

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2023년 6월 8일 (08.06.2023)



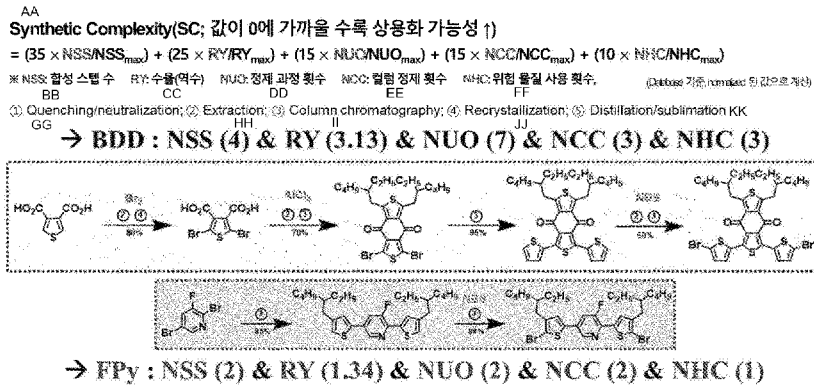
(10) 국제공개번호
WO 2023/101236 A1

- (51) 국제특허분류: C07D 409/14 (2006.01) H10K 99/00 (2023.01)
C07D 495/04 (2006.01) H10K 30/00 (2023.01)
C08G 61/12 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2022/017153
- (22) 국제출원일: 2022년 11월 3일 (03.11.2022)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2021-0169002 2021년 11월 30일 (30.11.2021)KR
- (71) 출원인: 건국대학교 산학협력단 (KONKUK UNIVERSITY INDUSTRIAL COOPERATION CORP) [KR/KR]; 05029 서울특별시 광진구 능동로 120, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 문두경 (MOON, Doo Kyung); 06670 서울특별시 서초구 효령로49길 57, 203동 802호, Seoul (KR).
- (74) 대리인: 김정수 (KIM, Jung Su); 05543 서울특별시 송파구 올림픽로 360, 5층(방이동), Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,

(54) Title: 3-FLUOROPYRIDINE-BASED ORGANIC SEMICONDUCTOR COMPOUND AND ORGANIC ELECTRONIC DEVICE COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 3-플루오르피리딘 기반 유기 반도체 화합물 및 이를 포함하는 유기전자소자

【도 2】



AA ... Synthetic Complexity (SC; The closer the value is to 0, the higher the commercial availability)
= (35 × NSS/NSS_{max}) + (25 × RY/R_{Ymax}) + (15 × NUO/NUO_{max}) + (15 × NCC/NCC_{max}) + (10 × NHC/NHC_{max})

BB ... NSS: number of synthetic steps
CC ... RY: reciprocal yields
DD ... NUO: number of purification operations
EE ... NCC: number of column chromatographies
FF ... NHC: number of hazardous chemicals used
GG ... ① Quenching/neutralization
HH ... ② Extraction
II ... ③ Column chromatography
JJ ... ④ Recrystallization
KK ... ⑤ Distillation/sublimation

(57) Abstract: The present invention relates to: a 3-fluoropyridine-based organic semiconductor compound for an electron donor, based on low cost and high processability and having a wide bandgap; an organic electronic device comprising same; and an organic solar cell comprising a photoactive layer including same as an electron donor. The 3-fluoropyridine-based organic semiconductor compound according to the present invention can be used as a photoactive layer material of a bulk heterojunction or layer-by-layer structure in combination with conventional donors or acceptors, and therefore, an organic solar cell with high performance/high transmittance can be provided.



WO 2023/101236 A1

SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

규칙 4.17에 의한 선언서:

— 신규성을 해치지 아니하는 개시 또는 신규성 상실의 예외에 관한 선언 (규칙 4.17(v))

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

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

명세서

발명의 명칭: 3-플루오르피리딘 기반 유기 반도체 화합물 및 이를 포함하는 유기전자소자

기술분야

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

[2]

배경기술

- [3] 전 세계적으로 고유가 및 화석연료 사용에 따른 환경오염 문제가 대두되면서 지속 가능한 친환경 에너지원에 대한 요구가 급격히 증대되고 있다. 친환경 에너지원으로는 태양광, 풍력, 수력, 파력, 지열 등이 대표적인데, 이중 태양광을 이용하여 전력을 생산할 수 있는 태양전지가 장소 구애가 가장 적고, 무한한 전기 에너지원으로서 주목받고 있다.
- [4] 지구 표면에 도달하는 태양에너지 1.7×10^5 TW로부터 실질적으로 발굴 가능한 태양에너지 양은 600 TW인 것으로 추정된다. 이때 10% 효율을 갖는 태양광 발전소를 이용할 수 있다면, 약 60 TW의 전력을 공급할 수 있다. 이는 지구의 에너지 예상 요구량 2050년 28 TW인 것과 비교하면 지속 가능한 에너지원에 대한 미래의 요구를 만족시키고도 남을 막대한 양이다.
- [5] 현재 태양전지는 무기물을 이용한 1세대 결정형 실리콘 태양전지가 태양광 발전 시장의 90%를 차지하고 있다. 그러나 이는 화석연료에 비해 발전 단가가 5~20배 이상 높아 장기간의 중·대단위 발전용으로 주로 사용되며, 소재의 유한성이라는 문제점으로 인해 그 응용 가치가 제한되어 있다.
- [6] 이로 인해 실리콘을 대체하는 2세대 박막형 태양전지 기술(CdTe, CIGS 등)이 급부상하였으며, 나머지 10% 중 절반 이상의 시장을 점유하고 있다. 그러나 2세대 태양전지 기술 또한 일부 소재가 귀금속으로 분류되고 소자의 제작 시 진공 및 고온 공정을 통해서 반도체 박막을 형성하기 때문에 고가의 장비가 필요하다.
- [7] 이러한 문제점들을 해결할 태양전지 기술로는 유기태양전지가 있다. 이는 유기물을 사용하기 때문에 용액 공정으로 대량 생산이 가능하여 태양전지의 단가를 낮출 수 있으며 기계적 유연성, 디자인의 용이성, 다양성으로 의류, 휴대용 전기·전자 제품 등 응용 가능성이 무궁무진하여 차세대 태양전지로 주목받고 있다.
- [8] 유기태양전지 실용화를 위해서는 태양전지의 고효율, 고안정성, 대면적화 및

모듈화 등을 구현할 수 있는 인쇄 가능한 광활성층 소재 개발이 매우 중요한 선결과제이다. 이 중에서도 단연, 유기태양전지의 고효율이 반드시 이루어져야 한다.

- [9] 저온 용액 공정이 가능한 고용해성 고성능(고효율 및 고안정성) 소재 개발만으로도 생산 단가를 획기적으로 낮출 수 있으며, 기술적인 문제들을 연쇄적으로 해결할 수 있다.
- [10] 최근 유기태양전지는 광활성층 전자 받개 물질의 종류에 따라서 풀러렌계와 비풀러렌계 유기태양전지로 나뉜다. 2019년 12월 현재까지 유기태양전지 효율은 풀러렌계의 경우 NREL(National Renewable Energy Laboratory) 인증 기준으로 HKUST에서 인증받은 11.5%가 세계 최고이며, 비풀러렌계의 경우 SJTU/BUAA에서 인증받은 18.2%로 풀러렌계 보다 높은 세계 최고 효율을 기록하고 있다.
- [11] 지금의 수준까지 발전하는데 풀러렌계 유기태양전지가 약 15년 이상 걸린 데 반해 비풀러렌계 유기태양전지는 불과 5년 채 걸리지 않았다. 또한, 유기태양전지의 안정성 측면에서도 비풀러렌계가 풀러렌계보다 우수한 것으로 보고되고 있어, 고성능 비풀러렌계 유기태양전지 개발이 급속도로 이루어지고 있다.(Nature Communication, 2016, 7, 11585; Nature Materials, 2017, 16, 363-369).
- [12] 대표적으로 풀러렌계 유기태양전지에서 세계 최고 효율을 나타내고 있는 유사유도체, PCE11의 경우 대기 중에서 5일의 노화를 거칠 시 번-인(Burn-in) 현상이 나타나 급속도로 효율이 약 39% 감소하는 것을 볼 수 있다. 반면 비풀러렌계의 경우 5일 노화 후에도 효율이 15%도 채 감소되지 않았다.

[13]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [14] 본 발명자들은 고성능 전자 주개용 유기 반도체 개발을 위해 3-플루오르피리딘(3-Fluoropyridine, FPy) 신규 억셉터 단위를 합성하고, 이를 활용하여 전자 주개(Electron donor)용 유기 고분자 소재로서의 유기 반도체 화합물을 제공할 수 있음을 알아내고, 본 발명을 완성하였다.
- [15] 따라서, 본 발명의 목적은 신규한 전자 주개용 3-플루오르피리딘 기반 유기 반도체 화합물을 제공하는 것이다.
- [16] 본 발명의 다른 목적은 상기 유기 반도체 화합물을 포함하는 유기전자소자를 제공하는 것이다.
- [17] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 유기 반도체 화합물을 포함하는 유기태양전지를 제공하는 것이다.

[18]

과제 해결 수단

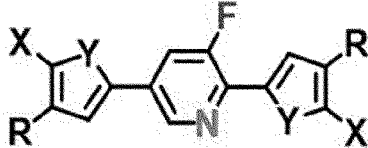
- [19] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 3-플루오르피리딘 화합물을 코어로

하고, 상기 코어에 스페이서가 결합된 엑셉터 단위체를 포함하는 유기 반도체 화합물로서, 상기 스페이서는 할라이드 또는 슈도할라이드를 리간드로서 포함하고, 헤테로사이클 고리 안에 칼코젠 원소를 포함하며, 알킬 결사슬을 포함하는 3-플루오르피리딘 기반 유기 반도체 화합물을 제공한다.

[20] 본 발명의 일 구현예에서 상기 엑셉터 단위체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[21] [화학식 1]

[22]



[23] 상기 화학식 1에서,

[24] X는 반응성 리간드로서 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠 또는 슈도할로젠이고, 상기 할로젠은 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 슈도할로젠은 OTf, OPO(OR)₂ 및 아세톡시기로 이루어진 군에서 선택되며,

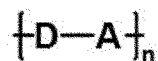
[25] Y는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 칼코젠이며, 상기 칼코젠은 N-R, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되고,

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

[27] 본 발명의 일 구현예에서 상기 유기 반도체 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다

[28] [화학식 2]

[29]

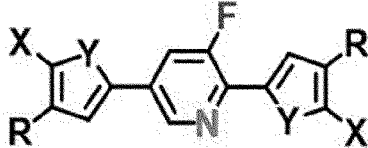


[30] 상기 식에서, D는 전자 주개로서, 2차원 방향으로 공액 길이가 확장되어, 평면성 및 용해도가 우수한 유도체 화합물이고,

- [31] A는 상기 역셉터 단위체이며,
- [32] n은 1 ~ 10,000의 정수이다.
- [33] 본 발명의 일 구현예에서 상기 유도체 화합물은 2차원 방향으로 공액 길이가 확장된 벤조디사이오펜(two-dimensional benzodithiophene)을 포함할 수 있다.
- [34] 본 발명의 일 구현예에서 상기 역셉터 단위체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

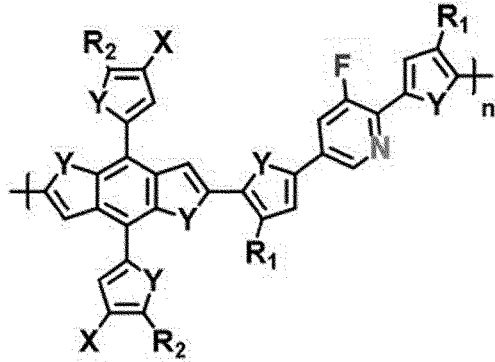
[35] [화학식 1]

[36]



- [37] 상기 화학식 1에서,
- [38] X는 반응성 리간드로서 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠 또는 슈도할로젠이고, 상기 할로젠은 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 슈도할로젠은 OTf, OPO(OR)₂ 및 아세톡시기로 이루어진 군에서 선택되며,
- [39] Y는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 칼코젠이며, 상기 칼코젠은 N-R, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되고,
- [40] R은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 싸이노기; 할로젠기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폭시기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 카바졸기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 싸이오닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 에스터기; 및 N, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소를 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택되거나 인접한 2개의 치환기는 축합고리를 형성할 수 있다.
- [41] 본 발명의 일 구현예에서 상기 유기 반도체 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다.
- [42] [화학식 3]

[43]



[44]

상기 화학식 3에서,

[45]

X는 반응성 리간드로서 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠 또는 슈도할로젠이고, 상기 할로젠은 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택되고,

[46]

상기 슈도할로젠은 OTf, OPO(OR)₂ 및 아세톡시기로 이루어진 군에서 선택되며,

[46]

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

[47]

R₁ 및 R₂는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 싸아노기; 할로젠기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폰시기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 카바졸기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 싸이오닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 에스테르기; 및 N, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소를 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택되거나 인접한 2개의 치환기는 축합고리를 형성할 수 있으며,

[48]

n은 1 ~ 10,000의 정수이다.

[49]

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

[50]

[화학식 4]

[51]



[52]

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

[53]

A₁ 및 A₂는 상기 억셉터 단위체이고,

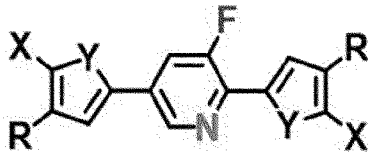
[54] 1은 몰분율로서, $0 \leq 1 < 1$ 인 실수이고, m은 몰분율로서, $0 < m \leq 1$ 인 실수이며, $l+m = 1$ 이고, n은 1 ~ 10,000의 정수이다.

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

[56] 본 발명의 일 구현예에서 상기 A₁은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[57] [화학식 1]

[58]



[59] 상기 화학식 1에서,

[60] X는 반응성 리간드로서 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠 또는 슈도할로젠이고, 상기 할로젠은 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 슈도할로젠은 OTf, OPO(OR)₂ 및 아세톡시기로 이루어진 군에서 선택되며,

[61] Y는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 칼코젠이며, 상기 칼코젠은 N-R, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되고,

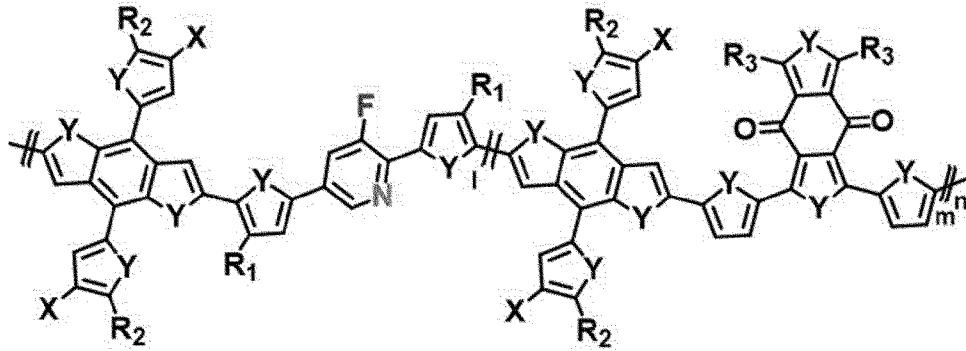
[62] R은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 싸아노기; 할로젠기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폭시기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 카바졸기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 싸이오닐기; 치환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

[63] 본 발명의 일 구현예에서 상기 A₂는 벤조디사이오펜디온(Benzodithiophenedione) 유도체일 수 있다.

[64] 본 발명의 일 구현예에서 상기 유기 반도체 화합물은 하기 화학식 5로 표시되는 화합물일 수 있다.

[65] [화학식 5]

[66]



[67]

상기 화학식 5에서,

[68]

X는 반응성 리간드로서 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠 또는 슈도할로젠이고, 상기 할로젠은 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 슈도할로젠은 OTf, OPO(OR)₂ 및 아세톡시기로 이루어진 군에서 선택되며,

[69]

Y는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 칼코젠이며, 상기 칼코젠은 N, R, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되고,

[70]

R₁ 내지 R₃은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 싸아노기; 할로젠기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폭시기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 카바졸기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 싸이오닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 에스터기; 및 N, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소를 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택되거나 인접한 2개의 치환기는 축합고리를 형성할 수 있으며,

[71]

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

[72]

본 발명의 일 구현예에서 상기 유기 반도체 화합물은 전자 주개용일 수 있다.

