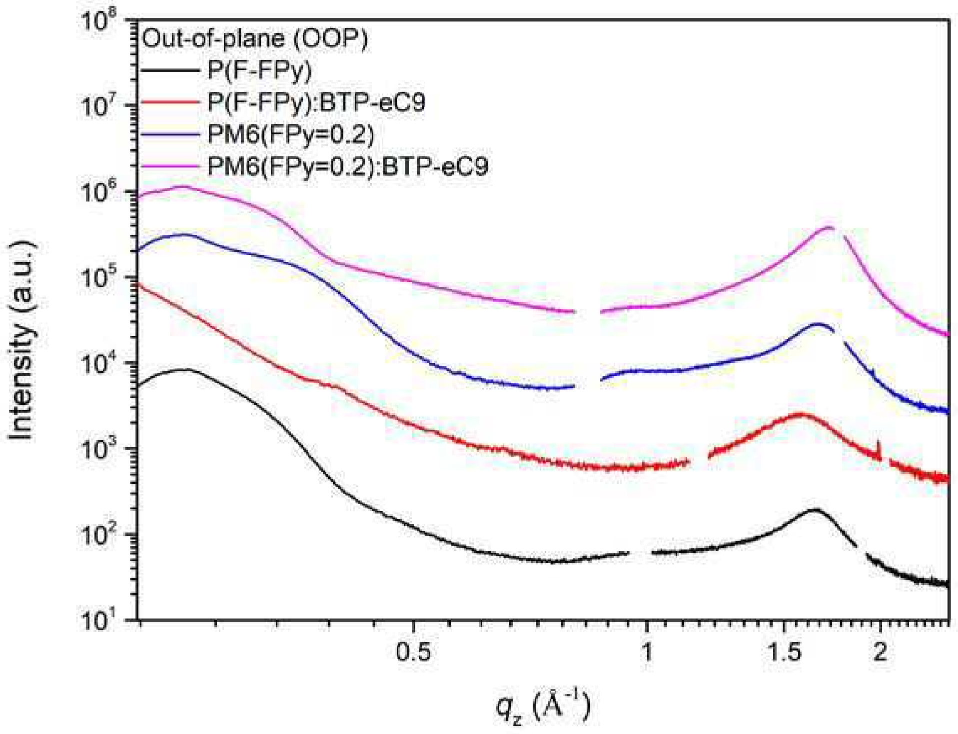
NPAC-QP-15-T-02(00) (재)대구테크노파크 나노융합실용화센터 A4(210 × 297)

