

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)**(11) 공개번호** 10-2021-0106389
(43) 공개일자 2021년08월30일

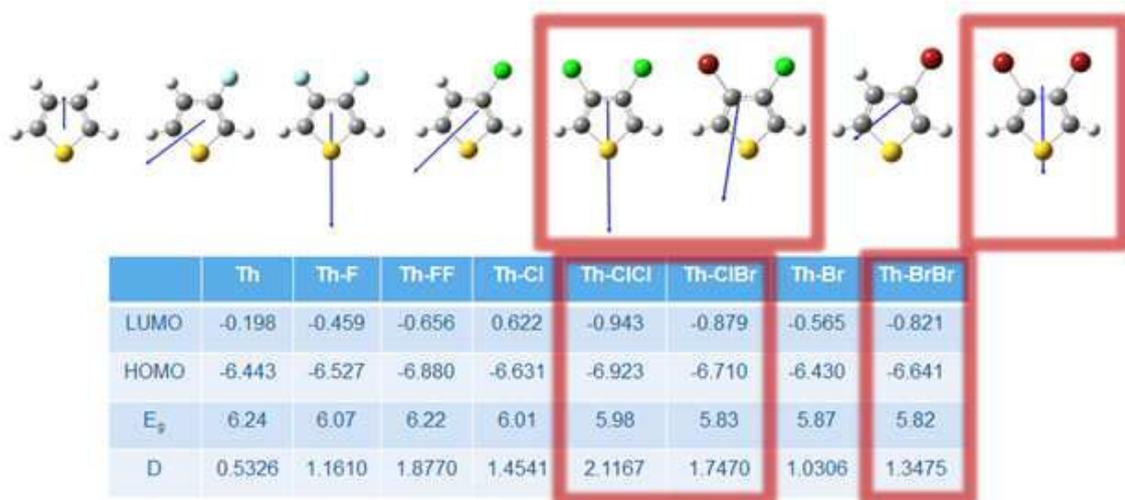
- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 61/12 (2006.01) HO1L 51/00 (2006.01)
HO1L 51/42 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08G 61/126 (2013.01)
C08G 61/125 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2021-0022857
(22) 출원일자 2021년02월19일
심사청구일자 2021년02월19일
- (30) 우선권주장
1020200021193 2020년02월20일 대한민국(KR)

- (71) 출원인
건국대학교 산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 120, 건국대학교내 (화양동)
- (72) 발명자
문두경
서울특별시 서초구 효령로49길 57, 203동 802호
- 전성재
서울특별시 동작구 상도로34나길 15, 001호(상도동, 스마트빌)
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 이중 할로겐 원소가 치환된 헤테로고리 화합물 기반 고분자, 이를 포함하는 유기태양전지 및 이들의 제조방법**(57) 요약**

본 출원은 우수한 특성을 가질 수 있는 넓은 밴드갭을 가진 전자 주개용 고분자, 상기 고분자를 포함하는 태양전지 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 입체규칙성(Regioregularity), 면성(Planarity), 산화안정성(Oxidation stability) 및 이동도(Charge carriers mobility)가 우수한 전자 주개 유도체들을 D₁으로 선택하고, 할로겐 원소 중 불소(F, Fluorine) 만큼 전기음성도가 강하고 이를 치환 시키는 반응 보다 원재료가 저렴하면서, 합성 및 정제가 쉬운 염소(Cl, Chlorine) 또는 브롬(Br, Bromine)을 이중으로 도입하여 쌍극자 모멘트(Dipole moment) 및 프론티어 에너지 준위(Frontier Energy levels)를 향상시킨 전자 받개 유도체들을 A₁으로 선택하여 D₁-A₁, (D₁-A₁)-(D₂-A₁) 또는 (D₁-A₁)-(D₁-A₂)의 push-pull 형태를 주쇄를 가진 고분자, 상기 고분자를 포함하는 태양전지 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

대표도 - 도24

- (52) CPC특허분류
H01L 51/0036 (2013.01)
H01L 51/42 (2013.01)
C08G 2261/146 (2013.01)
C08G 2261/3242 (2013.01)
C08G 2261/3243 (2013.01)
C08G 2261/52 (2013.01)
C08G 2261/91 (2013.01)

양남규

서울특별시 양천구 목동동로 50, 1220동 301호(신정동, 목동신시가지아파트)

김이나

서울특별시 광진구 광나루로20가길 11-4, 202호(화양동, 202호)

- (72) 발명자

한용운

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

김영훈

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

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415165116
과제번호	20193091010110
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	에너지기술개발사업
연구과제명	투명 유기태양전지 소재 및 소자 개발
기여율	1/2
과제수행기관명	건국대학교 산학협력단
연구기간	2019.09.01 ~ 2021.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711109648
과제번호	2020R1A2C2010916
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견연구자지원사업
연구과제명	셀내외 양립형 광포집 기술 기반의 고성능 유기태양전지 개발
기여율	1/2
과제수행기관명	건국대학교 산학협력단
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

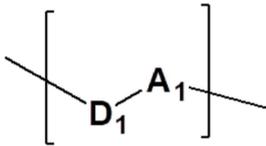
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 중합단위를 포함하는 고분자:

[화학식 1]

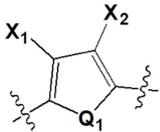


화학식 1에서,

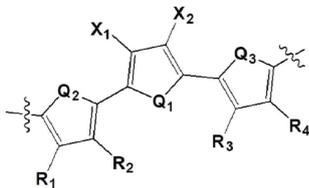
D₁은 전자 주개 단량체 단위이고,

A₁은 전자 받개 단량체 단위로서, 하기 화학식 2a 또는 2b로 표시되는 단량체 단위이며,

[화학식 2a]



[화학식 2b]



상기 화학식 2a 및 2b에서,

X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택된 하나이고,

R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로, 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 알키닐기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알케닐기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알키닐기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, N, O, S, Se, 및 Te로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 환원자로 가지고 환원자수 5 내지 30의 헤테로아릴기, 시아노기, 할로젠기, 붕소기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 플루오레닐기, 카바졸기, 싸이오닐기 또는 실릴기이며,

여기서, 아릴기 및 헤테로아릴기는 술폰시기, 아민기 및 에스테르기로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 추가로 치환되거나 비치환될 수 있고,

알킬기, 알케닐기 및 알키닐기는 아민기, 사이오기 및 에스테르기로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 추가로 치환되거나 비치환될 수 있으며,

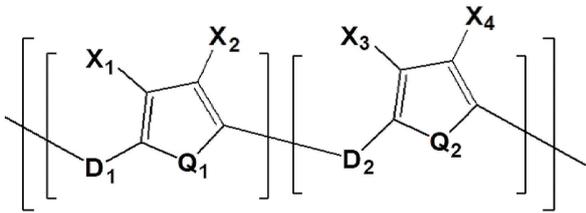
Q₁ 내지 Q₃는 각각 독립적으로 O, S, Se, Te 및 NR₅으로 이루어진 군에서 선택된 하나이고,

상기 R₅은 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이다.

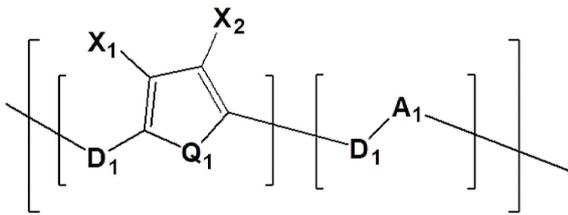
청구항 2

하기 화학식 3a 및 화학식 3b로 표시되는 중합단위로 이루어진 군에서 하나 이상을 포함하는 고분자:

[화학식 3a]



[화학식 3b]



화학식 3a 및 3b에서,

D₁ 및 D₂는 각각 독립적으로 전자 주개 단량체 단위이고,

A₁은 전자 받개 단량체 단위이며,

X₁ 내지 X₄는 각각 독립적으로 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택된 하나이고,

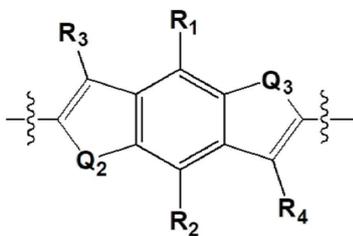
Q₁ 및 Q₂는 각각 독립적으로 O, S, Se, Te 및 NR₅으로 이루어진 군에서 선택된 하나이며,

상기 R₅은 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이다.

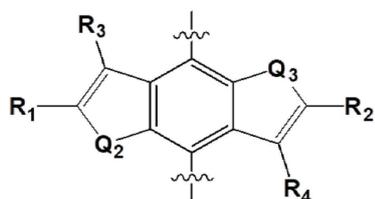
청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 전자 주개 단량체 단위는 하기 화학식 4a 내지 4h로 표시되는 단량체 단위로 이루어진 군에서 선택된 하나인 고분자:

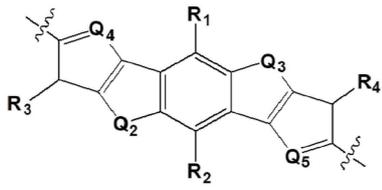
[화학식 4a]



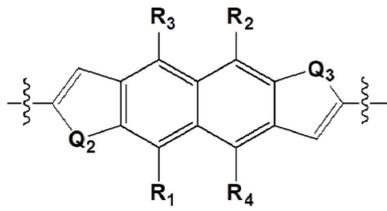
[화학식 4b]



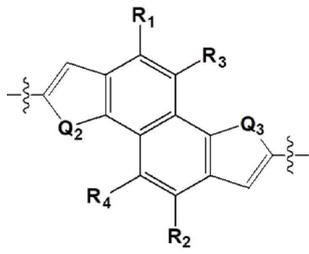
[화학식 4c]



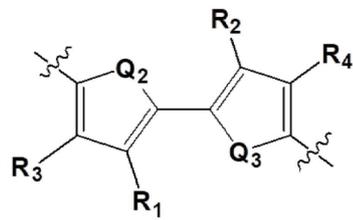
[화학식 4d]



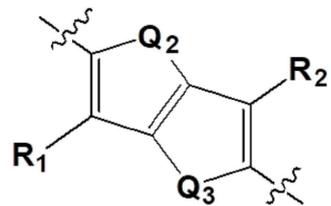
[화학식 4e]



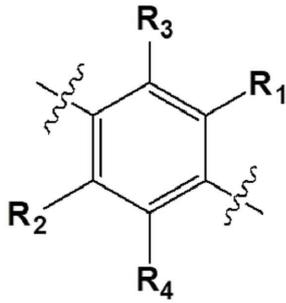
[화학식 4f]



[화학식 4g]



[화학식 4h]



화학식 4a 내지 4h에서,

R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로, 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 알키닐기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알케닐기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알키닐기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, N, O, S, Se, 및 Te로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 환원자로 가지고 환원자수 5 내지 30의 헤테로아릴기, 시아노기, 할로젠기, 붕소기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 플루오레닐기, 카바졸기, 싸이오닐기 또는 실릴기이고,

여기서, 아릴기 및 헤테로아릴기는 술폭시기, 아민기 및 에스테르기로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 추가로 치환되거나 비치환될 수 있으며,

알킬기, 알케닐기 및 알키닐기는 아민기, 사이오기 및 에스테르기로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 추가로 치환되거나 비치환될 수 있고,

Q₂ 내지 Q₅는 각각 독립적으로, O, S, Se, Te 및 NR₅으로 이루어진 군에서 선택된 하나이며,

상기 R₅은 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이다.

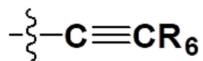
청구항 4

제3항에 있어서,

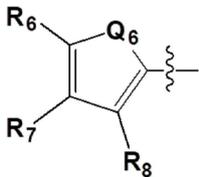
화학식 4a 내지 4h에서,

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 화학식 5a 내지 5e로 표시되는 치환기로 이루어진 군에서 선택된 하나인 고분자:

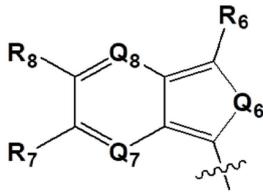
[화학식 5a]



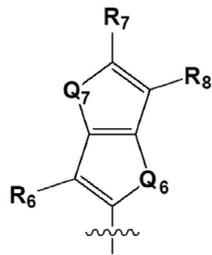
[화학식 5b]



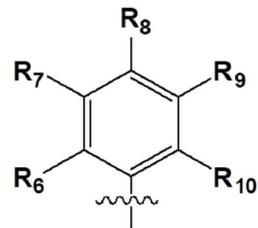
[화학식 5c]



[화학식 5d]



[화학식 5e]



화학식 5a 내지 5e에서,

R₆ 내지 R₁₀은 각각 독립적으로, 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 알키닐기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알케닐기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알키닐기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, N, O, S, Se, 및 Te로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 환원자로 가지고 환원자수 5 내지 30의 헤테로아릴기, 시아노기, 할로젠기, 붕소기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 플루오레닐기, 카바졸기, 싸이오닐기 또는 실릴기이고,

여기서, 아릴기 및 헤테로아릴기는 술폭시기, 아민기 및 에스테르기로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 추가로 치환되거나 비치환될 수 있으며,

알킬기, 알케닐기 및 알키닐기는 아민기, 사이오기 및 에스테르기로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 추가로 치환되거나 비치환될 수 있고,

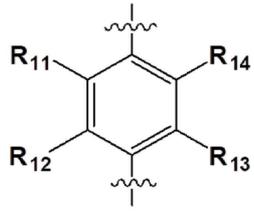
Q₆ 내지 Q₈는 각각 독립적으로, O, S, Se, Te 및 NR₅으로 이루어진 군에서 선택된 하나이며,

상기 R₅은 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이다.

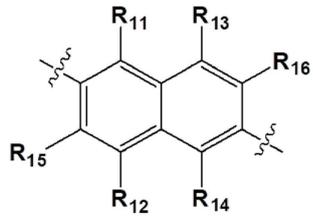
청구항 5

제2항에 있어서, 전자 받개 단량체 단위는 하기 화학식 6a 내지 6t로 표시되는 단량체 단위로 이루어진 군에서 선택된 하나인 고분자:

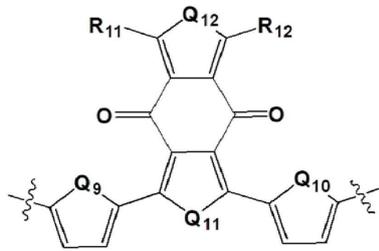
[화학식 6a]



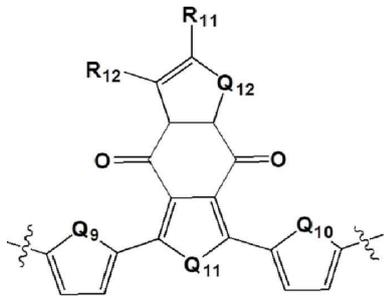
[화학식 6b]



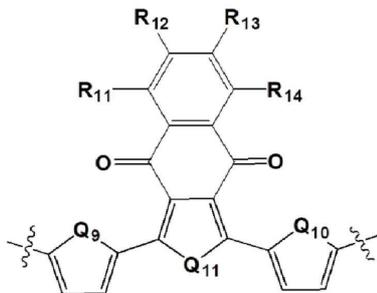
[화학식 6c]



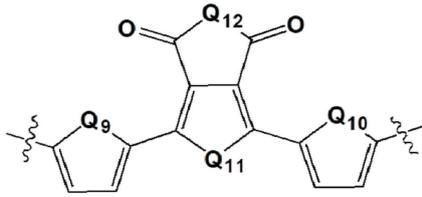
[화학식 6d]



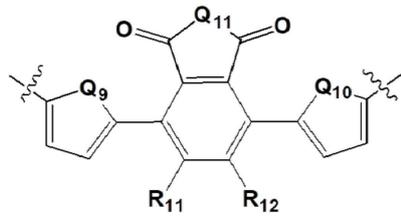
[화학식 6e]



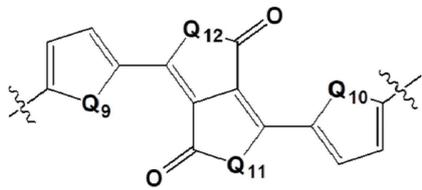
[화학식 6f]



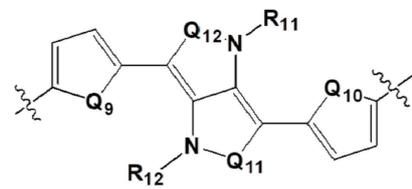
[화학식 6g]



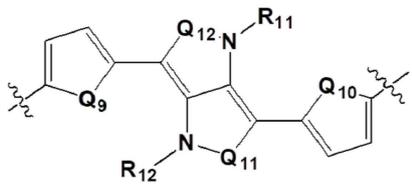
[화학식 6h]



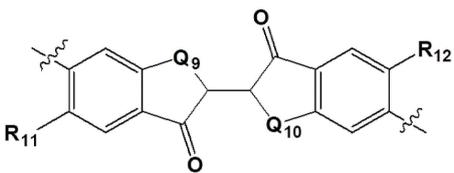
[화학식 6i]



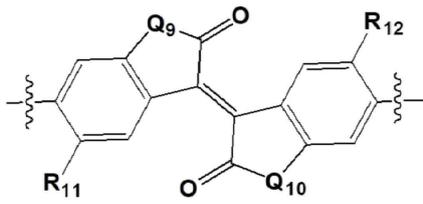
[화학식 6j]



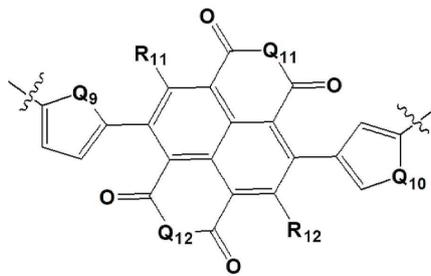
[화학식 6k]



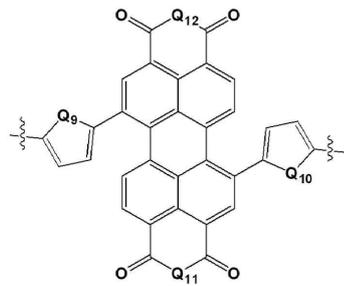
[화학식 6l]



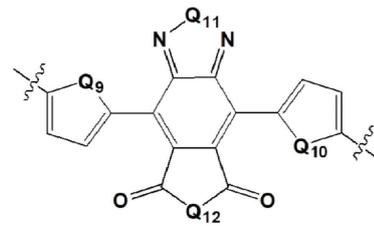
[화학식 6m]



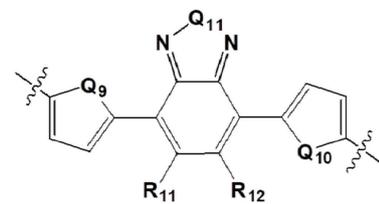
[화학식 6n]



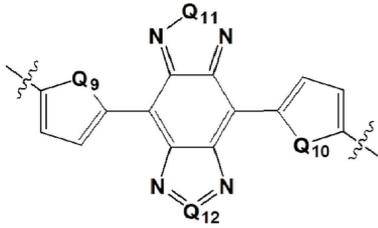
[화학식 6o]



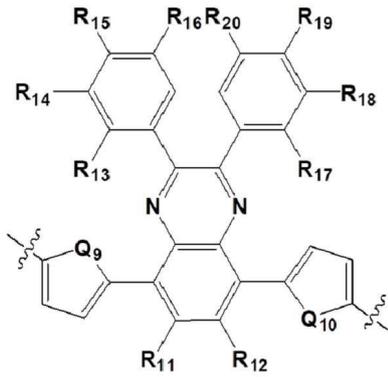
[화학식 6p]



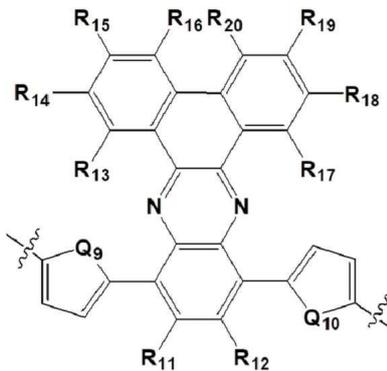
[화학식 6q]



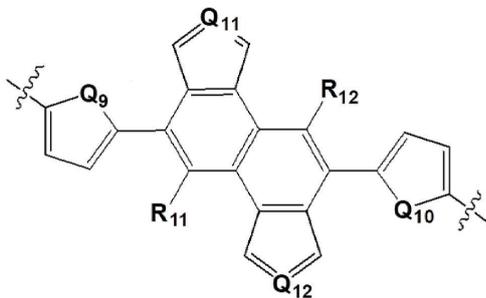
[화학식 6r]



[화학식 6s]



[화학식 6t]



화학식 6a 내지 6t에서,

R₁₁ 내지 R₂₀은 각각 독립적으로, 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 알키닐기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알케닐기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알키닐기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, N, O, S, Se, 및 Te로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 환원자로 가지고 환원자수 5 내지 30의 헤테로아릴기, 시아노기, 할로젠기, 붕소기, 탄소수 1

내지 20의 알콕시기, 플루오레닐기, 카바졸기, 싸이오닐기 또는 실릴기이고,

여기서, 아릴기 및 헤테로아릴기는 술폭시기, 아민기 및 에스테르기로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 추가로 치환되거나 비치환될 수 있으며,

알킬기, 알케닐기 및 알키닐기는 아민기, 사이오기 및 에스테르기로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 추가로 치환되거나 비치환될 수 있고,

Q_9 내지 Q_{12} 는 각각 독립적으로, O, S, Se, Te 및 NR_5 으로 이루어진 군에서 선택된 하나이며,

상기 R_5 은 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이다.

청구항 6

제1항에 있어서, 고분자는 수평균분자량이 10,000 내지 30,000 Da의 범위 내이거나 다분산지수(PDI)가 1.5 내지 5의 범위 내인 고분자.

청구항 7

제2항에 있어서, 고분자는 수평균분자량이 20,000 내지 50,000 Da의 범위 내이거나 다분산지수(PDI)가 1.2 내지 4의 범위 내인 고분자.

청구항 8

제2항에 있어서, 화학식 3a에서 m 은 0.2 내지 0.8의 범위 내인 고분자.

청구항 9

제2항에 있어서, 화학식 3b에서 m 은 0.01 내지 0.5의 범위 내인 고분자.

청구항 10

제2항에 있어서, 화학식 3b에서 m 은 0.5 내지 0.9의 범위 내인 고분자.

청구항 11

제1항 또는 제2항 중 어느 한 항에 따른 고분자를 포함한 광활성층을 포함하는 유기태양전지.

청구항 12

제11항에 있어서, 에너지 변환효율이 9% 이상인 유기태양전지.

청구항 13

제1항 또는 제2항 중 어느 한 항에 따른 고분자를 포함하는 페로브스카이트 태양전지.

청구항 14

제1항 또는 제2항 중 어느 한 항에 따른 고분자를 포함하는 전계효과 트랜지스터.

청구항 15

제1항 또는 제2항 중 어느 한 항에 따른 고분자를 포함하는 유기발광다이오드.

발명의 설명

기술 분야

본 출원은 이중 할로젠 원소가 치환된 헤테로고리 화합물 기반 고분자, 이를 포함하는 유기태양전지 및 이들의 제조방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0003] 전 세계적으로 고유가 및 화석연료 사용에 따른 환경오염 문제가 대두되면서 지속 가능한 친환경 에너지원에 대한 요구가 급격히 증대되고 있다. 친환경 에너지원으로는 태양광, 풍력, 수력, 파력, 지열 등이 대표적인데, 이 중 태양광을 이용하여 전력을 생산할 수 있는 태양전지가 장소 구애가 가장 적고 무한한 전기 에너지원으로서 주목받고 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 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 유연성이라는 문제점으로 인해 그 응용 가치가 제한되어 있다.
- [0005] 이로 인해 실리콘을 대체하는 2세대 박막형 태양전지 기술(CdTe, CIGS 등)이 급부상하였으며 나머지 10% 중 절반 이상의 시장을 점유하고 있다. 그러나 2세대 태양전지 기술 또한 일부 소재가 귀금속으로 분류되고 소재의 제작 시 진공 및 고온 공정을 통해서 반도체 박막을 형성하기 때문에 고가의 장비가 필요하다.
- [0006] 이러한 문제점들을 해결할 태양전지 기술로는 유기태양전지가 있다. 이는 유기물을 사용하기 때문에 용액공정으로 대량 생산이 가능하여 태양전지의 단가를 낮출 수 있으며 기계적 유연성, 디자인의 용이성, 다양성으로의 류, 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 인증 받은 11.5%가 세계 최고이며, 비풀러렌계의 경우 SCUT-CSU에서 인증 받은 16.5%로 풀러렌계 보다 높은 세계 최고 효율을 기록하고 있다.
- [0010] 지금의 수준까지 발전하는데 풀러렌계 유기태양전지가 약 15년 이상 걸린데 반해 비풀러렌계 유기태양전지는 불과 5년 채 걸리지 않았다. 또한, 유기태양전지의 안정성 측면에서도 비풀러렌계가 풀러렌계보다 우수한 것으로 보고되고 있어 고성능 비풀러렌계 유기태양전지 개발이 급속도로 이루어지고 있다(Nature Communication, 2016, 7, 11585, Nature Materials, 2017, 16, 363-369).
- [0011] 대표적으로 풀러렌계 유기태양전지에서 세계 최고 효율을 나타내고 있는 유사유도체, PCE11의 경우 대기중에서 5일의 노화를 거칠 시 번-인(Burn-in) 현상이 나타나 급속도로 효율이 약 39% 감소하는 것을 볼 수 있다(Nature Communications, 2017, 8, 14541). 반면 비풀러렌계의 경우 5일 노화 후에도 효율이 15% 채 감소되지 않았다.
- [0012] 특히, D_1 (전자 주개 특성을 가진 단량체)- A_1 (전자 받개 특성을 가진 단량체)를 주쇄로 하는 고분자에서, A_1 은 상대적으로 값 싼 원재료로부터 최종 생성물을 합성하기까지 총 2~3 단계의 합성 및 정제만으로 획득이 가능하다. 이는 광활성층 소재, 고분자의 대량 생산(Mass production) 시 생산성 측면에서 커다란 장점으로 작용하여 유기태양전지 상업화에 초석이 될 수 있는 부분이다(Nature Communications, 2018, 9, 743).

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 본 출원은 우수한 특성을 가질 수 있는 넓은 밴드갭을 가진 전자 주개용 고분자와 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0015] 또한, 본 출원은 저비용의 원가와 높은 가공성을 기반으로 고성능 고분자를 설계 및 제조하는 하기 위해서, 상

대 전자 받게용 물질들과 최적의 HOMO(High Occupied Molecular Orbital) 및 오프셋(offset) 에너지 레벨을 가지도록 하였다. 또한, 상기 고분자의 구조적, 광학적, 전기화학적 특성들을 체계적으로 분석하였고 그 중 일부는 유기태양전지 소자를 제작하여 성능 및 안정성 평가를 하였다.

