



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년07월04일  
(11) 등록번호 10-1282062  
(24) 등록일자 2013년06월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08G 61/00 (2006.01) C08G 61/12 (2006.01)  
C08G 73/10 (2006.01) H01L 51/30 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2011-0037156  
(22) 출원일자 2011년04월21일  
심사청구일자 2011년04월21일  
(65) 공개번호 10-2012-0119313  
(43) 공개일자 2012년10월31일  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020110038043 A  
KR1020110062297 A  
KR101012589 B1

(73) 특허권자  
한국화학연구원  
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)  
(72) 발명자  
문상진  
대전광역시 유성구 어은로 57, 8동 502호 (어은동, 한빛아파트)  
이종철  
대전광역시 유성구 어은로 57, 118동 1306호 (어은동, 한빛아파트)  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
박창희, 권오식

전체 청구항 수 : 총 12 항

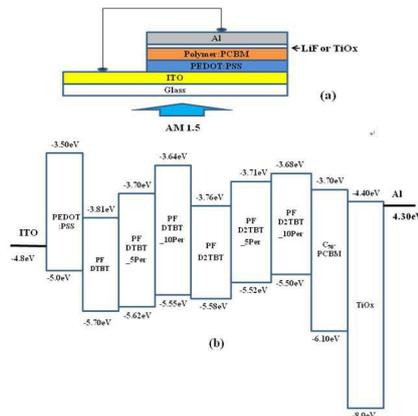
심사관 : 김장강

(54) 발명의 명칭 페릴렌 단위를 포함하는 반도체성 고분자

**(57) 요약**

본 발명에서는 페릴렌 단위를 포함하는 신규한 낮은 밴드갭을 갖는 공역화된 고분자를 제공하는바, 페릴렌 단위는 공역화된 반도체성 고분자의 단락전류밀도, 충밀계수 및 효율을 증진시키는데 있어서 잇점이 있다.

**대표도 - 도4**



(72) 발명자

**신원석**

서울특별시 동대문구 한천로 248, 111동 1301호 (회경동, 주공아파트)

**이상규**

대전광역시 서구 가장로 106, 207동 503호 (가장동, 삼성래미안아파트)

**이창진**

대전광역시 유성구 엑스포로 448, 501동 1103호 (전민동, 엑스포아파트)

**윤성철**

경기도 용인시 수지구 심곡로 16, 금호베스트빌 511동 501호 (상현동)

**황도훈**

부산광역시 금정구 금강로 502, 롯데캐슬골드 204동 2502호 (구서동)

**김지훈**

부산광역시 강서구 명지오션시티11로 84, 롯데캐슬 105동 901호 (명지동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 SK-1102  
 부처명 산업기술연구회  
 연구사업명 협동연구사업  
 연구과제명 용액기반형 OPV 초저가 나노 박막태양전지 기술개발  
 주관기관 한국화학연구원  
 연구기간 2011.03.01 ~ 2012.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 K00013404\_15137  
 부처명 지식경제부  
 연구사업명 부품소재기술개발사업  
 연구과제명 공액계 유기소재의 밴드갭 조절을 통한 광전 효율 향상 기술 (4차)  
 주관기관 한국화학연구원  
 연구기간 2010.06.01 ~ 2011.05.31

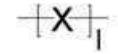
---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

화학식 1로 표시되는 방향족 단량체가 1종 이상 포함된 도너 단위, 화학식 2로 표시되는 억셉터기 단위, 또는 상기 도너 단위에 상기 억셉터기 단위를 도입한 도너-억셉터 단위에 화학식 3으로 표시되는 페릴렌 단위를 포함하는 반도체성 고분자.

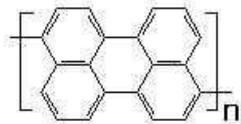
화학식 1



화학식 2



화학식 3



상기 식에서, l은 단량체 X의 몰분율로서  $0.4 \leq \frac{l}{l+m+n} < 1$ 이고, m은 단량체 Y의 몰분율로서  $0 \leq \frac{m}{l+m+n} \leq 0.5$ 이고, n은 페릴렌 화합물의 몰분율로서  $0 < \frac{n}{l+m+n} \leq 0.25$ 이고, X와 Y는 전자 도너, 억셉터 또는 광흡수 기능을 가지는 어느 하나의 단량체이다.