(재)대구테크노파크 나노융합실용화센터

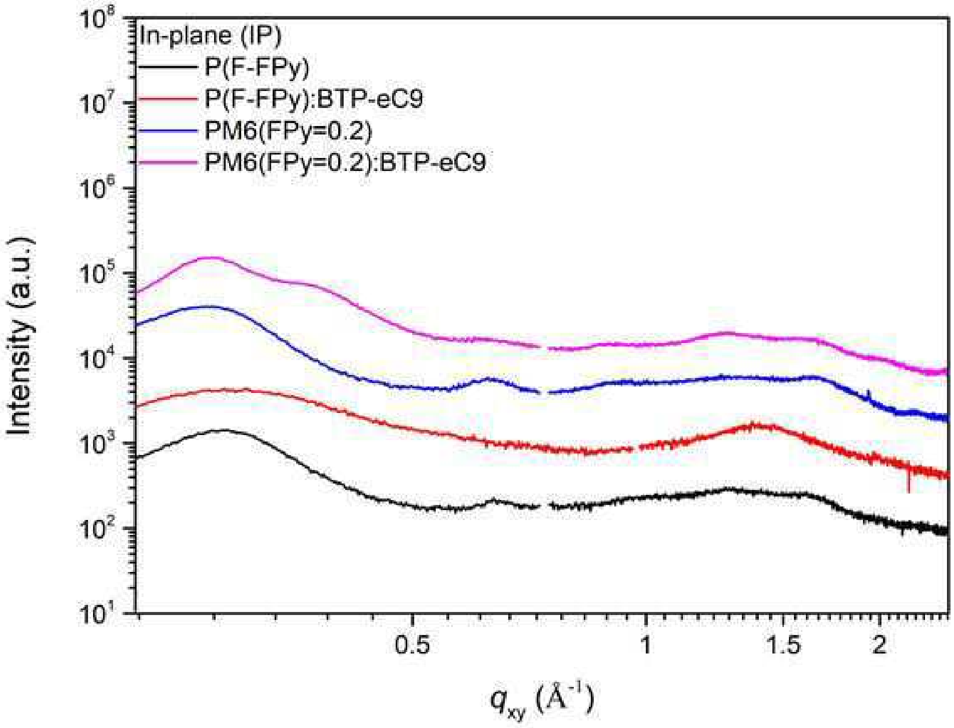
【도 18】


a) P(F-FPy)
b) P(F-FPy):BTP-eC9
c) PM6(FPy=0.2)
d) PM6(FPy=0.2) :BTP-eC9
q_{xy} (Å^{-1})
q_z (Å^{-1})

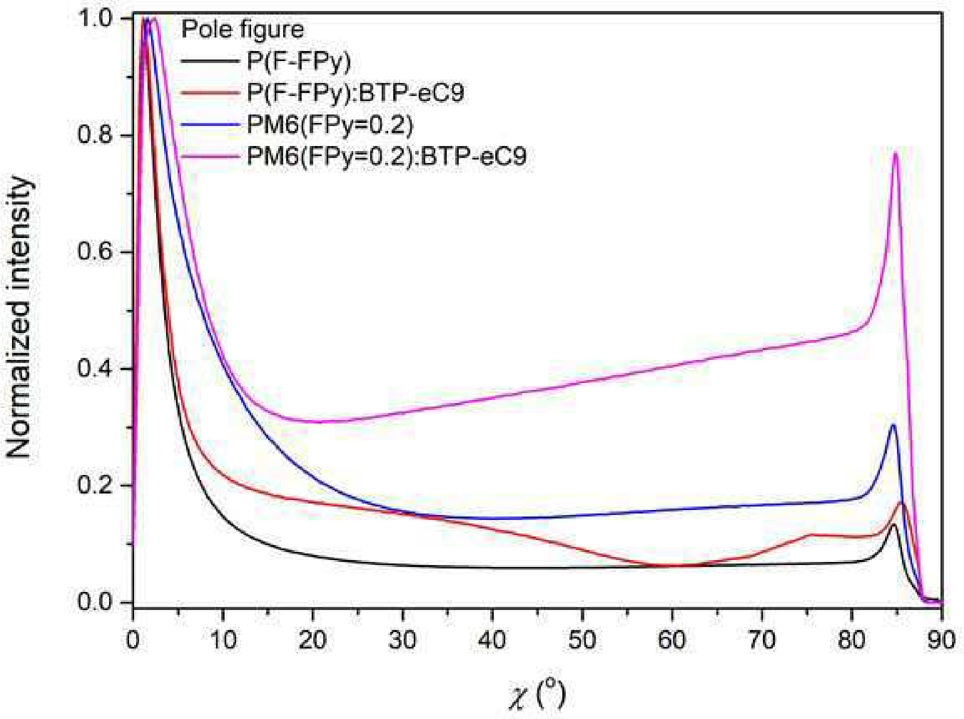
【도 19a】


Out-of-plane (OOP)
P(F-FPy)
P(F-FPy):BTP-eC9
PM6(FPy=0.2)
PM6(FPy=0.2):BTP-eC9
Intensity (a.u.)
q_z (Å^{-1})
10^8
10^7
10^6
10^5
10^4
10^3
10^2
10^1
0.5
1
1.5
2