[0016] 본 출원은 입체규칙성(Regioregularity), 평면성(Planarity), 산화안정성(Oxidation stability) 및 이동도 (Charge carriers mobility)가 우수한 전자 주개 유도체들을 D_1 으로 선택하고, 할로젠 원소 중 불소(F, Fluorine) 만큼 전기음성도가 강하고 이를 치환 시키는 반응 보다 원재료가 저렴하면서, 합성 및 정제가 쉬운 염소(Cl, Chlorine) 또는 브롬(Br, Bromine)을 이중으로 도입하여 쌍극자 모멘트(Dipole moment) 및 프론티어 에너지 준위(Frontier Energy levels)를 향상시킨 전자 받게 유도체들을 A_1 으로 선택하여 D_1-A_1 , $(D_1-A_1)-(D_2-A_1)$ 또는 $(D_1-A_1)-(D_1-A_2)$ 의 push-pull 형태를 주쇄를 가진 고분자와 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0017] 본 출원은 D_1-A_1 의 주쇄를 가진 고분자, $(D_1-A_1)-(D_2-A_1)$ 또는 $(D_1-A_1)-(D_1-A_2)$ 의 주쇄를 가진 고분자의 특성을 용이하게 조절할 수 있는 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0018] 본 출원은 상기 고분자를 포함하여 성능과 가격 경쟁력이 우수한 유기태양전지와 그의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 특히, 본 출원은 유기태양전지 광활성층에 포함되는 상업화된 종래의 고분자인 PTB7, PTB7-Th(PCE10), PffBT4T-20D(PCE11) 등 보다 성능과 가격 경쟁력이 우수한 유기태양전지와 그의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0020] 본 출원의 일 예에 따른 고분자는 D_1-A_1 의 주쇄를 중합단위로 포함하거나, $(D_1-A_1)-(D_2-A_1)$ 또는 $(D_1-A_1)-(D_1-A_2)$ 의 주쇄를 중합단위로 포함할 수 있다. 여기서, D_1 및 D_2 는 평면성이 우수하면서 전자 주개 특성을 가지는 전자 주개 단량체 단위일 수 있고, A_1 및 A_2 는 전자 받게 단량체 단위로서 할로젠 원소 2개가 치환된 헤테로사이클링 유도체일 수 있다.

[0021] 또한, 본 출원의 일 예에 따른 고분자를 통해, D_1 및 A_1 및/또는 D_2 및 A_2 를 적절히 조합함으로써 저비용 및 고성능의 태양전지를 제조할 수 있다.

[0022] 본 출원에서 사용되는 용어인 상온은 특별히 가온 및 감온되지 않은 자연 상태의 온도로서, 약 10 °C 내지 30 °C 범위 내의 어느 한 온도, 예를 들면, 약 15 °C 이상, 약 18 °C 이상, 약 20 °C 이상, 또는 약 23 °C 이상이거나, 약 27 °C 이하인 온도를 의미할 수 있다.

[0023] 본 출원에서 사용되는 용어인 치환은 화합물의 탄소 원자에 결합된 수소 원자가 다른 치환기로 바뀌는 것을 의미하고, 치환되는 위치는 수소 원자가 치환되는 위치 즉, 치환기가 치환 가능한 위치라면 특별히 한정되지 않으며, 2개 이상 치환되는 경우에는 상기 치환기가 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[0024] 본 출원에서 사용되는 용어인 치환기(substituent)는 탄화수소의 모체 사슬 상의 한 개 이상의 수소 원자를 대체하는 원자 또는 원자단을 의미한다. 이 때, 상기 치환기와 결합된 탄화수소의 모체 사슬에 있는 탄소를 본 출원에서는 치환 탄소라고 정의한다. 또한, 치환기는 하기에서 설명하나 이에 한정되는 것은 아니고, 상기 치환기는 본 출원에 특별한 기재가 없는 한 하기에서 설명하는 치환기로 추가로 치환되거나 어떠한 치환기로도 치환되지 않을 수 있다.

[0025] 본 출원에서 사용되는 용어인 알킬기 또는 알킬렌기는 탄소수를 특별히 한정하지 않으나 다른 기재가 없는 한, 탄소수 1 내지 20, 또는 탄소수 1 내지 16, 또는 탄소수 1 내지 12, 또는 탄소수 1 내지 8, 또는 탄소수 1 내지 6의, 또는 탄소수 1 내지 3의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알킬렌기이거나, 탄소수 3 내지 20, 또는 탄소수 3 내지 16, 또는 탄소수 3 내지 12, 또는 탄소수 3 내지 8, 또는 탄소수 3 내지 6의 사이클로알킬기 또는 사이클로알킬렌기일 수 있다. 예를 들면, 알킬기 또는 알킬렌기는 구체적으로 메틸(렌), 에틸(렌), n-프로필(렌), 이소프로필(렌), n-부틸(렌), 이소부틸(렌), tert-부틸(렌), sec-부틸(렌), 1-메틸-부틸(렌), 1-에틸-부틸(렌), n-펜틸(렌), 이소펜틸(렌), 네오펜틸(렌), tert-펜틸(렌), n-헥실(렌), 1-메틸펜틸(렌), 2-메틸펜틸(렌), 4-메틸-2-펜틸(렌), 3,3-디메틸부틸(렌), 2-에틸부틸(렌), n-헵틸(렌), 1-메틸헥실(렌), n-옥틸(렌), tert-옥틸(렌), 1-메틸헵틸(렌), 2-에틸헥실(렌), 2-프로필펜틸(렌), n-노닐(렌), 2,2-디메틸헵틸(렌), 1-에틸프로필(렌), 1,1-디메틸프로필(렌), 이소헥실(렌), 2-메틸펜틸(렌), 4-메틸헥실(렌), 5-메틸헥실(렌) 등이 있으

나, 이들에 한정되지 않는다. 또한, 사이클로알킬기 또는 사이클로알킬렌기는 구체적으로 사이클로프로필(렌), 사이클로부틸(렌), 사이클로펜틸(렌), 3-메틸사이클로펜틸(렌), 2,3-디메틸사이클로펜틸(렌), 사이클로헥실(렌), 3-메틸사이클로헥실(렌), 4-메틸사이클로헥실(렌), 2,3-디메틸사이클로헥실(렌), 3,4,5-트리메틸사이클로헥실(렌), 4-tert-부틸사이클로헥실(렌), 사이클로헵틸(렌), 사이클로옥틸(렌) 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0026] 본 출원에서 사용되는 용어인 알케닐기 또는 알케닐렌기는 탄소수를 특별히 한정하지 않으나 다른 기재가 없는 한 탄소수 2 내지 20, 또는 탄소수 2 내지 16, 또는 탄소수 2 내지 12, 또는 탄소수 2 내지 8, 또는 탄소수 2 내지 6, 또는 탄소수 2 내지 3의 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐기 또는 알케닐렌기이거나, 탄소수 3 내지 20, 또는 탄소수 3 내지 16, 또는 탄소수 3 내지 12, 또는 탄소수 3 내지 8, 또는 탄소수 3 내지 6의 사이클로알케닐기 또는 사이클로알케닐렌기일 수 있다. 예를 들면, 알케닐기 또는 알케닐렌기는 구체적으로 에틸(렌), n-프로페닐(렌), 이소프로페닐(렌), n-부틸(렌), 이소부틸(렌), tert-부틸(렌), sec-부틸(렌), 1-메틸-부틸(렌), 1-에틸-부틸(렌), n-펜틸(렌), 이소펜틸(렌), 네오펜틸(렌), tert-펜틸(렌), n-헥세닐(렌), 1-메틸펜틸(렌), 2-메틸펜틸(렌), 4-메틸-2-펜틸(렌), 3,3-디메틸부틸(렌), 2-에틸부틸(렌), n-헵틸(렌), 1-메틸헥세닐(렌), n-옥틸(렌), tert-옥틸(렌), 1-메틸헵틸(렌), 2-에틸헥세닐(렌), 2-프로필펜틸(렌), n-노닐렌(렌), 2,2-디메틸헵틸(렌), 1-에틸프로필(렌), 1,1-디메틸프로필(렌), 이소헥세닐(렌), 2-메틸펜틸(렌), 4-메틸헥세닐(렌), 5-메틸헥세닐(렌) 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다. 또한, 사이클로알케닐기 또는 사이클로알케닐렌기는 구체적으로 사이클로프로필(렌), 사이클로부틸(렌), 사이클로펜틸(렌), 3-메틸사이클로펜틸(렌), 2,3-디메틸사이클로펜틸(렌), 사이클로헥세닐(렌), 3-메틸사이클로헥세닐(렌), 4-메틸사이클로헥세닐(렌), 2,3-디메틸사이클로헥세닐(렌), 3,4,5-트리메틸사이클로헥세닐(렌), 4-tert-부틸사이클로헥세닐(렌), 사이클로헵틸(렌), 사이클로옥틸(렌) 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0027] 본 출원에서 사용되는 용어인 알킬기 또는 알킬렌기는 탄소수를 특별히 한정하지 않으나 다른 기재가 없는 한 탄소수 2 내지 20, 또는 탄소수 2 내지 16, 또는 탄소수 2 내지 12, 또는 탄소수 2 내지 8, 또는 탄소수 2 내지 6, 또는 탄소수 2 내지 3의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이거나, 탄소수 3 내지 20, 또는 탄소수 3 내지 16, 또는 탄소수 3 내지 12, 또는 탄소수 3 내지 8, 또는 탄소수 3 내지 6의 사이클로알킬기 또는 사이클로알킬렌기 일 수 있다. 예를 들면, 알킬기 또는 알킬렌기는 구체적으로 에틸(렌), n-프로필(렌), 이소프로필(렌), n-부틸(렌), 이소부틸(렌), tert-부틸(렌), sec-부틸(렌), 1-메틸-부틸(렌), 1-에틸-부틸(렌), n-펜틸(렌), 이소펜틸(렌), 네오펜틸(렌), tert-펜틸(렌), n-헥시닐(렌), 1-메틸펜틸(렌), 2-메틸펜틸(렌), 4-메틸-2-펜틸(렌), 3,3-디메틸부틸(렌), 2-에틸부틸(렌), n-헵틸(렌), 1-메틸헥시닐(렌), n-옥틸(렌), tert-옥틸(렌), 1-메틸헵틸(렌), 2-에틸헥틸(렌), 2-프로필펜틸(렌), n-노닐(렌), 2,2-디메틸헵틸(렌), 1-에틸프로필(렌), 1,1-디메틸프로필(렌), 이소헥시닐(렌), 2-메틸펜틸(렌), 4-메틸헥시닐(렌), 5-메틸헥시닐(렌) 등이 있으나, 이들에 한정되지 않고, 사이클로알킬기 또는 사이클로알킬렌기는 구체적으로 사이클로프로필(렌), 사이클로부틸(렌), 사이클로펜틸(렌), 3-메틸사이클로펜틸(렌), 2,3-디메틸사이클로펜틸(렌), 사이클로헥시닐(렌), 3-메틸사이클로헥시닐(렌), 4-메틸사이클로헥시닐(렌), 2,3-디메틸사이클로헥시닐(렌), 3,4,5-트리메틸사이클로헥시닐(렌), 4-tert-부틸사이클로헥시닐(렌), 사이클로헵틸(렌), 사이클로옥틸(렌) 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0028] 본 출원에서 사용되는 용어인 아릴기는 방향족 탄화수소 고리로부터 하나의 수소가 제거된 방향족 고리를 의미하고, 상기 방향족 탄화수소 고리는 단환식 또는 다환식 고리를 포함할 수 있다. 상기 아릴기는 탄소수를 특별히 한정하지 않으나 다른 기재가 없는 한 탄소수 6 내지 30, 또는 탄소수 6 내지 26, 또는 탄소수 6 내지 22, 또는 탄소수 6 내지 20, 또는 탄소수 6 내지 18, 또는 탄소수 2 내지 15의 아릴기 일 수 있다. 구체적으로 예를 들면, 페닐기, 바이페닐기, 터페닐기, 나프틸기, 안트라센기, 페난트렌기, 파이레닐기, 페릴레닐기, 크라이센기, 플루오렌기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 출원에서 사용되는 용어인 아릴렌기는 아릴기에 결합 위치가 두 개 있는 것 즉 2가기를 의미한다. 이들은 각각 2가기 인 것을 제외하고는 전술한 아릴기의 설명이 적용될 수 있다.

[0029] 본 출원에서 사용되는 용어인 헤테로아릴기는 탄소가 아닌 이종원자를 1개 이상 포함하는 방향족 고리로서, 구체적으로 상기 이종원자는 질소(N), 산소(O), 황(S), 셀레늄(Se) 및 텔루륨(Te)으로 이루어진 군에서 선택되는 원자를 1개 이상 포함할 수 있다. 이 때, 헤테로아릴기의 환 구조를 구성하는 원자를 환원자라고 할 수 있다. 또한, 헤테로아릴기는 단환식 또는 다환식 고리를 포함할 수 있다. 상기 헤테로아릴기는 탄소수를 특별히 한정하지 않으나 다른 기재가 없는 한 탄소수 2 내지 30, 또는 탄소수 2 내지 26, 또는 탄소수 2 내지 22, 또는 탄소수 2 내지 20, 또는 탄소수 2 내지 18, 또는 탄소수 2 내지 15의 헤테로아릴기일 수 있다. 다른 예시에서 헤테

테로아틸기는 환원자수를 특별히 한정하지 않으나 환원자수가 5 내지 30, 5 내지 25, 5 내지 20, 5 내지 15, 5 내지 10 또는 5 내지 8의 헤테로아틸기일 수 있다. 구체적으로 예를 들면, 사이오펜이기, 퓨란기, 피롤기, 이미다졸릴기, 티아졸릴기, 옥사졸릴기, 옥사디아졸릴기, 트리아졸릴기, 피리딜기, 비피리딜기, 피리미딜기, 트리아지닐기, 아크리딜기, 피리다지닐기, 피라지닐기, 퀴놀리닐기, 퀴나졸리닐기, 퀴놀살리닐기, 프탈라지닐기, 피리도피리미디닐기, 피리도피라지닐기, 피라지노피라지닐기, 이소퀴놀리닐기, 인돌기, 카바졸릴기, 벤즈옥사졸릴기, 벤즈이미다졸릴기, 벤조티아졸릴기, 벤조카바졸릴기, 디벤조카바졸릴기, 벤조사이오펜이기, 디벤조사이오펜이기, 벤조퓨란기, 디벤조퓨란기, 벤조실롤기, 디벤조실롤기, 페난트롤리닐기(phenanthrolynyl group), 이소옥사졸릴기, 티아디아졸릴기, 페노티아지닐기, 페녹사진기 및 이들의 축합구조 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 출원에서 사용되는 용어인 헤테로아틸렌기는 헤테로아틸기에 결합 위치가 두 개 있는 것 즉 2가기를 의미한다. 이들은 각각 2가기인 것을 제외하고는 전술한 헤테로아틸기의 설명이 적용될 수 있다.

[0030] 본 출원에서 사용되는 용어인 할로젠기의 예시로는 불소(F), 염소(Cl), 브롬(Br) 또는 아이오딘(I)이 있다.

[0031] 본 출원에서 사용되는 용어인 알콕시기는 알킬기가 결합된 알콕시기, 사이클로알킬기가 결합된 알콕시기 또는 아틸기가 결합된 알콕시기일 수 있고, 상기 알콕시기는 탄소수를 특별히 한정하지 않으나 다른 기체가 없는 한 탄소수 1 내지 20, 또는 탄소수 1 내지 16, 또는 탄소수 1 내지 12, 또는 탄소수 1 내지 8, 또는 탄소수 1 내지 6의 알콕시기일 수 있다. 예를 들면, 알콕시기는 구체적으로 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, i-프로필옥시, n-부톡시, 이소부톡시, tert-부톡시, sec-부톡시, n-헵틸옥시, 네오헵틸옥시, 이소헵틸옥시, n-헥실옥시, 3,3-디메틸부틸옥시, 2-에틸부틸옥시, n-옥틸옥시, n-노닐옥시, n-데실옥시, 벤질옥시, p-메틸벤질옥시 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0032] 본 출원에서 사용되는 용어인 아릴술폰시기는 술폰시기에 아틸기가 치환된 것으로서 아틸기는 전술한 바와 동일하므로 구체적인 내용은 생략한다. 아릴술폰시기는 탄소수를 특별히 한정하지 않으나 다른 기체가 없는 한 다른 기체가 없는 한 탄소수 6 내지 30, 또는 탄소수 6 내지 26, 또는 탄소수 6 내지 22, 또는 탄소수 6 내지 20, 또는 탄소수 6 내지 18, 또는 탄소수 2 내지 15의 아릴술폰시기일 수 있다.

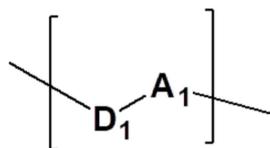
[0033] 본 출원에서 사용되는 용어인 알킬아민기, 아릴아민기 또는 헤테로아릴아민기는 아민기에 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴이 각각 치환된 것으로서 상기 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴은 전술한 바와 동일하므로 구체적인 내용은 생략한다.

[0034] 본 출원에서 사용되는 용어인 알킬에스테르기는 에스테르기에 알킬기가 치환된 것으로서 알킬기는 전술한 바와 동일하므로 구체적인 내용은 생략한다. 알킬 에스테르기는 탄소수를 특별히 한정하지 않으나 다른 기체가 없는 한 탄소수 1 내지 20, 또는 탄소수 1 내지 16, 또는 탄소수 1 내지 12, 또는 탄소수 1 내지 8, 또는 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬에스테르기일 수 있다.

[0035] 본 출원에서 사용되는 용어인 아릴에스테르기는 에스테르기에 아틸기가 치환된 것으로서 아틸기는 전술한 바와 동일하므로 구체적인 내용은 생략한다. 아릴 에스테르기는 탄소수를 특별히 한정하지 않으나 다른 기체가 없는 한 다른 기체가 없는 한 탄소수 6 내지 30, 또는 탄소수 6 내지 26, 또는 탄소수 6 내지 22, 또는 탄소수 6 내지 20, 또는 탄소수 6 내지 18, 또는 탄소수 2 내지 15의 아릴에스테르기 일 수 있다.

[0037] 본 출원의 일 예에 따른 고분자는 하기 화학식 1로 표시되는 중합단위를 포함할 수 있다.

[0038] [화학식 1]



[0039]

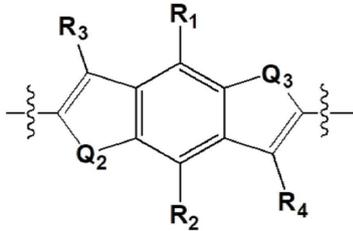
[0040] 화학식 1에서, D₁은 전자 주개 단량체 단위이고, A₁은 전자 받개 단량체 단위일 수 있다.

[0041] 화학식 1에서, D₁은 전자 주개 단량체 단위일 수 있다. 상기 전자 주개 단량체 단위는 당업계에서 사용하는 전자 주개 단량체에서 유래한 단위 구조라면 특별히 제한되는 것은 아니다. 예를 들면, 상기 D₁은 수평(Horizontal)/

수직(Vertical) 구조의 벤조디사이오펜(BDT, benzodithiophene), 벤조디티에노사이오펜(BDTT, benzodithienothiophene), 나프토디사이오펜(NDT, naphthodithiophene), 티에노사이오펜(TT, thienothiophene) 및 바이사이오펜(BiT, bithiophene) 등 상대적으로 전자 주개 역할을 하는 레지오레귤러(Regioregular) 유도체에서 유래된 전자 주개 단량체 단위일 수 있다.

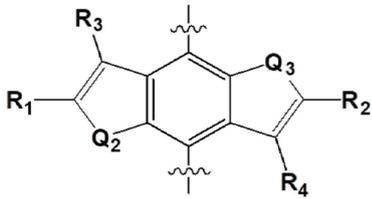
[0042] 상기 전자 주개 단량체 단위는 하기 화학식 4a 내지 4h로 표시되는 단량체 단위로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

[0043] [화학식 4a]



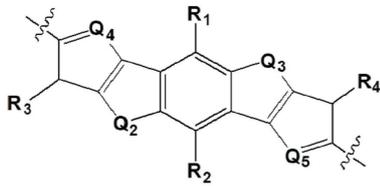
[0044]

[0045] [화학식 4b]



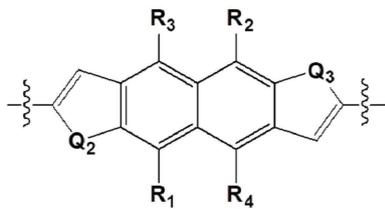
[0046]

[0047] [화학식 4c]



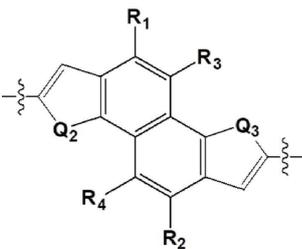
[0048]

[0049] [화학식 4d]



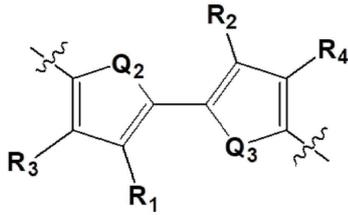
[0050]

[0051] [화학식 4e]



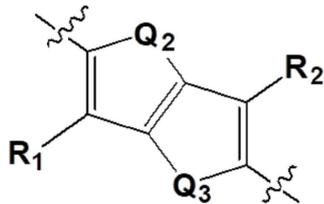
[0052]

[0053] [화학식 4f]



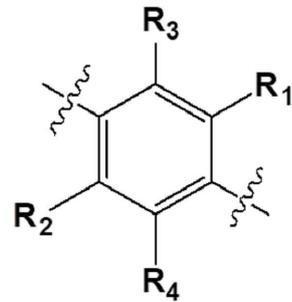
[0054]

[0055] [화학식 4g]



[0056]

[0057] [화학식 4h]



[0058]

[0059] 화학식 4a 내지 4h에서, R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로, 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 알킬닐기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알케닐기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬닐기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, N, O, S, Se, 및 Te로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 환원자로 가지고 환원자수 5 내지 30의 헤테로아릴기, 시아노기, 할로젠기, 붕소기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 플루오레닐기, 카바졸기, 싸이오닐기 또는 실릴기이고,

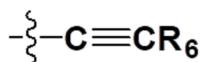
[0060] 여기서, 아릴기 및 헤테로아릴기는 술폰시기, 아민기 및 에스테르기로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 추가로 치환되거나 비치환될 수 있으며,

[0061] 알킬기, 알케닐기 및 알킬닐기는 아민기, 사이오기 및 에스테르기로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 추가로 치환되거나 비치환될 수 있다.

[0062] 또한, 화학식 4a 내지 4h에서, Q₂ 내지 Q₅는 각각 독립적으로, O, S, Se, Te 및 NR₅으로 이루어진 군에서 선택된 하나이며, 상기 R₅은 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기일 수 있다.

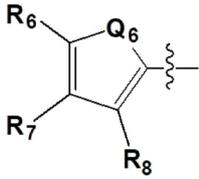
[0063] 또한, 상기 화학식 4a 내지 4h로 표시되는 단량체 단위에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 화학식 5a 내지 5e로 표시되는 치환기로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

[0064] [화학식 5a]



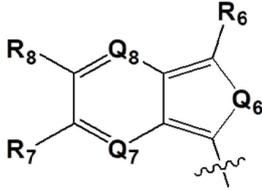
[0065]

[0066] [화학식 5b]



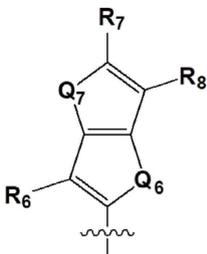
[0067]

[0068] [화학식 5c]



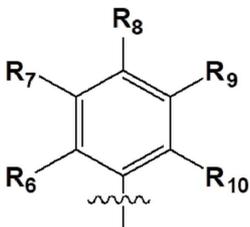
[0069]

[0070] [화학식 5d]



[0071]

[0072] [화학식 5e]



[0073]

[0074] 화학식 5a 내지 5e에서, R₆ 내지 R₁₀은 각각 독립적으로, 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 알킬닐기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알케닐기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬닐기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, N, O, S, Se, 및 Te로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 환원자로 가지고 환원자수 5 내지 30의 헤테로아릴기, 시아노기, 할로젠기, 붕소기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 플루오레닐기, 카바졸기, 싸이오닐기 또는 실릴기이고,

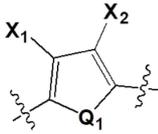
[0075] 여기서, 아릴기 및 헤테로아릴기는 술폭시기, 아민기 및 에스테르기로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 추가로 치환되거나 비치환될 수 있으며,

[0076] 알킬기, 알케닐기 및 알킬닐기는 아민기, 사이오기 및 에스테르기로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 추가로 치환되거나 비치환될 수 있다.

[0077] 또한, 화학식 5a 내지 5e에서 Q₆ 내지 Q₈는 각각 독립적으로, O, S, Se, Te 및 NR₅으로 이루어진 군에서 선택된 하나이며, 상기 R₅은 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기일 수 있다.

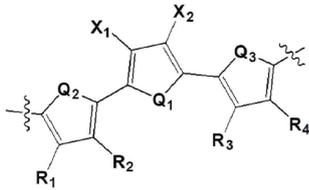
[0078] 화학식 1에서, 상기 A₁은 전자 받개 단량체 단위로서, 하기 화학식 2a 또는 2b로 표시되는 단량체 단위일 수 있다.

[0079] [화학식 2a]



[0080]

[0081] [화학식 2b]



[0082]

[0083] 상기 화학식 2a 및 2b에서, X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

[0084] 또한, 상기 화학식 2a 및 2b에서, R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로, 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 알킬닐기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알케닐기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬닐기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, N, O, S, Se, 및 Te로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 환원자로 가지고 환원자수 5 내지 30의 헤테로아릴기, 시아노기, 할로젠기, 붕소기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 플루오레닐기, 카바졸기, 싸이오닐기 또는 실릴기이며,

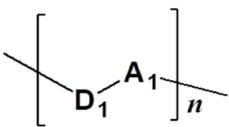
[0085] 여기서, 아릴기 및 헤테로아릴기는 술폭시기, 아민기 및 에스테르기로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 추가로 치환되거나 비치환될 수 있고,

[0086] 알킬기, 알케닐기 및 알킬닐기는 아민기, 사이오기 및 에스테르기로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 추가로 치환되거나 비치환될 수 있다.

[0087] 또한, 상기 화학식 2a 및 2b에서, Q₁ 내지 Q₃는 각각 독립적으로 O, S, Se, Te 및 NR₅으로 이루어진 군에서 선택된 하나이고, 상기 R₅은 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기일 수 있다.

[0088] 본 출원의 일 예에 따른 고분자는 화학식 1로 표시되는 중합단위를 포함하면 족하고, 구체적으로는, 하기 화학식 1-1로 표시되는 중합단위를 포함할 수 있다.

[0089] [화학식 1-1]



[0090]

[0091] 화학식 1-1에서, D₁ 및 A₁은 화학식 1의 D₁ 및 A₁과 동일하다.

[0092] 또한, 화학식 1-1에서 n은 1 이상, 5 이상, 10 이상, 100 이상, 500 이상 또는 1,000 이상이거나, 다른 예시에서 n은 10,000 이하, 9,000 이하, 8,000 이하, 7,000 이하 또는 5,000 이하일 수 있다. 여기서, 상기 n은 상기 열거된 상한 및 하한을 적절히 선택하여 형성된 범위 내일 수 있다. 즉, 본 출원에 따른 고분자는 상기 화학식 1로 표시되는 중합단위를 연속적으로 포함할 수 있다.

[0093] 상기 화학식 1로 표시되는 중합단위를 포함하는 본 출원의 일 예에 따른 고분자는 수평균분자량이 10,000 Da 이상, 11,000 Da 이상, 12,000 Da 이상, 13,000 Da 이상, 14,000 Da 이상 또는 15,000 Da 이상일 수 있고, 다른 예시에서, 30,000 Da 이하, 28,000 Da 이하, 26,000 Da 이하, 24,000 Da 이하 또는 22,000 Da 이하일 수 있다. 여기서, 상기 고분자의 수평균분자량은 상기 열거된 상한 및 하한을 적절히 선택하여 형성된 범위 내일 수 있다.

[0094] 상기 화학식 1로 표시되는 중합단위를 포함하는 본 출원의 일 예에 따른 고분자는 중량평균분자량이 30,000 Da 이상, 32,500 Da 이상, 35,000 Da 이상, 37,500 Da 이상, 40,000 Da 이상, 42,500 Da 이상 또는 45,000 Da 이

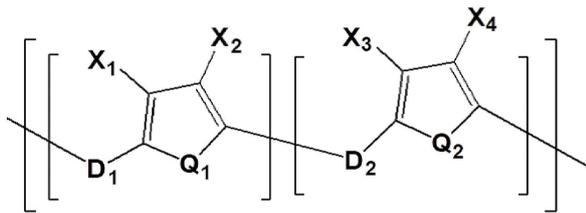
상일 수 있고, 다른 예시에서, 80,000 Da 이하, 77,500 Da 이하 또는 75,000 Da 이하일 수 있다. 여기서, 상기 고분자의 중량평균분자량은 상기 열거된 상한 및 하한을 적절히 선택하여 형성된 범위 내일 수 있다.