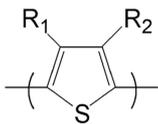
**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 식에서  $0 < \frac{n}{l+m+n} \leq 0.15$ 인 반도체성 고분자.

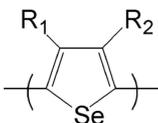
**청구항 3**

제 1 항에 있어서, 상기 도너 단량체가 하기 화학식 4 내지 화학식 12로 표시되는 화합물에서 선택되는 어느 하나인 것인 반도체성 고분자:

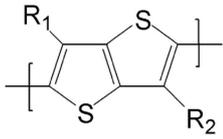
화학식 4



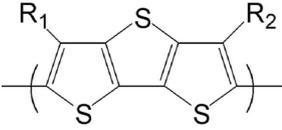
화학식 5



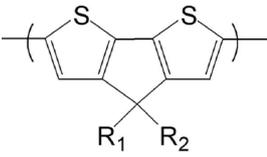
화학식 6



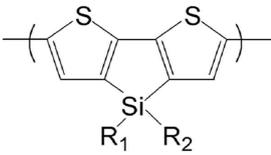
화학식 7



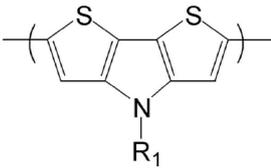
화학식 8



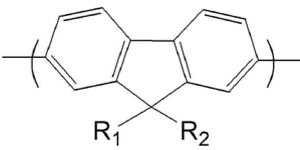
화학식 9



화학식 10



화학식 11



화학식 12

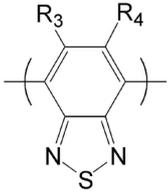


상기 식에서, R<sub>1</sub> 또는 R<sub>2</sub>는 C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub> 직쇄 또는 측쇄의 알킬기, C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub> 헤테로사이클로알킬, C<sub>6</sub>~C<sub>20</sub> 아릴 또는 그의 헤테로아릴이다.

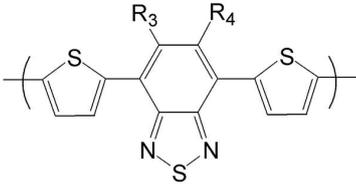
**청구항 4**

제 1 항에 있어서, 상기 엑셉터 단량체가 하기 화학식 13 내지 화학식 18로 표시되는 화합물에서 선택되는 어느 하나인 것인 반도체성 고분자:

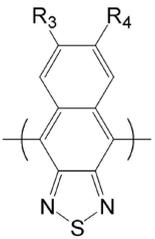
화학식 13



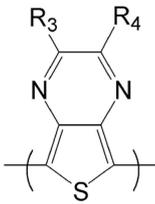
화학식 14



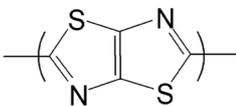
화학식 15



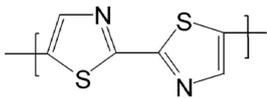
화학식 16



화학식 17



화학식 18



상기 식에서, R<sub>3</sub> 또는 R<sub>4</sub>는 C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub> 직쇄 또는 측쇄의 알킬기, C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub> 헤테로사이클로알킬, C<sub>6</sub>~C<sub>20</sub> 아릴 또는 그의 헤테로아릴이다.

**청구항 5**

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항의 반도체성 고분자가 액상 매질에 용해 또는 분산된 조성물.

**청구항 6**

제 5 항에 있어서, 액상 매질은 유기 용매를 포함하는 것인 조성물.

**청구항 7**

제 5 항에 있어서, 잉크젯 프린팅법, 스핀코팅법, 스크린 인쇄법 및 닥터 블레이드법에서 선택되는 하나의 방법으로 도포 또는 코팅되는 조성물.

**청구항 8**

제 6 항에 있어서, 유기 용매는 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠 및 클로로포름으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 용매인 것인 조성물.

**청구항 9**

제 1 항의 반도체성 고분자를 포함하는 유기박막트랜지스터.

**청구항 10**

제1항의 반도체성 고분자를 포함하는 유기 광전소자.