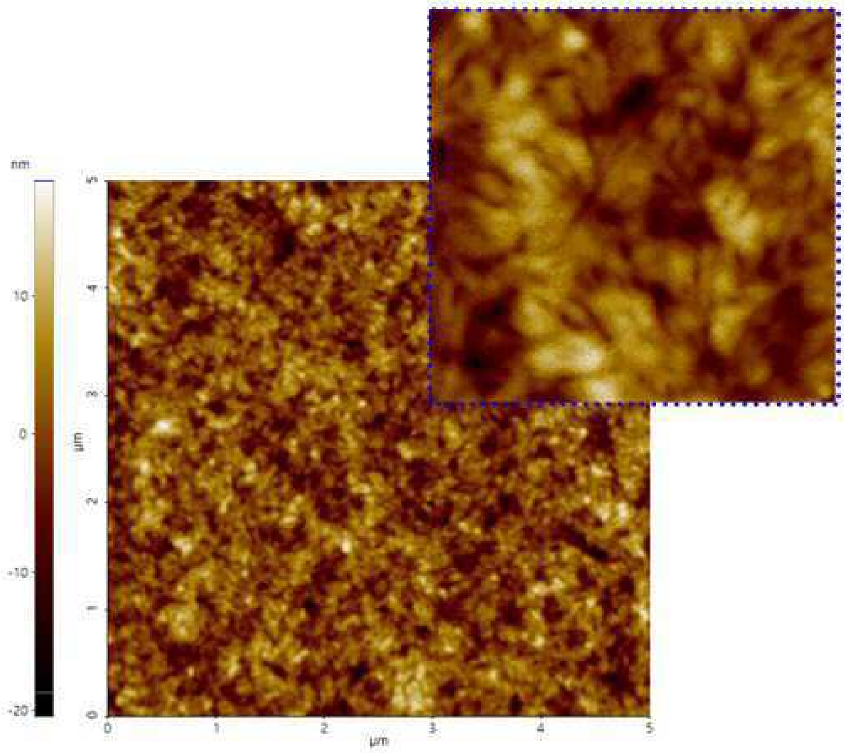
【도 19b】


In-plane (IP)
P(F-FPy)
P(F-FPy):BTP-eC9
PM6(FPy=0.2)
PM6(FPy=0.2):BTP-eC9
Intensity (a.u.)
q_{xy} (Å^{-1})
0.5
1
1.5
2