[73]

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

[74]

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

[75]

본 발명의 일 구현예에서 상기 유기태양전지는, 전기가 흐를 수 있는 하부 기관; 상기 하부 기관 위에 적층되는, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 폴리스티렌설포네이트(PEDOT:PSS)를 포함하는 정공수송층; 상기 정공수송층 위에 적층되고, 전자 주개 및 전자 받개를 포함하되, 상기 전자 주개가 상기

3-플루오르피리딘 기반 유기 반도체 화합물인 광활성층; 상기 광활성층 위에 적층되는 유기 전자수송층; 및 상기 유기전자수송층 위에 적층되는 전극층을 포함할 수 있다.

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

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

[78] 본 발명의 일 구현예에서 상기 하부 기관은 ITO 기관이고, 상기 무기 전자수송층은 산화아연(ZnO)을 포함하며, 상기 금속산화물은 산화몰리브덴(MoO₃)을 포함하고, 상기 전극층은 은(Ag) 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

[79]

발명의 효과

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

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

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

[83] 따라서, 본 발명은 신규 FPy 기반 전자 주개용 효율적인 유기 반도체의 설계, 합성 및 응용 방법의 우수성과 효과를 증명하기에 이상적이다.

[84] 본 발명에서 합성된 신규 FPy 모노머는 상용 또는 문헌에 보고된 다양한

모노머들과 단분자 또는 고분자 형태의 구조를 형성 및 조합하여 효율적인 유기 반도체 소재 개발에 지침으로 이용될 수 있고, 고성능 유기 전자 소자들을 제공할 수 있다.

[85] 따라서, D-A 및 D-A₁-D-A₂ 구조뿐만 아니라 D₁-A₁-D₂-A₁ 또는 D₁-A₁-D₂-A₂와 같이 다양한 형태들로 개발될 경우, 잠재적인 응용 가치가 매우 높아, 이를 탐구하도록 방아쇠를 당기는 역할을 할 것으로 기대된다.

[86]

도면의 간단한 설명

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

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

[89] 도 3은 본 발명의 화학식 1과 관련된 실시예 1에서, M1의 ¹H NMR을 나타낸 것이다.

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

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

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

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

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

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

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

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

[98] 도 12는 본 발명의 화학식 1과 관련된 실시예 2 및 7에서, 코어와 각 사이오펜스페이스 사이의 dihedral scan 계산을 사용하여 구조 최적화된 컴퓨팅 시뮬레이션 결과를 나타낸 것이다.

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

[100] 도 14는 본 발명의 화학식 3 및 화학식 5와 관련된 실시예 3, 4, 5, 6 및 8에서,

결정성 분석을 위한 DSC 곡선을 나타낸 것이다.

- [101] 도 15a 내지 도 15c는 본 발명의 화학식 3 및 화학식 5와 관련된 실시예 3, 4, 5, 6 및 8에서, UV-vis 흡수 및 CV 곡선(BTP-eC9 물질과 함께 분석)을 나타낸 것이다. 도 15a는 클로로포름 용액 상태의 정규화된 흡수 스펙트럼 (10^{-5} M 농도의 클로로포름 사용하여 측정), 도 15b는 클로로포름 용액으로부터 얻은 박막 상태의 정규화된 흡수 스펙트럼, 도 15c는 클로로포름 용액으로부터 얻은 박막 상태의 CV 곡선이다.
- [102] 도 16a 및 도 16b는 본 발명의 화학식 3 및 화학식 5와 관련된 실시예 3, 4, 5, 6 및 9에서, BTP-eC9와 혼합하여 제작한 유기태양전지 소자들의 최적화 결과를 나타낸 것이다. 도 16a는 J-V, 도 16b는 EQE 곡선이다.
- [103] 도 17은 본 발명의 화학식 5와 관련된 실시예 5 및 9에서, BTP-eC9와 혼합하여 제작한 유기태양전지 소자의 최적화 결과의 Nano Convergence Practical Application Center (NCPAC) 인증서이다.
- [104] 도 18은 본 발명의 화학식 3 및 화학식 5와 관련된 실시예 3, 5 및 9에서, Grazing-Incidence Wide-Angle X-ray Scattering (GIWAXS) 측정 결과를 나타낸 것이다. (a)는 P(F-FPy), (b)는 P(F-FPy):BTP-eC9, (c)는 PM6(FPy=0.2), (d)는 PM6(FPy=0.2):BTP-eC9의 결과이다.
- [105] 도 19a 내지 도 19c는 본 발명의 화학식 3 및 화학식 5와 관련된 실시예 3, 5 및 9에서, Grazing-Incidence Wide-Angle X-ray Scattering (GIWAXS) 측정 결과에 대한 플롯 프로파일을 나타낸 것이다. 도 19a는 Out-of-plane (OOP), 도 19b는 In-plane (IP), 도 19c는 Pole figure를 나타낸 것이다.
- [106] 도 20은 본 발명의 화학식 5와 관련된 실시예 5 및 9에서, AFM 측정 2D-topography(크기: $5 \times 5 \mu\text{m}^2$)를 나타낸 것이다.
- [107] 도 21은 본 발명의 화학식 5와 관련된 실시예 5 및 10에서, 도너 비율 제어에 따라 BTP-eC9와 혼합하여 제작한 유기태양전지 소자의 최적화 결과(EQE 곡선)를 나타낸 것이다.
- [108] 도 22는 본 발명의 화학식 5와 관련된 실시예 5 및 10에서, 도너 비율 제어와 투명 상부전극 도입에 따라 BTP-eC9와 혼합하여 제작한 반투명 유기태양전지 소자의 최적화 결과(투과도 곡선)를 나타낸 것이다.
- [109] 도 23은 본 발명의 화학식 5와 관련된 실시예 5 및 10에서, BTP-eC9와 혼합하여 제작한 반투명 유기태양전지 소자의 최적화 결과(실사진)를 나타낸 것이다.

[110]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [111] 본 발명은 화학식 1 내지 5에서 다양한 변환을 가할 수 있고, 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 상세하게 설명하고자 한다.
- [112] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본

발명의 사상 및 기술 범위에 포함하는 모든 변환, 균등대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[113] 본 발명과 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[114] 본 발명은 신규 도너-억셉터(Donor-Acceptor, D-A) 또는 D-A₁-D-A₂ 구조에서 D는 전자 주개로서 2차원 방향으로 공액 길이가 확장된

벤조디사이오펜(two-dimensional benzodithiophene, 2DBDT)와 같이 평면성 및 용해도가 우수한 유도체를 사용하고, A₁은 본 명세서를 통해 개발한 낮은 합성 복잡성 기반의 3-플루오르피리딘(3-Fluoropyridine, FPy), A₂는

벤조디사이오펜디온 (Benzodithiophenedione, BDD)과 같은 유도체들을 각각 전자 받개로서 사용하여 고성능 고분자 백본을 갖도록 설계 및 합성한다.

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

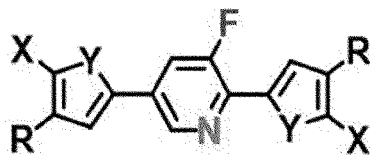
[116] 또한, 본 발명은 전자 받개 특성의 신규 A₁ 구조를 합성하는 방법을 제공하고, 이를 기반으로 한 고분자들의 물리적, 광학적 및 전기화학적 특성을 체계적으로 조사 및 분석하여 제공하는 것을 목적으로 한다. 특히, 가장 높은 효율을 나타낸 PM6(FPy=0.2)는 구조-성질 관계 측면에서 유기태양전지의 박막 및 배향 특성을 조사 및 분석하여 효율적인 반투명 유기태양전지 소자 제작 방법을 제공한다.

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

[118] 이를 기반으로 새롭게 설계된 도너-억셉터(Donor-Acceptor, D-A) 또는 D-A₁-D-A₂ 구조의 고성능 고분자를 중합하는 방법을 제공한다.

[119] [화학식 1]

[120]



[121] 상기 화학식 1에서, X는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠 (Cl, Br, I), 슈도할로젠 (OTf, OPO(OR)₂, OAc) 이고, Y는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 칼코젠 (N-R, O, S, Se) 이다.

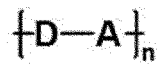
[122] 특히, 결사슬 R은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 싸아노기; 할로젠기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폭시기; 치환 또는

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

[123] 본 발명에서 제시하는 신규 FPy 모노머 기반 고분자는 다음의 화학식 2 내지 화학식 5와 같이 확장될 수 있다.

[124] [화학식 2]

[125]



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

[127] A는 상기 역셉터 단위체이며,

[128] n은 1 ~ 10,000의 정수이다.

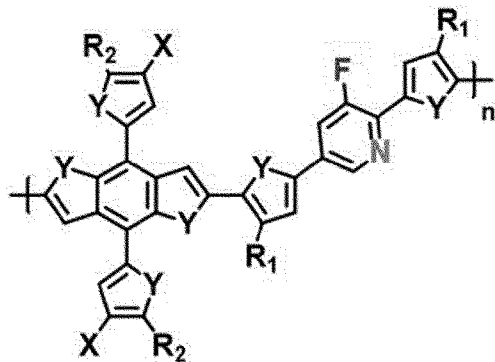
[129] 상기 유도체 화합물은 2차원 방향으로 공액 길이가 확장된 벤조디사이오펜(two-dimensional benzodithiophene)을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[130] 상기 역셉터 단위체는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[131] 상기 화학식 2의 유기 반도체 화합물은 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[132] [화학식 3]

[133]



[134] 상기 화학식 3에서,

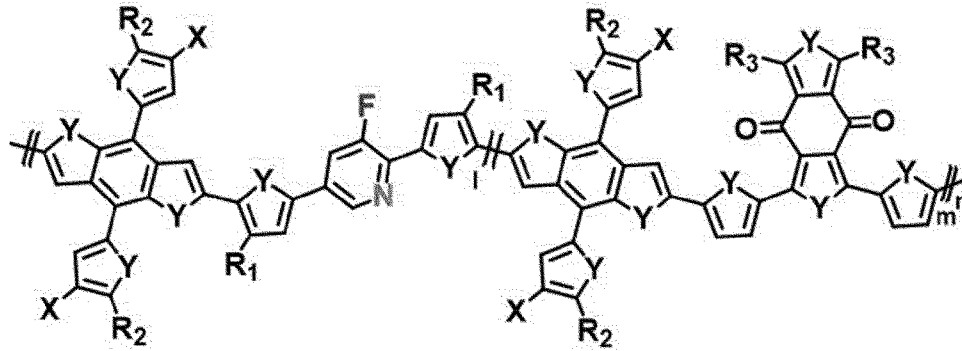
[135] X는 반응성 리간드로서 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠

- 또는 슈도할로젠이고, 상기 할로젠은 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 슈도할로젠은 OTf, OPO(OR)₂ 및 아세톡시기로 이루어진 군에서 선택되며,
- [136] Y는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 칼코젠이며, 상기 칼코젠은 N-R, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되고,
- [137] R₁ 및 R₂는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 싸아노기; 할로젠기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폭시기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 카바졸기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 싸이오닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 에스터기; 및 N, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소를 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택되거나 인접한 2개의 치환기는 축합고리를 형성할 수 있으며,
- [138] n은 1 ~ 10,000의 정수이다.
- [139] [화학식 4]
- [140]



- [141] 상기 식에서, D는 전자 주개로서, 2차원 방향으로 공액 길이가 확장되어, 평면성 및 용해도가 우수한 유도체 화합물이고,
- [142] A₁ 및 A₂는 상기 억셉터 단위체이고,
- [143] l은 물분율로서, 0 ≤ l < 1인 실수이고, m은 물분율로서, 0 < m ≤ 1인 실수이며, l+m = 1이고, n은 1 ~ 10,000의 정수이다.
- [144] 본 발명의 일 구현예에서 상기 유도체 화합물은 2차원 방향으로 공액 길이가 확장된 벤조디사이오펜(two-dimensional benzodithiophene)을 포함할 수 있다.
- [145] 상기 A₁은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 A₂는 벤조디사이오펜디온(Benzodithiophenedione) 유도체일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [146] 상기 화학식 4의 유기 반도체 화합물은 하기 화학식 5로 표시되는 화합물일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [147] [화학식 5]

[148]



[149]

상기 화학식 5에서,

[150]

X는 반응성 리간드로서 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠 또는 슈도할로젠이고, 상기 할로젠은 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택되고,

[151]

상기 슈도할로젠은 OTf, OPO(OR)₂ 및 아세톡시기로 이루어진 군에서 선택되며,

[151]

Y는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 칼코젠이며, 상기 칼코젠은 N, R, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되고,

[152]

R₁ 내지 R₃은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 싸아노기; 할로젠기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폭시기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 카바졸기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 싸이오닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 에스터기; 및 N, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소를 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택되거나 인접한 2개의 치환기는 축합고리를 형성할 수 있으며,

[153]

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

[154]

상기 FPy 최종 모노머(화학식 1) 및 이를 기반으로 신규 설계된 D-A 구조(화학식 3) 및 D-A₁-D-A₂ 구조(화학식 5)의 고성능 고분자 화합물들의 제조방법은, 1) 상기 화학식 1, 화학식 3 및 화학식 5로 표시되는 각각의 화합물들을 용매에 용해시켜 혼합용액을 제조하는 단계; 2) 상기 혼합용액에 착화합물 촉매 및 조촉매를 첨가하여 혼합물을 제조하는 단계; 3) 상기 혼합물을 가열하여 C-C 커플링 시키는 단계; 4) 실리카겔 담지된 컬럼크로마토그래피를 통해 부산물 및 불순물을 정제하는 단계; 5) 메탄올 및 에탄올에 침전시켜 필터 및 수거하는 단계; 등을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[155]

상기 단계 1)의 용매는 톨루엔, 톨루엔과 테트라하이드로퓨란(1:1 vol%), 톨루엔과 디메틸포름아마이드(1:10 vol%), 클로로벤젠 중에서 선택된 1종

이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [156] 상기 단계 2)의 착화합물 촉매는 Pd(PPh₃)₄, Pd(dba)₂ 및 Pd₂(dba)₃ 중에서 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 조촉매는 P(o-tolyl)₃, pph₃, 및 Pcy₃HBF₄ 중에서 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [157] 상기 단계 3)의 가열 온도는 80 내지 180°C의 온도에서 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [158] 상기 단계 4)의 컬럼 정제는 전개액으로 헥산, 에틸아세테이트, 디클로로메탄, 디클로로프로판, 클로로포름을 단일 또는 혼합하여 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [159] 상기 단계 5)의 경우에 따라서 침전 없이 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [160] 또한, 본 발명의 상기 고분자들은 유기 전도체, 예를 들어 전계 효과 트랜지스터 및 페로브스카이트 태양전지의 전하 수송층, 유기 발광 다이오드, 평면 스크린 및 터치 스크린에서 전하 주입층 및 ITO 평탄화층, 정전기 방지막, 인쇄 회로 및 커패시터로서 사용될 수 있으며, 이에 한정되지 않는다.
- [161] 또한, 본 발명의 상기 고분자 화합물은, 특히 전자 주개로서 상기 고분자 화합물을 포함하는 유기태양전지를 제공한다.
- [162] 구체적으로, 상기 유기태양전지의 제조방법은 1) 제1전극을 준비하는 단계; 2) 상용 또는 문헌에 보고된 고분자와 개발된 단분자를 이성분으로 활용하거나 상용 또는 문헌에 보고된 고분자와 단분자 조합에 개발된 단분자를 추가하여 삼성분으로 활용하여 유기용매에 녹여 혼합용액을 제조하는 단계; 3) 제1전극 위에 상기 혼합용액을 코팅하고 건조하여 광활성층을 형성하는 단계; 4) 광활성층 위에 제2전극을 형성하는 단계를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [163] 1)과 2) 그리고 3)과 4), 각 단계 사이에는 정공수송층 및 전자수송층을 제조 및 코팅하고 건조하여 층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 유기태양전지 소자 구조는 전형적인 구조(Conventional structure) 혹은 역 구조(Inverted structure) 모두 가능하다.
- [164] 상기 단계 2)의 광활성층은 상기 화학식 1 내지 5로 표시되는 단분자와 상용 또는 문헌에 보고된 PBDB-T (CAS NO: 1415929-08-4), PM6 (CAS NO: 1802013-83-7), PM7 (CAS NO: 2239295-71-5), PC₇₁BM (CAS NO: 609771-63-3), IDIC (CAS NO: 1883441-92-6), ITIC-4F (CAS NO: 2097998-59-7), Y6 (CAS NO: 2304444-49-1), BTP-BO-4Cl (CAS NO: 2447642-41-1), BTP-eC9 (CAS NO: 2598965-39-8) 등 다양한 도너 고분자 및 억셉터 단분자들과 벌크헤테로정션(Bulkheterojunction)으로 형성되는 것을 특징으로 하며, 이에 한정되지 않는다.
- [165] 본 발명에서는 낮은 합성 복잡성을 갖는 3-플루오르피리딘(3-Fluoropyridine, FPy) 억셉터 단위체 개발(도 1, 도 2 참조)에 따른 FPy 기반 전자 주개용 유기

반도체의 설계 및 합성에 관한 것으로, 신규 D-A 또는 D-A₁-D-A₂ 구조의 고분자, 총 4종(도 5, 도 7 참조)을 합성하였다.