[0095] 상기 화학식 1로 표시되는 중합단위를 포함하는 본 출원의 일 예에 따른 고분자는 다분산지수가 1.5 이상, 1.75 이상, 2 이상 또는 2.25 이상일 수 있고, 다른 예시에서, 5 이하, 4.5 이하 또는 4 이하일 수 있다. 여기서, 상기 고분자의 다분산지수는 상기 열거된 상한 및 하한을 적절히 선택하여 형성된 범위 내일 수 있다.

[0096] 상기 수평균분자량, 중량평균분자량 및 다분산지수는 겔 투과 크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography, GPC)를 이용하여 측정할 수 있다.

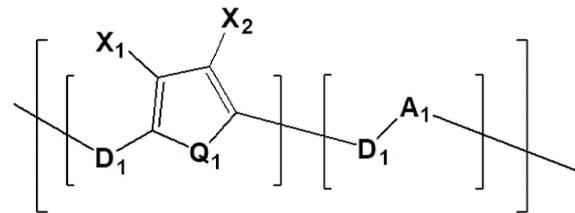
[0098] 본 출원의 일 예에 따른 고분자는 하기 화학식 3a 및 3b로 표시되는 중합단위로 이루어진 군에서 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0099] [화학식 3a]



[0100]

[0101] [화학식 3b]



[0102]

[0103] 화학식 3a 및 3b에서, D₁ 및 D₂는 각각 독립적으로 전자 주개 단량체 단위이고, A₁은 전자 받개 단량체 단위일 수 있다.

[0104] 또한, 화학식 3a 및 3b에서, X₁ 내지 X₄는 각각 독립적으로 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

[0105] 또한, 화학식 3a 및 3b에서, Q₁ 및 Q₂는 각각 독립적으로 O, S, Se, Te 및 NR₅으로 이루어진 군에서 선택된 하나이며, 상기 R₅은 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기일 수 있다.

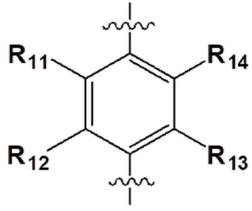
[0106] 화학식 3a 및 3b에서, D₁은 화학식 1에서 설명한 D₁과 동일하므로 구체적인 설명을 생략한다.

[0107] 화학식 3b에서, A₁은 전자 받개 단량체 단위일 수 있다. 상기 전자 받개 단량체 단위는 당업계에서 사용하는 전자 받개 단량체에서 유래한 단위 구조라면 특별히 제한되는 것은 아니다. 예를 들면, 상기 A₁은 벤젠(B, benzene), 나프탈렌(NT, naphthalene), 벤조디사이오펜디온(BDD, benzodithiophene-dione), 티에노피롤리디온(TPD, thienopyrroledione), 프탈리이미드(PT, phthalimide), 디케토피롤로피롤(DPP, diketopyrrolopyrrole), 인디고(ID, Indigo), 나프토사이오펜디이미드(NDI, naphthothiothiophene dimide), 페릴렌디이미드(PDI, perylene dimide), 벤조사이아디아졸(BT, benzothiadiazole), 벤조트리아졸(BTz, benzotriazole), 퀴녹살린(Qu, quinoxaline), 페나진(Pz, phenazine), 벤조사이아디아졸디온(BTI, benzothiadiazole-dicarboxylic imide), 벤조비스트리아졸(BBTz, benzobistriazole) 및 나프토벤조트리아졸(NBTz, naphthobenzobistriazole) 등 상대적으로 전자 받개 역할을 하는 비공유 상호작용(noncovalent interaction)이 가능한 유도체에서 유래된 전자 받개 단량체 단위일 수 있다.

[0108] 상기 전자 받개 단량체 단위는 단위는 하기 화학식 6a 내지 6t로 표시되는 단량체 단위로 이루어진 군에서 선택

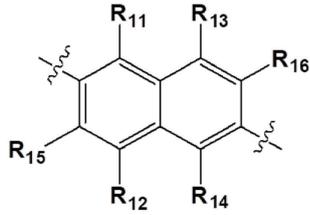
된 하나일 수 있다.

[0109] [화학식 6a]



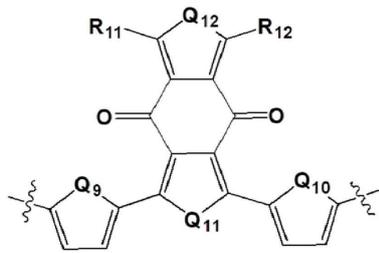
[0110]

[0111] [화학식 6b]



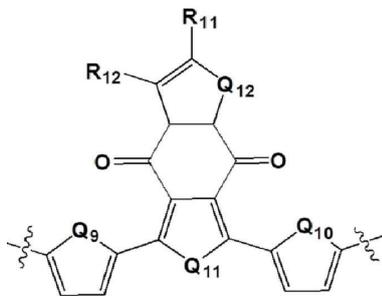
[0112]

[0113] [화학식 6c]



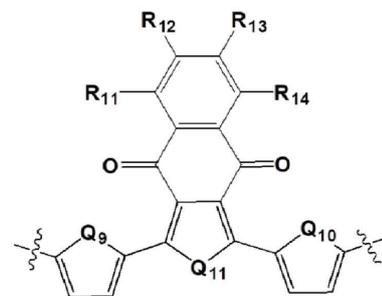
[0114]

[0115] [화학식 6d]



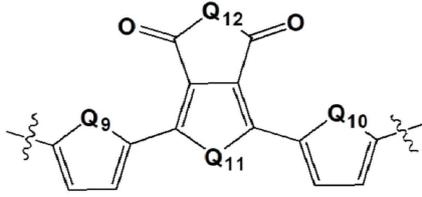
[0116]

[0117] [화학식 6e]



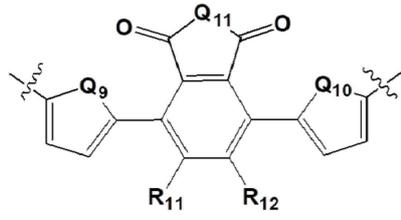
[0118]

[0119] [화학식 6f]



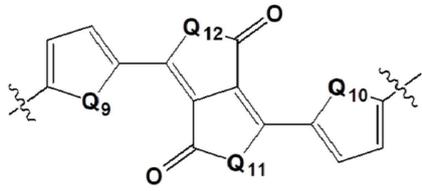
[0120]

[0121] [화학식 6g]



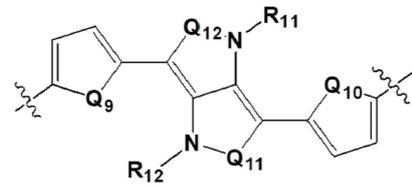
[0122]

[0123] [화학식 6h]



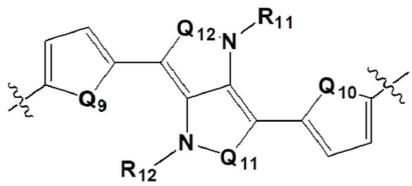
[0124]

[0125] [화학식 6i]



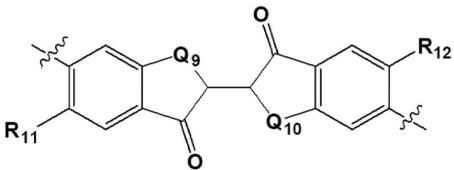
[0126]

[0127] [화학식 6j]



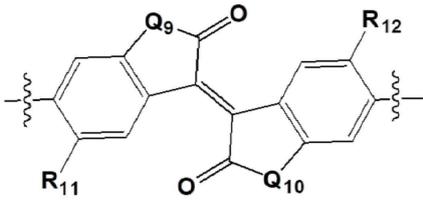
[0128]

[0129] [화학식 6k]



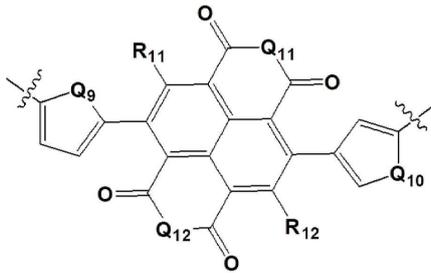
[0130]

[0131] [화학식 6l]



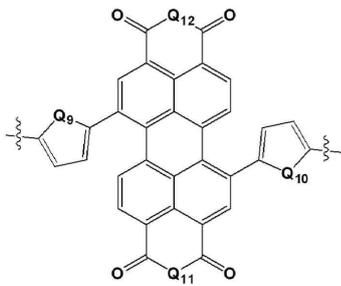
[0132]

[0133] [화학식 6m]



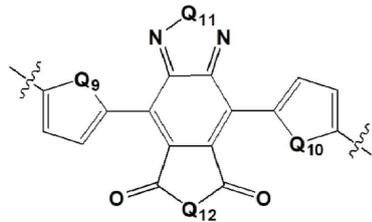
[0134]

[0135] [화학식 6n]



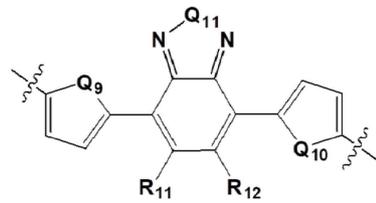
[0136]

[0137] [화학식 6o]



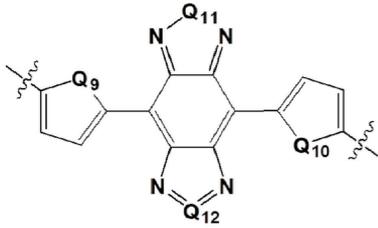
[0138]

[0139] [화학식 6p]



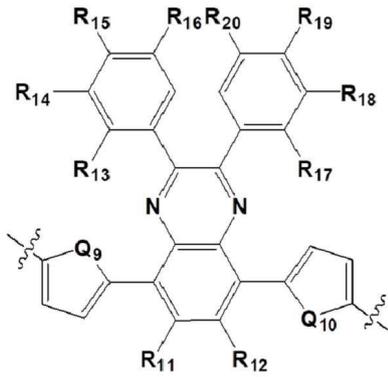
[0140]

[0141] [화학식 6q]



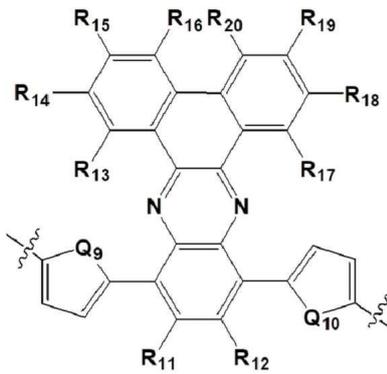
[0142]

[0143] [화학식 6r]



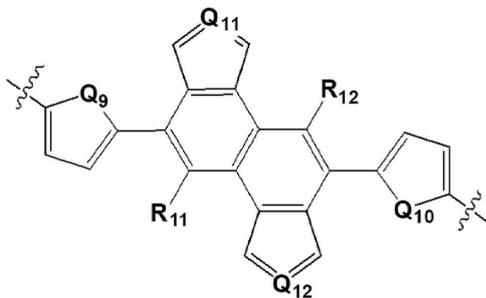
[0144]

[0145] [화학식 6s]



[0146]

[0147] [화학식 6t]



[0148]

[0149] 화학식 6a 내지 6t에서, R₁₁ 내지 R₂₀은 각각 독립적으로, 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 알킬닐기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알케닐기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬닐기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, N, O, S, Se, 및 Te로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 환원자로 가지고 환원자수 5 내지 30의 헤테로아릴기, 시아노기, 할로젠기, 붕소기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 플루오레닐기, 카바졸기, 싸이오닐기 또는 실릴기이고,

[0150] 여기서, 아릴기 및 헤테로아릴기는 술폰시기, 아민기 및 에스테르기로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치

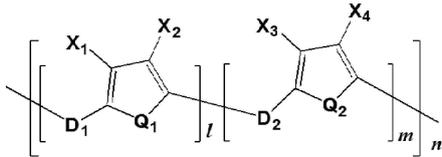
환기로 추가로 치환되거나 비치환될 수 있으며,

[0151] 알킬기, 알케닐기 및 알킬닐기는 아민기, 사이오기 및 에스테르기로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 추가로 치환되거나 비치환될 수 있다.

[0152] 또한, 상기 화학식 6a 내지 6t에서, Q₉ 내지 Q₁₂는 각각 독립적으로, O, S, Se, Te 및 NR₅으로 이루어진 군에서 선택된 하나이며, 상기 R₅은 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기일 수 있다.

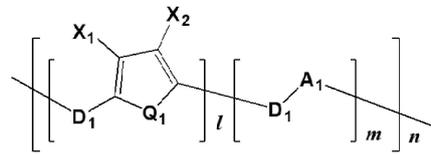
[0153] 본 출원의 일 예에 따른 고분자는 화학식 3a 또는 3b로 표시되는 중합단위를 포함하면 족하고, 구체적으로는, 하기 화학식 3a-1 또는 3b-1로 표시되는 중합단위를 포함할 수 있다.

[0154] [화학식 3a-1]



[0155]

[0156] [화학식 3b-1]



[0157]

[0158] 화학식 3a-1 및 3b-1에서, D₁, A₁, D₂, A₂, X₁, X₂, X₃ 및 X₄는 화학식 3a 또는 3b의 D₁, A₁, D₂, A₂, X₁, X₂, X₃ 및 X₄과 동일하다.

[0159] 또한, 화학식 3a-1 또는 3b-1에서 n은 1 이상, 5 이상, 10 이상, 100 이상, 500 이상 또는 1,000 이상이거나, 다른 예시에서 n은 10,000 이하, 9,000 이하, 8,000 이하, 7,000 이하 또는 5,000 이하일 수 있다. 여기서, 상기 n은 상기 열거된 상한 및 하한을 적절히 선택하여 형성된 범위 내일 수 있다. 즉, 본 출원에 따른 고분자는 상기 화학식 1로 표시되는 중합단위를 연속적으로 포함할 수 있다.

[0160] 또한, 화학식 3a-1 또는 3b-1에서 l 및 m은 몰분율로서, 0 보다 크고 1 보다 작으며, l+m=1을 만족한다.

[0161] 상기 m은 0초과, 0.05 이상, 0.1 이상, 0.15 이상, 0.2 이상, 0.25 이상, 0.3 이상, 0.35 이상, 0.4 이상, 0.45 이상 또는 0.5 이상일 수 있고, 다른 예시에서 l 미만, 0.95 이하, 0.9 이하, 0.85 이하, 0.8 이하, 0.75 이하, 0.7 이하, 0.65 이하, 0.6 이하, 0.55 이하 또는 0.5 이하일 수 있다. 여기서, 상기 m은 상기 열거된 상한 및 하한을 적절히 선택하여 형성된 범위 내일 수 있다. 또한, l은 m에 의해서 자동으로 결정된다.

[0162] 또한, 다른 예시에서 화학식 3a에서 m은 0.2 이상, 0.25 이상, 0.3 이상, 0.35 이상, 0.4 이상, 0.45 이상 또는 0.5 이상일 수 있고, 다른 예시에서 0.8 이하, 0.75 이하, 0.7 이하, 0.65 이하, 0.6 이하, 0.55 이하 또는 0.5 이하일 수 있다. 상기 m은 상기 열거된 상한 및 하한을 적절히 선택하여 형성된 범위 내일 수 있다. 또한, l은 m에 의해서 자동으로 결정된다.

[0163] 또한, 다른 예시에서, 화학식 3b에서 m은 0.01 이상, 0.05 이상, 0.1 이상, 0.15 이상, 0.2 이상, 0.25 이상 또는 0.3 이상일 수 있고, 다른 예시에서 0.5 이하, 0.45 이하, 0.4 이하, 0.35 이하 또는 0.3 이하일 수 있다. 상기 m은 상기 열거된 상한 및 하한을 적절히 선택하여 형성된 범위 내일 수 있다. 또한, l은 m에 의해서 자동으로 결정된다.

[0164] 또한, 다른 예시에서, 화학식 3b에서 m은 0.5 이상, 0.55 이상, 0.6 이상, 0.65 이상, 0.7 이상 또는 0.75 이상일 수 있고, 다른 예시에서 0.9 이하, 0.85 이하 또는 0.8 이하일 수 있다. 상기 m은 상기 열거된 상한 및 하한을 적절히 선택하여 형성된 범위 내일 수 있다. 또한, l은 m에 의해서 자동으로 결정된다.

[0165] 상기 화학식 3a 및 3b로 표시되는 중합단위로 이루어진 군에서 하나 이상을 포함하는 본 출원의 일 예에 따른 고분자는 수평균분자량이 20,000 Da 이상, 20,250 Da 이상, 20,500 Da 이상, 20,750 Da 이상, 21,000 Da 이상 또는 21,250 Da 이상일 수 있고, 다른 예시에서, 50,000 Da 이하, 45,000 Da 이하, 40,000 Da 이하 또는

35,000 Da 이하일 수 있다. 여기서, 상기 고분자의 수평균분자량은 상기 열거된 상한 및 하한을 적절히 선택하여 형성된 범위 내일 수 있다.

- [0166] 상기 화학식 1로 표시되는 중합단위를 포함하는 본 출원의 일 예에 따른 고분자는 중량평균분자량이 40,000 Da 이상, 42,500 Da 이상, 45,000 Da 이상, 47,500 Da 이상, 50,000 Da 이상, 52,500 Da 이상 또는 55,000 Da 이상일 수 있고, 다른 예에서, 100,000 Da 이하, 95,000 Da 이하 또는 90,000 Da 이하일 수 있다. 여기서, 상기 고분자의 중량평균분자량은 상기 열거된 상한 및 하한을 적절히 선택하여 형성된 범위 내일 수 있다.
- [0167] 상기 화학식 1로 표시되는 중합단위를 포함하는 본 출원의 일 예에 따른 고분자는 다분산지수가 1.2 이상, 1.5 이상, 1.8 이상 또는 2.1 이상일 수 있고, 다른 예에서, 4 이하, 3.5 이하 또는 3 이하일 수 있다. 여기서, 상기 고분자의 다분산지수는 상기 열거된 상한 및 하한을 적절히 선택하여 형성된 범위 내일 수 있다.
- [0168] 상기 수평균분자량, 중량평균분자량 및 다분산지수는 겔 투과 크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography, GPC)를 이용하여 측정할 수 있다.
- [0170] 본 출원의 일 실시예에 따른 고분자의 제조방법은 상기 고분자의 구조 중 전자 주개 단량체 단위를 형성하는 전자 주개 단량체 및 전자 받개 단량체 단위를 형성하는 전자 받개 단량체를 용매에 용해시켜 혼합용액을 제조하는 단계; 2) 상기 혼합용액에 착화합물 촉매 및 조촉매를 첨가하여 혼합물을 제조하는 단계; 3) 상기 혼합물을 가열하여 중합시키는 단계; 4) 엔드-캡핑제(End-capping agent)를 사용하여 상기 중합반응을 종결시키는 단계; 5) 속슬렛(Soxhlet) 추출기를 통해 형성된 공중합체의 불순물 및 올리고머를 정제하는 단계; 및 6) SPE(Solid phase extraction)를 통해 공중합체의 촉매를 제거 및 정제하는 단계; 를 포함할 수 있다.
- [0171] 상기 단계 1)의 용매는 톨루엔, 벤젠, 에틸벤젠, 톨루엔과 디메틸포름아마이드(1:10 vol%), 클로로벤젠 및 디클로로벤젠으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0172] 상기 단계 2)의 착화합물 촉매는 Pd(PPh₃)₄, Pd(dba)₂ 및 Pd₂(dba)₃으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 또한, 조촉매는 P(o-tolyl)₃, pph₃, 및 Pcy₃HBF₄ 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0173] 상기 단계 3)의 가열 온도는 80 내지 180^{°C}의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0174] 상기 단계 4)의 엔드캡핑제는 2-브로모사이오펜 및 2-(트리뷰틸스텐닐)사이오펜으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0175] 상기 단계 5)의 속슬렛 추출은 메탄올, 아세톤, 헥산, 에틸아세테이트, 디클로로메탄, 디클로로프로판, 클로로포름 및 클로로벤젠 순서로 수행될 수 있다.
- [0176] 상기 단계 6)의 SPE 정제는 용해도에 따라서 수행되지 않을 수 있다.
- [0177] 또한, 본 출원의 일 예에 따른 고분자는 유기 전도체, 예를 들어 전계 효과 트랜지스터 및 페로브스카이트 태양 전지의 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.
- [0178] 또한, 본 출원의 일 예에 따른 고분자는 특히 전자 주개로서, 이를 포함하는 유기태양전지를 제공할 수 있다.
- [0179] 구체적으로, 상기 유기태양전지의 제조방법은 1) 제1전극을 준비하는 단계; 2) 상기 제조방법에 따라 제조된 고분자와 비폴러렌계 유도체를 유기용매에 넣어 혼합용액을 제조하는 단계; 3) 제1전극 위에 상기 혼합용액을 코팅하고 건조하여 광활성층을 형성하는 단계; 4) 광활성층 위에 제2전극을 형성하는 단계; 를 포함할 수 있다. 1)과 2) 그리고 3)과 4), 각 단계 사이에는 정공수송층 및 전자수송층을 제조 및 코팅하고 건조하여 층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 유기태양전지 소자 구조는 컨벤셔널 구조(Conventional structure) 혹은 역구조(Inverted structure) 모두 가능하다.
- [0180] 상기 단계 2)의 광활성층은 본 출원의 일 예에 따른 고분자와 IDIC(CAS: 1883441-92-6), ITIC-4F(CAS: 2097998-59-7), Y6(CAS: 2304444-49-1), Y6-B0-4C1 및 BTP-eC9 등 다양한 비폴러렌 유도체와 벌크헤테로정션(Bulkheterojunction)으로 형성되는 것을 특징으로 하며, 이에 한정되지 않는다.

발명의 효과

- [0182] 본 출원은 원재료부터 최종 생산물까지 상용화된 광활성층용 고분자들이 비해 합성 단계가 단순하고 정제가 쉽고 가격 경쟁력이 우수하여 대량 생산이 용이하며, 롤투롤(roll-to-roll) 공정에 적합한 소재로서 차세대 유기태양전지 실용화에 유용한 고분자, 상기 고분자를 포함하는 유기태양전지 등 및 이들의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0183] 본 출원은 입체규칙성(Regioregularity), 평면성(Planarity), 산화안정성(Oxidation stability) 및 이동도 (Charge carriers mobility)가 우수한 전자 주개 유도체들을 D_1 으로 선택하고, 할로젠 원소 중 불소(F, Fluorine) 만큼 전기음성도가 강하고 이를 치환 시키는 반응 보다 원재료가 저렴하면서, 합성 및 정제가 쉬운 염소(Cl, Chlorine) 또는 브롬(Br, Bromine)을 이중으로 도입하여 쌍극자 모멘트(Dipole moment) 및 프론티어 에너지 준위(Frontier Energy levels)를 향상시킨 전자 받개 유도체들을 A_1 으로 선택하여 D_1-A_1 , $(D_1-A_1)-(D_2-A_1)$ 또는 $(D_1-A_1)-(D_1-A_2)$ 의 push-pull 형태를 주쇄를 가진 고분자와 이의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0184] 본 출원은 D_1-A_1 의 주쇄를 가진 고분자, $(D_1-A_1)-(D_2-A_1)$ 또는 $(D_1-A_1)-(D_1-A_2)$ 의 주쇄를 가진 고분자의 특성을 용이하게 조절할 수 있는 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0185] 본 출원은 상기 고분자를 포함하여 성능과 가격 경쟁력이 우수한 유기태양전지와 그의 제조방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0187] 도 1은 본 출원의 일 예에 따른 전자 받개 단량체 단위인 단량체 1-1, 1-2 및 1-3의 합성 메커니즘을 간략히 도시한 것이다.
- 도 2는 본 출원의 일 예에 따른 실시예 1:P(ClCl)의 합성 메커니즘을 간략히 도시한 것이다.
- 도 3은 본 출원의 일 예에 따른 실시예 2: P(ClBr)의 합성 메커니즘을 간략히 도시한 것이다.
- 도 4는 본 출원의 일 예에 따른 실시예 3:P(BrBr)의 합성 메커니즘을 간략히 도시한 것이다.
- 도 5는 본 출원의 일 예에 따른 전자 받개 단량체 단위인 단량체 2-1, 2-2 및 2-3의 합성 메커니즘을 간략히 도시한 것이다.
- 도 6은 본 출원의 일 예에 따른 전자 주개 단량체 단위인 D-2의 합성 메커니즘을 간략히 도시한 것이다.
- 도 7은 본 출원의 일 예에 따른 실시예 4:P(SBO-ClCl)-C8의 합성 메커니즘을 간략히 도시한 것이다.
- 도 8은 본 출원의 일 예에 따른 실시예 5:P(SBO-ClBr)-C8의 합성 메커니즘을 간략히 도시한 것이다.
- 도 9는 본 출원의 일 예에 따른 실시예 6:P(SBO-BrBr)-C8의 합성 메커니즘을 간략히 도시한 것이다.
- 도 10은 본 출원의 일 예에 따른 실시예 7: P(Cl-ClCl)(BDD=0.2)의 합성 메커니즘을 간략히 도시한 것이다.
- 도 11은 본 출원의 일 예에 따른 실시예 8: P(Cl-ClBr)(BDD=0.2)의 합성 메커니즘을 간략히 도시한 것이다.
- 도 12는 본 출원의 일 예에 따른 실시예 9: P(Cl-BrBr)(BDD=0.2)의 합성 메커니즘을 간략히 도시한 것이다.
- 도 13은 본 출원의 일 예에 따른 전자 받개 단량체 단위인 A-2의 합성 메커니즘을 간략히 도시한 것이다.
- 도 14는 본 출원의 일 예에 따른 실시예 10:P(Cl-ClBr)(BHD=0.2)의 합성 메커니즘을 간략히 도시한 것이다.
- 도 15는 본 출원의 일 예에 따른 실시예 11:P(ClCl)(BHD=0.2)의 합성 메커니즘을 간략히 도시한 것이다.
- 도 16은 본 출원의 일 예에 따른 전자 주개 단량체 단위인 D-4의 합성 메커니즘을 간략히 도시한 것이다.
- 도 17은 본 출원의 일 예에 따른 실시예 12:P(ClBr)(BH=0.5)의 합성 메커니즘을 간략히 도시한 것이다.
- 도 18은 본 출원의 일 예에 따른 단량체 1의 ^1H NMR에 대한 도면이다.
- 도 19는 본 출원의 일 예에 따른 단량체 1의 가스크로마토그래피-질량분석기(GC-MS)에 대한 도면이다.