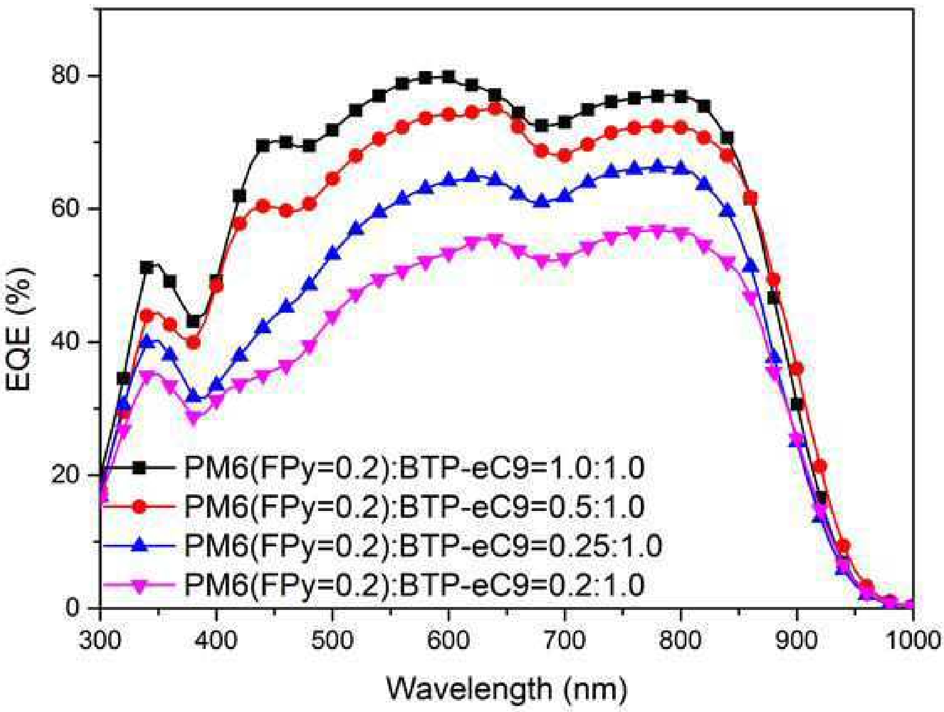
【도 19c】


Pole figure
P(F-FPy)
P(F-FPy):BTP-eC9
PM6(FPy=0.2)
PM6(FPy=0.2):BTP-eC9
Normalized intensity
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
χ (°)

【도 20】

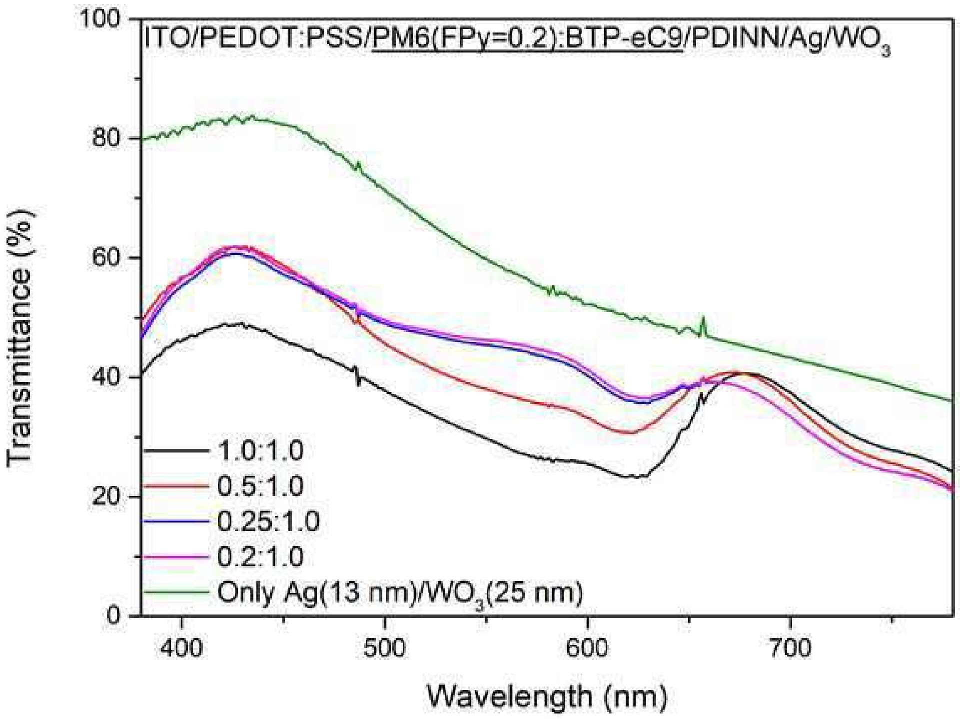


【도 21】



EQE (%)
80
60
40
20
0
300
400
500
600
700
800
900
1000
Wavelength (nm)
PM6(FPy=0.2):BTP-eC9=1.0:1.0
PM6(FPy=0.2):BTP-eC9=0.5:1.0
PM6(FPy=0.2):BTP-eC9=0.25:1.0
PM6(FPy=0.2):BTP-eC9=0.2:1.0

【도 22】


ITO/PEDOT:PSS/PM6(FPy=0.2):BTP-eC9/PDINN/Ag/WO3
Transmittance (%)
100
80
60
40
20
0
1.0:1.0
0.5:1.0
0.25:1.0
0.2:1.0
Only Ag(13 nm)/WO3(25 nm)
400
500
600
700
Wavelength (nm)

【도 23】