- [166] 중합 시에 사용되는 (4,8-Bis(5-(2-ethylhexyl)-4-fluorothiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl)bis(trimethylstannane) (F-2DBDT) (CAS NO: 1514905-25-9)와 1,3-Bis(5-bromothiophen-2-yl)-5,7-bis(2-ethylhexyl)benzo[1,2-c:4,5-c']dithiophene-4,8-dione (BDD) (CAS NO: 1415929-78-0)는 Solarmer Inc., (4,8-Bis(4-chloro-5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl)bis(trimethylstannane) (Cl-2DBDT) [CAS NO. 2239295-69-1]는 Sunatech Inc.에서 구입 후 정제 없이 사용되었다.
- [167] 유기태양전지 소자 제작시에 사용되는 역셉터의 경우, Solarmer Inc.의 BTP-eC9 (CAS NO: 2598965-39-8)를 사용하였으며, 정공수송층과 전자수송층 물질로는 Heraeus Inc.의 PEDOT:PSS (AI4083)와 Sunatech Inc.의 2,9-Bis[3-[[3-(dimethylamino)propyl]amino]propyl]-anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisquinoline-1,3,8,10(2H,9H)-tetrone (PDINN) (CAS No. 1020180-01-1) 을 사용하였다. 이외의 달리 언급되지 않는 한, 모든 화학 물질들은 TCI에서 구입 후 정제 없이 사용되었다.
- [168]
- [169] <실시예 1> 모노머 M1의 합성 [도 1 참조]
- [170] Schlenk 플라스크에서 2,5-디브로모-3-플루오르피리딘 (0.79 g, 3.1 mmol)와 4-(2-에틸헥실)-2-티오펜보론산 피나콜 에스테르 (2.5 g, 3.02 mmol)을 넣고 건조한 톨루엔 (93.0 ml)에 용해시켰다.
- [171] N₂로 15분간 탈기한 후 Pd(PPh₃)₄ (100 mg)와 2M K₂CO₃ (37.0 ml)를 첨가하였다. 반응 혼합물을 가열하고 N₂ 분위기 하에서 24시간 동안 80°C에서 교반하였다. 반응이 완료되면 반응 혼합물에 물을 붓고 디클로로메탄 (MC)으로 추출하였다. 유기상을 분리하고 황산마그네슘으로 건조시켰다.
- [172] 감압 하에서 용매를 제거한 후, 잔류물을 헥산 (Hxn)/MC = 3/1 (v/v)을 전개액으로 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 1.28 g의 M1이 연노랑색 오일로 얻어졌다 (85.0 % 수율).
- [173] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8.63-8.62 (s, 1H), 7.60-7.59 (s, 1H), 7.57-7.56 (s, 1H), 7.18 (s, 1H), 7.04 (s, 1H), 6.94 (s, 1H), 2.59-2.56 (m, 4H), 1.62-1.59 (m, 2H), 1.36-1.25 (m, 16H), 0.93-0.85 (m, 12H) [도 3 참조].
- [174]
- [175] <실시예 2> 최종 모노머 M2(=FPy)의 합성 [도 1 참조]
- [176] Schlenk 플라스크에서 M1 (0.70 g, 1.44 mmol)를 건조한 디메틸포름아미드 (43.0 mL)에 용해시켰다. N₂로 15분간 탈기한 후 N-브로모숙신이미드 (0.54 g, 3.0 mmol)를 몇 번에 걸쳐 천천히 첨가 하였다.
- [177] N₂ 분위기 및 어두운 상태에서 12시간 동안 교반하였다. 반응이 완료되면 반응

혼합물에 물을 붓고 디클로로메탄 (MC)으로 추출하였다. 유기상을 분리하고 황산마그네슘으로 건조시켰다.

- [178] 감압 하에서 용매를 제거한 후, 잔류물을 헥산 (Hxn)/MC = 4/1 (v/v)을 전개액으로 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 1.27 g의 M2(=FPy)이 연노랑색 고체로 얻어졌다 (88.0 % 수율).
- [179] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8.51 (s, 1H), 7.52-7.49 (m, 1H), 7.44 (s, 1H), 7.03 (s, 1H), 2.54-2.51 (m, 4H), 1.66-1.61 (m, 2H), 1.37-1.25 (m, 16H), 0.96-0.84 (m, 12H) [도 4 참조].
- [180]
- [181] <실시예 3> D-A 구조 P(F-FPy)의 합성 [도 5 참조]
- [182] 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 M2(=FPy) (128.7 mg, 0.20 mmol), F-2DBDT (188.1 mg, 0.20 mmol), Pd(PPh₃)₄ (7.0 mg)를 넣고 뚜껑을 닫았다. 30분이상 진공을 잡은 후 N₂로 바꿔서 15분 동안 강하게 불어 넣고, 건조한 톨루엔 (5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다.
- [183] 이 후 반응 혼합물을 110°C로 가열하고 24시간 동안 교반하였다. 2-브로모사이오펜 2~3 방울을 사용하여 엔드캡핑을 한 후 1시간 정도 추가로 교반하였다. 반응물을 메탄올에 침전 시켜 약 30분 동안 교반시킨 뒤, 침전물들을 골무에 여과시켰다.
- [184] 이어서 메탄올 (24시간), 아세톤(12시간), 헥산(12시간) 순서로 Soxhlet 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 마지막으로 클로로포름(12시간)에 용해시켜 붉은색의 P(F-FPy) 물질 187 mg (84.9% 수율)을 얻었다.
- [185] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) : δ (ppm) [도 6 참조].
- [186]
- [187] <실시예 4> D-A₁-D-A₂ 구조 P(F-FPy)(PM6=0.2)의 합성 [도 7 참조]
- [188] 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 M2(=FPy) (102.3 mg, 0.16 mmol), BDD (30.7 mg, 0.04 mol), F-2DBDT (188.1 mg, 0.20 mmol), Pd(PPh₃)₄ (7.0 mg)를 넣고 뚜껑을 닫았다.
- [189] 30분이상 진공을 잡은 후 N₂로 바꿔서 15분 동안 강하게 불어 넣고, 건조한 톨루엔 (5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 이 후 반응 혼합물을 110°C로 가열하고 18시간 동안 교반하였다. 2-브로모사이오펜 2~3 방울을 사용하여 엔드캡핑을 한 후 1시간 정도 추가로 교반하였다.
- [190] 반응물을 메탄올에 침전 시켜 약 30분 동안 교반시킨 뒤, 침전물들을 골무에 여과시켰다. 이어서 메탄올 (24시간), 아세톤(12시간), 헥산(12시간) 순서로 Soxhlet 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 마지막으로 클로로포름(12시간)에 용해시켜 붉은 보라색의 P(F-FPy) 물질 185 mg (82.2% 수율)을 얻었다.
- [191] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) : δ (ppm) [도 8 참조].

- [192]
- [193] <실시예 5> D-A₁-D-A₂ 구조 PM6(FPy=0.2)의 합성 [도 7 참조]
- [194] 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 M2(=FPy) (25.7 mg, 0.04 mmol), BDD (122.7 mg, 0.16 mol), F-2DBDT (188.1 mg, 0.20 mmol), Pd(PPh₃)₄ (7.0 mg)를 넣고 뚜껑을 닫았다.
- [195] 30분이상 진공을 잡은 후 N₂로 바꿔서 15분 동안 강하게 불어 넣고, 건조한 톨루엔 (5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 이 후 반응 혼합물을 110°C로 가열하고 12시간 동안 교반하였다.
- [196] 2-브로모사이오펜 2~3 방울을 사용하여 엔드캡핑을 한 후 1시간 정도 추가로 교반하였다. 반응물을 메탄올에 침전 시켜 약 30분 동안 교반시킨 뒤, 침전물들을 골무에 여과시켰다.
- [197] 이어서 메탄올 (24시간), 아세톤(12시간), 헥산(12시간), 디클로로메탄(24시간) 순서로 Soxhlet 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 마지막으로 클로로포름(24시간)에 용해시켜 붉은 보라색의 P(F-FPy) 물질 210 mg (87.4% 수율)을 얻었다.
- [198] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) : δ (ppm) [도 9 참조].
- [199]
- [200] <실시예 6> D-A₁-D-A₂ 구조 PM7(FPy=0.2)의 합성 [도 7 참조]
- [201] 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 M2(=FPy) (25.7 mg, 0.04 mmol), BDD (122.7 mg, 0.16 mol), Cl-2DBDT (194.7 mg, 0.20 mmol), Pd(PPh₃)₄ (7.0 mg)를 넣고 뚜껑을 닫았다.
- [202] 30분이상 진공을 잡은 후 N₂로 바꿔서 15분 동안 강하게 불어 넣고, 건조한 톨루엔 (5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 이 후 반응 혼합물을 110°C로 가열하고 12시간 동안 교반하였다.
- [203] 2-브로모사이오펜 2~3 방울을 사용하여 엔드캡핑을 한 후 1시간 정도 추가로 교반하였다. 반응물을 메탄올에 침전 시켜 약 30분 동안 교반시킨 뒤, 침전물들을 골무에 여과시켰다.
- [204] 이어서 메탄올 (24시간), 아세톤(12시간), 헥산(12시간), 디클로로메탄(24시간) 순서로 Soxhlet 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 마지막으로 클로로포름(24시간)에 용해시켜 붉은 보라색의 P(F-FPy) 물질 221 mg (90.1% 수율)을 얻었다.
- [205] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) : δ (ppm) [도 10 참조].
- [206]
- [207] <실시예 7> 3-플루오르피리딘 기반 전자 주개용 효율적인 유기 반도체의 설계, 합성 및 응용: 낮은 합성 복잡성을 갖는 신규 억셉터 개발, 컴퓨팅 시뮬레이션 계산 및 분석 [도 2, 11, 12 참조]
- [208] 기개발된 고성능 고분자(PM6/7)의 BDD 억셉터와 신규 개발한 FPy 억셉터의 합성 복잡성 비교: 합성 복잡성(Synthetic complexity, SC; Macromolecules 2015,

- 48, 3, 453-461)이란 2015년 Ricardo Po. 연구진이 유기태양전지 소재들의 상용화 지수를 평가한 수식으로, 총 합성 단계 수(Number of synthetic steps, NSS), 총 수율의 역수(Reciprocal yield, RY), 총 작업 수(Number of operation units for the isolation/purification, NUO), 총 컬럼 정제 수(Number of column chromatographies for the isolation/purification, NCC), 유해 인자 수(Number of hazardous chemicals, NHC)와 같이 정규화된 데이터베이스 안에서 5가지의 파라미터 순서대로 35%, 25%, 15%, 15%, 10%의 가중치를 두어 합산한 것이다.
- [209] 따라서, SC가 0에 가까울수록 높은 상용화 가능성을 가지며, 가격 경쟁력이 우수하다고 할 수 있다. 신뢰성 기반의 합성 복잡성 평가를 위해 현재 세계에서 가장 많이 쓰이며 잘 알려진 PM6/7과 같은 고효율 고분자들을 구성하는 BDD 단위체와 신규 개발한 FPy를 비교 분석하였다.
- [210] 도 2에서 볼 수 있듯이, BDD 단위체는 NSS(4단계), RY(3.13), NUO(7번), NCC(3번), NHC(3개)를 각각 나타냈다. 반면, 신규 개발한 FPy의 경우 NSS(2단계), RY(1.34), NUO(2번), NCC(2번), NHC(1개)로 모든 파라미터들에서 보다 낮은 값을 나타냈다.
- [211] 따라서, 두 단위체 중 BDD는 100%의 합성 복잡성을 갖는 반면 FPy는 약 35.8%의 합성 복잡성을 갖는다. 다시 말해서 FPy가 BDD와 비교하여 2.8배 이상 가격 경쟁력이 있다고 평가할 수 있는 것이다.
- [212] 신규 개발한 FPy 역셉터의 컴퓨팅 시뮬레이션 계산 및 분석: 다음으로 FPy 단위체의 역셉터로서 특성을 알아보기 위해 컴퓨팅 시뮬레이션을 통해 MM2 계산(Chem3D 15.0)을 수행하였다.
- [213] 앞서 언급된 BDD는 중간 정도의 전자 끌개 특성을 갖는 고평면성 유도체로서 고분자 사슬에 온도 의존 응집(Thermal-dependent aggregation) 효과를 일으켜 일반적인 유기 용매들에 높은 용해도와 중합도를 동시에 얻을 수 있는 장점이 있다.
- [214] 이와 마찬가지로 FPy 유도체 또한 양단에 알킬 결 사슬이 도입된 사이오펜을 도입하여 온도 의존 응집 효과를 일으킬 수 있으며, 상대적으로 약한 전자 끌개 특성을 갖지만 높은 방향족성으로 인해 고분자의 보다 깊은 HOMO 에너지 준위를 갖도록 설계할 수 있다. 더욱 중요한 것은 FPy 코어를 기준으로 비대칭 구조를 갖기 때문에 고분자에 BDD 보다 큰 쌍극자 모멘트를 부여할 수 있으며, 도 11에서와 같이 고평면성 유도체 개발이 가능하다.
- [215] 특히, 도 12에서 볼 수 있듯이 F와 N 원소에 인접하는 오른쪽 사이오펜의 경우 이중 비공유 결합으로 인해 고분자 백본을 따라 평면성을 유지한 채 안정적인 구조를 찾아갈 확률이 높아 π - π stacking을, 왼쪽 사이오펜의 경우 상대적으로 준안정적인 구조를 갖지만 고분자의 높은 용해도를 부여할 수 있어 높은 공정성을 각각 기대할 수 있다.
- [216]
- [217] <실시예 8> 3-플루오르피리딘 기반 전자 주개용 효율적인 유기 반도체의 설계,