- 도 20은 본 출원의 일 예에 따른 단량체 1-1의 (a) ^1H NMR 및 (b) ^{13}C NMR 에 대한 도면이다.
- 도 21은 본 출원의 일 예에 따른 단량체 1-1의 가스크로마토그래피-질량분석기(GC-MS)에 대한 도면이다.
- 도 22는 본 출원의 일 예에 따른 단량체 1-2의 가스크로마토그래피-질량분석기(GC-MS)에 대한 도면이다.
- 도 23은 본 출원의 일 예에 따른 단량체 1-3의 가스크로마토그래피-질량분석기(GC-MS)에 대한 도면이다.
- 도 24은 본 출원의 이중 할로젠이 치환된 사이오펜의 가우시안(B31yp) 계산에 따른 결과에 대한 도면이다.
- 도 25는 본 출원의 일 예에 따른 실시예 1의 ^1H NMR에 대한 도면이다.
- 도 26은 본 출원의 일 예에 따른 실시예 2의 ^1H NMR에 대한 도면이다.
- 도 27은 본 출원의 일 예에 따른 실시예 3의 ^1H NMR에 대한 도면이다.
- 도 28은 본 출원의 일 예에 따른 실시예 1, 2 및 3의 UV (Ultraviolet)-Vis 흡수 스펙트럼을 P(Cl) 고분자와 비교하여 나타낸 것이다: (a) 클로로포름 용액 상태; (b) 필름 상태.
- 도 29은 본 출원의 일 예에 따른 실시예 1, 2 및 3의 CV (Cyclic voltammetry) 그래프를 P(Cl) 고분자와 비교하여 나타낸 것이다.
- 도 30은 본 출원의 일 예에 따른 실시예 1, 2 및 3의 GIWAXS 그래프를 P(Cl) 고분자와 비교하여 나타낸 것이다.
- 도 31은 본 출원의 일 예에 따른 단량체 2의 ^1H NMR에 대한 도면이다.
- 도 32는 본 출원의 일 예에 따른 단량체 2-1의 ^1H NMR에 대한 도면이다.
- 도 33은 본 출원의 일 예에 따른 단량체 3의 ^1H NMR에 대한 도면이다.
- 도 34는 본 출원의 일 예에 따른 단량체 4의 ^1H NMR에 대한 도면이다.
- 도 35는 본 출원의 일 예에 따른 단량체 2-2의 ^1H NMR에 대한 도면이다.
- 도 36은 본 출원의 일 예에 따른 단량체 2-3의 ^1H NMR에 대한 도면이다.
- 도 37은 본 출원의 일 예에 따른 전자 주개 단량체 단위인 D-2의 ^1H NMR에 대한 도면이다.
- 도 38은 본 출원의 일 예에 따른 실시예 4의 ^1H NMR에 대한 도면이다.
- 도 39는 본 출원의 일 예에 따른 실시예 5의 ^1H NMR에 대한 도면이다.
- 도 40은 본 출원의 일 예에 따른 실시예 6의 ^1H NMR에 대한 도면이다.
- 도 41은 본 출원의 일 예에 따른 실시예 4, 5 및 6의 UV (Ultraviolet)-Vis 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다: (a) 클로로포름 용액 상태; (b) 필름 상태.
- 도 42는 본 출원의 일 예에 따른 실시예 4, 5 및 6의 CV (Cyclic voltammetry) 그래프를 나타낸 것이다.
- 도 43은 본 출원의 일 예에 따른 실시예 4, 5 및 6의 GIWAXS 그래프를 나타낸 것이다.
- 도 44는 본 출원의 일 예에 따른 실시예 7의 ^1H NMR에 대한 도면이다.
- 도 45는 본 출원의 일 예에 따른 실시예 8의 ^1H NMR에 대한 도면이다.
- 도 46는 본 출원의 일 예에 따른 실시예 9의 ^1H NMR에 대한 도면이다.
- 도 47은 본 출원의 일 예에 따른 실시예 7, 8 및 9의 UV (Ultraviolet)-Vis 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다: (a) 클로로포름 용액 상태; (b) 필름 상태.

- 도 48은 본 출원의 일 예에 따른 실시예 7, 8 및 9의 CV (Cyclic voltammetry) 그래프를 나타낸 것이다.
- 도 49는 본 출원의 일 예에 따른 실시예 7, 8 및 9의 GIWAXS 그래프를 나타낸 것이다.
- 도 50은 본 출원의 일 예에 따른 전자 받게 단량체 단위인 A-2의 ^1H NMR에 대한 도면이다.
- 도 51은 본 출원의 일 예에 따른 실시예 10의 ^1H NMR에 대한 도면이다.
- 도 52는 본 출원의 일 예에 따른 실시예 10의 UV (Ultraviolet)-Vis 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다: 클로로포름 용액 상태; 필름 상태.
- 도 53은 본 출원의 일 예에 따른 실시예 11의 ^1H NMR에 대한 도면이다.
- 도 54는 본 출원의 일 예에 따른 실시예 11의 UV (Ultraviolet)-Vis 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다: 클로로포름 용액 상태; 필름 상태.
- 도 55는 본 출원의 일 예에 따른 실시예 10 및 11의 CV (Cyclic voltammetry) 그래프를 나타낸 것이다: (a) 실시예 10:P(Cl-C1Br)(BHD=0.2); (b) 실시예 11:P(ClCl)(BHD=0.2).
- 도 56은 본 출원의 일 예에 따른 실시예 10 및 11의 GIWAXS 그래프를 나타낸 것이다.
- 도 57은 본 출원의 일 예에 따른 (a) 단량체 5 및 전자 주개 단량체 단위인 D-4의 ^1H NMR에 대한 도면이다.
- 도 58은 본 출원의 일 예에 따른 실시예 12의 ^1H NMR에 대한 도면이다.
- 도 59는 본 출원의 일 예에 따른 실시예 12의 UV (Ultraviolet)-Vis 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다: 클로로포름 용액 상태; 필름 상태.
- 도 60은 본 출원의 일 예에 따른 실시예 12의 CV (Cyclic voltammetry) 그래프를 나타낸 것이다.
- 도 61은 본 출원의 일 예에 따른 실시예 17의 역구조 유기태양전지 소자 평가 결과를 나타낸 것이다. (a) 전류 밀도-전압(J-V) 그래프; (b) IPCE(Incident photon to current efficiency) 그래프;
- 도 62는 본 출원의 유기태양전지 소자구조로서 역구조(혹은 전형적인 구조)의 모식도를 나타낸 것이다.
- 도 63은 본 출원의 일 예에 따른 실시예 13: P(F-C1Cl)(BDD=0.5)의 합성 메커니즘을 간략히 도시한 것이다.
- 도 64는 본 출원의 일 예에 따른 실시예 14: P(F-C1Br)(BDD=0.5)의 합성 메커니즘을 간략히 도시한 것이다.
- 도 65는 본 출원의 일 예에 따른 실시예 15: P(F-BrBr)(BDD=0.5)의 합성 메커니즘을 간략히 도시한 것이다.
- 도 66은 본 출원의 일 예에 따른 실시예 13, 14 및 15의 UV (Ultraviolet)-Vis 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다: 필름 상태(Y6-B0-4Cl고분자와 비교함).
- 도 67은 본 출원의 일 예에 따른 실시예 13, 14 및 15의 CV (Cyclic voltammetry) 그래프를 Y6-B0-4Cl고분자 및 PM6 고분자와 비교하여 나타낸 것이다.
- 도 68는 본 출원의 일 예에 따른 실시예 16: P(Cl-C1Cl)(BDD=0.8)의 합성 메커니즘을 간략히 도시한 것이다.
- 도 69는 본 출원의 일 예에 따른 실시예 19 및 20의 컨벤셔널 구조 유기태양전지 소자의 전류밀도-전압(J-V) 그래프를 나타낸 것이다.
- 도 70는 본 출원의 일 예에 따른 실시예 19 및 20의 컨벤셔널 구조 유기태양전지 소자의 외부 양자 효율(EQE) 그래프를 나타낸 것이다.
- 도 71은 본 출원의 일 예에 따른 실시예 16의 UV (Ultraviolet)-Vis 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다
- 도 72는 본 출원의 일 예에 따른 실시예 16의 CV (Cyclic voltammetry) 그래프를 PM6 고분자와 비교하여 나타낸 것이다.
- 도 73은 본 출원의 일 예에 따른 실시예 18를 외부 인증 기관인 Nano Convergence Practical Application Center (Daegu, Korea)에서 글로브 박스 조건에서 측정된 유기태양전지 특성을 나타낸 것이다.
- 도 74는 본 출원의 일 예에 따른 실시예 18를 외부 인증 기관인 Nano Convergence Practical Application

Center (Daegu, Korea)에서 대기 중 조건에서 측정된 유기태양전지 특성을 나타낸 것이다.

도 75는 본 출원의 일 예에 따른 실시예 13의 ^1H NMR에 대한 도면이다.

도 76은 본 출원의 일 예에 따른 실시예 14의 ^1H NMR에 대한 도면이다.

도 77은 본 출원의 일 예에 따른 실시예 15의 ^1H NMR에 대한 도면이다.

도 78은 본 출원의 일 예에 따른 실시예 16의 ^1H NMR에 대한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0188] 스틸 커플링(Stille coupling)을 통해 본 출원의 고분자 12종을 합성하였다. 또한, 상기 고분자를 포함하는 유기태양전지를 제조하였다.

[0189] 하기에서, 모든 반응은 질소 분위기 하에서 수행되었고, 광활성층에 포함되는 비폴러렌 전자 받게 물질은 IT-4F(CAS: 2097998-59-7, Sunatech社)을 사용하였고, 다른 모든 물질은 Aldrich社로부터 구입되어 정제 없이 사용하였다.

[0191] **1. 전자 받게 단량체 단위의 합성**

[0192] **(1) 단량체 1-1의 합성**

[0193] 가. 단량체 1: 3,4-디클로로사이오펜의 제조 [도 1 참고]

[0194] 3.0 g (12.40 mmol)의 3,4-디브로모 사이오펜, 3.68 g (37.2 mmol)의 염화구리(I), 그리고 9.3 mL의 무수 디메틸포름아마이드(DMF)를 20mL 바이알에 넣고, 뚜껑을 캡핑(Capping)하였다. 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 15분 동안 진공을 잡았다. 질소 치환 후 Vial-assisted 마이크로웨이브로 165° C에서 1시간 반응시켰다. 혼합물을 셀라이트(Celite)를 통과시켜 필터(filter)하였다. 위의 과정을 2번 더 반복하여 진행하였다. 용매를 제거한 후 헥산을 사용해서 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여, 1.08 g (7.06 mmol, 수율: 57.0%)의 무색 오일을 수득하였다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ /ppm 7.22-7.21 (s, 2H) [도 18 참고]. GC-MS (m/z): $\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S}$ calc. 153.02, found 152.0 [도 19 참고].

[0195] 나. 단량체 1-1: 2,5-디브로모-3,4-디클로로사이오펜의 제조 [도 1 참고]

[0196] 50mL 2구 플라스크에 0.55 g (3.60 mmol)의 상기 단량체 1, 10 mL의 클로로포름 및 10 mL의 아세트산(Acetic acid)을 넣고 교반하였다. 여기에, 1.28 g (7.19 mmol)의 N-브로모석신이미드(NBS)를 추가로 넣고 어두운 분위기 하 1.5시간 동안 환류 반응시켰다. 턴 레이어 크로마토그래피(TLC, Thin layer chromatography)로 모니터링 (monitoring) 후, 소듐 바이카보네이트(Sodium bicarbonate) 포화 수용액으로 반응을 종결하였다. 클로로포름으로 추출 및 용매 제거 후 헥산을 사용해서 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여, 1.08 g (3.50 mmol, 수율: 97.2%)의 무색 오일을 수득하였다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ /ppm 없음 [도 20-(a) 참고]. ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ /ppm 126.01, 107.50 [도 20-(b) 참고]. GC-MS (m/z): $\text{C}_4\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{S}$ calc. 310.81, found 310.0 [도 21 참고].

[0197] **(2) 단량체 1-2의 합성**

[0198] 단량체 1-2: 2,3,5-트리브로모-4-클로로사이오펜의 제조 [도 1 참고]

[0199] 250mL 2구 플라스크에 5.10 g (43.00 mmol)의 3-클로로사이오펜 및 45 mL의 다이옥산(Dioxane)을 넣고 교반하였다. 여기에, 8.7 mL (168.0 mmol)의 브로민(Bromine)을 한 번에 넣고 어두운 분위기 하 24시간 동안 70°C로 가열하였다. 아이스 베스(Ice bath)를 설치하고 소듐 바이카보네이트(Sodium bicarbonate) 포화 수용액을 넣어 반응을 종결하였다. 클로로포름으로 추출 및 용매 제거 후 헥산을 사용해서 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여, 12.98 g (36.55 mmol, 수율: 85.0%)의 무색 바늘형 결정을 수득하였다. GC-MS (m/z): $\text{C}_4\text{Br}_3\text{ClS}$ calc. 355.27, found 354.0 [도 22 참고].

[0200] (3) 단량체 1-3의 합성

[0201] 단량체 3-1: 2,3,4,5-테트라브로모-사이오펜의 제조 [도 1 참고]

[0202] 250mL 2구 플라스크에 3.62 g (43.00 mmol)의 사이오펜 및 45 mL의 다이옥산(Dioxane)을 넣고 교반하였다. 여기에, 11.1 mL (215.0 mmol)의 브로민(Bromine)을 한 번에 넣고 어두운 분위기 하 24시간 동안 70°C로 가열하였다. 아이스 베스(Ice bath)를 설치하고 소듐 바이카보네이트(Sodium bicarbonate) 포화 수용액을 넣어 반응을 종결하였다. 클로로포름으로 추출 및 용매 제거 후 헥산을 사용해서 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여, 16.80 g (42.05 mmol, 수율: 97.8%)의 무색 바늘형 결정을 수득한다. GC-MS (m/z): C₄Br₄S calc. 399.72, found 400.0 [도 23 참고].

[0203] (4) 단량체 2-1의 합성

[0204] 가. 단량체 2: 2-브로모-3-옥틸 사이오펜의 제조 [도 5 참고]

[0205] 10.0 g (50.96 mmol)의 3-옥틸 사이오펜, 9.06 g (50.96 mmol)의 N-브로모석신이미드(NBS) 및 270 mL의 무수 클로로포름-아세트산(v/v, 1:1)을 500mL 2구 플라스크에 넣고, 진공 및 질소 치환 하였다. 이후, 어두운 분위기 하 상온에서 12 시간 동안 교반시켰다. 틸 레이어 크로마토그래피(TLC, Thin layer chromatography)로 모니터링 (monitoring) 후, 소듐 바이카보네이트(Sodium bicarbonate) 포화 수용액으로 반응을 종결하였다. 물과 클로로포름을 넣어 3번 이상 추출하고 유기층을 마그네슘 설페이트(Magnesium sulfate)로 수분을 제거하였다. 용매를 제거한 후 헥산을 사용해서 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여, 13.53 g (49.15 mmol, 수율: 96.4%)의 연한 노란색 오일을 수득하였다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ/ppm 7.19-7.17 (s, 1H), 6.80-6.78 (s, 1H), 2.58-2.54 (m, 2H), 1.54 (m, 2H), 1.32-1.27 (m, 10H), 0.90-0.86 (m, 3H) [도 31 참고].

[0206] 나. 단량체 2-1: 5,5''-디브로모-3',4'-디클로로-4,4''-디옥틸-2,2':5',2''-터트사이오펜의 제조 [도 5 참고]

[0207] 153.0 mg (1.0 mmol)의 단량체 1, 1.1 g (4.0 mmol)의 단량체 2, 11.0 mg (0.05 mmol)의 Pd(OAc)₂, 495.0 mg (4.0 mmol)의 Ag₂O 및 5.0 mL의 디메틸설폭사이드(DMSO)를 20mL 바이알에 넣고, 뚜껑을 캡핑(Capping)하였다. 이후, 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 15분 동안 진공을 잡았고, 질소 치환 후 85°C에서 10시간 정도 반응시켰다. 이후 반응물을 셀라이트(Celite)에 통과시켜 필터(filter)하고, 용매를 제거한 후 실리카에 담지하였다. 이후, 헥산으로 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여, 384.7 mg (0.55 mmol, 수율: 55.0%)의 주황색 고체를 수득하였다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ/ppm 7.14 (s, 2H), 2.58 (t, 4H), 1.63-1.61 (m, 4H), 1.34-1.28 (m, 20H), 0.90-0.87 (m, 6H) [도 32 참고].

[0208] (5) 단량체 2-2의 합성

[0209] 가. 단량체 3: 2-트리메틸틴-4-옥틸사이오펜의 제조 [도 5 참고]

[0210] 250mL 2구 플라스크를 진공 및 질소 치환하였다. 질소 분위기 하에서 5.0 g (25.5 mmol)의 3-옥틸 사이오펜 및 100.0 mL의 무수 테트라하이드로퓨란(THF)을 넣고 교반하면서 -78°C로 냉각하였다. 약 30분 동안 상기 -78°C를 유지한 후에 10.2 mL (25.5 mmol)의 n-부틸리튬 (2.5M 헥산 용액)을 드롭핑 펀넬(dropping funnel)에 넣고 약 10분 동안 천천히 적가하여, 상온에서 3시간 동안 반응시켰다. 이후, 소듐 바이카보네이트(Sodium bicarbonate) 포화 수용액을 넣어 반응을 종결하였다. 물과 에틸아세테이트를 넣어 3번 이상 추출하고 유기층을 마그네슘 설페이트(Magnesium sulfate)로 수분 제거 후 용매를 제거하여, 7.05 g (19.635 mmol, 수율: 77.0%)의 노란색 오일을 수득하였다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ/ppm 7.26-7.21 (s, 1H), 7.10-7.00 (s, 1H), 2.66-2.64 (t, 2H), 1.66-1.63 (m, 2H), 1.36-1.28 (m, 10H), 0.93-0.86 (m, 3H), 0.42-0.36 (m, 9H) [도 33 참고].

[0211] 나. 단량체 4: 3'-브로모-4'-클로로-4,4''-디옥틸-2,2':5',2''-터트사이오펜의 제조 [도 5 참고]

[0212] 355.27 mg (1.0 mmol)의 단량체 1-2, 1.44 g (4.0 mmol)의 단량체 3, 40.0 mg (0.034625 mmol)의 Pd(PPh₃)₄ 및 그리고 15.0 mL의 무수 톨루엔(Toluene)를 20mL 바이알에 넣고, 뚜껑을 캡핑(Capping)하였다. 이후, 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 15분 동안 진공을 잡았고, 질소 치환 후 Vial-assisted 마이크로웨이브로 120°C에서 1시간 동안 반응시켰다. 이후 반응물을 셀라이트(Celite)에 통과시켜 필터(filter)하고, 용매를 제거한 후 실리카에 담지하였다. 이후, 헥산으로 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 정제하여, 363.4 mg (0.62 mmol,

수율: 62.0%)의 노란색 고체를 수득하였다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ/ppm 7.30 (s, 1H), 7.24 (s, 1H), 7.00-6.98 (s, 2H), 2.63-2.54 (t, 4H), 1.64-1.60 (m, 4H), 1.32-1.27 (m, 20H), 0.90-0.84 (m, 6H) [도 34 참고].

[0213] 다. 단량체 2-2: 3',5,5''-트리브로모-4'-클로로-4,4''-디옥틸-2,2':5',2''-티트사이오펜의 제조 [도 5 참고]

[0214] 363.4 mg (0.62 mmol)의 단량체 4, 0.33 g (1.86 mmol)의 N-브로모석신이미드(NBS) 및 10 mL의 무수 클로로포름-아세트산(v/v, 1:1)을 20mL 바이알에 넣고, 어두운 상태를 유지한 채 상온에서 12시간 동안 교반하였다. 이후, 틸 레이어 크로마토그래피(TLC, Thin layer chromatography)로 모니터링(monitoring) 후, 소듐 바이카보네이트(Sodium bicarbonate) 포화 수용액으로 반응을 종결하였다. 물과 클로로포름을 넣어 3번 이상 추출하고 유기층을 마그네슘 설페이트(Magnesium sulfate)로 수분 제거하였다. 용매를 제거한 후 헥산을 사용해서 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여, 409.17 mg (0.55 mmol, 수율: 88.7%)의 진한 노란색 고체를 수득하였다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ/ppm 7.18-7.12 (s, 2H), 2.71-2.56 (t, 4H), 1.60 (m, 4H), 1.33-1.29 (m, 20H), 0.90-0.87 (m, 6H) [도 35 참고].

[0215] **(6) 단량체 2-3의 합성**

[0216] 단량체 2-3: 3',4',5,5''-테트라브로모-4,4''-디옥틸-2,2':5',2''-티트사이오펜의 제조 [도 5 참고]

[0217] 241.93 mg (1.0 mmol)의 3,4-디브로모사이오펜, 1.1 g (4.0 mmol)의 단량체 2, 11.0 mg (0.05 mmol)의 Pd(OAc)₂, 495.0 mg (4.0 mmol)의 Ag₂O 및 5.0 mL의 디메틸설폭사이드(DMSO)를 20mL 바이알에 넣고, 뚜껑을 캡핑(Capping)하였다. 이후, 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 15분 동안 진공을 잡았고, 질소 치환 후 85° C에서 10시간 정도 반응시켰다 이후 반응물을 셀라이트(Celite)에 통과시켜 필터(filter)하고, 용매를 제거한 후 실리카에 담지하였다. 이후, 헥산으로 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여, 533.7 mg (0.677 mmol, 수율: 67.7%)의 노란색 고체를 수득하였다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ/ppm 7.17-7.15 (s, 2H), 2.60-2.56 (t, 4H), 1.60 (m, 4H), 1.33-1.26 (m, 20H), 0.90-0.87 (m, 6H) [도 36 참고].

[0218] **(7) 단량체 A-2의 합성**

[0219] 단량체 A-2: 1,4-디브로모-2,5비스((2-헥실데실)옥시)벤젠의 제조 [도 13 참고]

[0220] 100mL 2구 플라스크를 진공 및 질소 치환하였다. 질소 분위기 하에서 1.75 g (6.53 mmol)의 2,5-디브로모벤젠과 5.00 g (16.375 mmol)의 2-헥실데실 브로마이드, 5.44g (39.36 mmol)의 탄산 칼륨(Potassium carbonate) 및 22 mL의 무수 디메틸포름아마이드(Dimethylformamide, DMF)를 넣고 교반하면서 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 10분 동안 진공을 잡았다. 질소 치환 후 120° C에서 48시간 동안 반응시킨 후, 소듐 바이카보네이트(Sodium bicarbonate) 포화 수용액으로 반응을 종결하였다. 증류수와 클로로포름으로 3번 이상 추출하고 유기층을 마그네슘 설페이트(Magnesium sulfate)로 수분 제거하였다. 용매를 제거한 후 헥산을 사용해서 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여, 2.95 g (4.12 mmol, 수율: 63.1%)의 무색 오일을 수득하였다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ/ppm 7.07 (s, 2H), 3.82-3.80(d, 4H), 1.79 (m, 2H), 1.56-1.28 (m, 48H), 0.89-0.86 (m, 12H). [도 50 참고].

[0222] **2. 전자 주개 단량체 단위의 합성**

[0223] **(1) 단량체 D-2의 합성**

[0224] 단량체 D-2: 2,6-비스(트리메틸틴)-4,8-디(5-(2-부틸옥틸)사이오펜-2-일)-벤조[1,2-b:4,5-b']디사이오펜의 제조 [도 6 참고]

[0225] 100mL 3구 플라스크를 진공 및 질소 치환하였다. 질소 분위기 하에서 3.89 g (5.6 mmol)의 4,8-디(5-(2-부틸옥틸)사이오펜-2-일)-벤조 [1,2-b: 4,5-b']디사이오펜 및 30 mL의 무수 테트라하이드로퓨란(THF)을 넣고 교반하면서 0° C로 냉각하였다. 약 30분 동안 상기 0° C를 유지한 후에 5.0 mL (12.5 mmol)의 n-부틸리튬 (2.5M 헥산 용액)을 드롭핑 펀넬(dropping funnel)에 넣고 약 5분 동안 천천히 적가하여, 상온에서 3시간 동안 반응시켰다. 이후, 다시 0° C로 냉각하고 30분 동안 온도 유지 후, 3.51 mL 트리메틸틴 클로라이드 (1.0M 헥산 용액)을 한번에 넣고 다시 30분 동안 온도 유지 후, 상온에서 8시간 동안 교반하였다. 이후, 물과 헥산을 넣어 3번 이상 추

출하고 유기층을 마그네슘 설페이트로 수분 제거하여, 5.96 g (4.47 mmol, 수율: 79.8%)의 갈색 오일을 수득하였다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ/ppm 7.70-7.63 (s, 2H), 7.38-7.37 (s, 2H), 7.24-7.20 (s, 2H), 3.0-2.94 (t, 4H), 1.74-1.72 (m, 2H), 1.74-1.70 (m, 8H), 1.62-1.17 (m, 60H), 0.90-0.87 (m, 30H) [도 37 참고].

[0226] (2) 단량체 D-4의 합성

[0227] 가. 단량체 5: 1,4-디브로모-2,5비스(2-헥실옥시)벤젠의 제조 [도 16 참고]

[0228] 100mL 2구 플라스크를 진공 및 질소 치환하였다. 질소 분위기 하에서 1.75 g (6.53 mmol)의 2,5-디브로모벤젠과 2.70 g (16.375 mmol)의 2-헥실 브로마이드, 5.44g (39.36 mmol)의 탄산 칼륨(Potassium carbonate) 및 22 mL의 무수 디메틸포름아마이드(Dimethylformamide, DMF)를 넣고 교반하면서 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 10분 동안 진공을 잡았다. 질소 치환 후 120° C에서 48시간 동안 반응시킨 후, 소듐 바이카보네이트(Sodium bicarbonate) 포화 수용액으로 반응을 종결하였다. 증류수와 클로로포름으로 3번 이상 추출하고 유기층을 마그네슘 설페이트(Magnesium sulfate)로 수분 제거하였다. 용매를 제거한 후 헥산을 사용해서 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여, 2.28 g (5.23 mmol, 수율: 80.1%)의 무색 고체를 수득하였다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ/ppm 7.08 (s, 2H), 3.96-3.93 (d, 4H), 1.82-1.76 (m, 4H), 1.48-1.46 (m, 4H), 1.37-1.32 (m, 8H) 0.93-0.89 (m, 6H) [도 57(a) 참고].

[0229] 나. 단량체 D-4: (2,5-비스(헥실옥시)-1,4-페닐렌)비스(트리메틸스테네인)의 제조 [도 16 참고]

[0230] 쉬링크 플라스크를 진공 및 질소 치환하였다. 질소 분위기 하에서 0.5 g (1.15 mmol)의 단량체 5 및 4 mL의 무수 테트라하이드로퓨란(THF)을 넣고 교반하면서 -78° C로 냉각하였다. 약 30분 동안 상기 -78° C를 유지한 후에 1.0 mL (2.52 mmol)의 n-부틸리튬 (2.5M 헥산 용액)을 5분 동안 천천히 적가하였다. 이후, 90분 동안 온도 유지 후 2.87 mL의 트리메틸틴 클로라이드 (1.0 M 테트라하이드로퓨란 용액)을 10분 동안 천천히 적가하여, 상온까지 온도를 올려 15분 동안 교반하였다. 용매를 제거한 후 헥산에 용해시켜 침전물을 필터하고 에탄올로 재결정하여, 0.48 g (0.79 mmol, 수율: 69%)의 백색 결정을 수득하였다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ/ppm 6.90-6.77 (m, 2H), 3.95-3.85 (m, 4H), 1.78-1.70 (m, 4H), 1.50-1.42 (m, 4H), 1.39-1.30 (m, 8H), 0.96-0.86 (m, 6H), 0.33-0.19 (m, 18H). [도 57(b) 참고].

[0232] 3. 이성분 공중합체 구조를 가진 고분자의 합성

[0233] (1) 실시예 1: 고분자 P(ClCl)의 합성

[0234] 고분자 P(ClCl): P(ClCl)의 중합 [도 2 참고]

[0235] 31.1 mg (0.10 mmol)의 상기 단량체 1-1 및 90.4 mg (0.10 mmol)의 단량체 D-1을 20mL 바이알에 각각 넣었다. 이어서 8.0 mg (0.006925 mmol, 6.925 몰%)의 Pd(PPh₃)₄를 추가로 넣고 뚜껑을 캡핑(Capping)하였다. 진공상태에서 1시간 교반하여 질소 치환한 후, 3.0 mL의 무수 톨루엔(Toluene)을 넣고 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 10분 동안 진공을 잡았고, 이어지는 질소 치환 후 110° C에서 3시간 동안 반응시켰다. 반응 도중 노란색에서 붉은색 그리고 점도가 높아지는 과정을 감시하면서, 흔들어보았을 때 버블링이 발견되면 즉시 0.1mL의 2-브로모사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑하였다. 이어서, 0.2mL의 2-(트리뷰틸스텐닐)사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 추가로 앤드캡핑 하였다. 이후, 상온에서 식히고 메탄올에 침전 시켰다. 골무(Thimble)에 침전물을 넣고 메탄올, 아세톤, 헥산, 에틸 아세테이트, 디클로로메탄, 디클로로프로펜 그리고 클로로포름 순으로 속슬렛 추출을 통해서 정제하였다. 각각의 분획에서의 여과액은 감압 하에서 농축되고, 특히 클로로포름에 용해된 물질은 SPE 정제하여 차가운 메탄올로 재침전시켰다. 필터(filter)를 수행한 후, 진공오븐에서 50° C로 24시간 동안 건조시켜, 47.5 mg (수율: 65.0%)의 핑크색 입자(powder)를 수득하였다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ/ppm [도 25 참고].