**청구항 11**

제 1 항의 반도체성 고분자를 전자공여체로 포함하고, C<sub>60</sub> 풀러렌 유도체 또는 C<sub>70</sub> 풀러렌 유도체를 전자수용체로 포함하는 광전변환 물질로 되는 광전변환층을 구비한 유기 광전소자.

**청구항 12**

제 11 항에 있어서, 광전변환층이 제1항의 반도체성 고분자 및 C<sub>60</sub> 풀러렌 유도체 또는 C<sub>70</sub> 풀러렌 유도체가 1:0.5 ~ 1:6중량비로 배합된 광전변환 물질로 이루어진 것을 특징으로 하는 유기 광전소자.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 낮은 밴드갭 에너지를 갖는 페닐렌 단위를 포함하는 반도체성 고분자와 이를 이용한 광전 소자, 일례로 유기 박막 트랜지스터, 유기발광소자, 유기 광전소자, 커패시터 및 센서 등의 부품에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 지난 20여 년 동안, 유기 반도체 물질을 이용한 벌크 이종접합 태양전지와 관련하여 광범위한 연구가 있어 왔다. 유기 광전소자(OPVs)의 주요한 잇점 중의 하나는 다양한 종류의 인쇄기술을 이용하여 비용적으로 유리한 공정이라는 것이다. OPVs에 있어서 광 변환과정은 공역화된 폴리머 및 액셉터 물질에 의한 유효한 광흡수 및 이후로의 전극에서의 전하 포집에 의해 달성된다. 광 스펙트럼에 대한 공역화된 고분자의 흡수의 매칭은 태양전지의 궁극적인 성능을 결정한다. 공역화된 고분자들, 폴리(p-페닐렌비닐렌)(PPV), 폴리(알킬플러렌)(poly(alkylfluorene), PF) 및 폴리티오펜 유도체들은 p-형 전극 도너로써 광범위하게 연구되어져온 전형적인 물질들이다.

[0003] 그러나, 이러한 고분자들로 되는 광전소자의 성능은 이들의 상대적으로 큰 밴드갭 에너지로 인해 매우 제한되는 데, 이는 광 스펙트럼과 관련하여 아직까지 최적화되지 않았다. 따라서 신규한 낮은 밴드갭 고분자들의 디자인 및 합성은 광 스펙트럼, 특히 적외선 및 근자외선 영역에서의 더 나은 광 스펙트럼의 얻기 위해 매우 중요해지고 있으며, 이는 OPVs의 광전류에 있어서 가능한 증강을 도모한다.

[0004] 가장 넓게 이용하는 낮은 밴드갭 구조를 얻기 위한 접근은 전자-공여체로부터 전자-수용체 단위로의 내부 전하 이동(internal charge transfer, ICT)을 이용하는 것이다. ICT 접근을 이용한 몇몇의 흥미로운 구조들이 보고되어져 왔다. 브라벡 등은 낮은 밴드갭 고분자로, 폴리[2,6-(4,4-비스(2-에틸헥실)-4H-사이클로펜타[2,1-b;3,4-b']-디티오펜)-alt-4,7-(2,1,3-벤조티아디아졸)](PCPDTBT)을 보고하였는데, 이는 380~900nm의 범위에 걸친 흡광, 우수한 정공 이동도(0.01~0.1cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-2</sup>) 및 AM 1.5G 조건 하에서 전자 공여체로써 C<sub>70</sub>-PCBM인 경우 3.2%의 높은 광전변환율(Power conversion efficiency, PCE)을 보여주었다[Muhlbacher, D. Scharber, M. Morana,

M.Zhu, Z. Waller, D. Gaudiana, R. Brabec, C Adv. Mater., 2006, 18, 2884; Zhu, Z. Waller, D. Gaudiana, R. Morana, M. Mühlbacher, D. Scharber, M. Brabec, C Macromolecules, 2007, 40, 1981 [기재 참조].