- 합성 및 응용: 물리적, 광학적 및 전기화학적 특성 분석 [도 13, 14, 15 참조]
- [218] 고분자들의 물리적 특성: Stille coupling 반응을 통해 중합한 네 고분자, P(F-FPy), P(F-FPy)(PM6=0.2), PM6(FPy=0.2), PM7(FPy=0.2)를 평균 86% 이상의 높은 수율로 합성하는 데 성공하였다.
- [219] Polystyrene를 표준 물질로 사용한 겔 투과 크로마토그래피(Gel permeation chromatography, GPC)를 통해 상대 분자량을 측정한 결과, 고분자 모두 3만 부근의 수평균분자량 (Number average molecular weight, M_n)과 2점대의 다분산지수 (Polydispersity index, PDI)로 적절한 분자량을 형성하였다.
- [220] D-A 구조의 고분자와 D-A₁-D-A₂ 구조를 갖는 세 고분자들을 비교할 때, 삼량체(terpolymer)로 설계된 고분자들이 상대적으로 높은 분자량을 나타냈고, 이는 분자 사슬에 FPy 유도체와 BDD가 혼합 사용됨에 따라 고분자의 강성(rigidity)을 줄이기 때문이다.
- [221] 도 13에서 볼 수 있듯이, 열 중량 분석 (Thermo-gravimetric analysis, TGA)을 수행한 결과, 네 고분자 모두 분해 온도 T_d (시료 중량 감소가 5% 발생하는 온도)가 350°C 이상으로 나타났다. 이는 네 구조 모두 유기태양전지와 같은 유기 전자 응용 분야에 적용 가능한 열 안정성을 보장함을 의미한다.
- [222] 시차 주사 열량계 (Differential scanning calorimeter, DSC) 측정을 통해 분자 구조들의 결정질 특성을 조사하였다. 그 결과 도 14에서 볼 수 있듯이, 네 구조 모두 25-300°C 사이에서 명백한 열 전이가 나타나지 않았다. 측정 결과에 대한 자세한 내용은 표 1(고분자들의 물리적 특성 분석 결과)에 요약되어 있다.
- [223] [표1]

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

- [224]
- [225] 고분자들의 광학적 · 전기화학적 특성: 네 고분자의 광학적 및 전기화학적 특성이 UV-Vis 분광법(UV-Vis spectroscopy) 및 순환 전압전류법 (Cyclic voltammetry, CV)에 의해 연구되었다.
- [226] 도 15a 및 도 15b에서 볼 수 있듯이, 모든 고분자들은 용액보다 필름 상태에서 명확한 0-0 솔더 피크가 관찰되고, 0-0 피크가 0-1 피크보다 높은 세기를 나타내는 등 향상된 응집 거동을 나타냈다.
- [227] 특히 필름 상태에서 모든 고분자들이 300-400 nm 및 500-650 nm 부근에서 2개의 명확한 흡수 밴드를 전형적으로 나타냈고, 이는 π - π^* 전이 및 분자내 전자 이동 (Intramolecular charge transfer, ICT)에 해당된다.
- [228] 이는 700-950 nm의 범위내에서 강한 흡수 밴드를 가지는 BTP-eC9 억셉터와 상호보완적이다. 박막 상태에서 각각의 흡수 onset으로부터 계산된 P(F-FPy), P(F-FPy)(PM6=0.2), PM6(FPy=0.2) 및 PM7(FPy=0.2)의 광학적 밴드갭 (E_g^{opt})은

2.10 eV, 1.91 eV, 1.84 eV 및 1.85 eV로 D-A 에서 D-A₁-D-A₂ 구조 설계됨에 따라, 상대적으로 BDD 보다 약한 FPy의 전자 끌개 특성이 보완되는 것을 볼 수 있다.

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

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

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

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

[233] [표2]

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

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

[235]

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

[237] 고분자들의 정 구조 유기태양전지 최적화: 신규 개발한 네 종의 고분자 모두 1.34 eV의 밴드갭을 갖는 BTP-eC9와 매우 상호 보완적인 광 흡수 및 전기화학적 특성을 가지고 있기 때문에, 이를 기반으로 한 소자 제작은 매우 합리적이다.

- [238] 본 발명에서 사용한 유기태양전지 구조는 정 구조, ITO/PEDOT:PSS(30 nm)/Polymer:BTP-eC9/PDINN(10 nm)/Ag(100 nm)로 적층하여 광전지 성능을 관찰하였다.
- [239] 각 소자들은 도너와 억셉터의 비율, 열 처리 온도 및 용매/에디티브 조절을 통해 최적화되었다. 모든 혼합 필름은 두께 100 nm에서 최적화되었다. 마스크를 가린 유효 광활성 측정 면적은 광학현미경을 통해 0.04 cm^2 로 확인되었다.
- [240] 도 16 a에서 볼 수 있듯이, D-A 구조의 P(F-FPy)가 네 고분자 중에서 0.921 V의 가장 높은 V_{oc} 를 나타냈지만 12.2%로 저조한 효율을 나타냈다. 이는 60.9%의 낮은 FF에서 알 수 있듯이, BTP-eC9 억셉터와 고분자 사이의 HOMO 에너지 준위가 역전되어 역학적으로 전하들이 재결합될 수 있는 빌미를 제공하였기 때문이다.
- [241] 반면, 삼량체 형태의 D-A₁-D-A₂ 구조인 P(F-FPy)(PM6=0.2)는 BDD 유도체가 20% 도입됨에 따라 상대적으로 억셉터 사이의 HOMO 에너지 준위가 정렬되어 14.3%의 보다 나은 효율을 나타냈다.
- [242] BDD 유도체를 80% 도입한 PM6(FPy=0.2) 구조에서는 FF가 75.4%로 가장 높게 나타남에 따라, 순수한 개방전압과 전류 밀도(short circuit current density, J_{sc})로 16.1%의 가장 높은 효율을 달성하였다.
- [243] PM6(FPy=0.2)에서 F-2DBDT를 Cl-2DBDT로 바꾼 PM7(FPy=0.2)의 경우, 0.900 V 이상의 높은 V_{oc} 를 나타냈지만 상대적으로 감소된 71.1%의 낮은 FF로 인해 14.7%의 효율을 나타냈다.
- [244] 이는 도 16b에서 볼 수 있듯이, 고분자 도너와 단분자 억셉터들의 혼합으로 인해 300-950 nm 전 영역에서 광 반응이 나타났다. 이들 중에서 PM6(FPy=0.2)가 도너와 억셉터 모두에서 80% 이상의 외부 양자 효율 (External quantum efficiency, EQE)을 나타냈으며, 이로 인해 가장 높은 24.8 mA cm^{-2} 의 J_{sc} 를 달성하였다.
- [245] 마지막으로 도 17과 같이, PM6(FPy=0.2) 기반의 가장 높은 효율의 셀은 한국, 대구에 있는 Nano Convergence Practical Application Center (NCPAC)에서 외부평가를 받았으며, 그 결과 16.1% 효율을 인증받았다. 최적화된 장치의 J-V 특성에 대한 자세한 파라미터들은 표 3(고분자들의 최적화된 정 구조 유기태양전지 태양광 성능)에 요약하였다.

[246] [표3]

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

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

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

[249] 반면에, PM6:BTP-eC9 혼합 상은 edge-on 구조는 조금 약화 되었지만, 보다 강력한 π-π stacking 특성이 발현됨에 따라 3.64 nm의 매우 가까운 π-π stacking 거리를 나타냈다.

[250] 또한, pole figure에서 볼 수 있듯이 edge-on 구조와 face-on 구조가 1:1에 가까워 매우 균형 잡힌 결정 및 배향 특성을 갖는 것을 확인할 수 있었다.

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

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

- [253] 또한, 1 μm 스케일의 상을 확대해 보면 nano-fibril 구조가 관찰되며, 이는 도너-억셉터 interpenetrating networks에 의해 나노스케일 bicontinuous phase separation이 가능함을 나타낸다.
- [254] 따라서, 고분자의 높은 중합도와 나노 스케일 영역에서의 응집 효과를 활용한다면 효율적인 반투명 유기태양전지 소자 제작이 가능할 것으로 기대하였다.
- [255]
- [256] <실시예 10> 3-플루오르피리딘 기반 전자 주개용 효율적인 유기 반도체의 설계, 합성 및 응용: 도너 비율 조절에 따른 유기태양전지/반투명 유기태양전지 제작, 고효율 반투명 유기태양전지 실사진 [도 16, 17, 18, 19 및 20 참조]
- [257] PM6(FPy=0.2) 고분자의 우수한 광전지, 결정/배향 및 모폴로지 특성들을 바탕으로 소량의 고분자만으로도 BTP-eC9 억셉터와 nano-scale 영역에서 long distance charge transport가 가능한지 확인하기 위해 앞서 제시한 조건과 동일한 정 구조로 소자를 제작하였다.
- [258] 요약하면, PM6(FPy=0.2)와 BTP-eC9 혼합 비율을 1.0:1.0으로 고정했을 때 불투명한 셀에서 15.8%의 효율성을 나타냈으며, 이때 380-780 nm에서 광활성층만의 평균 가시광전영역(Average visible transmittance, AVT; Joule 2019, 3, 1803-1809) 투과도는 문헌에 따라 43.9%로 계산되었다.
- [259] 도너의 비율을 0.5, 0.25 그리고 최대 0.2로 줄였을 때 PCE 및 AVT는 14.5% 및 51.1%, 12.4% 및 57.3% 그리고 10.3% 및 58.9%로 매우 준수한 효율 감소율과 높은 투과도를 나타냈다.
- [260] 도 21에서 볼 수 있듯이, 도너의 비율이 상대적으로 감소함에 따라 전 흡수 영역에서 EQE 값이 감소하고 그 결과 J_{sc} 값의 감소로 효율이 감소하게 되었다. 그러나, 도너의 비율을 1.0에서 0.2까지 줄였음에도 각각의 최적화된 두께에서 FF의 감소율이 2.5%밖에 되지 않았다.
- [261] 이는 효율적인 전하이동 특성을 유지하는 것을 의미하며 추가적인 분석 도구들의 활용을 통해 구조-성질 간의 더욱 면밀한 조사가 요구된다. 불투명 셀에서의 괄목할만한 결과를 바탕으로 다음의 정 구조, ITO/PEDOT:PSS(30 nm)/PM6(FPy=0.2):BTP-eC9/PDINN(10 nm)/Ag(13 nm)/WO₃(25 nm)로 반투명 유기태양전지를 제작하였다.
- [262] 그 결과, 도너의 비율을 1.0, 0.5, 0.25, 0.2로 줄였음에도 불구하고 불투명 셀에서와 마찬가지로 70% 이상의 높은 FF를 유지하였으며, 도 22에서 볼 수 있듯이, 0.25 도너 비율에서 최대 8.9%의 효율과 44.6%의 가장 높은 AVT를 달성하였다.
- [263] 도 23에서 반투명 유기태양전지 소자의 실사진을 볼 수 있다. 이외에도 1.0, 0.5 조건의 반투명 유기태양전지 셀들의 광전지 성능 및 투과율이 최근 문헌들과 비교하였을 때, top research에 등극될 수 있을 만한 성과임을 확인할 수 있었다.
- [264] 본 발명에서는 상술한 바와 같이 상기 실시예들을 통하여 3-플루오르피리딘

기반 전자 주개용 효율적인 유기 반도체의 설계, 합성 및 응용하는 방법들을 설명하였으나, 이를 특별히 한정시킬 필요는 없으며, 상기 반응식 들을 만족하는 어떠한 제조 방법도 무방하다.

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

[266] 이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다.

[267]

산업상 이용가능성

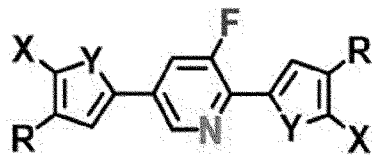
[268] 본 발명에 따르면, 신규 FPy 기반 전자 주개용 효율적인 유기 반도체의 설계, 합성 및 응용 방법의 우수성과 효과를 증명하기에 이상적이며, 또한 본 발명에서 합성된 신규 FPy 모노머는 상용 또는 문헌에 보고된 다양한 모노머들과 단분자 또는 고분자 형태의 구조를 형성 및 조합하여 효율적인 유기 반도체 소재 개발에 지침으로 이용될 수 있고, 고성능 유기 전자 소자들을 제공할 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 3-플루오르피리딘 화합물을 코어로 하고, 상기 코어에 스페이서가 결합된 억셉터 단위체를 포함하는 유기 반도체 화합물로서, 상기 스페이서는 할라이드 또는 슈도할라이드를 리간드로서 포함하고, 헤테로사이클 고리 안에 칼코젠 원소를 포함하며, 알킬 결사슬을 포함하는 3-플루오르피리딘 기반 유기 반도체 화합물.

[청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 억셉터 단위체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 3-플루오르피리딘 기반 유기 반도체 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,
 X는 반응성 리간드로서 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠 또는 슈도할로젠이고, 상기 할로젠은 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 슈도할로젠은 OTf, OPO(OR)₂ 및 아세톡시기로 이루어진 군에서 선택되며,
 Y는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 칼코젠이며, 상기 칼코젠은 N-R, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되고,
 R은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 싸아노기; 할로젠기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폭시기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 카바졸기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 싸이오닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 에스터기; 및 N, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소를 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택되거나 인접한 2개의 치환기는 축합고리를 형성할 수 있다.

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

[화학식 2]

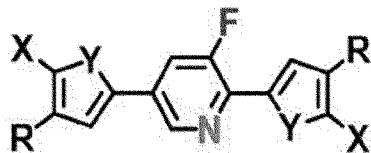


상기 식에서, D는 전자 주개로서, 2차원 방향으로 공액 길이가 확장되어, 평면성 및 용해도가 우수한 유도체 화합물이고, A는 상기 역셉터 단위체이며, n은 1 ~ 10,000의 정수이다.

[청구항 4] 제3항에 있어서, 상기 유도체 화합물은 2차원 방향으로 공액 길이가 확장된 벤조디사이오펜(two-dimensional benzodithiophene)을 포함하는 것을 특징으로 하는 3-플루오르피리딘 기반 유기 반도체 화합물.

[청구항 5] 제3항에 있어서, 상기 역셉터 단위체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 3-플루오르피리딘 기반 유기 반도체 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

X는 반응성 리간드로서 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠 또는 슈도할로젠이고, 상기 할로젠은 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 슈도할로젠은 OTf, OPO(OR)₂ 및 아세톡시기로 이루어진 군에서 선택되며,

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

R은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 싸아노기;

할로젠기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된

사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된

아릴술폭시기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된

알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비치환된

아랄아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된

아릴기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 카바졸기;

치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 싸이오닐기; 치환 또는

비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된

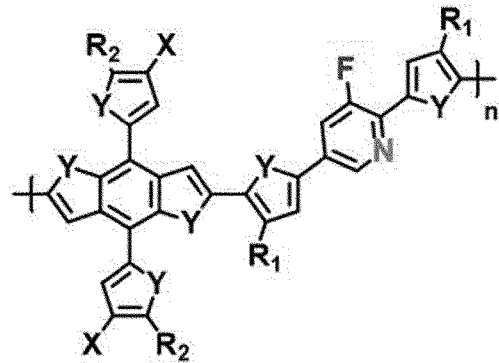
에스터기; 및 N, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의

원소를 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서

선택되거나 인접한 2개의 치환기는 축합고리를 형성할 수 있다.

[청구항 6] 제3항에 있어서, 상기 유기 반도체 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 3-플루오르피리딘 기반 유기 반도체 화합물:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

X는 반응성 리간드로서 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠 또는 슈도할로젠이고, 상기 할로젠은 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 슈도할로젠은 OTf, OPO(OR)₂ 및 아세톡시기로 이루어진 군에서 선택되며,

Y는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 칼코젠이며, 상기 칼코젠은 N, R, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되고,

R₁ 및 R₂는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 싸아노기; 할로젠기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된

사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴숏폭시기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된

알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된

아릴기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 카바졸기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 싸이오닐기; 치환 또는

비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 에스터기; 및 N, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의

원소를 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택되거나 인접한 2개의 치환기는 축합고리를 형성할 수 있으며,

n은 1 ~ 10,000의 정수이다.

[청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 유기 반도체 화합물은 하기 화학식 4로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 3-플루오르피리딘 기반 유기 반도체 화합물:

[화학식 4]

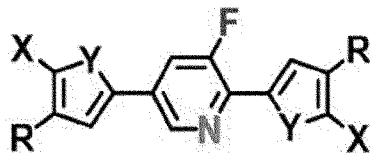


상기 식에서, D는 전자 주개로서, 2차원 방향으로 공액 길이가 확장되어, 평면성 및 용해도가 우수한 유도체 화합물이고, A₁ 및 A₂는 상기 억셉터 단위체이고, l은 물분율로서, 0 ≤ l < 1인 실수이고, m은 물분율로서, 0 < m ≤ 1인 실수이며, l+m = 1이고, n은 1 ~ 10,000의 정수이다.