[0236] (2) 실시예 2: 고분자 P(ClBr)의 합성

[0237] 고분자 P(ClBr): P(ClBr)의 중합 [도 3 참고]

[0238] 35.53 mg (0.10 mmol)의 단량체 1-2 및 90.4 mg (0.10 mmol)의 단량체 D-1을 20mL 바이알에 각각 넣었다. 이어

서 8.0 mg (0.006925 mmol, 6.925 몰%)의 Pd(PPh₃)₄를 추가로 넣고 뚜껑을 캡핑(Capping)하였다. 진공상태에서 1시간 교반하여 질소 치환한 후, 3.0 mL의 무수 톨루엔(Toluene)을 넣고 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 10분 동안 진공을 잡았고, 이어지는 질소 치환 후 110° C에서 3시간 동안 반응시켰다. 반응 도중 노란색에서 붉은색 그리고 점도가 높아지는 과정을 감시하면서, 흔들어보았을 때 버블링이 발견되면 즉시 0.1mL의 2-브로모사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑하였다. 이어서, 0.2mL의 2-(트리뷰틸스텐닐)사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 추가로 앤드캡핑하였다. 이후, 상온에서 식히고 메탄올에 침전 시켰다. 골무(Thimble)에 침전물을 넣고 메탄올, 아세톤, 헥산, 에틸 아세테이트, 디클로로메탄, 디클로로프로펜 그리고 클로로포름 순으로 속슬렛 추출을 통해서 정제하였다. 각각의 분획에서의 여과액은 감압 하에서 농축되고, 특히 클로로포름에 용해된 물질은 SPE 정제하여 차가운 메탄올로 재침전시켰다. 필터(filter)를 수행한 후, 진공오븐에서 50° C로 24시간 동안 건조시켜, 54.5 mg (수율: 70.4%)의 붉은색 입자(powder)를 수득하였다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ /ppm [도 26 참고].

[0239] **(3) 실시예 3: 고분자 P(BrBr)의 합성**

[0240] 고분자 P(BrBr): P(BrBr)의 중합 [도 4 참고]

[0241] 40.0 mg (0.10 mmol)의 단량체 1-3 및 90.4 mg (0.10 mmol)의 단량체 D-1을 20mL 바이알에 각각 넣었다. 이어서 8.0 mg (0.006925 mmol, 6.925 몰%)의 Pd(PPh₃)₄를 추가로 넣고 뚜껑을 캡핑(Capping)하였다. 진공상태에서 1시간 교반하여 질소 치환한 후, 3.0 mL의 무수 톨루엔(Toluene)을 넣고 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 10분 동안 진공을 잡았고, 이어지는 질소 치환 후 110° C에서 3시간 동안 반응시켰다. 반응 도중 노란색에서 붉은색 그리고 점도가 높아지는 과정을 감시하면서, 흔들어보았을 때 버블링이 발견되면 즉시 0.1mL의 2-브로모사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑하였다. 이어서 0.2mL의 2-(트리뷰틸스텐닐)사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 추가로 앤드캡핑하였다. 이후, 상온에서 식히고 메탄올에 침전 시켰다. 골무(Thimble)에 침전물을 넣고 메탄올, 아세톤, 헥산, 에틸 아세테이트, 디클로로메탄, 디클로로프로펜 그리고 클로로포름 순으로 속슬렛 추출을 통해서 정제하였다. 각각의 분획에서의 여과액은 감압 하에서 농축되고, 특히 클로로포름에 용해된 물질은 SPE 정제하여 차가운 메탄올로 재침전시켰다. 필터(filter)를 수행한 후, 진공오븐에서 50° C로 24시간 동안 건조하여, 39.9 mg (수율: 48.8%)의 주홍색 입자(powder)를 수득하였다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ /ppm [도 27 참고].

[0242] **(4) 실시예 4: 고분자 P(SBO-C1C1)-C8의 합성**

[0243] 고분자 P(SBO-C1C1)-C8: P(SBO-C1C1)-C8의 중합 [도 7 참고]

[0244] 69.95 mg (0.10 mmol)의 단량체 2-1, 133.3 mg (0.10 mmol)의 단량체 D-2을 20mL 바이알에 각각 넣었다. 이어서 8.0 mg (0.006925 mmol, 6.925 몰%)의 Pd(PPh₃)₄를 추가로 넣고 뚜껑을 캡핑(Capping)하였다. 진공상태에서 1시간 교반하여 질소 치환 후, 3.0 mL의 무수 톨루엔(Toluene)을 넣고 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 10분 동안 진공을 잡았고, 이어지는 질소 치환 후 110° C에서 3시간 동안 반응시켰다. 반응 도중 노란색에서 붉은색 그리고 점도가 높아지는 과정을 감시하면서, 흔들어보았을 때 버블링이 발견되면 즉시 0.1mL의 2-브로모사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑하였다. 이어서 0.2mL의 2-(트리뷰틸스텐닐)사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 추가로 앤드캡핑한다. 이후, 상온에서 식히고 메탄올에 침전 시켰다. 골무(Thimble)에 침전물을 넣고 메탄올, 아세톤, 헥산, 에틸 아세테이트, 디클로로메탄, 디클로로프로펜 그리고 클로로포름 순으로 속슬렛 추출을 통해서 정제하였다. 각각의 분획에서의 여과액은 감압 하에서 농축되고, 특히 클로로포름에 용해된 물질은 SPE 정제하여 차가운 메탄올로 재침전시켰다. 필터(filter)를 수행한 후, 진공오븐에서 50° C로 24시간 동안 건조시켜, 99.2 mg (수율: 78.8%)의 보라색 입자(powder)를 수득하였다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ /ppm [도 38 참고].

[0245] **(5) 실시예 5: 고분자 P(SBO-C1Br)-C8의 합성**

[0246] 고분자 P(SBO-C1Br)-C8: P(SBO-C1Br)-C8의 중합 [도 8 참고]

[0247] 74.4 mg (0.10 mmol)의 단량체 2-2 및 133.3 mg (0.10 mmol)의 단량체 D-2을 20mL 바이알에 각각 넣었다. 이어서 8.0 mg (0.006925 mmol, 6.925 몰%)의 Pd(PPh₃)₄를 추가로 넣고 뚜껑을 캡핑(Capping)하였다. 진공상태에서 1시간 교반하여 질소 치환 후, 3.0 mL의 무수 톨루엔(Toluene)을 넣고 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지

약 10분 동안 진공을 잡았고, 이어지는 질소 치환 후 110° C에서 3시간 동안 반응시켰다. 반응 도중 노란색에서 붉은색 그리고 점도가 높아지는 과정을 감시하면서, 흔들어보았을 때 버블링이 발견되면 즉시 0.1mL의 2-브로모 사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑하였다. 이어서 0.2mL의 2-(트리뷰틸스텐닐)사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 추가로 앤드캡핑하였다. 이후, 상온에서 식히고 메탄올에 침전 시켰다. 골무(Thimble)에 침전물을 넣고 메탄올, 아세톤, 헥산, 에틸 아세테이트, 디클로로메탄, 디클로로프로펜 그리고 클로로포름 순으로 속슬렛 추출을 통해서 정제하였다. 각각의 분획에서의 여과액은 감압 하에서 농축되고, 특히 클로로포름에 용해된 물질은 SPE 정제하여 차가운 메탄올로 재침전시켰다. 필터(filter)를 수행한 후, 진공오븐에서 50° C로 24시간 동안 건조시켜, 100.5 mg (수율: 75.2%)의 핑크색 입자(powder)를 수득하였다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ /ppm [도 39 참고].

[0248] **(6) 실시예 6: 고분자 P(SBO-BrBr)-C8의 합성**

[0249] 고분자 P(SBO-BrBr)-C8: P(SBO-BrBr)-C8의 중합 [도 9 참고]

[0250] 78.84 mg (0.10 mmol)의 단량체 2-3 및 133.3 mg (0.10 mmol)의 단량체 D-2을 20mL 바이알에 각각 넣는다. 이어서 8.0 mg (0.006925 mmol, 6.925 몰%)의 Pd(PPh₃)₄를 추가로 넣고 뚜껑을 캡핑(Capping)하였다. 진공상태에서 1시간 교반하여 질소 치환 후, 3.0 mL의 무수 톨루엔(Toluene)을 넣고 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 10분 동안 진공을 잡았고, 이어지는 질소 치환 후 110° C에서 3시간 동안 반응시켰다. 반응 도중 노란색에서 붉은색 그리고 점도가 높아지는 과정을 감시하면서, 흔들어보았을 때 버블링이 발견되면 즉시 0.1mL의 2-브로모사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑하였다. 이어서 0.2mL의 2-(트리뷰틸스텐닐)사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 추가로 앤드캡핑하였다. 이후, 상온에서 식히고 메탄올에 침전 시켰다. 골무(Thimble)에 침전물을 넣고 메탄올, 아세톤, 헥산, 에틸 아세테이트, 디클로로메탄, 디클로로프로펜 그리고 클로로포름 순으로 속슬렛 추출을 통해서 정제하였다. 각각의 분획에서의 여과액은 감압 하에서 농축되고, 특히 클로로포름에 용해된 물질은 SPE 정제하여 차가운 메탄올로 재침전하였다. 필터(filter)를 수행한 후, 진공오븐에서 50° C로 24시간 동안 건조시켜, 71.5 mg (수율: 51.6%)의 붉은색 입자(powder)를 수득하였다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ /ppm [도 40 참고].

[0252] **4. 삼성분 공중합체 구조를 가진 고분자의 합성**

[0253] **(1) 실시예 7: 고분자 P(C1-C1C1)(BDD=0.2)의 합성**

[0254] 고분자 P(C1-C1C1)(BDD=0.2): P(C1-C1C1)(BDD=0.2)의 중합 [도 10 참고]

[0255] 49.73 mg (0.16 mmol)의 단량체 1-1, 30.67 mg (0.04 mmol)의 단량체 A-1 및 194.7 mg (0.20 mmol)의 단량체 D-3을 20mL 바이알에 각각 넣었다. 이어서 16.0 mg (0.01385 mmol)의 Pd(PPh₃)₄를 추가로 넣고 뚜껑을 캡핑(Capping)하였다. 진공상태에서 1시간 교반하여 질소 치환 후, 3.0 mL의 무수 톨루엔(Toluene)을 넣고 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 10분 동안 진공을 잡았고, 이어지는 질소 치환 후 110° C에서 3시간 동안 반응시켰다. 반응 도중 노란색에서 붉은색 그리고 점도가 높아지는 과정을 감시하면서, 흔들어보았을 때 버블링이 발견되면 즉시 0.1mL의 2-브로모사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑하였다. 이어서 0.2mL의 2-(트리뷰틸스텐닐)사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 추가로 앤드캡핑하였다. 이후, 상온에서 식히고 메탄올에 침전 시켰다. 골무(Thimble)에 침전물을 넣고 메탄올, 아세톤, 헥산, 에틸 아세테이트, 디클로로메탄, 디클로로프로펜 그리고 클로로포름 순으로 속슬렛 추출을 통해서 정제하였다. 각각의 분획에서의 여과액은 감압 하에서 농축되고, 특히 클로로포름에 용해된 물질은 SPE 정제하여 차가운 메탄올로 재침전시켰다. 필터(filter)를 수행한 후, 진공오븐에서 50° C로 24시간 동안 건조시켜, 171.5 mg (수율: 77.6%)의 보라색 입자(powder)를 수득하였다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ /ppm [도 41 참고].

[0256] **(2) 실시예 8: 고분자 P(C1-C1Br)(BDD=0.2)의 합성**

[0257] 고분자 P(C1-C1Br)(BDD=0.2): P(C1-C1Br)(BDD=0.2)의 중합 [도 11 참고]

[0258] 56.84 mg (0.16 mmol)의 단량체 1-2, 30.67 mg (0.04 mmol)의 단량체 A-1 및 194.7 mg (0.20 mmol)의 단량체 D-3을 20mL 바이알에 각각 넣는다. 이어서 16.0 mg (0.01385 mmol)의 Pd(PPh₃)₄를 추가로 넣고 뚜껑을 캡핑(Capping)하였다. 진공상태에서 1시간 교반하여 질소 치환 후, 3.0 mL의 무수 톨루엔(Toluene)을 넣고 버블링

(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 10분 동안 진공을 잡았고, 이어지는 질소 치환 후 110° C에서 3시간 동안 반응시켰다. 반응 도중 노란색에서 붉은색 그리고 점도가 높아지는 과정을 감시하면서, 흔들어보았을 때 버블링이 발견되면 즉시 0.1mL의 2-브로모사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑하였다. 이어서 0.2mL의 2-(트리뷰틸스텐닐)사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 추가로 앤드캡핑하였다. 이후, 상온에서 식히고 메탄올에 침전시켰다. 골무(Thimble)에 침전물을 넣고 메탄올, 아세톤, 헥산, 에틸 아세테이트, 디클로로메탄, 디클로로프로펜 그리고 클로로포름 순으로 속슬렛 추출을 통해서 정제하였다. 각각의 분획에서의 여과액은 감압 하에서 농축되고, 특히 클로로포름에 용해된 물질은 SPE 정제하여 차가운 메탄올로 재침전시켰다. 필터(filter)를 수행한 후, 진공오븐에서 50° C로 24시간 동안 건조시켜, 183.3 mg (수율: 81.9%)의 보라색 입자(powder)를 수득하였다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ /ppm [도 42 참고].

[0259] **(3) 실시예 9: 고분자 P(C1-BrBr)(BDD=0.2)의 합성**

[0260] 고분자 P(C1-BrBr)(BDD=0.2): P(C1-BrBr)(BDD=0.2)의 중합 [도 12 참고]

[0261] 63.96 mg (0.16 mmol)의 단량체 1-3, 30.67 mg (0.04 mmol)의 단량체 A-1 및 194.7 mg (0.20 mmol)의 단량체 D-3을 20mL 바이알에 각각 넣는다. 이어서 16.0 mg (0.01385 mmol)의 Pd(PPh₃)₄를 추가로 넣고 뚜껑을 캡핑(Capping)하였다. 진공상태에서 1시간 교반하여 질소 치환 후, 3.0 mL의 무수 톨루엔(Toluene)을 넣고 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 10분 동안 진공을 잡았고, 이어지는 질소 치환 후 110° C에서 3시간 동안 반응시켰다. 반응 도중 노란색에서 붉은색 그리고 점도가 높아지는 과정을 감시하면서, 흔들어보았을 때 버블링이 발견되면 즉시 0.1mL의 2-브로모사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑하였다. 이어서 0.2mL의 2-(트리뷰틸스텐닐)사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 추가로 앤드캡핑하였다. 이후, 상온에서 식히고 메탄올에 침전시켰다. 골무(Thimble)에 침전물을 넣고 메탄올, 아세톤, 헥산, 에틸 아세테이트, 디클로로메탄, 디클로로프로펜 그리고 클로로포름 순으로 속슬렛 추출을 통해서 정제하였다. 각각의 분획에서의 여과액은 감압 하에서 농축되고, 특히 클로로포름에 용해된 물질은 SPE 정제하여 차가운 메탄올로 재침전시켰다. 필터(filter)를 수행한 후, 진공오븐에서 50° C로 24시간 동안 건조시켜, 109.0 mg (수율: 45.4%)의 보라색 입자(powder)를 수득하였다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ /ppm [도 43 참고].

[0262] **(4) 실시예 10: 고분자 P(C1-C1Br)(BHD=0.2)의 합성**

[0263] 고분자 P(C1-C1Br)(BHD=0.2): P(C1-C1Br)(BHD=0.2)의 중합 [도 14 참고]

[0264] 28.42 mg (0.08 mmol)의 단량체 1-2, 14.31 mg (0.02 mmol)의 단량체 A-2, 및 97.3 mg (0.10 mmol)의 단량체 D-3을 20mL 바이알에 각각 넣는다. 이어서 2.0 mg (0.00173125 mmol)의 Pd(PPh₃)₄를 추가로 넣고 뚜껑을 캡핑(Capping)하였다. 진공상태에서 1시간 교반하여 질소 치환 후, 3.0 mL의 무수 톨루엔(Toluene)을 넣고 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 10분 동안 진공을 잡았고, 이어지는 질소 치환 후 110° C에서 3시간 동안 반응시켰다. 반응 도중 노란색에서 붉은색 그리고 점도가 높아지는 과정을 감시하면서, 흔들어보았을 때 버블링이 발견되면 즉시 0.1mL의 2-브로모사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑하였다. 이어서 0.2mL의 2-(트리뷰틸스텐닐)사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 추가로 앤드캡핑하였다. 이후, 상온에서 식히고 메탄올에 침전시켰다. 골무(Thimble)에 침전물을 넣고 메탄올, 아세톤, 헥산, 에틸 아세테이트, 디클로로메탄, 디클로로프로펜 그리고 클로로포름 순으로 속슬렛 추출을 통해서 정제하였다. 각각의 분획에서의 여과액은 감압 하에서 농축되고, 특히 클로로포름에 용해된 물질은 SPE 정제하여 차가운 메탄올로 재침전시켰다. 필터(filter)를 수행한 후, 진공오븐에서 50° C로 24시간 동안 건조시켜, 49.0 mg (수율: 65.0%)의 핑크색 입자(powder)를 수득하였다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ /ppm [도 51 참고].

[0265] **(5) 실시예 11: 고분자 P(C1C1)(BHD=0.2)의 합성**

[0266] 고분자 P(C1C1)(BHD=0.2): P(C1C1)(BHD=0.2)의 중합 [도 15 참고]

[0267] 24.87 mg (0.08 mmol)의 단량체 1-1, 14.31 mg (0.02 mmol)의 단량체 A-2 및 90.4 mg (0.10 mmol)의 단량체 D-1을 20mL 바이알에 각각 넣는다. 이어서 2.0 mg (0.00173125 mmol)의 Pd(PPh₃)₄를 추가로 넣고 뚜껑을 캡핑(Capping)하였다. 진공상태에서 1시간 교반하여 질소 치환 후, 3.0 mL의 무수 톨루엔(Toluene)을 넣고 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 10분 동안 진공을 잡았고, 이어지는 질소 치환 후 110° C에서 3시간 동안 반응시켰다. 반응 도중 노란색에서 붉은색 그리고 점도가 높아지는 과정을 감시하면서, 흔들어보았을 때 버블링

이 발견되면 즉시 0.1mL의 2-브로모사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑하였다. 이어서 0.2mL의 2-(트리뷰틸스테인)사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 추가로 앤드캡핑하였다. 이후, 상온에서 식히고 메탄올에 침전시켰다. 골무(Thimble)에 침전물을 넣고 메탄올, 아세톤, 헥산, 에틸 아세테이트, 디클로로메탄, 디클로로프로펜 그리고 클로로포름 순으로 속슬렛 추출을 통해서 정제하였다. 각각의 분획에서의 여과액은 감압 하에서 농축되고, 특히 클로로포름에 용해된 물질은 SPE 정제하여 차가운 메탄올로 재침전시켰다. 필터(filter)를 수행한 후, 진공오븐에서 50° C로 24시간 동안 건조시켜, 40.7 mg (수율: 60.8%)의 붉은색 입자(powder)를 수득하였다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ /ppm [도 53 참고].

[0268] (6) 실시예 12: 고분자 P(ClBr)(BH=0.5)의 합성

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

[0270] 35.53 mg (0.10 mmol)의 단량체 1-2, 30.20 mg (0.05 mmol)의 단량체 A-2 및 45.2 mg (0.05 mmol)의 단량체 D-1을 20mL 바이알에 각각 넣었다. 이어서 2.0 mg (0.00173125 mmol)의 Pd(PPh₃)₄를 추가로 넣고 뚜껑을 캡핑(Capping)하였다. 진공상태에서 1시간 교반하여 질소 치환 후, 3.0 mL의 무수 톨루엔(Toluene)을 넣고 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 10분 동안 진공을 잡았고, 이어지는 질소 치환 후 110° C에서 3시간 동안 반응시켰다. 반응 도중 노란색에서 붉은색 그리고 점도가 높아지는 과정을 감시하면서, 흔들어보았을 때 버블링이 발견되면 즉시 0.1mL의 2-브로모사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑하였다. 이어서 0.2mL의 2-(트리뷰틸스테인)사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 추가로 앤드캡핑하였다. 이후, 상온에서 식히고 메탄올에 침전시켰다. 골무(Thimble)에 침전물을 넣고 메탄올, 아세톤, 헥산, 에틸 아세테이트, 디클로로메탄, 디클로로프로펜 그리고 클로로포름 순으로 속슬렛 추출을 통해서 정제하였다. 각각의 분획에서의 여과액은 감압 하에서 농축되고, 특히 클로로포름에 용해된 물질은 SPE 정제하여 차가운 메탄올로 재침전시켰다. 필터(filter)를 수행한 후, 진공오븐에서 50° C로 24시간 동안 건조시켜, 33.7 mg (수율: 48.7%)의 붉은색 입자(powder)를 수득하였다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ /ppm [도 58 참고].

[0271] (7) 실시예 13: 고분자 P(F-ClCl)(BDD=0.5)의 합성

고분자 P(F-ClCl)(BDD=0.5): P(F-ClCl)(BDD=0.5)의 중합 [도 63 참고]

[0273] 31.08 mg (0.1 mmol)의 단량체 1-1, 76.67 mg (0.1 mmol)의 단량체 A-1 및 94.05 mg (0.2 mmol)의 단량체 D-5을 20mL 바이알에 각각 넣었다. 이어서 16.0 mg (0.01385 mmol)의 Pd(PPh₃)₄를 추가로 넣고 뚜껑을 캡핑(Capping)하였다. 진공상태에서 1시간 교반하여 질소 치환 후, 3.0 mL의 무수 톨루엔(Toluene)을 넣고 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 10분 동안 진공을 잡았고, 이어지는 질소 치환 후 110° C에서 3시간 동안 반응시켰다. 반응 도중 노란색에서 붉은색 그리고 점도가 높아지는 과정을 감시하면서, 흔들어보았을 때 버블링이 발견되면 즉시 0.1mL의 2-브로모사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑하였다. 이어서 0.2mL의 2-(트리뷰틸스테인)사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 추가로 앤드캡핑하였다. 이후, 상온에서 식히고 메탄올에 침전시켰다. 골무(Thimble)에 침전물을 넣고 메탄올, 아세톤, 헥산, 에틸 아세테이트, 디클로로메탄, 디클로로프로펜 그리고 클로로포름 순으로 속슬렛 추출을 통해서 정제하였다. 각각의 분획에서의 여과액은 감압 하에서 농축되고, 특히 클로로포름에 용해된 물질은 SPE 정제하여 차가운 메탄올로 재침전시켰다. 필터(filter)를 수행한 후, 진공오븐에서 50° C로 24시간 동안 건조시켜 청보라색 입자(powder)를 수득하였다(수율: 82%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ /ppm [도 75 참고].

[0274] (8) 실시예 14: 고분자 P(F-ClBr)(BDD=0.5)의 합성

고분자 P(F-ClBr)(BDD=0.5): P(F-ClBr)(BDD=0.5)의 중합 [도 64 참고]

[0276] 35.53 mg (0.1 mmol)의 단량체 1-2, 76.67 mg (0.1 mmol)의 단량체 A-1 및 94.05 mg (0.2 mmol)의 단량체 D-5을 20mL 바이알에 각각 넣는다. 이어서 16.0 mg (0.01385 mmol)의 Pd(PPh₃)₄를 추가로 넣고 뚜껑을 캡핑(Capping)하였다. 진공상태에서 1시간 교반하여 질소 치환 후, 3.0 mL의 무수 톨루엔(Toluene)을 넣고 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 10분 동안 진공을 잡았고, 이어지는 질소 치환 후 110° C에서 3시간 동안 반응시켰다. 반응 도중 노란색에서 붉은색 그리고 점도가 높아지는 과정을 감시하면서, 흔들어보았을 때 버블링이 발견되면 즉시 0.1mL의 2-브로모사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑하였다. 이어서 0.2mL의 2-(트리뷰틸스테인)사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 추가로 앤드캡핑하였다. 이후, 상온에서 식히고 메탄올에 침전 시

켰다. 골무(Thimble)에 침전물을 넣고 메탄올, 아세톤, 헥산, 에틸 아세테이트, 디클로로메탄, 디클로로프로펜 그리고 클로로포름 순으로 속슬렛 추출을 통해서 정제하였다. 각각의 분획에서의 여과액은 감압 하에서 농축되고, 특히 클로로포름에 용해된 물질은 SPE 정제하여 차가운 메탄올로 재침전시켰다. 필터(filter)를 수행한 후, 진공오븐에서 50° C로 24시간 동안 건조시켜, 청보라색 입자(powder)를 수득하였다(수율: 81.3%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ/ppm [도 76 참고].

[0277] (9) 실시예 15: 고분자 P(F-BrBr)(BDD=0.5)의 합성

[0278] 고분자 P(F-BrBr)(BDD=0.5): P(F-BrBr)(BDD=0.5)의 중합 [도 65 참고]

[0279] 39.97 mg (0.1 mmol)의 단량체 1-3, 76.67 mg (0.1 mmol)의 단량체 A-1 및 94.05 mg (0.2 mmol)의 단량체 D-5을 20mL 바이알에 각각 넣는다. 이어서 16.0 mg (0.01385 mmol)의 Pd(PPh₃)₄를 추가로 넣고 뚜껑을 캡핑(Capping)하였다. 진공상태에서 1시간 교반하여 질소 치환 후, 3.0 mL의 무수 톨루엔(Toluene)을 넣고 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 10분 동안 진공을 잡았고, 이어지는 질소 치환 후 110° C에서 3시간 동안 반응시켰다. 반응 도중 노란색에서 붉은색 그리고 점도가 높아지는 과정을 감시하면서, 흔들어보았을 때 버블링이 발견되면 즉시 0.1mL의 2-브로모사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑하였다. 이어서 0.2mL의 2-(트리뷰틸스텐닐)사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 추가로 앤드캡핑하였다. 이후, 상온에서 식히고 메탄올에 침전시켰다. 골무(Thimble)에 침전물을 넣고 메탄올, 아세톤, 헥산, 에틸 아세테이트, 디클로로메탄, 디클로로프로펜 그리고 클로로포름 순으로 속슬렛 추출을 통해서 정제하였다. 각각의 분획에서의 여과액은 감압 하에서 농축되고, 특히 클로로포름에 용해된 물질은 SPE 정제하여 차가운 메탄올로 재침전시켰다. 필터(filter)를 수행한 후, 진공오븐에서 50° C로 24시간 동안 건조시켜, 청보라색 입자(powder)를 수득하였다(수율: 79.8%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ/ppm [도 77 참고].

[0280] (10) 실시예 16: 고분자 P(Cl-C1Cl)(BDD=0.8)의 합성

[0281] 고분자 P(Cl-C1Cl)(BDD=0.8): P(Cl-C1Cl)(BDD=0.8)의 중합 [도 68 참고]

[0282] 12.43 mg (0.04 mmol)의 단량체 1-1, 122.67 mg (0.16 mmol)의 단량체 A-1 및 194.7 mg (0.2 mmol)의 단량체 D-3를 20mL 바이알에 각각 넣었다. 이어서 16.0 mg (0.01385 mmol)의 Pd(PPh₃)₄를 추가로 넣고 뚜껑을 캡핑(Capping)하였다. 진공상태에서 1시간 교반하여 질소 치환 후, 3.0 mL의 무수 톨루엔(Toluene)을 넣고 버블링(Bubbling)이 생기지 않을 때까지 약 10분 동안 진공을 잡았고, 이어지는 질소 치환 후 110° C에서 3시간 동안 반응시켰다. 반응 도중 노란색에서 붉은색 그리고 점도가 높아지는 과정을 감시하면서, 흔들어보았을 때 버블링이 발견되면 즉시 0.1mL의 2-브로모사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 앤드캡핑하였다. 이어서 0.2mL의 2-(트리뷰틸스텐닐)사이오펜을 넣고 1시간 30분 동안 추가로 앤드캡핑하였다. 이후, 상온에서 식히고 메탄올에 침전시켰다. 골무(Thimble)에 침전물을 넣고 메탄올, 아세톤, 헥산, 에틸 아세테이트, 디클로로메탄, 디클로로프로펜 그리고 클로로포름 순으로 속슬렛 추출을 통해서 정제하였다. 각각의 분획에서의 여과액은 감압 하에서 농축되고, 특히 클로로포름에 용해된 물질은 SPE 정제하여 차가운 메탄올로 재침전시켰다. 필터(filter)를 수행한 후, 진공오븐에서 50° C로 24시간 동안 건조시켜, 청보라색 입자(powder)를 수득하였다(수율: 88.9%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ/ppm [도 78 참고].

[0284] 5. 고분자를 포함하는 유기태양전지의 제조

[0285] (1) 실시예 17: P(Cl-C1Cl)(BDD=0.2)의 유기태양전지 제조

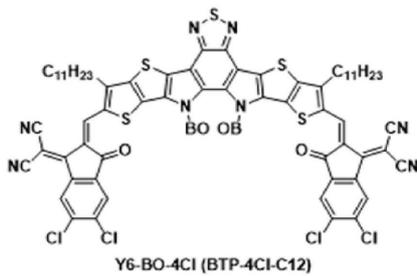
[0286] 상기 실시예 7:P(Cl-C1Cl)(BDD=0.2)의 고분자를 포함하는 역구조 유기태양전지 소자를 제작하여 성능을 평가하였다. 역구조 유기태양전지는 ITO/ZnO/실시예 7의 고분자:IT-4F=1:1/MoO₃/Ag의 구조를 가지도록 제작되었다[도 62 참고]. 우선 패터화된 인듐-주석 산화물(ITO) 유리 기판을 세척제(Alconox), 아세톤, 아이소프로판올(Isopropanol, IPA) 및 초순수 순서로 세척하였다. 건조 후, UV-오존 처리로 표면을 하이드로필릭(Hydrophilic) 특성으로 개질하였다. 그 다음 졸-겔 법으로 ZnO 전구체 용액을 제조하여 약 30-40 nm의 두께를 갖는 ZnO 박막을 형성하였다. 상기 박막은 대기 중에서 200° C로 1시간 동안 가열하였다. 이 후 과정들은 글러브 박스 내 질소 분위기 하에서 수행하였다. 광활성층은 90-100 nm 두께로 스핀 코팅 후 100° C로 10분간 열처

리되었다. 최종적으로 5 nm의 MoO₃/100 nm Ag 막의 전극 상부가 고 진공(10⁻⁶ Torr 미만) 하에서 열적으로 증착하여 유기태양전지 소자를 제조하였다. 제조된 소자의 광활성 면적을 0.04 cm²으로 하였다. 솔라 시뮬레이터(Newport Oriel, 1000 W)는 대기 질량(Air mass: AM) 1.5G 필터로 특성화되었다. 솔라 시뮬레이터의 세기는 AIST-인증된 실리콘 기준 소자를 이용하여 100 mW·cm⁻²으로 맞추었다. 전류-전압 거동은 Keithley 2400 SMU를 이용하여 측정되었다. EQE(External quantum efficiency) 거동은 Polaronix K3100 IPCE 측정 시스템(McScience Inc.)을 이용하여 측정되었다.

[0287] (2) 실시예 18: P(F-C1C1)(BDD=0.5)의 유기태양전지 제조

[0288] 상기 실시예 13:P(F-C1C1)(BDD=0.5)의 고분자를 포함하는 역구조 유기태양전지 소자를 제작하여 성능을 평가하였다. 역구조 유기태양전지는 ITO/ZnO/실시예 13의 고분자:Y6-BO-4Cl=1:1.2/MoO₃/Ag의 구조를 가지도록 제작된 것 이외에는 상기 실시예 17과 동일한 방식으로 유기태양전지 소자를 제조하였다. 상기 Y6-BO-4Cl은 하기 화학식 A와 같은 구조를 가지고, 상업적으로 구매하여 입수하였다.

[0289] [화학식 A]

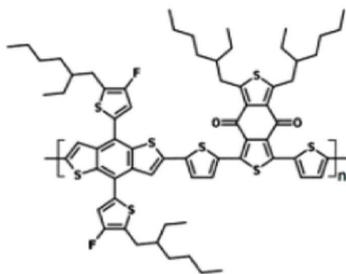


[0290]

[0291] (3) 비교예 1: PM6의 유기태양전지 제조

[0292] ITO/ZnO/PM6:Y6-BO-4Cl=1:1.2/MoO₃/Ag의 구조를 가지도록 제작된 것 이외에는 상기 실시예 17과 동일한 방식으로 유기태양전지 소자를 제조하였다. 상기 PM6은 하기 화학식 E와 같은 구조를 가지고, 상업적으로 구매하여 입수하였다.

[0293] [화학식 E]



[0294]

[0295] (4) 실시예 19: P(C1-C1C1)(BDD=0.8)의 유기태양전지 제조-(1)

[0296] 상기 실시예 16:P(C1-C1C1)(BDD=0.8)의 고분자를 포함하는 컨벤셔널(conventional) 구조 유기태양전지 소자를 제작하여 성능을 평가하였다. 컨벤셔널 유기태양전지는 ITO/PEDOT:PSS/실시예 13의 고분자:Y6=1:1/PDINN/Ag의 구조를 가지도록 제작되었다. 여기서, 상기 Y6은 하기 화학식 B와 같은 구조를 가지고, PDINN은 하기 화학식 C와 같은 구조를 가지며, 이들은 모두 상업적으로 구매하여 입수하였다.

[0311] 이중 할로겐 원소가 치환된 사이오펜의 밴드갭, HOMO, LUMO 및 쌍극자 모멘트 세기를 컴퓨팅 시뮬레이션을 통해 계산 및 단일 사이오펜(Th), 단일 할로겐 원소가 치환된 사이오펜(Th-F, Th-Cl 및 Th-Br)들과 비교 분석하였다. F가 이중으로 도입된 단량체의 경우 합성 복잡성이 매우 높기 때문에 논외로 하고, 총 3종의 단량체(Th-ClCl, Th-ClBr 및 Th-BrBr)를 비교하여 구조 최적화 및 DFT(Density functional theory) 계산하였다. 계산 결과, 밴드갭, HOMO, LUMO 및 쌍극자 모멘트 세기 부분에서 모두 이중 할로겐 원소가 치환된 사이오펜이 단일 할로겐 원소가 치환된 사이오펜 보다 전반적으로 우수한 특성을 나타내는 것을 볼 수 있다. 특히, 유기반도체 물질에서 가장 안정하고 우수한 특성을 갖는 F가 도입된 Th-FF와 비교해도 Th-ClCl 같은 경우 LUMO 준위가 -0.287 eV로 더 낮고, HOMO 준위도 -0.043 eV 낮아 보다 강한 전자 끌개 효과와 산화 안정성을 갖는 것으로 나타났다. 쌍극자 세기 또한 2.1167 D로서 약 0.24 이상 증가하는 것으로 나타났다. 이와 같은 특성들로 인해 본 출원의 일 예에 따른 고분자들은 단일 할로겐 원소가 치환된 사이오펜이 도입된 고분자에 비해 강한 전자 끌개 특성, 보다 높은 산화안정성을 가지며, 적당히 감소된 밴드갭을 가질 수 있다.

[0312] 유기태양전지 광활성층 구성 물질들은 태양빛을 최대한 많이 흡수해서 광 수확량 증가에 따라 높은 J_{sc} 를 달성할 수 있다. 이는 고효율을 위한 대표적인 전략이기 때문에 광활성층 물질들은 태양광 스펙트럼을 최대한 커버할 수 있어야 하고, 가시광영역에서 근적외선 영역으로 갈수록 광자 에너지(photon energy)가 높기 때문에 전류가 증가할 수 있는 확률이 높아져 밴드갭을 줄일 수 있는 효과적인 유도체 개발이 중요하다. 따라서 상대 물질과 적절한 프론티어 에너지 레벨을 가지면서 밴드갭을 줄이는 것은 필수적이다.

[0314] **2. 고분자들의 물성 분석**

[0315] **(1) 고분자들의 분자량 분석**

[0316] 상기 합성된 고분자의 수평균분자량(Number average molecular weight, Mn), 중량평균분자량(Weight average molecular weight, Mw) 및 다분산지수(Polydispersity index, PDI)의 측정은 클로로포름을 사용한 GPC(Gel permeation chromatography)로 수행되었다.

[0317] 상기 합성된 고분자의 수평균분자량(Mn), 중량평균분자량(Mw) 및 다분산지수(PDI)는 하기 표 1에 나타냈다.

표 1

구분	Mn(Da)	Mw(Da)	PDI
실시예 1: P(ClCl)	20,555	45,426	2.21
실시예 2: P(ClBr)	22,205	54,624	2.46
실시예 3: P(BrBr)	16,112	46,564	2.89
실시예 4: P(SBO-ClCl)-C8	19,350	75,659	3.91
실시예 5: P(SBO-ClBr)-C8	18,905	60,496	3.20
실시예 6: P(SBO-BrBr)-C8	15,120	52,920	3.50
실시예 7: P(Cl-ClCl)(BDD=0.2)	27,890	54,386	1.95
실시예 8: P(Cl-ClBr)(BDD=0.2)	25,390	54,081	2.13
실시예 9: P(Cl-BrBr)(BDD=0.2)	21,433	56,369	2.63
실시예 10: P(Cl-ClBr)(BHD=0.2)	27,009	65,092	2.41
실시예 11: P(ClCl)(BHD=0.2)	23,500	58,760	2.50
실시예 12: P(ClBr)(BH=0.5)	25,600	76,544	2.99
실시예 13: P(F-ClCl)(BDD=0.5)	32,325	78,100	2.42
실시예 14: P(F-ClBr)(BDD=0.5)	31,054	88,889	2.86
실시예 15: P(F-BrBr)(BDD=0.5)	25,920	66,330	2.56

실시예 16: P(C1-C1C1)(BDD=0.8)	34,331	77,920	2.27
--------------------------------	--------	--------	------

[0320] (2) 고분자들의 광학적·전기화학적 특성 [도 28(a), 도 28(b), 도 29, 도 41, 도 42, 도 43, 도 47(a), 도 47(b), 도 48, 도 52, 도 54, 도 55, 도 59, 도 60, 도 66, 도 67, 도 71 및 도 72 참고]

[0321] 상기 합성된 고분자들의 구조적 변화에 따른 광학적·전기화학적 특성 분석을 하였다. HOMO(Highest occupied molecular orbital), LUMO(Lowest occupied molecular orbital) 및 밴드갭(E_g^{opt})과 같은 분석들은 UV(HP Agilent 8453 UV-Vis spectrophotometer)와 CV(Znahrer IM6eX electrochemical workstation) 측정으로 수행되었다. 상기 합성된 고분자들의 밴드갭은 $1239/\lambda_{onset}$ 을 통해 계산하였고, 측정 시의 페로센 반파준위 ($E_{1/2,ferrocene}$)는 세 고분자의 페로센 반파준위는 0.48 eV으로 측정되었다. 이를 다음의 전기화학식[EHOMO = $-4.8-(E_{onset}-E_{1/2, ferrocene})$]에 측정된 산화 onset 에너지(E_{onset})값과 함께 도입하여 고분자들의 HOMO 에너지 준위를 각각 구하였다.

[0322] 상기 합성된 고분자의 HOMO, LUMO 및 밴드갭은 하기 표 2에 나타냈다.

표 2

[0323]

구분	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g^{opt} (eV)
실시예 1: P(C1C1)	-5.62	-3.72	1.90
실시예 2: P(C1Br)	-5.64	-3.66	1.98
실시예 3: P(BrBr)	-5.65	-3.63	2.02
실시예 4: P(SBO-C1C1)-C8	-5.57	-3.70	1.87
실시예 5: P(SBO-C1Br)-C8	-5.59	-3.69	1.90
실시예 6: P(SBO-BrBr)-C8	-5.62	-3.52	2.10
실시예 7: P(C1-C1C1)(BDD=0.2)	-5.71	-3.85	1.83
실시예 8: P(C1-C1Br)(BDD=0.2)	-5.67	-3.83	1.81
실시예 9: P(C1-BrBr)(BDD=0.2)	-5.73	-3.86	1.86
실시예 10: P(C1-C1Br)(BHD=0.2)	-5.70	-3.64	2.06
실시예 11: P(C1C1)(BHD=0.2)	-5.66	-3.75	1.91
실시예 12: P(C1Br)(BH=0.5)	-5.75	-3.79	1.96
실시예 13: P(F-C1C1)(BDD=0.5)	-5.62	-3.79	1.83
실시예 14: P(F-C1Br)(BDD=0.5)	-5.65	-3.82	1.83
실시예 15: P(F-C1Br)(BDD=0.5)	-5.68	-3.88	1.80
실시예 16: P(C1-C1C1)(BDD=0.8)	-5.63	-3.79	1.84

[0325] (3) 고분자들의 결정 및 배향 특성 [도 30, 43, 49, 56]

[0326] 상기 합성된 고분자들의 구조적 변화에 따라 two-dimensional grazing-incidence wide-angle X-ray scattering (2D-GIWAXS)로 결정 및 배향 특성을 분석하였다. 상기 합성된 고분자 중 전자 주개 단량체 단위로 D-1를 포함하

는 고분자는 단일 할로젠이 치환된 사이오펜을 포함하는 고분자에 비해 결정성이 월등히 향상 되는 것으로 나타났다.

[0327] 결정성 경향은 실시예 2:P(C1Br) < 실시예 1:P(C1Cl) < 실시예 3: P(BrBr) 순으로 나타났다. 또한, 1.4Å 부근의 반원에서 볼 수 있듯이 입체무작위구조가 P(Cl)에 비해 상당히 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 세 고분자 모두 Face-on 구조는 상대적으로 감소하였고, Edge-on 구조가 증가하는 배향을 전체적으로 나타냈다 [도 30 참고].

[0328] 상기 합성된 고분자 중 전자 주개 단량체 단위로 D-2를 포함하는 고분자 중 실시예 4:P(SBO-C1Cl)-C8만 배향 분석을 수행하였다. 그 결과, Edge-on 구조가 지배적으로 나타났으며 전체적으로 고분자가 기판에 수직으로 서 있는 형태의 장범위 규칙적 결정 구조를 나타냈다 [도 43 참고].

[0329] 상기 합성된 고분자 중 전자 주개 단량체 단위로 D-3을 포함하는 고분자 중 실시예 7:P(C1-C1Cl)(BDD=0.2), 실시예 8:P(C1-C1Br)(BDD=0.2) 및 실시예 9: P(C1-BrBr)(BDD=0.2)에서, 실시예 7, 실시예 8, 실시예 9 순으로 결정성 경향이 낮아졌고, face-on 구조가 상대적으로 증가하는 것으로 나타났다. 특히, 적절한 결정성과 face-on 구조를 동시에 가지는 실시예 7의 상대 비폴러렌 역셉터와 우수한 광전지 특성을 가질 것으로 기대되었다 [도 49 참고].

[0330] 상기 합성된 고분자 중 전자 받개 단량체 단위로 단량체 A-2를 포함하는 고분자 중 실시예 10:P(C1-C1Br)(BHD=0.2) 및 실시예 11:P(C1Cl)(BHD=0.2)의 경우도 적절한 결정성과 face-on 구조를 동시에 가지는 것으로 나타났다. 본 출원의 일 예에 따른 고분자는 공중합체 형태로 포함되는 것이 배향 특성 면에서 유리함을 확인할 수 있었다 [도 56 참고].

[0332] **(4) 유기태양전지의 평가**

[0333] 가. 실시예 17에 따른 유기태양전지 소자의 평가 [도 61(a) 및 61(b) 참고]

[0334] 상기 합성된 실시예 7을 포함하는 역구조 유기태양전지인 실시예 17을 평가하였다.

[0335] 광활성층 용액은 고분자와 비폴러렌계 전자 받개인 IT-4F를 1:1, 1.0-1.2 wt% 농도로 혼합하고 클로로벤젠 (Chlorobenzene)에 디아이오도옥텐(DIO, Diiodooctane)을 0.5% 소량 첨가하여 준비하였다.

[0336] 상기 역구조 유기태양전지의 특성은 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

구분	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
실시예 17	0.939	17.0	67.9	10.8

[0338] 상기 표 3을 참조하면, 실시예 17은 개방 전압(V_{oc})이 0.939 V, 단락 전류밀도(J_{sc})가 17.0 mA/cm², 필 팩터(F)가 67.9% 및 광전 변환 효율(PCE)이 10.8%로 나타났다.

[0339] 나. 실시예 18에 따른 유기태양전지 소자의 평가

[0340] 상기 합성된 실시예 13을 포함하는 역구조 유기태양전지인 실시예 18을 비교예 1과 비교하고, N₂ 글로브 박스 (GB)와 대기 중(Air)인 조건에서 평가하였다.

[0341] 광활성층 용액은 상기 고분자와 비폴러렌계 전자 받개인 Y6-BO-4Cl를 1:1.2(w/w)로 혼합하고 클로로벤젠 (Chlorobenzene)에 디아이오도옥텐(DIO, Diiodooctane)을 0.4% 소량 첨가하여 준비하였다.

[0342] 상기 역구조 유기태양전지의 특성은 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

구분 (조건)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
비교예 1 (GB)	0.838	24.6	71.4	14.7
비교예 1 (Air)	0.811	23.1	69.3	13.0

실시예 18 (GB)	0.838	25.4	65.9	14.0
실시예 18 (Air)	0.854	25.0	66.9	14.3

[0344] 상기 표 4를 참조하면, 실시예 18은 글로브 박스에서 개방 전압(V_{oc})이 0.838 V, 단락 전류밀도(J_{sc})가 25.4 mA/cm², 필 팩터(FF)가 65.9% 및 광전 변환 효율(PCE)이 14.0%(외부 인증 효율: 14.336%, 도 73 참조)로 나타났다. 비교예 1은 글로브 박스에서 개방 전압(V_{oc})이 0.838 V, 단락 전류밀도(J_{sc})가 24.6 mA/cm², 필 팩터(FF)가 71.4% 및 광전 변환 효율(PCE)이 14.7%로 나타났다.

[0345] 또한, 실시예 18은 대기 중에서 개방 전압(V_{oc})이 0.854 V, 단락 전류밀도(J_{sc})가 25.0 mA/cm², 필 팩터(FF)가 66.9% 및 광전 변환 효율(PCE)이 14.3%(외부 인증 효율: 13.798%, 도 74 참조)로 나타났다. 반면에, 비교예 1은 대기 중에서 개방 전압(V_{oc})이 0.811 V, 단락 전류밀도(J_{sc})가 23.1 mA/cm², 필 팩터(FF)가 69.3% 및 광전 변환 효율(PCE)이 13.0%로 나타났다.

[0346] 상기 표 4를 참조하면, 실시예 18은 종래에 주로 사용되던 비교예 1과 비교할 때 글로브 박스에서 유사한 성능을 가지면서도, 대기 중에서는 더 우수한 성능을 가지는 것으로 나타났다. 즉, 이를 통하여, 본 출원의 일 예에 따른 고분자는 대기 안정성이 우수하여 산업적인 벌크 시스템에 도입될 때 유리한 것을 확인할 수 있다.

[0347] 다. 실시예 19 및 20에 따른 유기태양전지 소자의 평가 [도 69 내지 도 72 참조]

[0348] 상기 합성된 실시예 16을 포함하는 컨벤셔널 구조 유기태양전지인 실시예 19 및 20을 평가하였다.

[0349] 광활성층 용액은 고분자와 비폴러렌계 전자 받개인 Y6 또는 BTP-eC9를 1:1(w/w)로 혼합하고 톨루엔(TL)(0.5% 1-phenylnaphthalene, PN)을 첨가하여 준비하였다.

[0350] 상기 컨벤셔널 구조 유기태양전지의 특성은 하기 표 5에 나타내었다.

표 5

구분	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
실시예 19	0.852	25.6	67.2	14.7
실시예 20	0.872	25.1	68.9	15.1

[0352] 상기 표 5를 참조하면, 실시예 19는 개방 전압(V_{oc})이 0.852 V, 단락 전류밀도(J_{sc})가 25.6 mA/cm², 필 팩터(FF)가 67.2% 및 광전 변환 효율(PCE)이 14.7%로 나타났다.

[0353] 또한, 실시예 20은 개방 전압(V_{oc})이 0.872 V, 단락 전류밀도(J_{sc})가 25.1 mA/cm², 필 팩터(FF)가 68.9% 및 광전 변환 효율(PCE)이 15.1%로 나타났다.

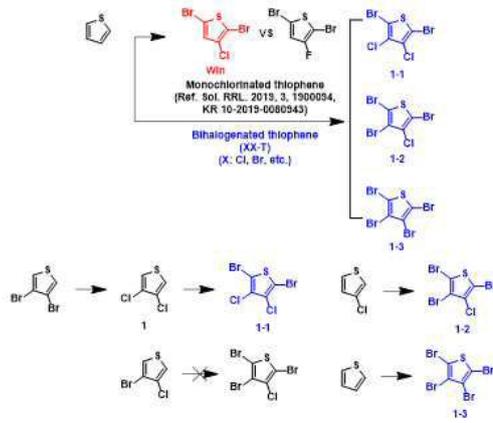
[0355] 출원에서는 상술한 바와 같이 실시예들을 통하여 고성능 고분자의 설계, 제조 및 유기태양전지 제작하는 방법들을 설명하였으나, 이를 특별히 한정시킬 필요는 없으며 상기 반응식들을 만족하는 어떠한 제조 방법도 무방하다.

[0356] 또한, 본 출원의 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.

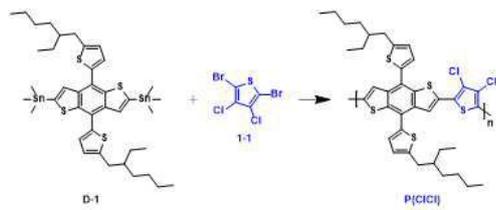
도면

도면1

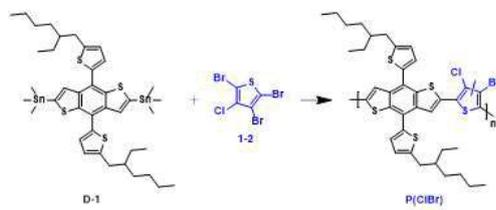
New synthesis of bihalogenated thiophene derivatives with low synthetic complexity for organic electronics (1-x)



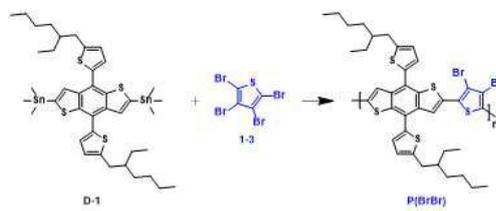
도면2



도면3

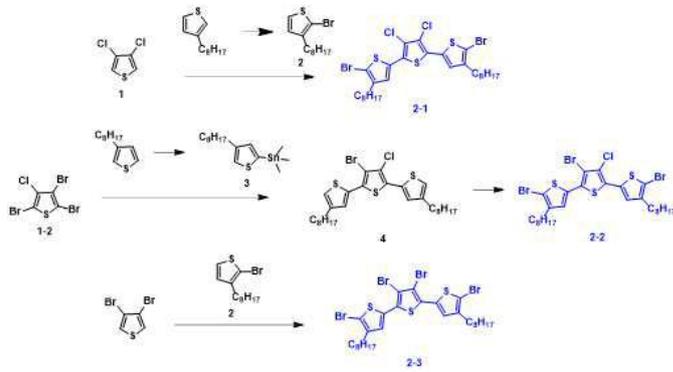


도면4

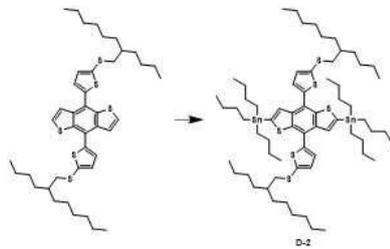


도면5

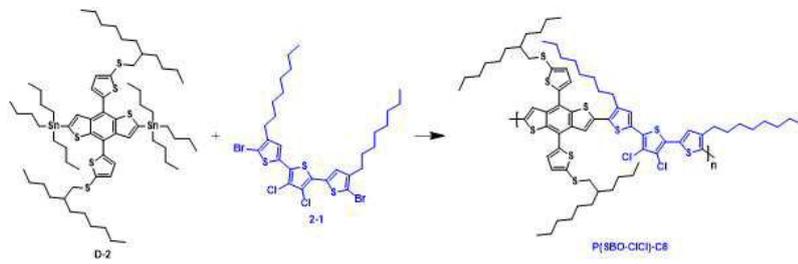
New synthesis of bihalogenated thiophene derivatives with low synthetic complexity for organic electronics (2-x)