[청구항 8] 제7항에 있어서, 상기 유도체 화합물은 2차원 방향으로 공액 길이가 확장된 벤조디사이오펜(two-dimensional benzodithiophene)을 포함하는 것을 특징으로 하는 3-플루오르피리딘 기반 유기 반도체 화합물.

[청구항 9] 제7항에 있어서, 상기 A₁은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 3-플루오르피리딘 기반 유기 반도체 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

X는 반응성 리간드로서 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠 또는 슈도할로젠이고, 상기 할로젠은 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 슈도할로젠은 OTf, OPO(OR)₂ 및 아세톡시기로 이루어진 군에서 선택되며,

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

R은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 싸아노기;

할로젠기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된

사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된

아릴술폭시기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된

알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비치환된

아랄아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된

아릴기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 카바졸기;

치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 싸이오닐기; 치환 또는

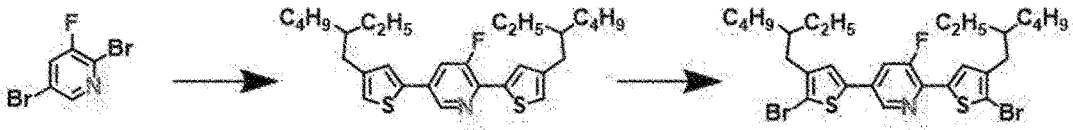
비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된

에스터기; 및 N, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의

원소를 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서

- 특징으로 하는 3-플루오르피리딘 기반 유기 반도체 화합물.
- [청구항 13] 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 3-플루오르피리딘 기반 유기 반도체 화합물을 포함하는 유기전자소자.
- [청구항 14] 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 3-플루오르피리딘 기반 유기 반도체 화합물을 전자 주개로 포함하는 광활성층을 구비하는 유기태양전지.
- [청구항 15] 제14항에 있어서,
전기가 흐를 수 있는 하부 기관;
상기 하부 기관 위에 적층되는, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 폴리스티렌설포네이트(PEDOT:PSS)를 포함하는 정공수송층;
상기 정공수송층 위에 적층되고, 전자 주개 및 전자 받개를 포함하되,
상기 전자 주개가 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 3-플루오르피리딘 기반 유기 반도체 화합물인 광활성층;
상기 광활성층 위에 적층되는 유기 전자수송층; 및
상기 유기전자수송층 위에 적층되는 전극층을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기태양전지.
- [청구항 16] 제14항에 있어서,
전기가 흐를 수 있는 하부 기관;
상기 하부 기관 위에 적층되는 무기 전자수송층;
상기 무기전자수송층 위에 적층되고, 전자 주개 및 전자 받개를 포함하되,
상기 전자 주개가 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 3-플루오르피리딘 기반 유기 반도체 화합물인 광활성층;
상기 광활성층 위에 적층되는, 금속산화물을 포함하는 정공수송층; 및
상기 정공수송층 위에 적층되는, 전극층을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기태양전지.
- [청구항 17] 제15항에 있어서, 상기 하부 기관은 ITO 기관이고,
상기 유기 전자수송층은
2,9-Bis[3-[[3-(dimethylamino)propyl]amino]propyl]-anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e']diisoquinoline-1,3,8,10(2H,9H)-tetrone (PDINN)을 포함하며,
상기 전극층은 은(Ag) 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 균에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기태양전지.
- [청구항 18] 제16항에 있어서, 상기 하부 기관은 ITO 기관이고,
상기 무기 전자수송층은 산화아연(ZnO)을 포함하며,
상기 금속산화물은 산화몰리브덴(MoO₃)을 포함하고,
상기 전극층은 은(Ag) 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 균에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기태양전지.

【도 1】



【도 2】

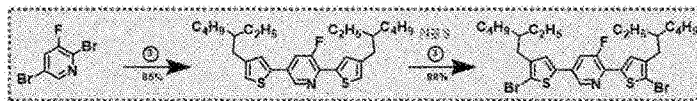
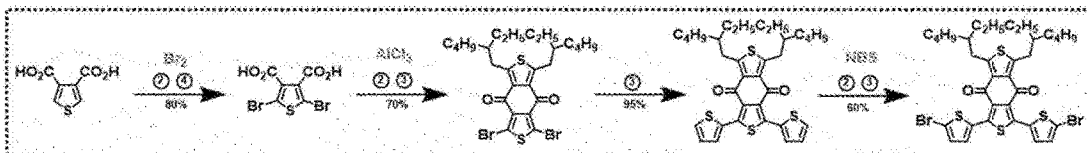
Synthetic Complexity(SC; 값이 0에 가까울 수록 상용화 가능성 ↑)

$$= (35 \times \text{NSS}/\text{NSS}_{\text{max}}) + (25 \times \text{RY}/\text{RY}_{\text{max}}) + (15 \times \text{NUO}/\text{NUO}_{\text{max}}) + (15 \times \text{NCC}/\text{NCC}_{\text{max}}) + (10 \times \text{NHC}/\text{NHC}_{\text{max}})$$

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

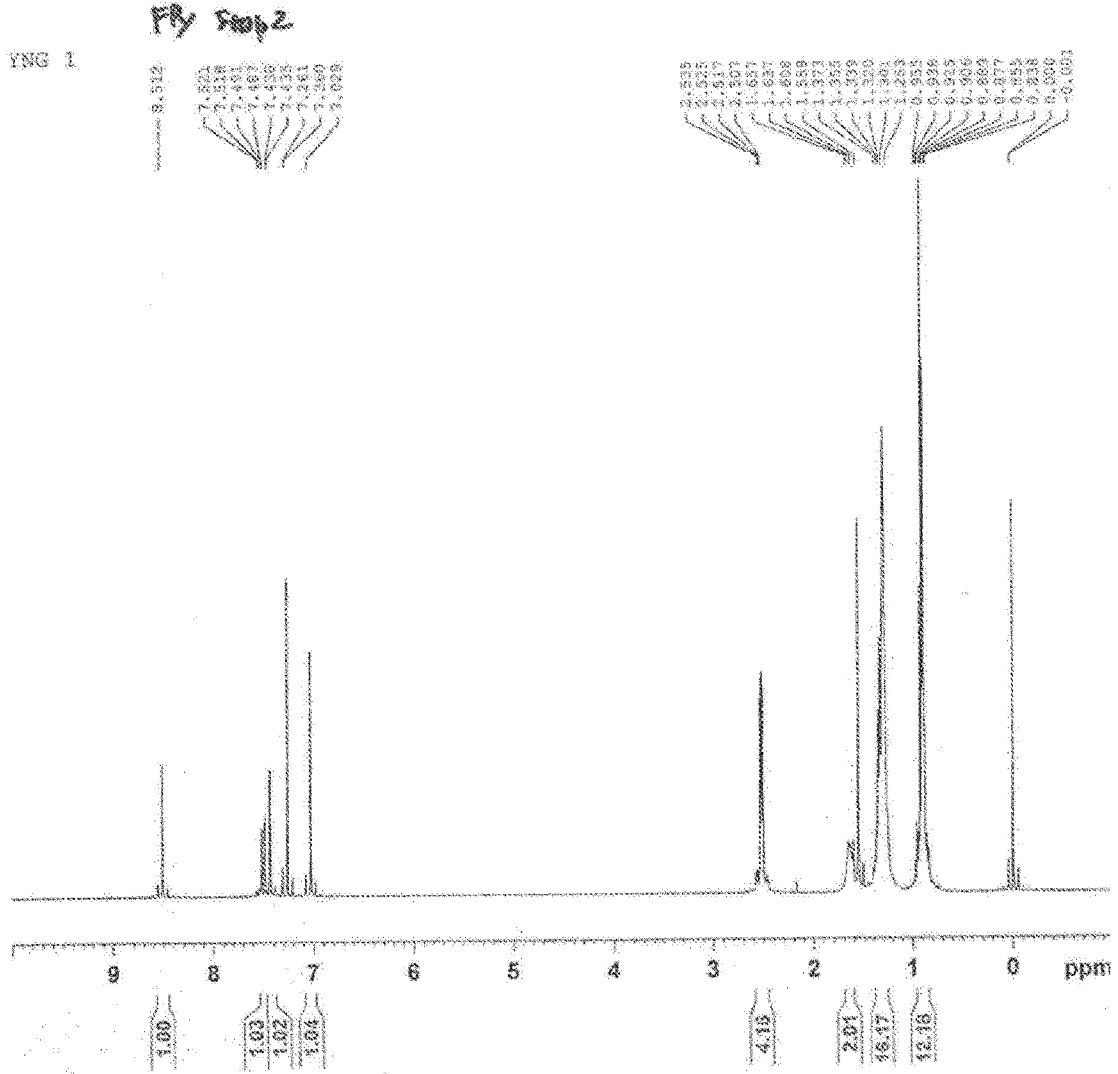
① Quenching/neutralization; ② Extraction; ③ Column chromatography; ④ Recrystallization; ⑤ Distillation/sublimation

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

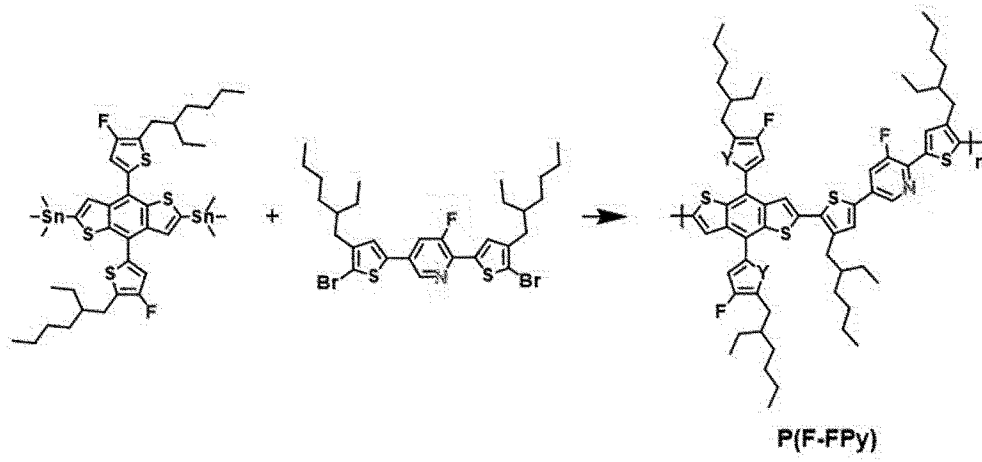


→ FPY : NSS (2) & RY (1.34) & NUO (2) & NCC (2) & NHC (1)

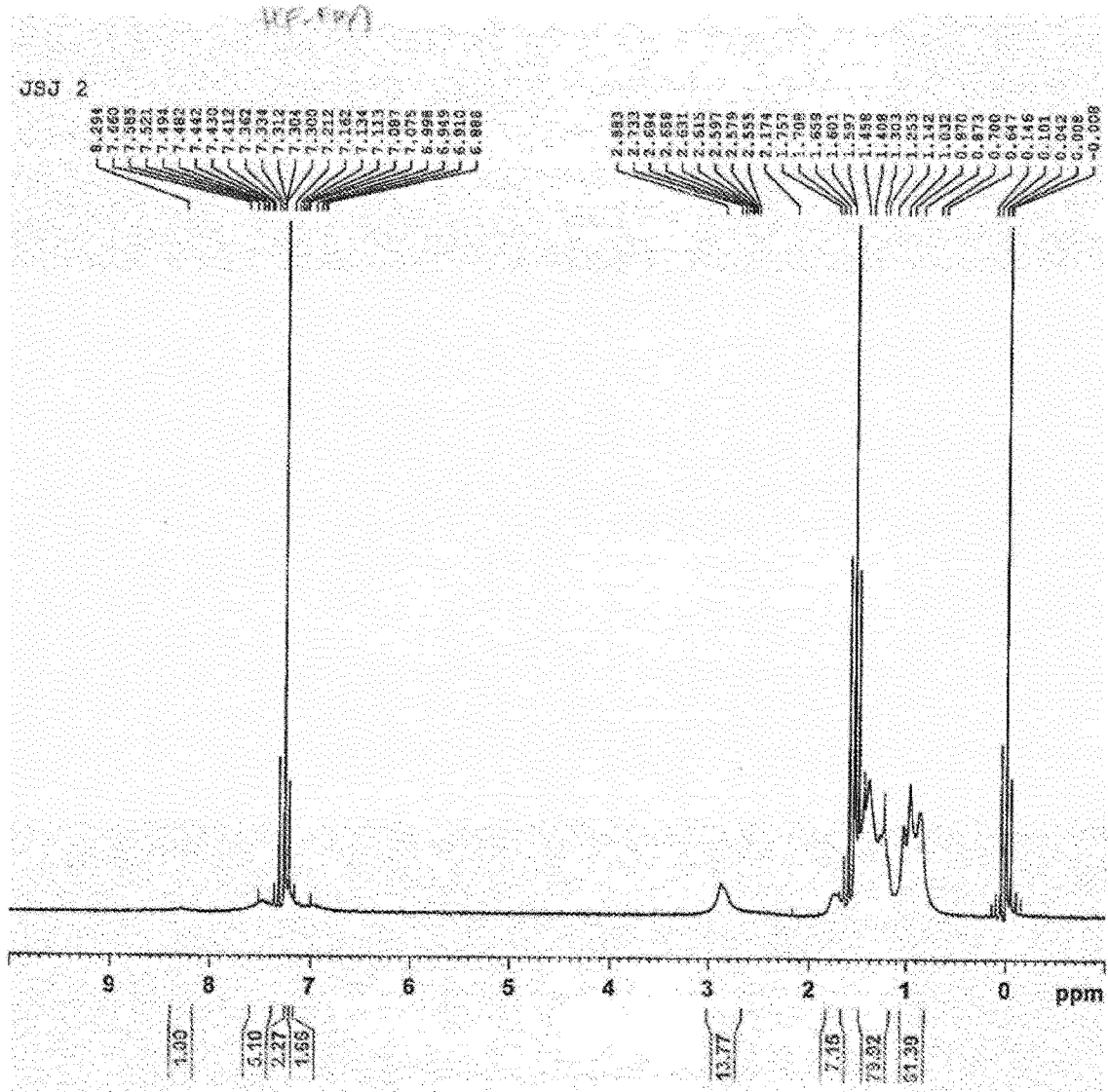
【도 4】



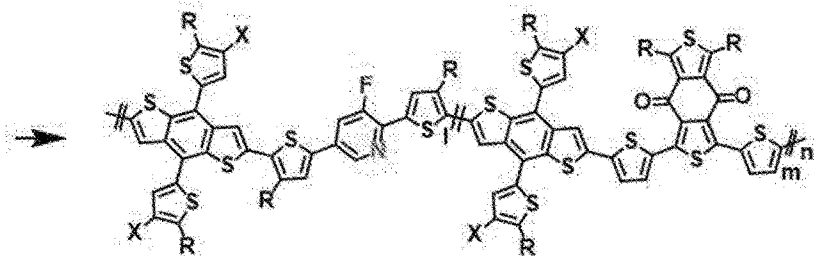
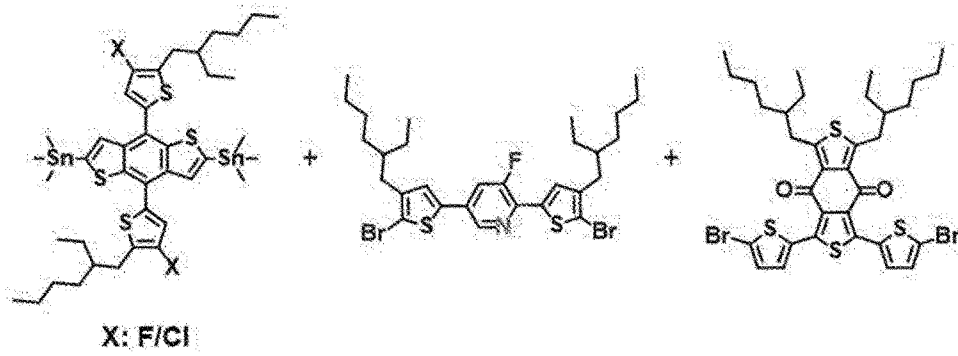
【도 5】



【도 6】

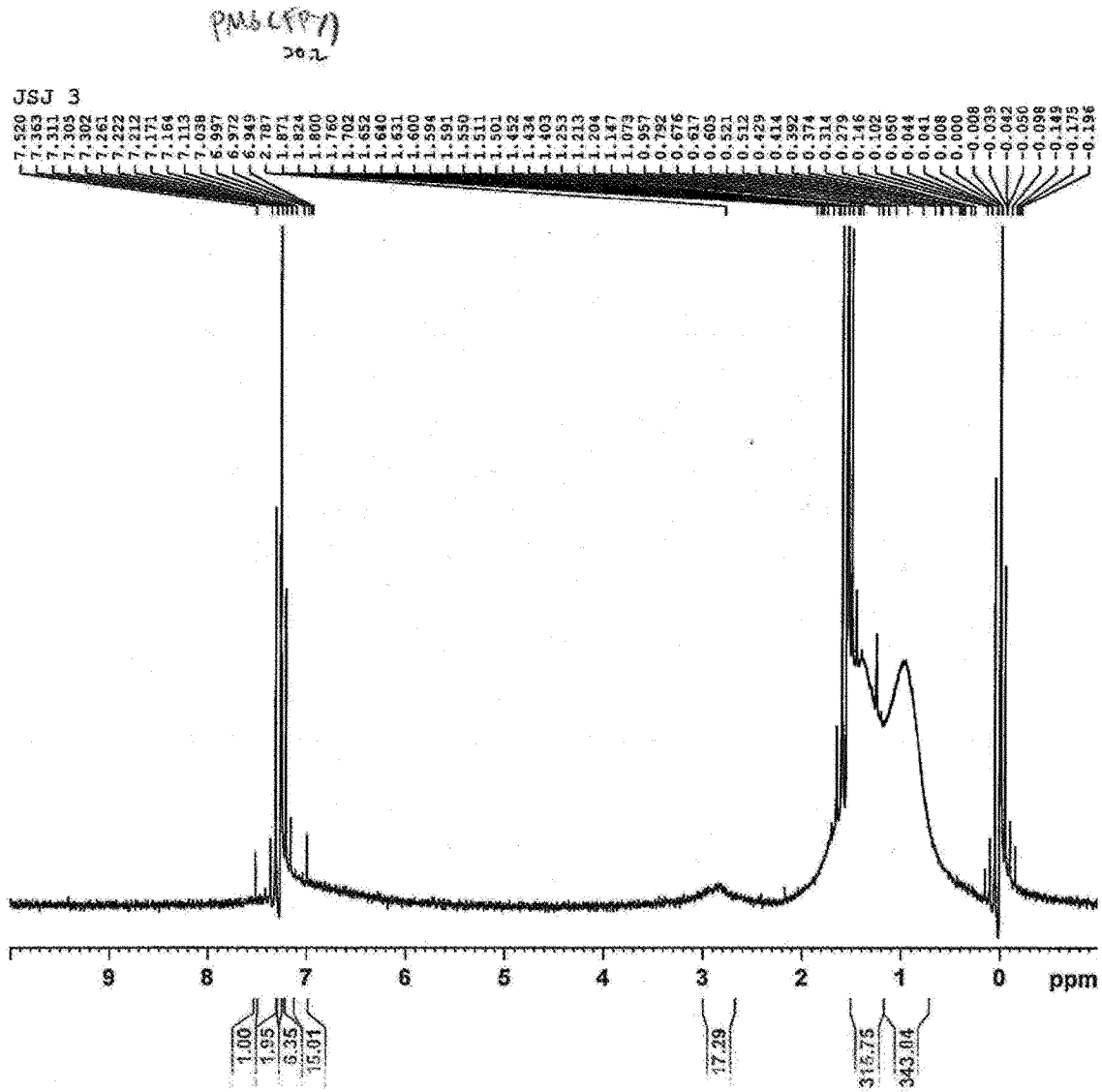


【도 7】

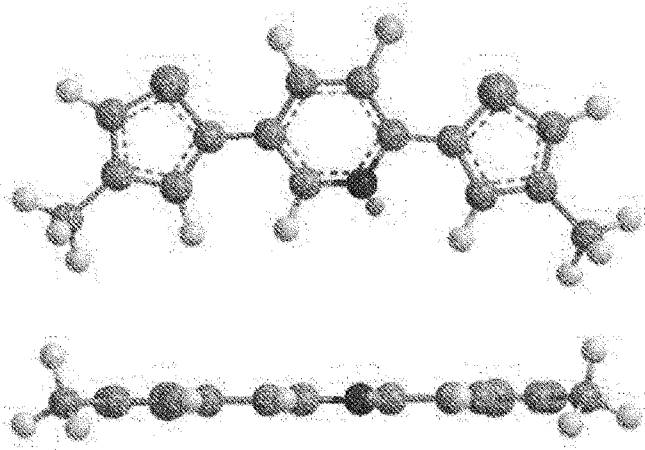


P(F-FPy)(PM6=0.2) R: 2-Ethylhexyl, X: F & l=0.8, m=0.2
 PM6(FPy=0.2) R: 2-Ethylhexyl, X: F & l=0.2, m=0.8
 PM7(FPy=0.2) R: 2-Ethylhexyl, X: Cl & l=0.2, m=0.8

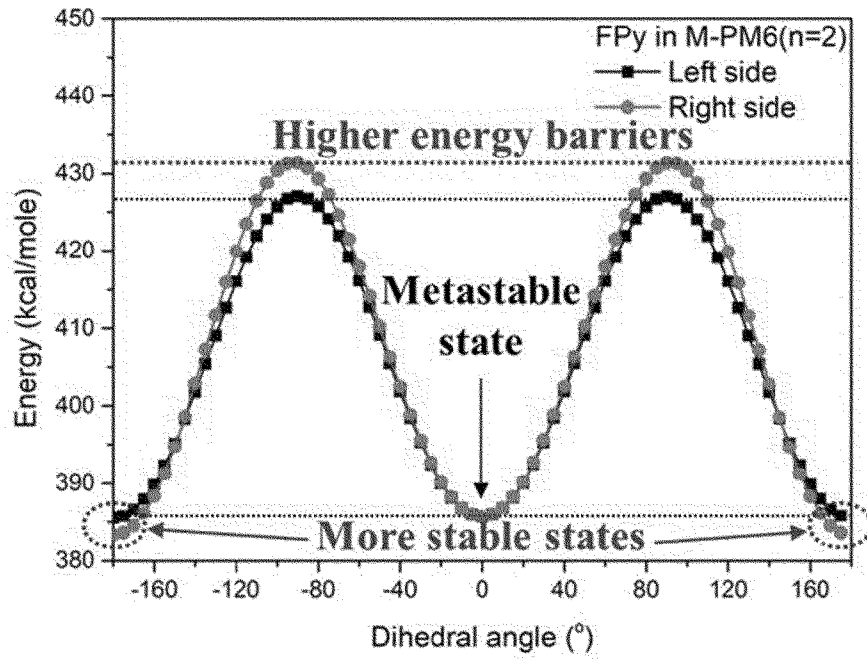
【도 9】



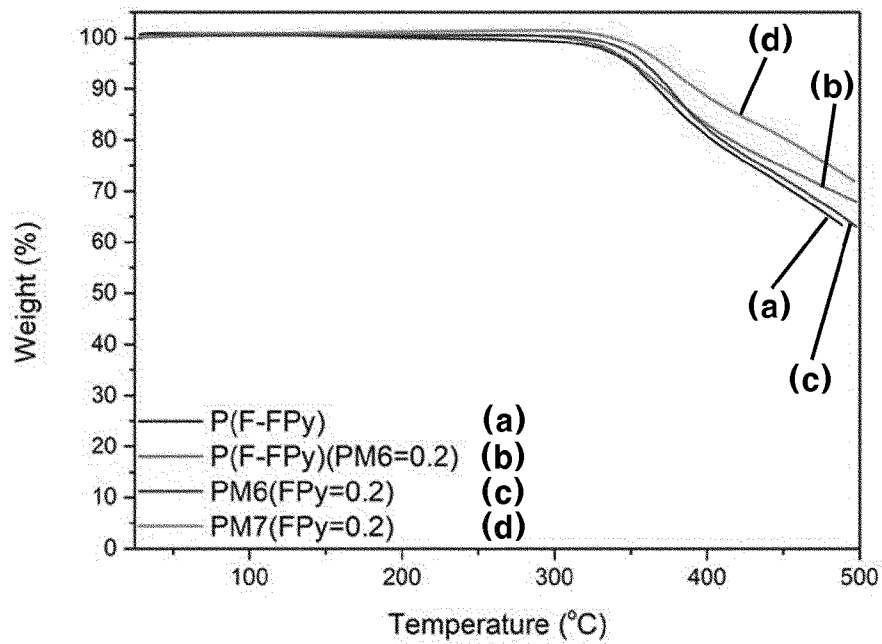
【도 11】



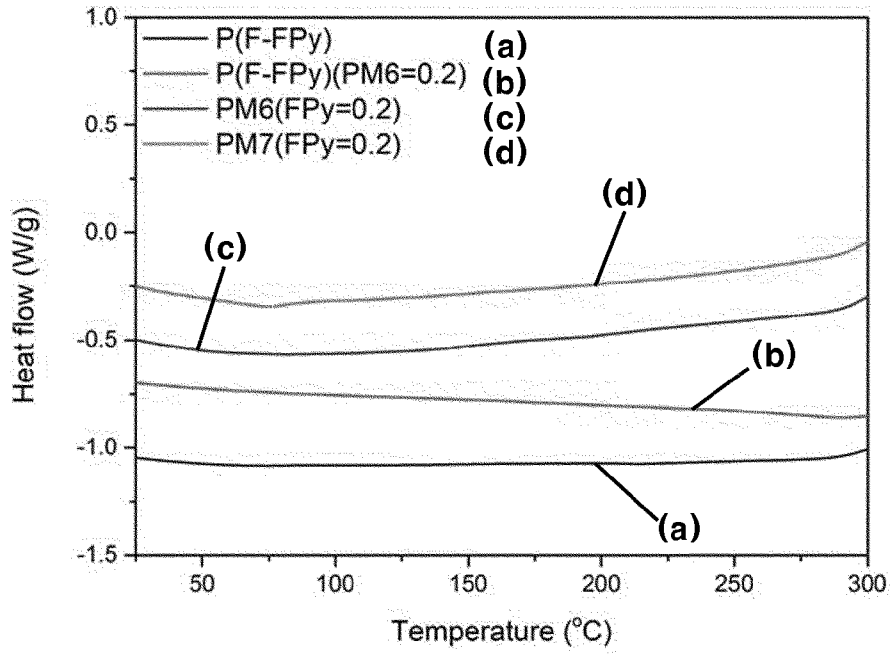
[도 12]



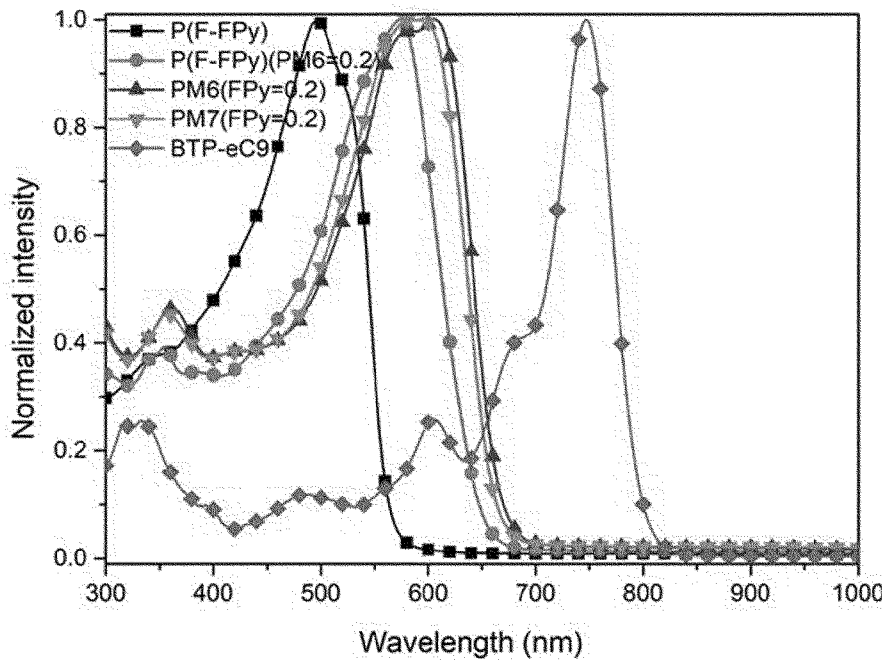
[도 13]



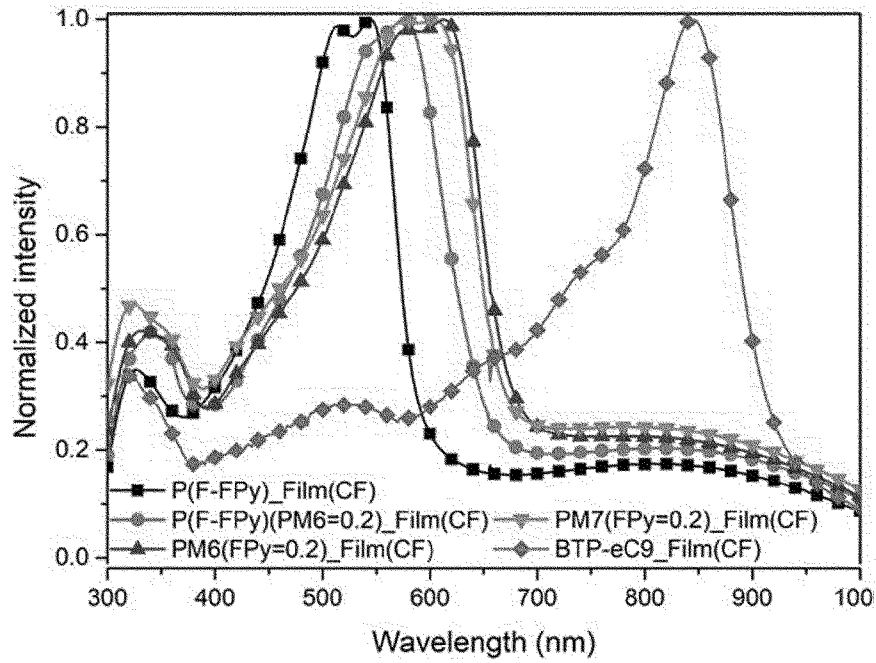
[도 14]



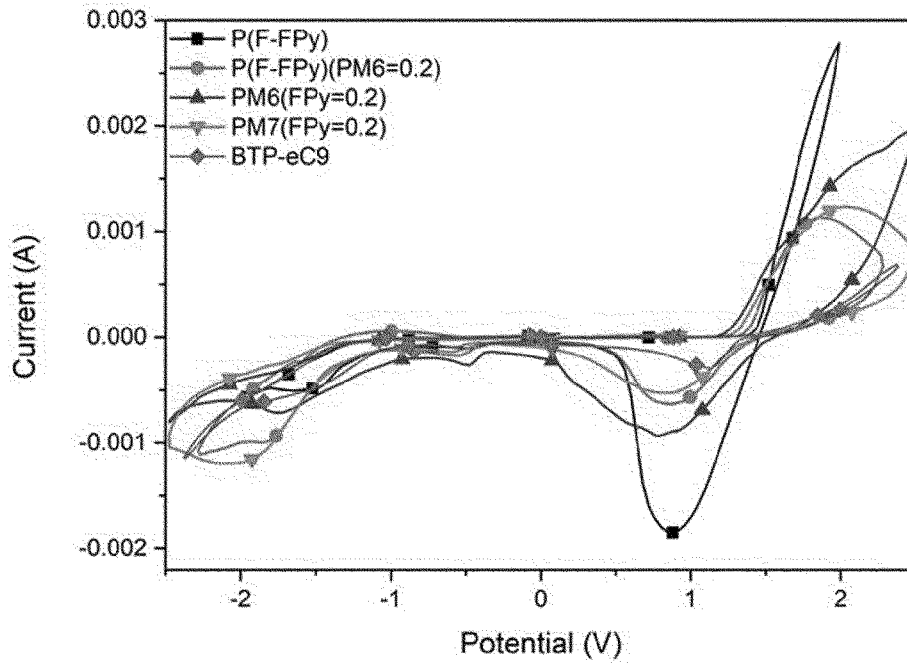
[도 15a]