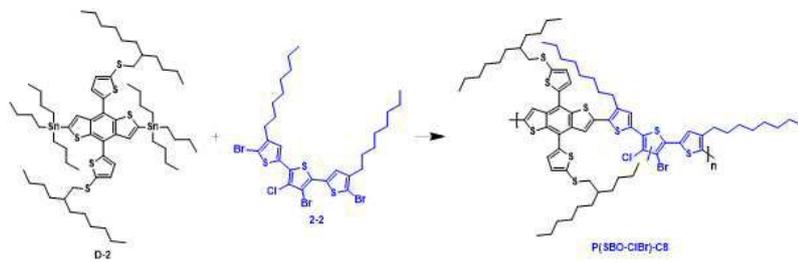
도면6



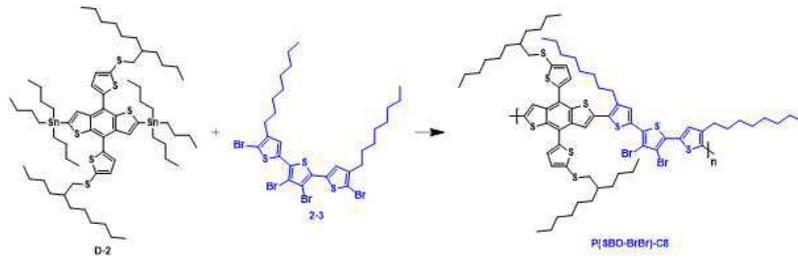
도면7



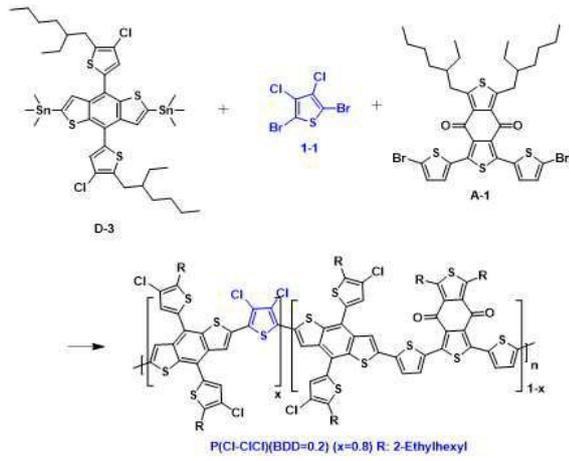
도면8



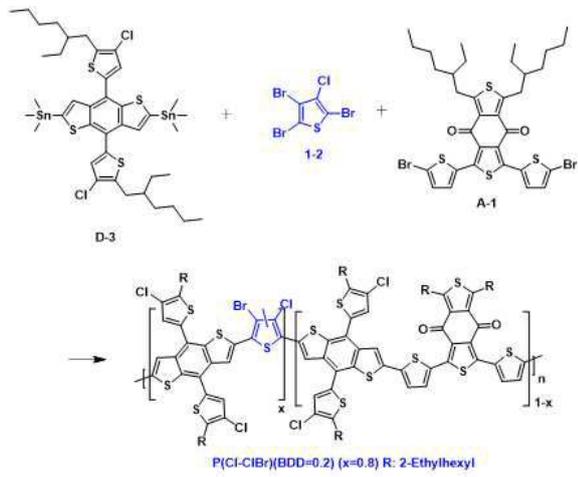
도면9



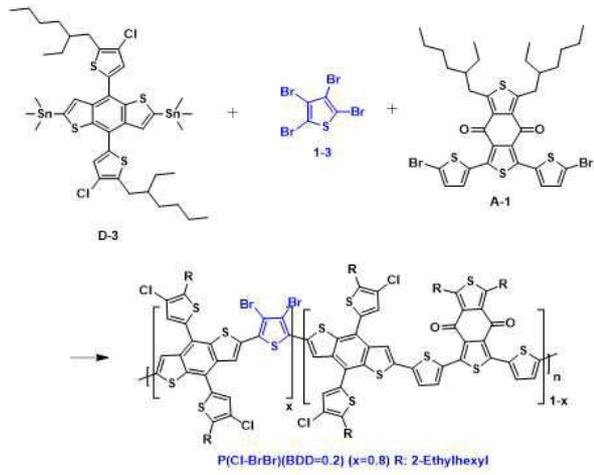
도면10



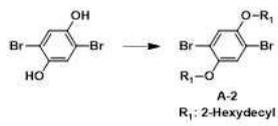
도면11



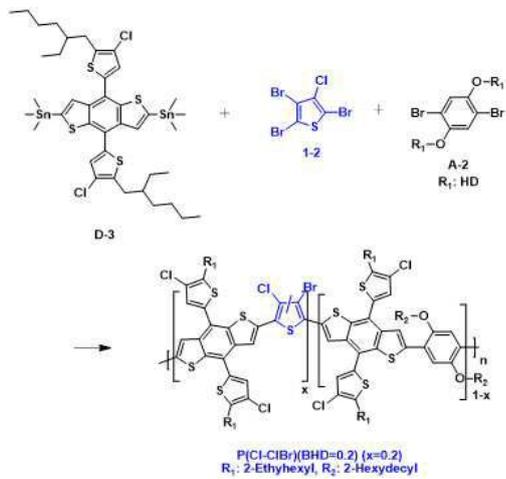
도면12



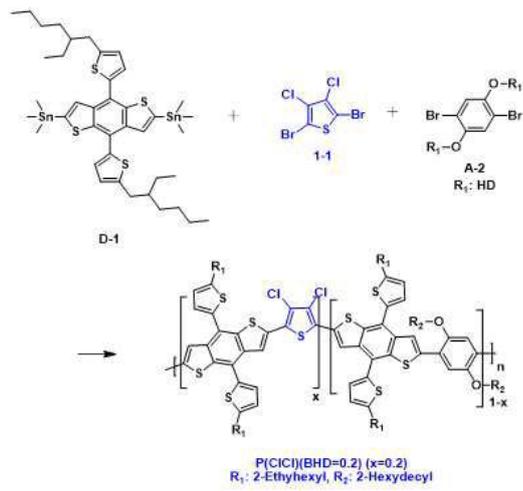
도면13



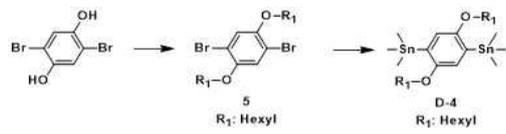
도면14



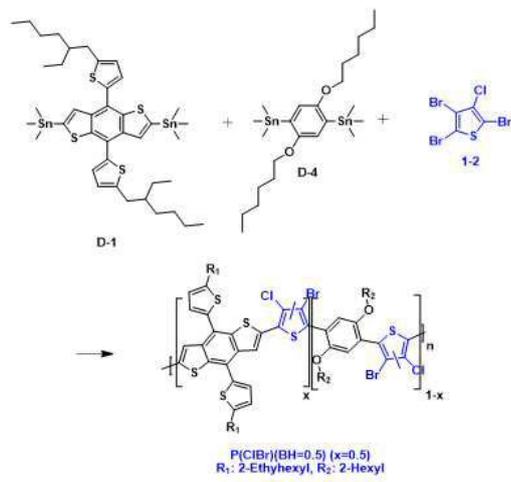
도면15



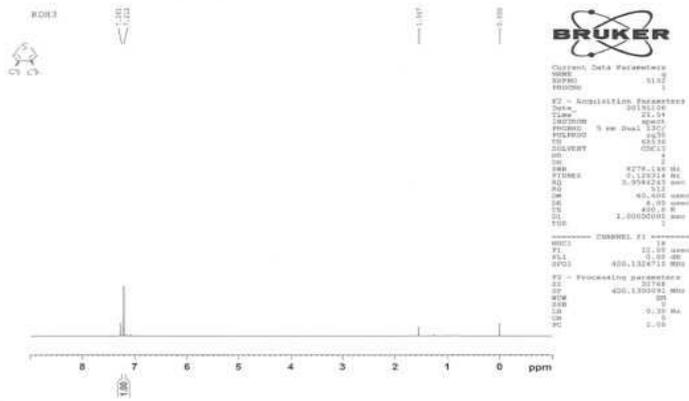
도면16



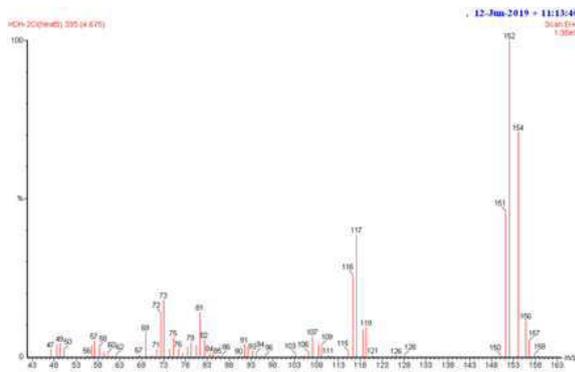
도면17



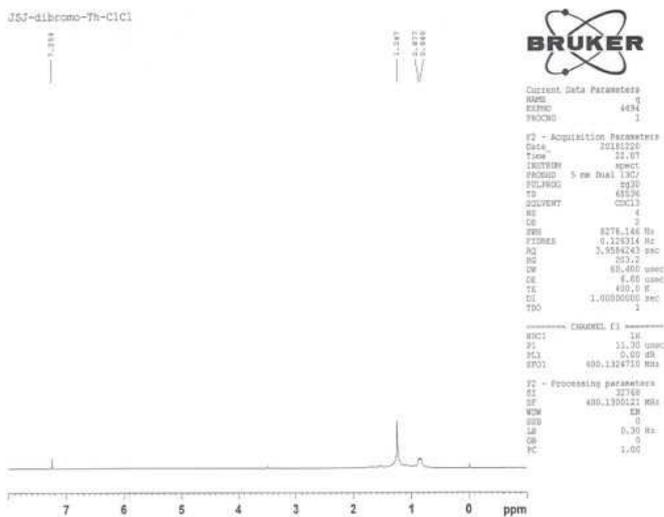
도면18



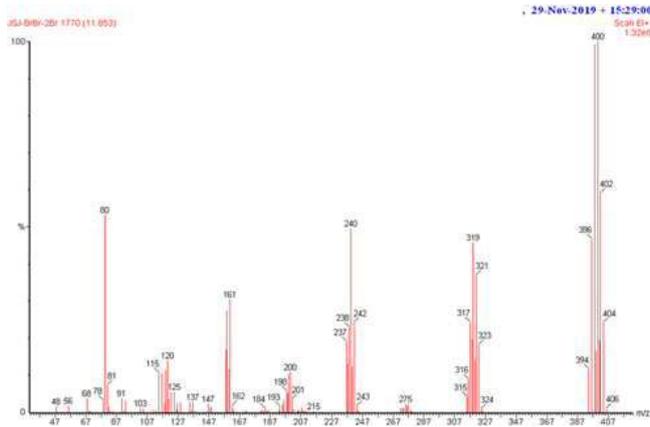
도면19



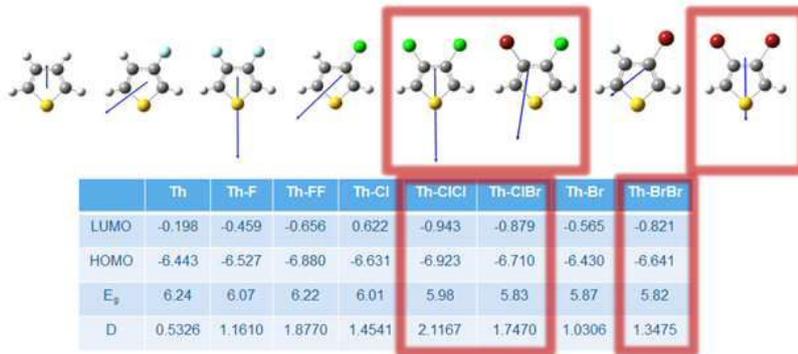
도면20a



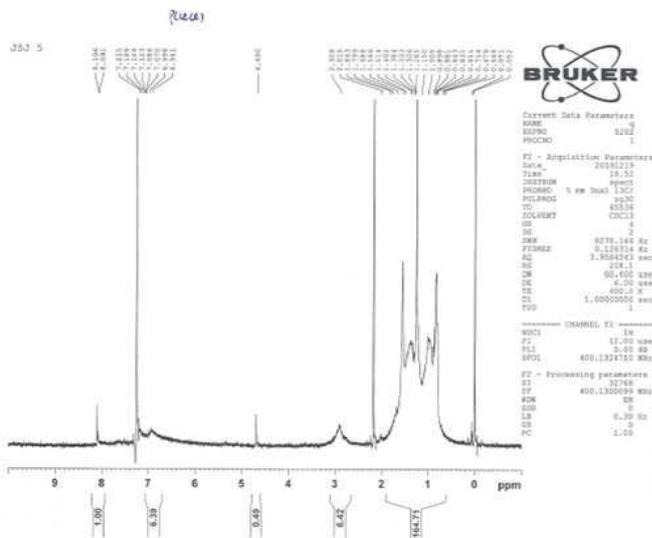
도면23



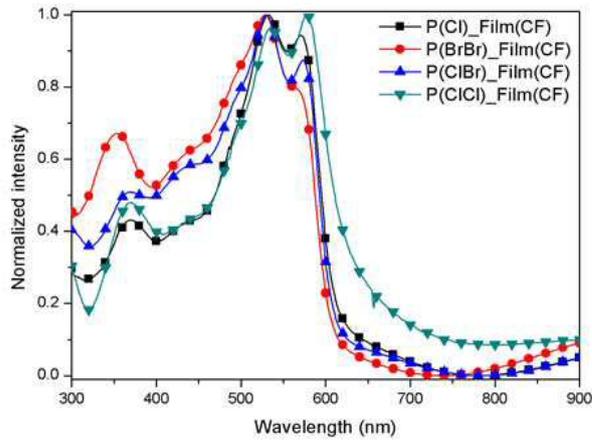
도면24



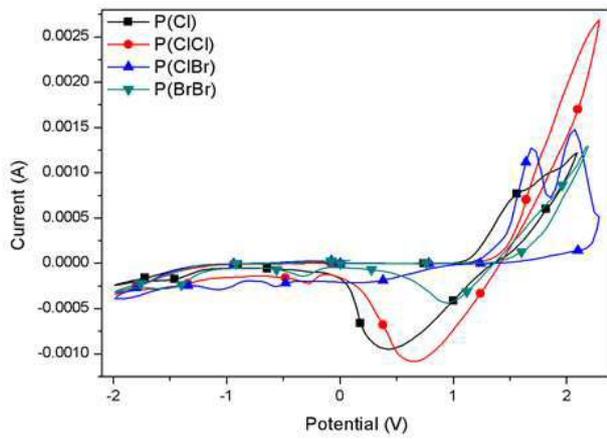
도면25



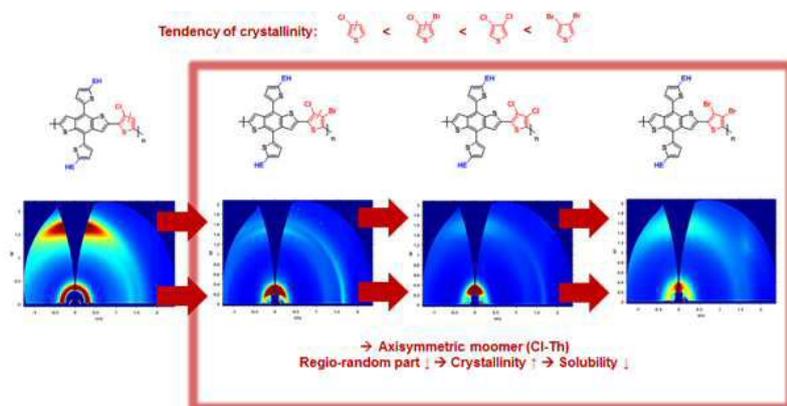
도면28b



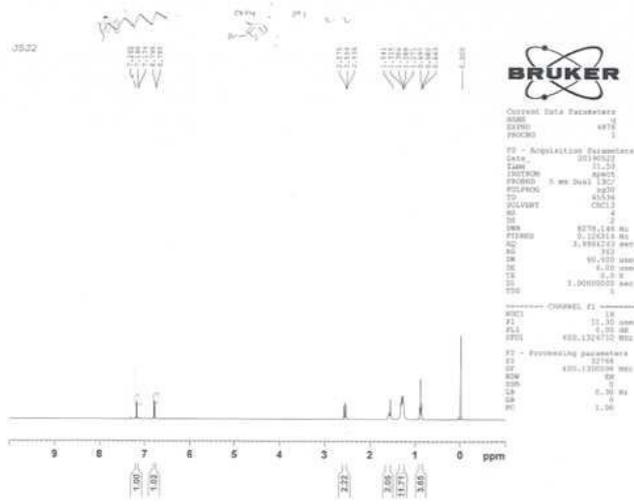
도면29



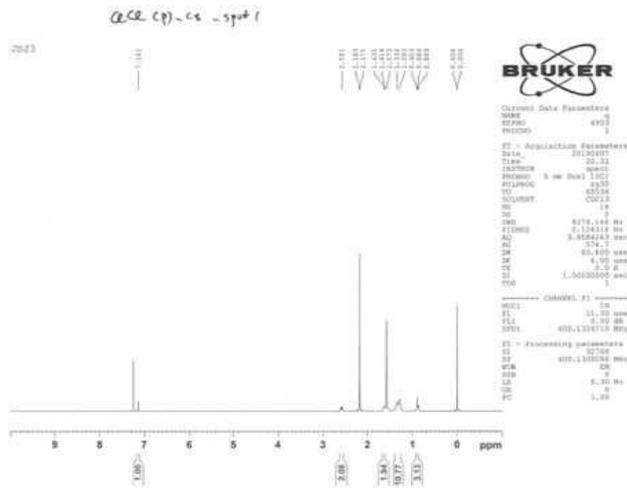
도면30



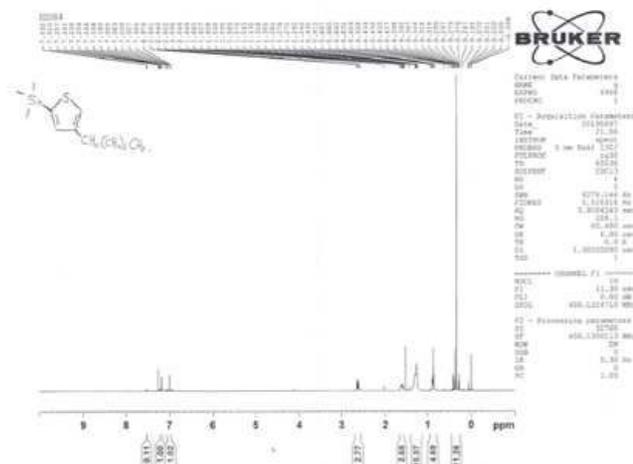
도면31



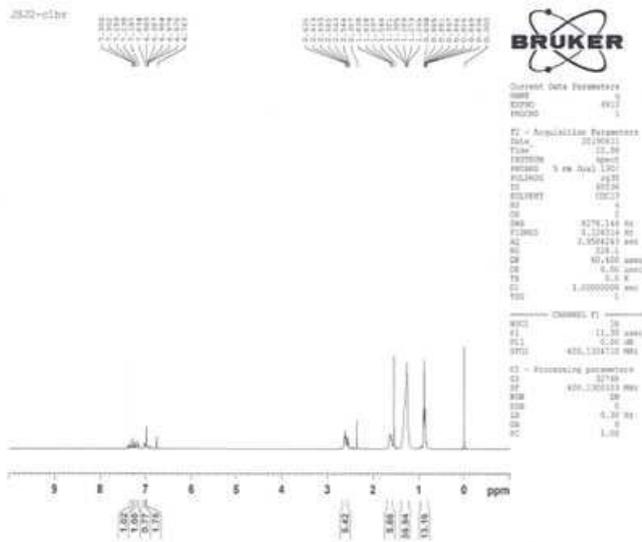
도면32



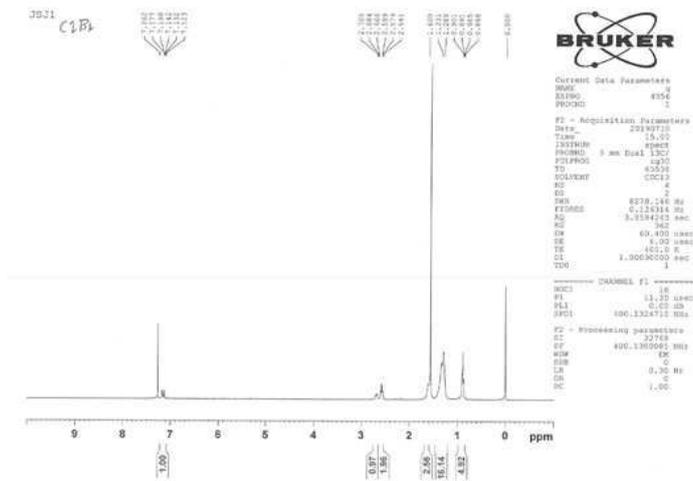
도면33



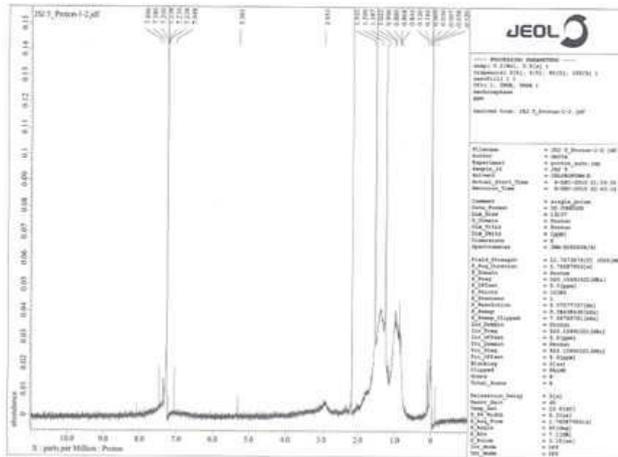
도면34



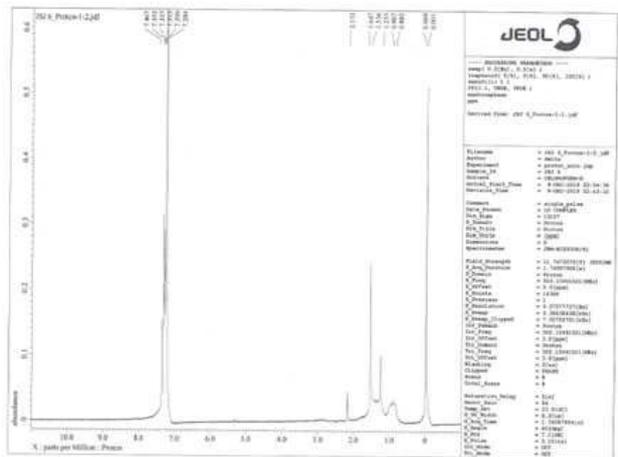
도면35



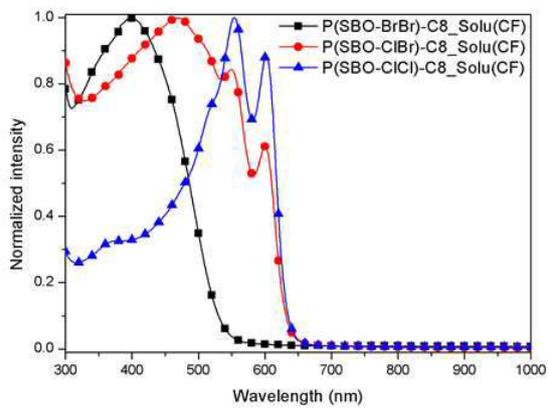
도면39



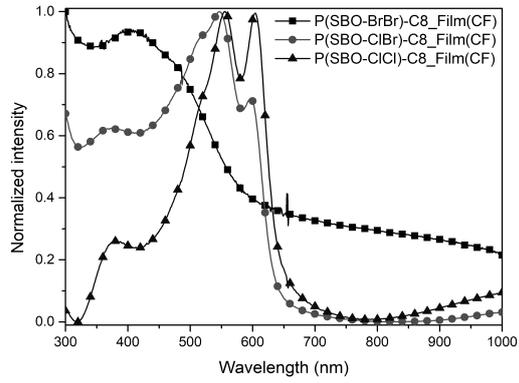
도면40



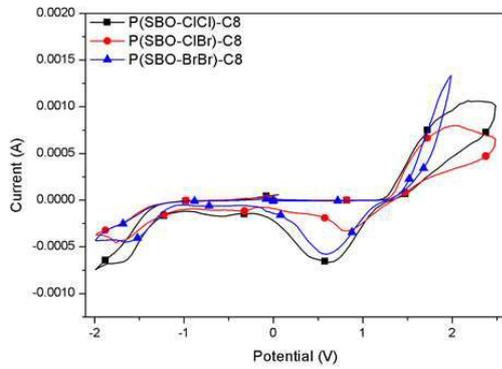
도면41a



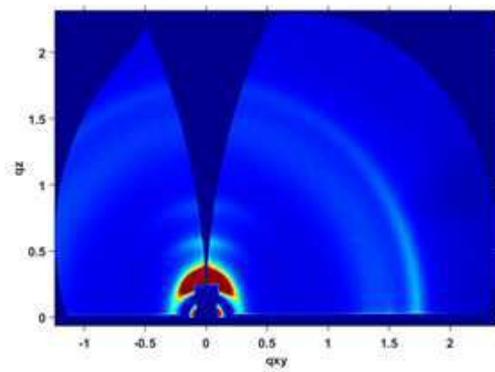
도면41b



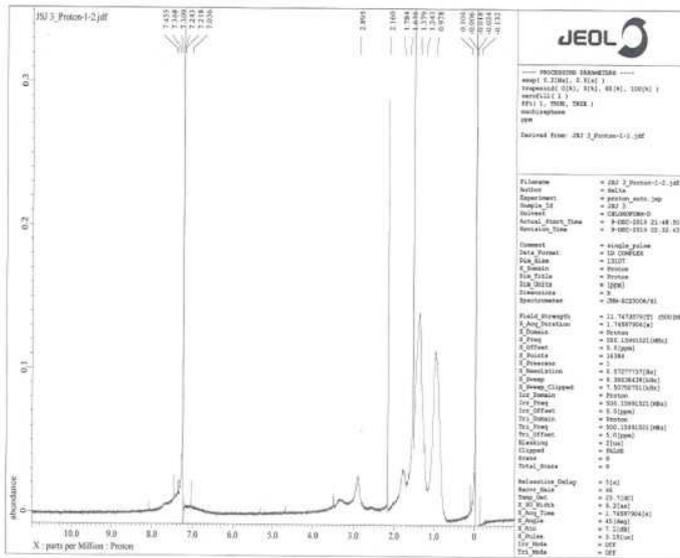
도면42



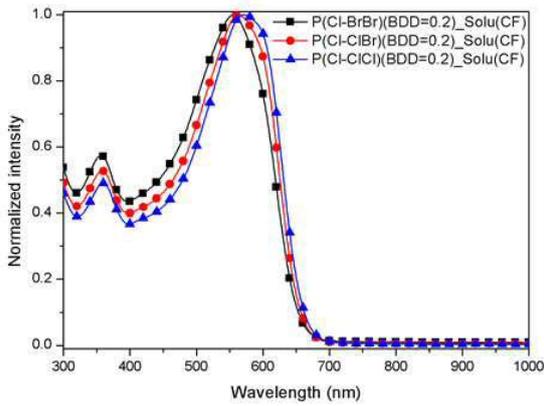
도면43



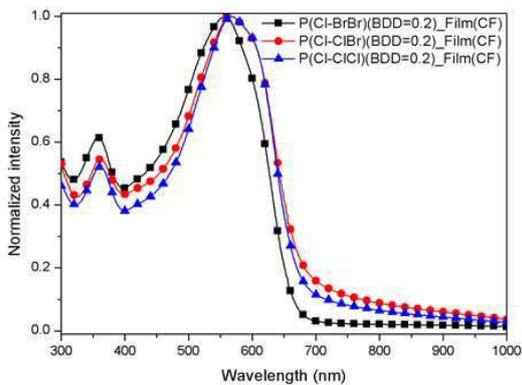