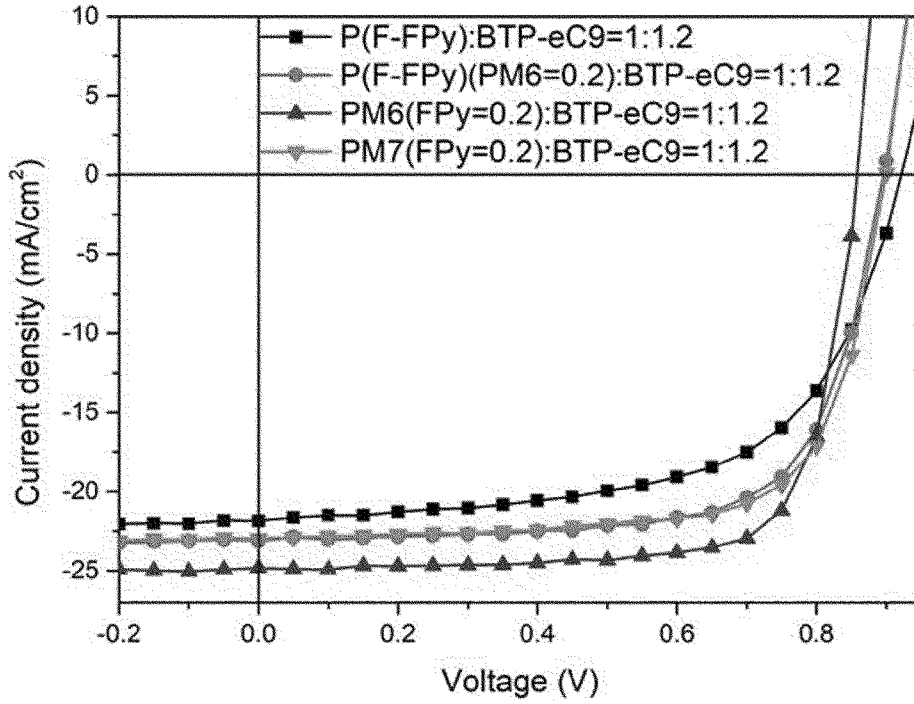
[도 15b]



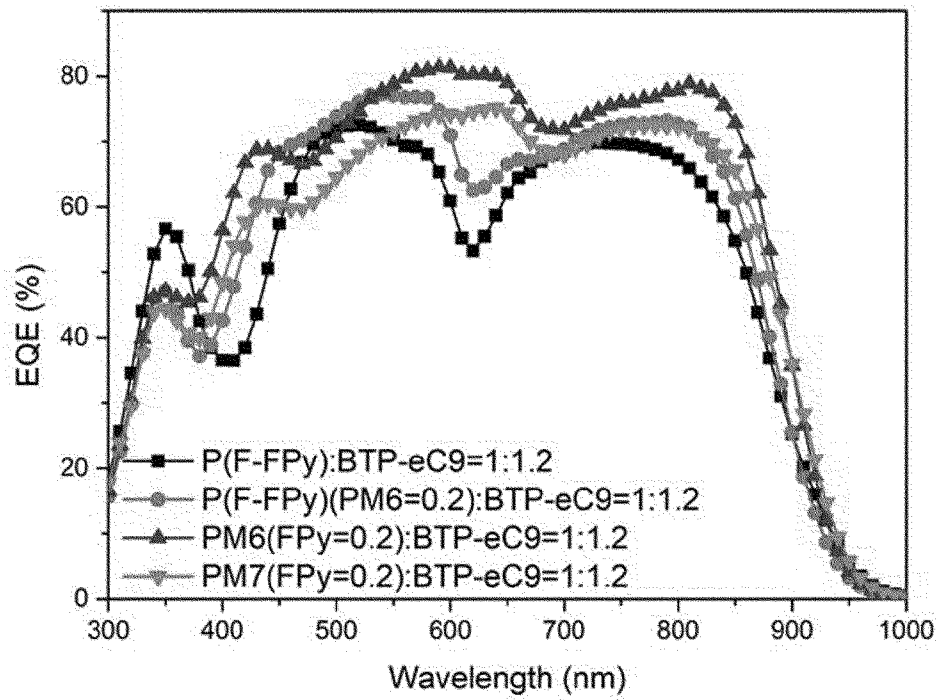
[도 15c]



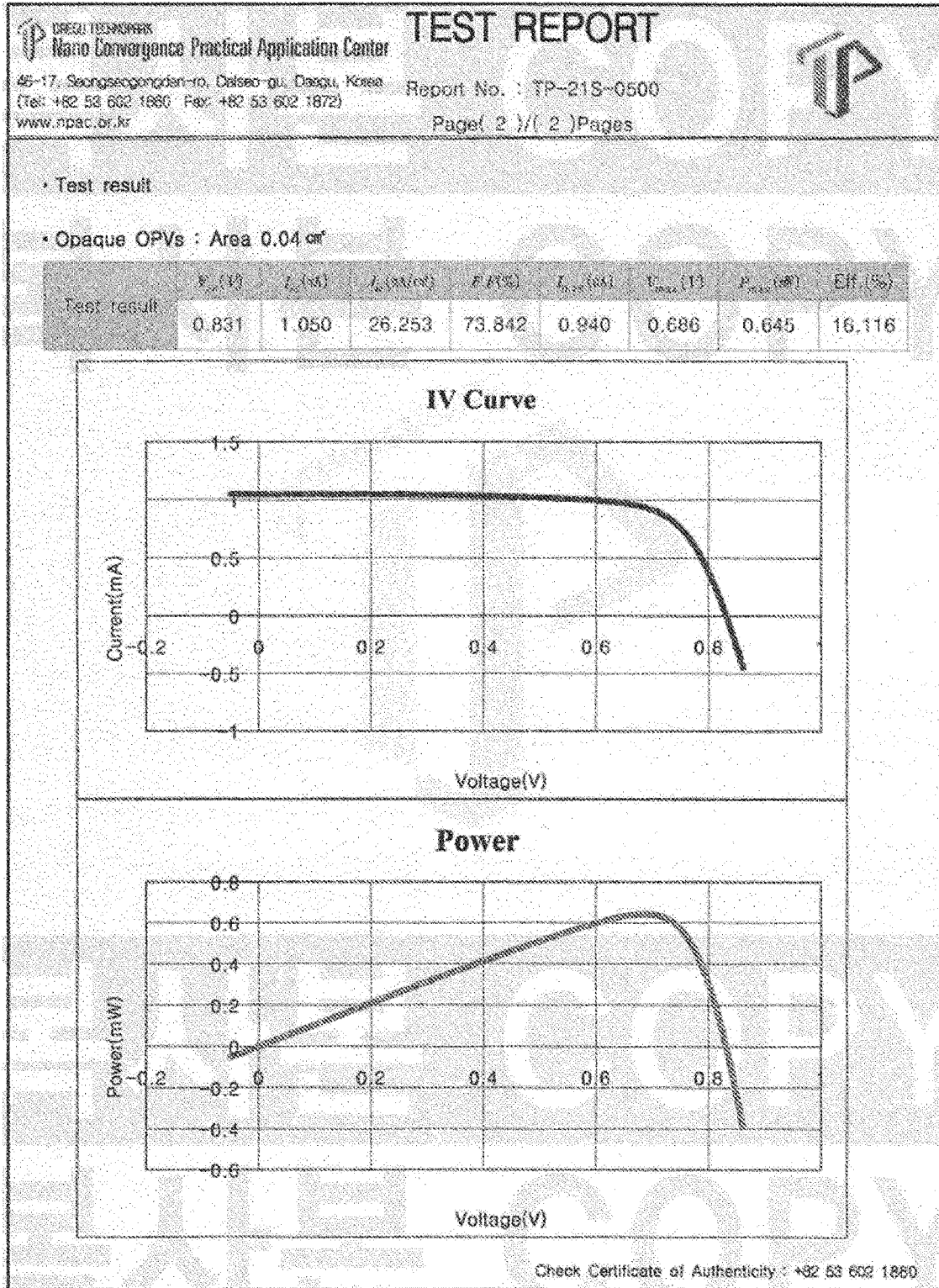
[도 16a]



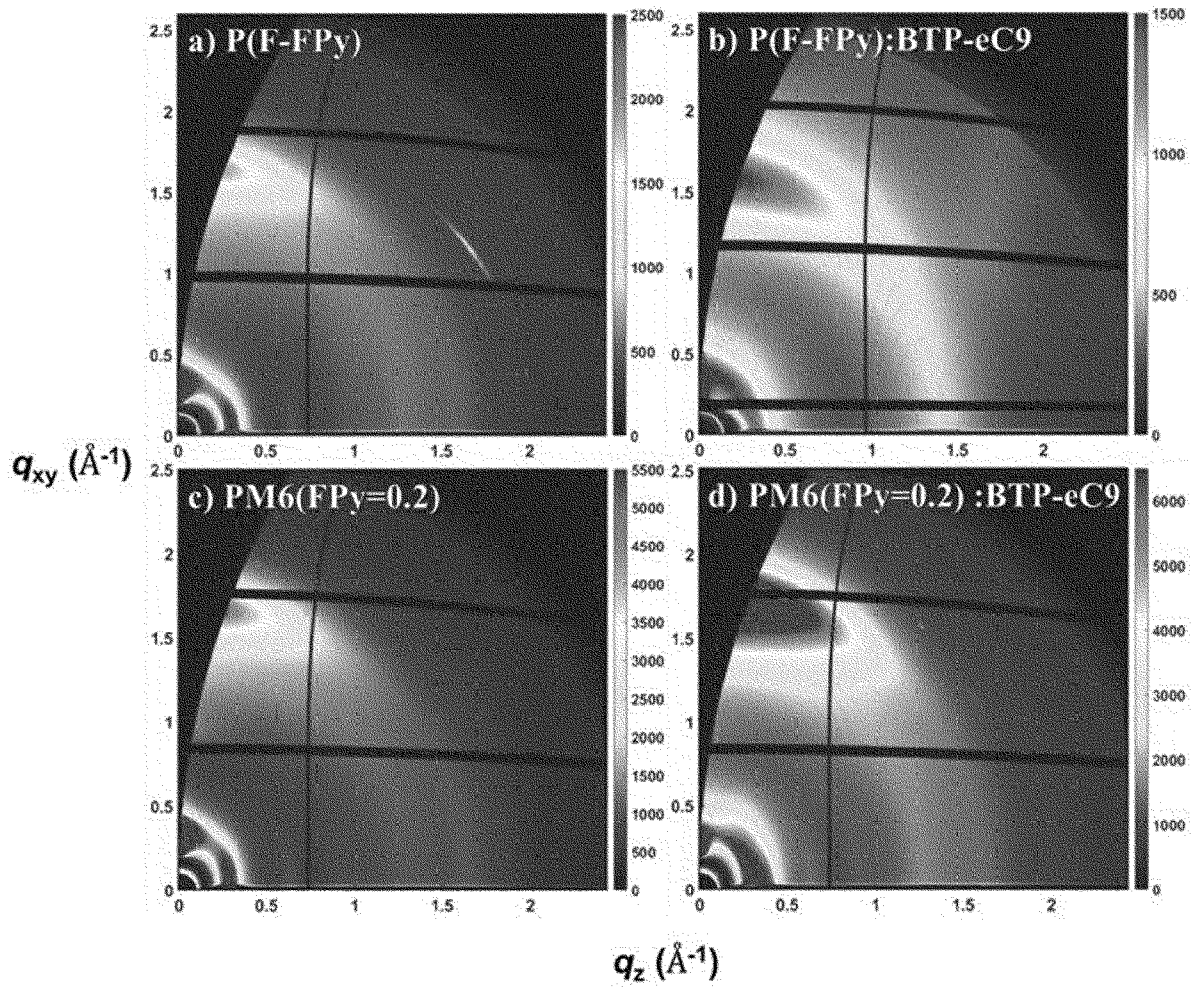
[도 16b]



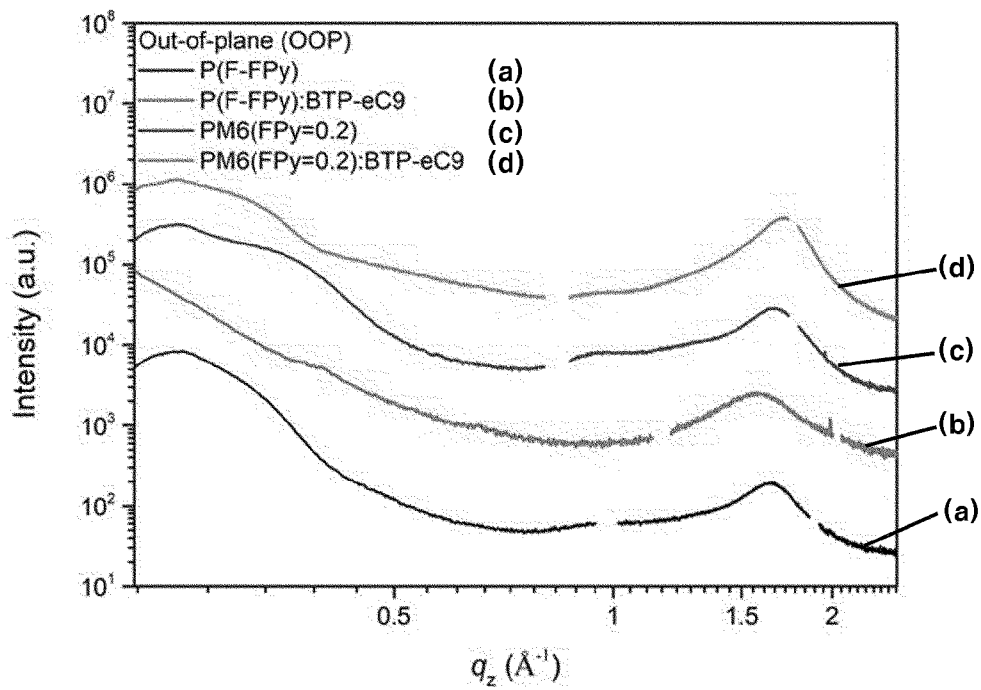
【도 17】



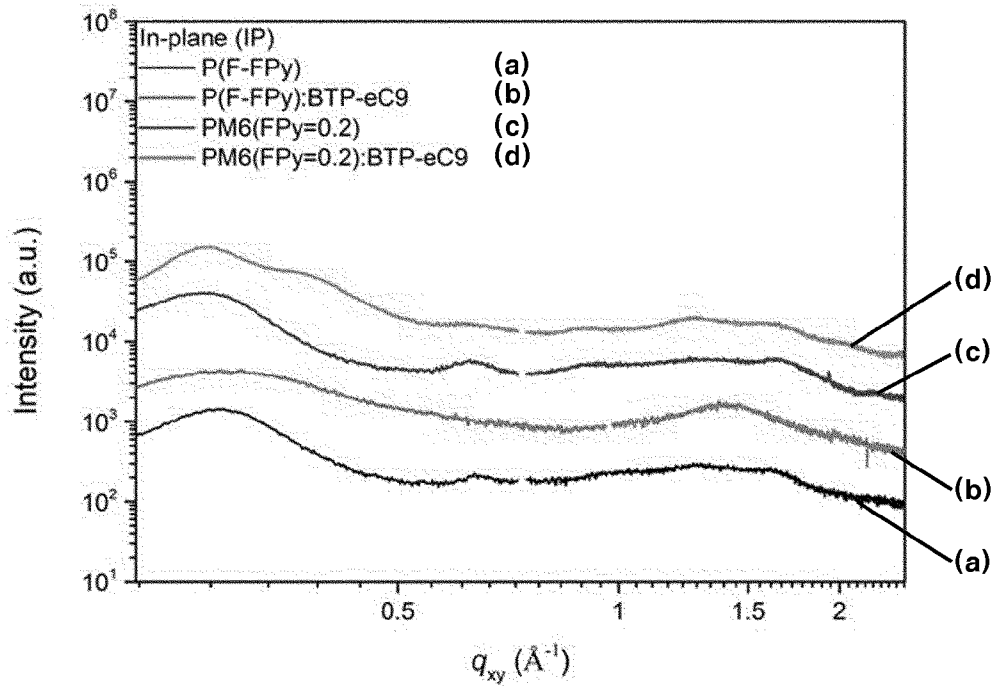
[도 18]



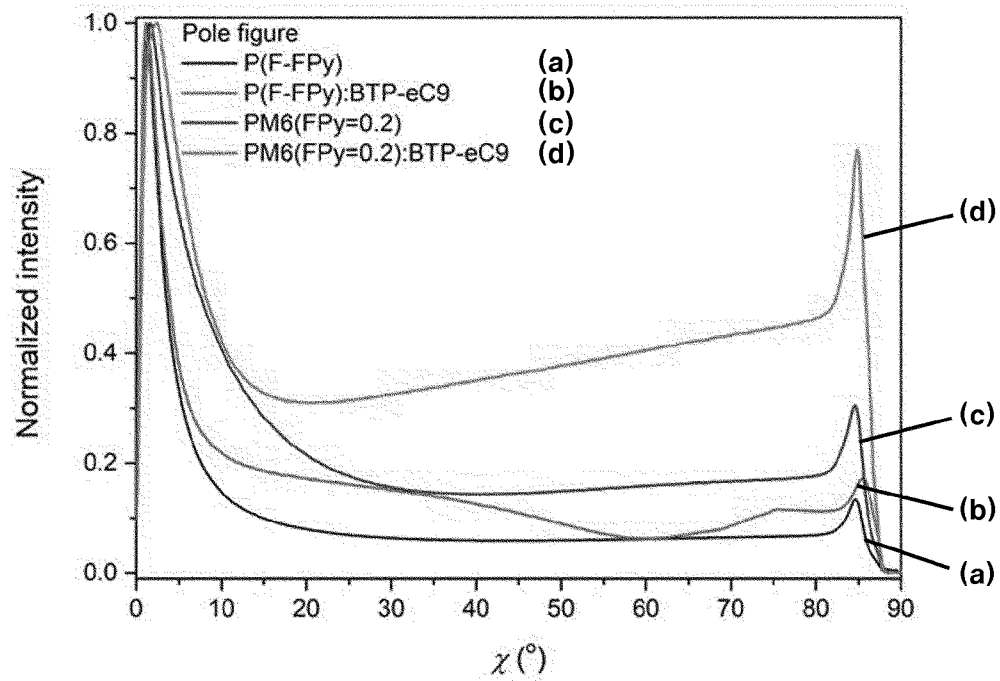
[도 19a]



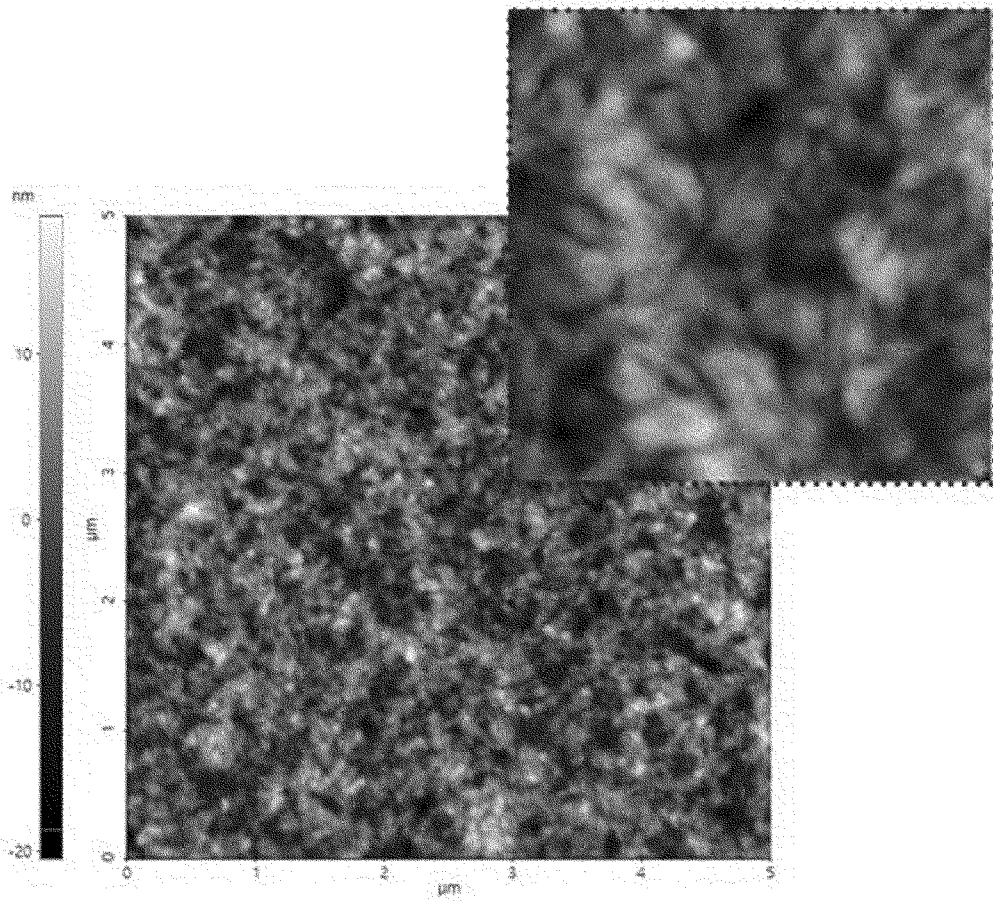
[도 19b]



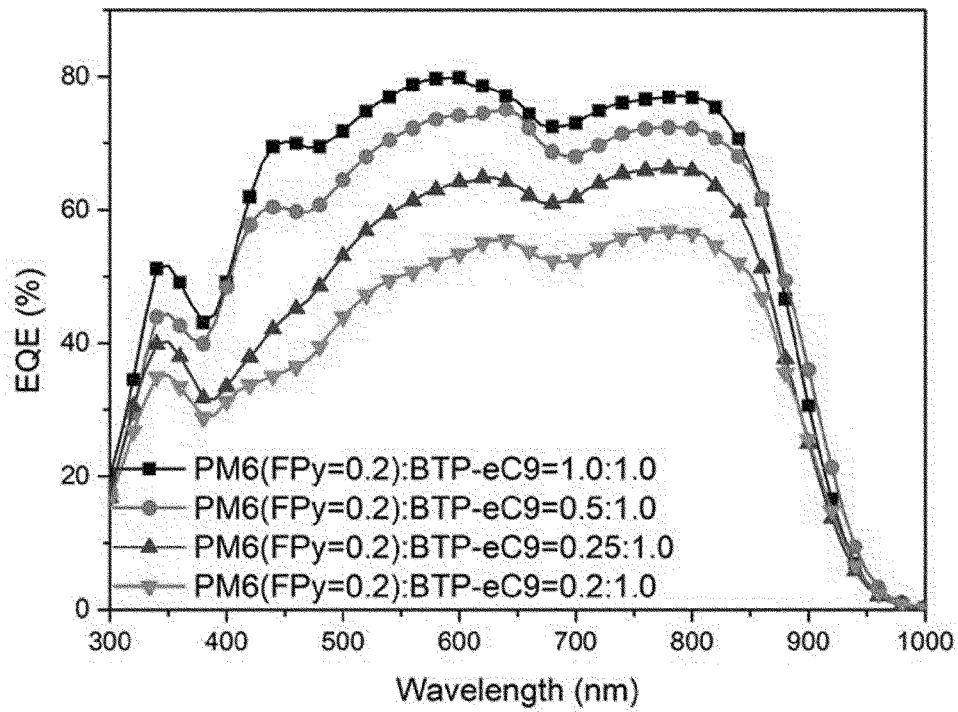
[도 19c]



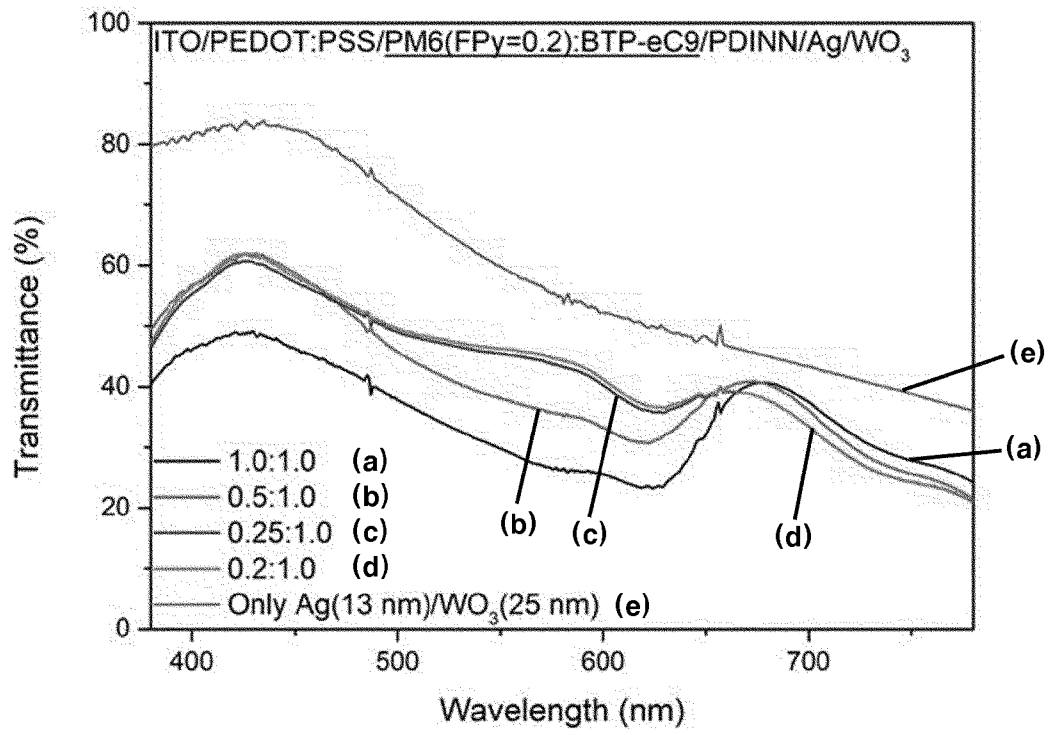
[도20]



[도21]



[도22]



[도23]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/017153

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C07D 409/14(2006.01)i; C07D 495/04(2006.01)i; C08G 61/12(2006.01)i; H10K 99/00(2023.01)i; H10K 30/00(2023.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07D 409/14(2006.01); C07D 471/04(2006.01); C08G 61/12(2006.01); C08K 3/04(2006.01); H01L 31/042(2006.01); H01L 51/00(2006.01); H01L 51/46(2006.01); H01L 51/50(2006.01)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models: IPC as above Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal), STN (registry, caplus), Google & keywords: 3-플루오르피리딘(3-fluoropyridine), 유기 반도체 (organic semiconductor), 유기 전자소자(organic electronic device), 넓은 밴드갭(wide band gap), 전자 주개(electron donor), 광활성층(photoactive layer), 유기 태양전지(organic solar cell)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2014-0043951 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 14 April 2014 (2014-04-14) See abstract; and claims 1, 9 and 10.	1-14
A	WO 2020-195632 A1 (OSAKA UNIVERSITY et al.) 01 October 2020 (2020-10-01) See entire document.	1-14
A	KR 10-2167007 B1 (KONKUK UNIVERSITY INDUSTRIAL COOPERATION CORP) 16 October 2020 (2020-10-16) See entire document.	1-14
A	KR 10-2148199 B1 (DAEGU GYEONGBUK INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 26 August 2020 (2020-08-26) See entire document.	1-14
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 13 February 2023		Date of mailing of the international search report 13 February 2023
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/017153

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>JEON, S. J. et al. An effective strategy for simultaneous enhancing the efficiency and transparency of non-fullerene organic solar cells: Synergistic effect of molecular and electrode design. 2021 (03 November 2021) 한국공업화학회 추계 학술대회 (2021 KSIEC Fall Meeting).</p> <p>※This document is a document declaring 'exceptions to lack of novelty' by the applicant.</p>	1-14

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: **17, 18**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
Claims 17 and 18 refer to multiple dependent claims not meeting the requirement of PCT Rule 6.4(a).

3. Claims Nos.: **15, 16**
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2022/017153

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2014-0043951	A	14 April 2014	KR	10-1387065	B1	23 April 2014
WO	2020-195632	A1	01 October 2020	TW	202102491	A	16 January 2021
				WO	2020-195632	A1	01 October 2020
KR	10-2167007	B1	16 October 2020	KR	10-2019-0103064	A	04 September 2019
KR	10-2148199	B1	26 August 2020	KR	10-2019-0074164	A	27 June 2019
				US	2019-0189933	A1	20 June 2019

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C07D 409/14(2006.01)i; C07D 495/04(2006.01)i; C08G 61/12(2006.01)i; H10K 99/00(2023.01)i; H10K 30/00(2023.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C07D 409/14(2006.01); C07D 471/04(2006.01); C08G 61/12(2006.01); C08K 3/04(2006.01); H01L 31/042(2006.01); H01L 51/00(2006.01); H01L 51/46(2006.01); H01L 51/50(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(registry, caplus), 구글 & 키워드: 3-플루오르피리딘(3-fluoropyridine), 유기 반도체(organic semiconductor), 유기전자소자(organic electronic device), 넓은 밴드갭(wide band gap), 전자 주개(electron donor), 광활성층(photoactive layer), 유기태양전지(organic solar cell)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2014-0043951 A (한국과학기술원) 2014.04.14 요약; 청구항 1, 9, 10	1-14
A	WO 2020-195632 A1 (OSAKA UNIVERSITY 등) 2020.10.01 전문	1-14
A	KR 10-2167007 B1 (건국대학교 산학협력단) 2020.10.16 전문	1-14
A	KR 10-2148199 B1 (재단법인대구경북과학기술원) 2020.08.26 전문	1-14
X	JEON, S. J. 등, "An effective strategy for simultaneous enhancing the efficiency and transparency of non-fullerene organic solar cells: Synergistic effect of molecular and electrode design", 2021(2021.11.03) 한국공업화학회 추계 학술대회(2021 KSIEC Fall Meeting) *본 문헌은 출원인에 의해 '신규성 상실의 예외'가 선언된 문헌임.	1-14
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일	
2023년02월13일 (13.02.2023)	2023년02월13일 (13.02.2023)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관	
대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)	허주형	
팩스 번호 +82-42-481-8578	전화번호 +82-42-481-5373	

제2기재란 일부 청구항을 조사할 수 없는 경우의 의견(첫 번째 용지의 2의 계속)

PCT 제17조(2)(a)의 규정에 따라 다음과 같은 이유로 일부 청구항에 대하여 본 국제조사보고서가 작성되지 아니하였습니다.

1. 청구항:
이 청구항은 본 기관이 조사할 필요가 없는 대상에 관련됩니다. 즉,

2. 청구항: **17, 18**
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,
청구항 17, 18은 PCT 규칙 6.4(a)의 규정을 충족하지 않는 다중 종속항을 인용하고 있습니다.

3. 청구항: **15, 16**
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0043951 A	2014/04/14	KR 10-1387065 B1	2014/04/23
WO 2020-195632 A1	2020/10/01	TW 202102491 A	2021/01/16
		WO 2020-195632 A1	2020/10/01
KR 10-2167007 B1	2020/10/16	KR 10-2019-0103064 A	2019/09/04
KR 10-2148199 B1	2020/08/26	KR 10-2019-0074164 A	2019/06/27
		US 2019-0189933 A1	2019/06/20