도면46



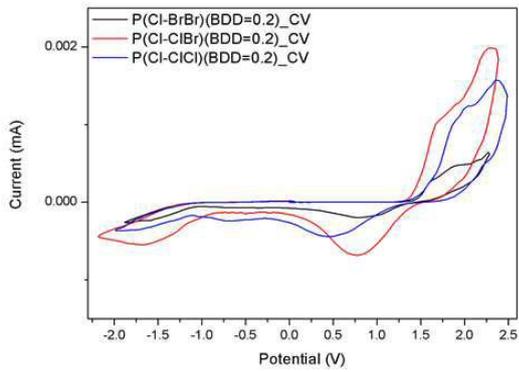
도면47a



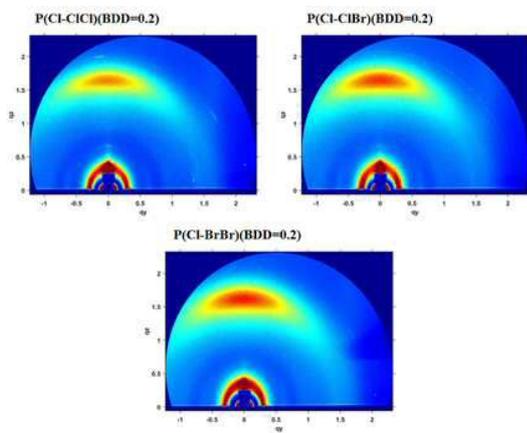
도면47b



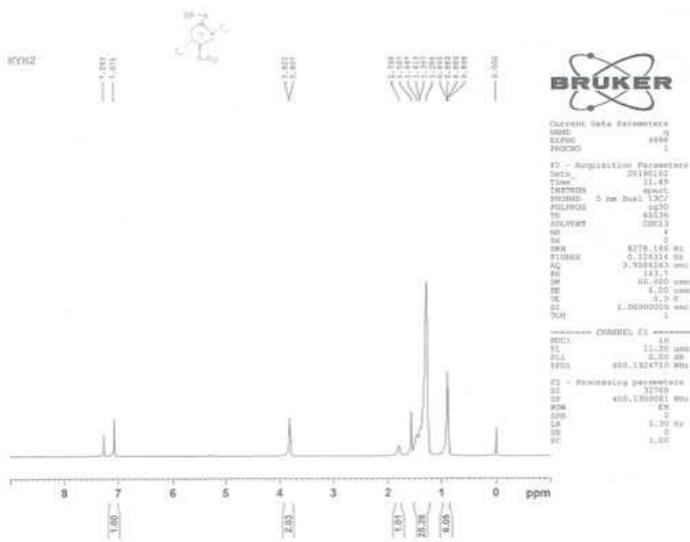
도면48



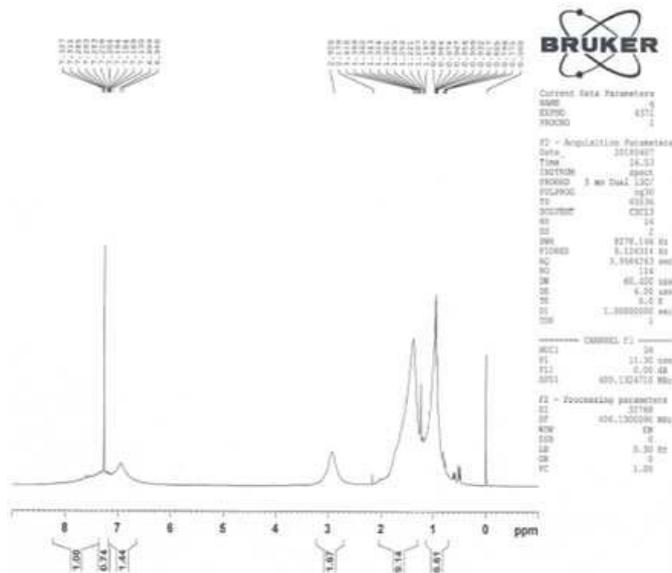
도면49



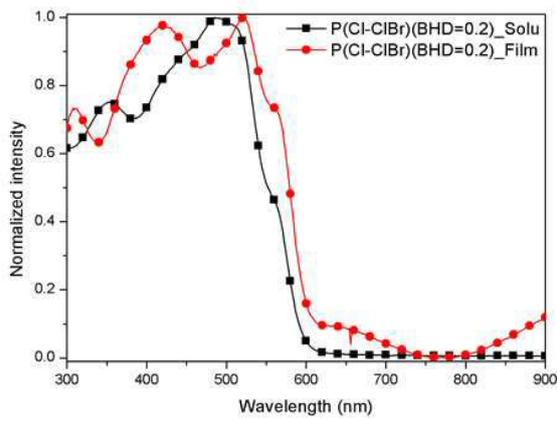
도면50



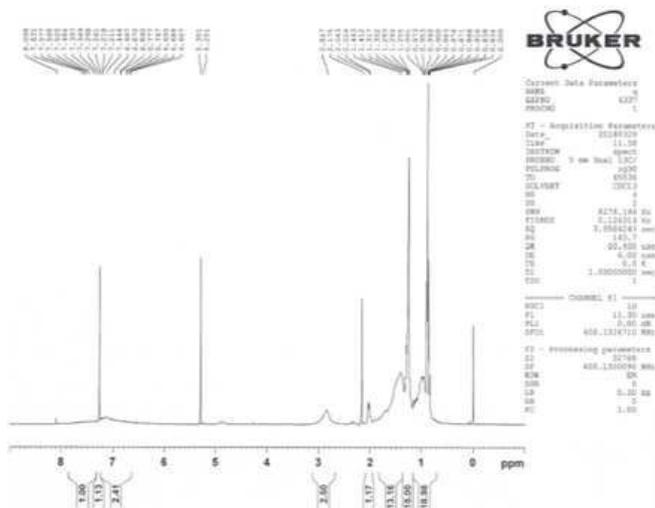
도면51



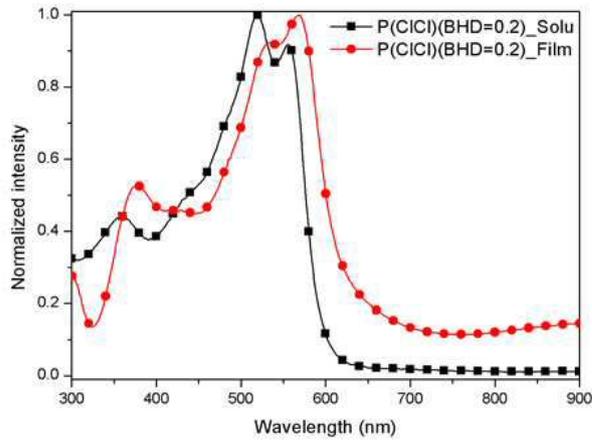
도면52



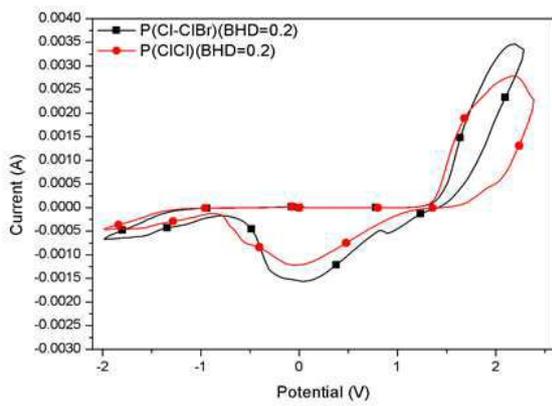
도면53



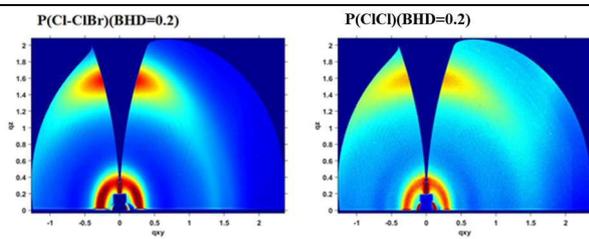
도면54



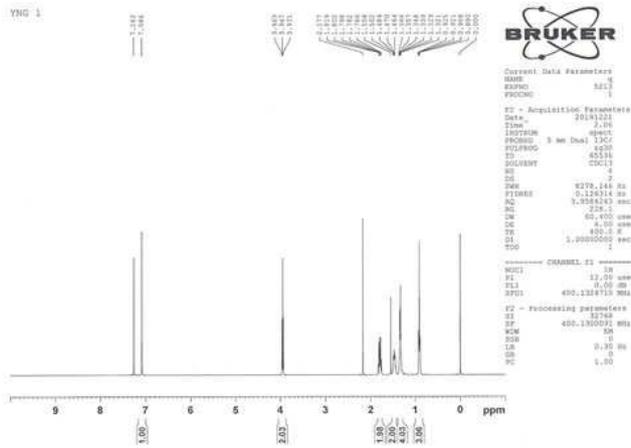
도면55



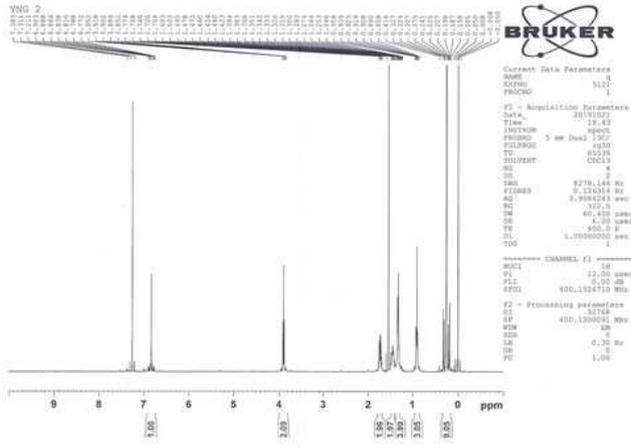
도면56



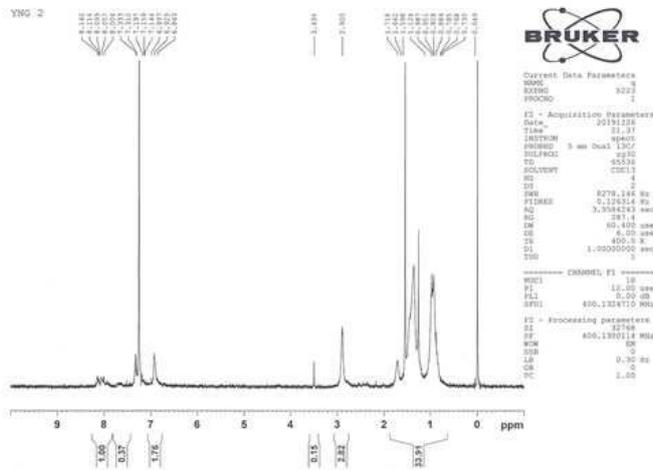
도면57a



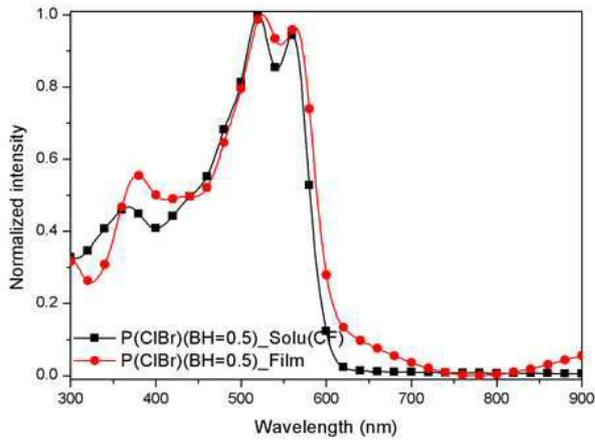
도면57b



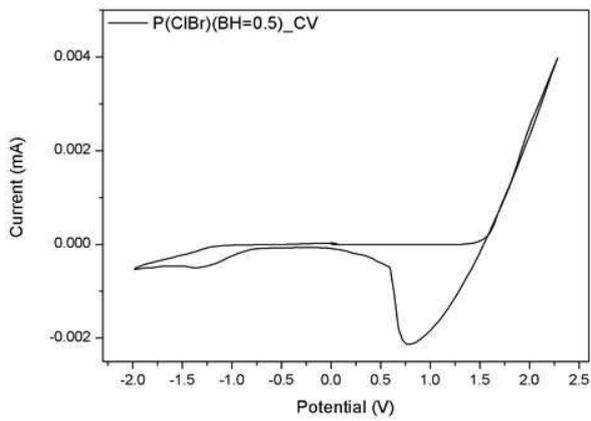
도면58



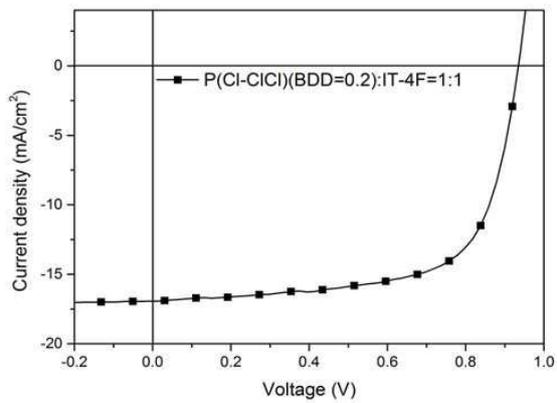
도면59



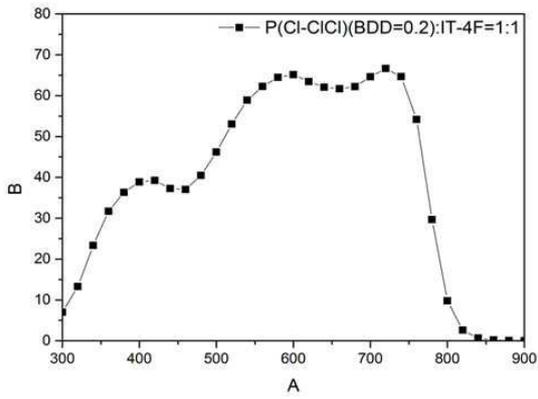
도면60



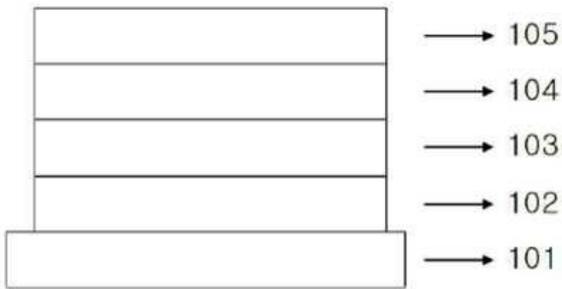
도면61a



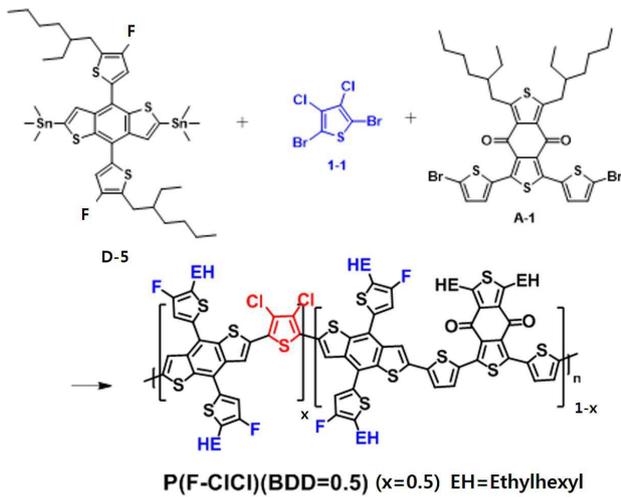
도면61b



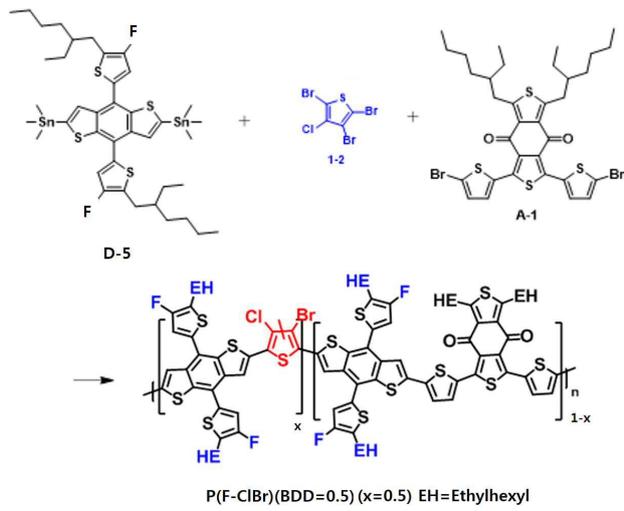
도면62



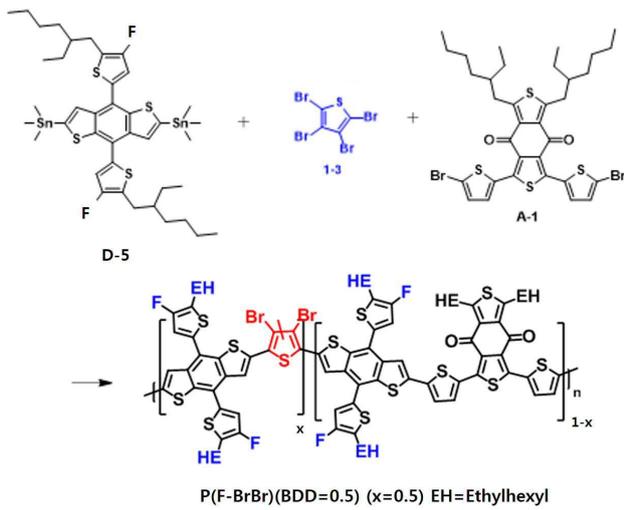
도면63



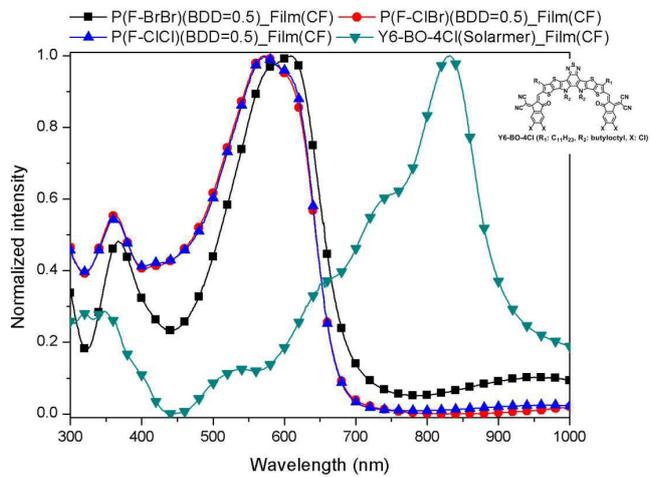
도면64



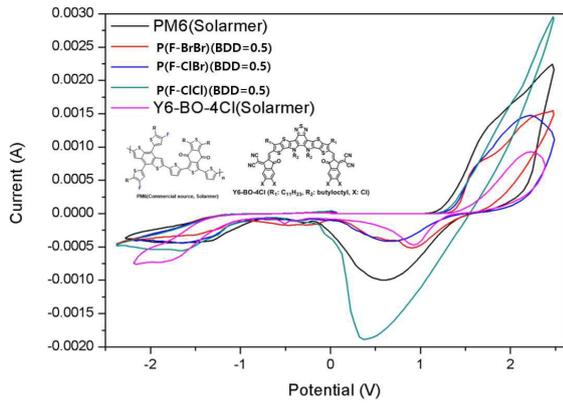
도면65



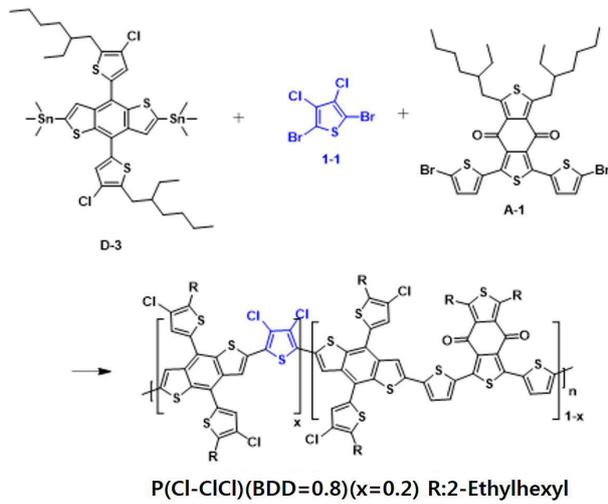
도면66



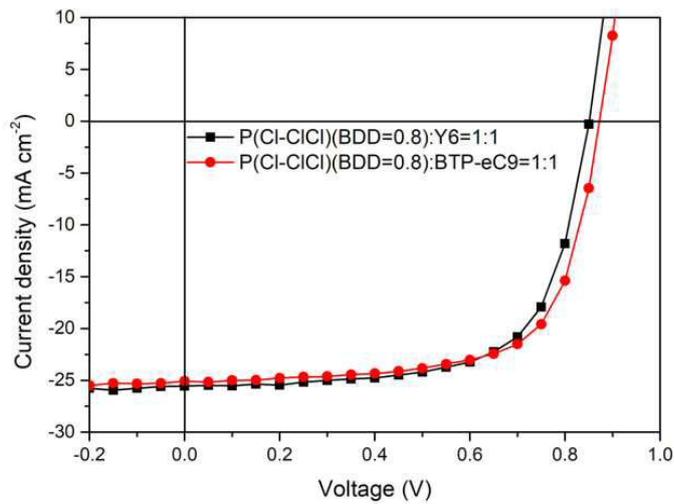
도면67



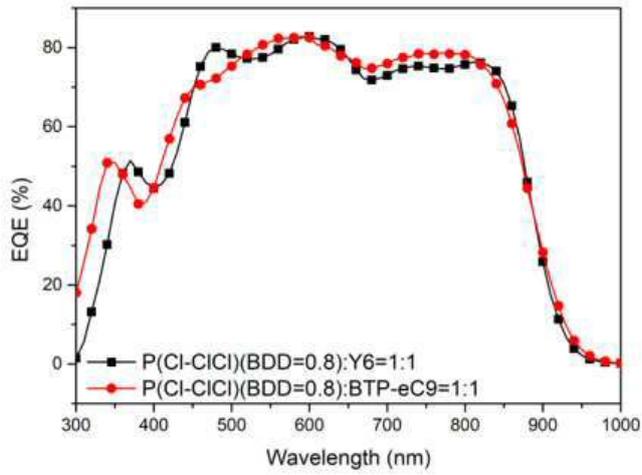
도면68



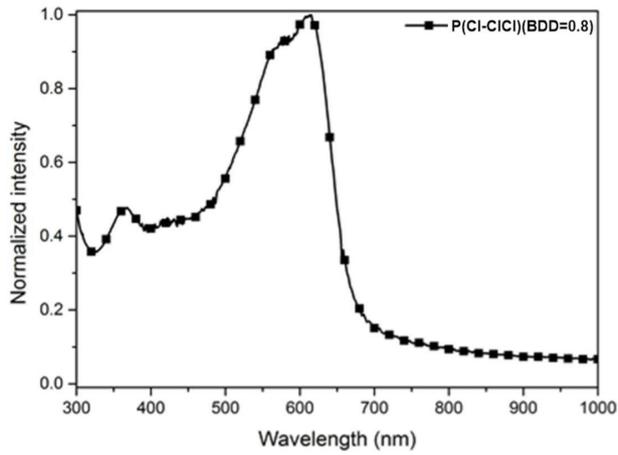
도면69



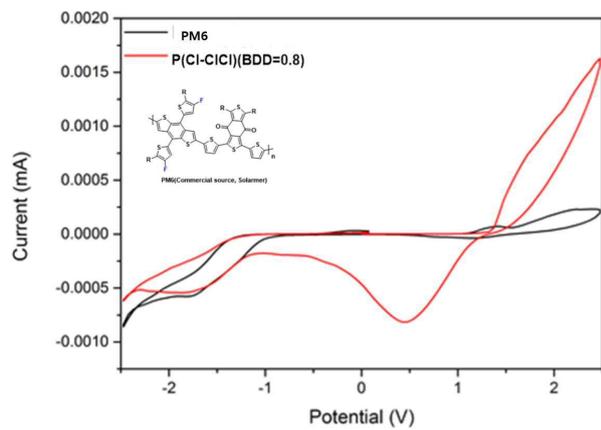
도면70



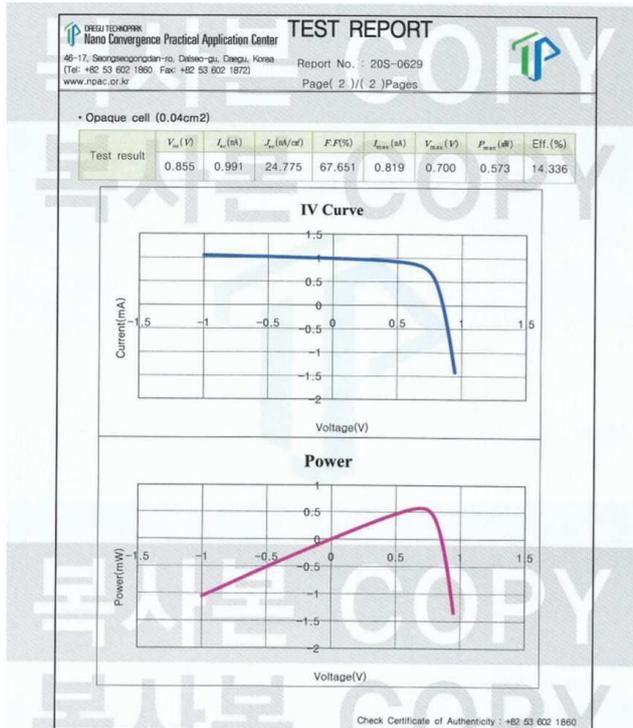
도면71



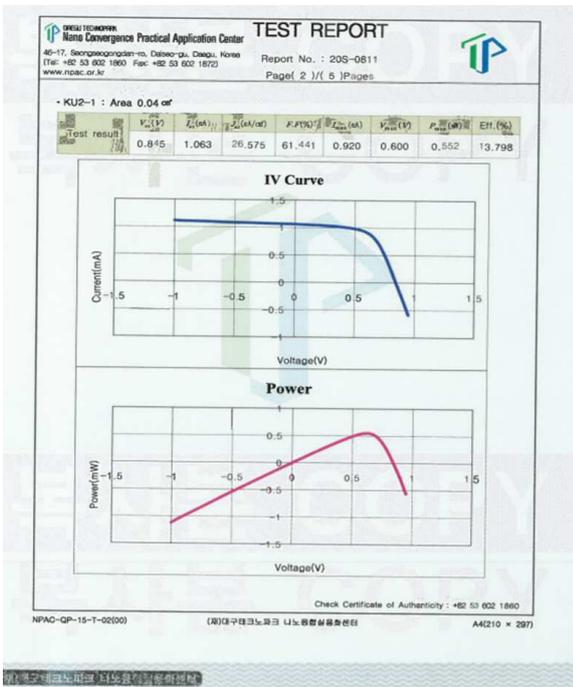
도면72



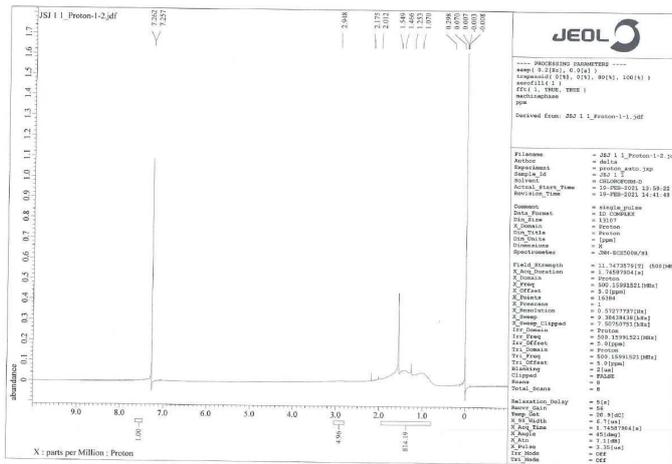
도면73



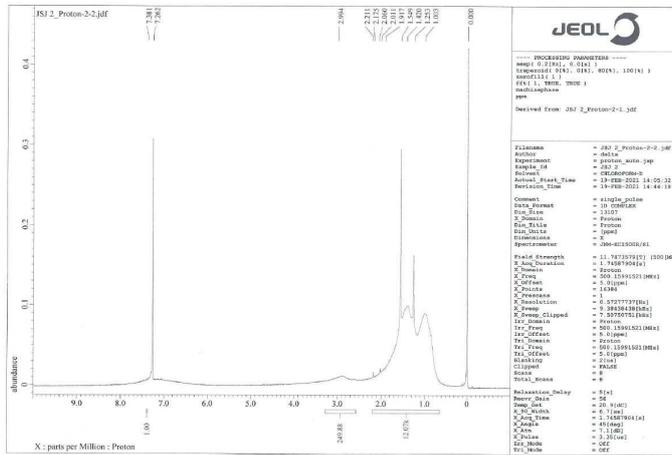
도면74



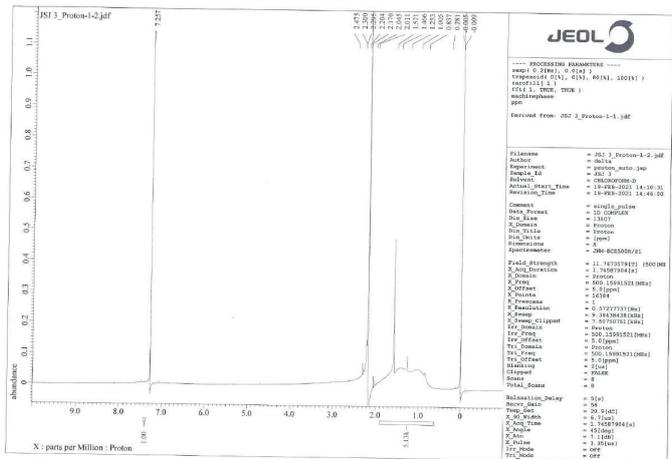
도면75



도면76



도면77



도면78