**발명의 내용**

- [0005] 본 발명은 밴드갭 에너지가 낮은 신규한 반도체성 고분자 및 이를 이용한 유기박막트랜지스터 및 광전자 소자로써의 용도를 제공하고자 한다.
- [0006] 구체적으로 본 발명의 일 구현예에서는 공역화된 폴리머들에 페릴렌과 같은 편평한(flat) 구조를 도입하여 폴리머 사슬 사이의 상호작용을 증가시키고 결정화를 유도한 신규한 반도체성 고분자를 제공한다.
- [0007] 구체적으로 이는 반복단위 구조 중, 다음 화학식 1로 표시되는 방향족 단량체가 1종 이상 포함된 도너(donor) 작용기 단위 및/또는 다음 화학식 2로 표시되는 억셉터기(acceptor) 단위; 및 다음 화학식 3으로 표시되는 페릴렌 단위를 포함하는 반도체성 고분자이다.

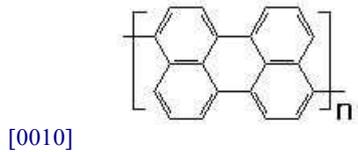
**화학식 1**



**화학식 2**



**화학식 3**



[0011] 상기 식에서, l은 단량체 X의 몰분율로서  $0.4 \leq \frac{l}{l+m+n} < 1$ 이고, m은 단량체 Y의 몰분율로서  $0 \leq \frac{m}{l+m+n} \leq 0.5$ 이고, n은 페릴렌 화합물의 몰분율로서  $0 < \frac{n}{l+m+n} \leq 0.25$ 이고, X와 Y는 전자 도너, 억셉터 또는 광흡수 기능을 가지는 어느 하나의 단량체이다.

[0012] 바람직한 일 구현예에서 반도체성 고분자는 페릴렌 단위의 함량과 관련하여  $0 < \frac{n}{l+m+n} \leq 0.15$ 인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는  $0 < \frac{n}{l+m+n} \leq 0.10$ 이다.

[0013] 본 발명의 다른 일 구현예에서는 상기 일 구현예들에 의한 반도체성 고분자가 액상 매질에 용해 또는 분산된 조성물을 제공한다. 이때 액상 매질은 유기 용매를 포함하는 것이고, 구체적인 일 구현예에서 유기 용매는 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠 및 클로로포름으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 용매이고, 이러한 조성물은 잉크젯 프린팅법, 스핀코팅법, 스크린 인쇄법 및 닥터 블레이드법에서 선택되는 하나의 방법으로 도포 또는 코팅되어 막을 형성할 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 구현예에서는 또한 상기 일 구현예들에 의한 반도체성 고분자를 포함하는 유기박막트랜지스터 및

유기 광전소자를 제공한다.

[0015] 특히 유기 광전소자는 상기 일 구현예들에 의한 반도체성 화합물을 전자공여체로 포함하고, C<sub>60</sub> 풀러렌 유도체 또는 C<sub>70</sub> 풀러렌 유도체를 전자수용체로 포함하는 광전변환 물질로 되는 광전변환층을 구비한 것일 수 있다.

[0016] 구체적인 일 구현예에서는 광전변환층이 제1항의 반도체성 화합물 및 C<sub>60</sub> 풀러렌 유도체 또는 C<sub>70</sub> 풀러렌 유도체가 1:0.5 ~ 1:6중량비로 배합된 광전변환 물질로 이루어진 것일 수 있다.

[0017] 본 발명의 예시적인 일 구현예에서는 이러한 광전소자를 포함하는 유기 태양전지를 제공한다.

[0018] 본 발명의 일 구현예들에 의해 페릴렌 단위를 포함하는 반도체성 고분자는 낮은 밴드갭을 갖고, 결정화특성이 우수하여 궁극적으로 광전 변환효율을 향상시킬 수 있고, 이로써 효율이 우수한 광전소자를 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0019] 도 1. 클로로포름 용액 중의 고분자들의 UV-Vis 흡수 스펙트럼.
- 도 2. 고분자 고상막의 UV-Vis 흡수 스펙트럼
- 도 3. 비교예 1(PFDTBT), 실시예 1(PFDTBT-5Per) 내지 2(PFDTBT-10Per)로부터 얻어진 각각의 중합체들에 대한 DSC 선. 삽입물은 냉각 사이클 중의 결정화 온도(T<sub>c</sub>)를 보여준다.
- 도 4. (a) 광전소자의 구조, (b) 소자에 대한 에너지 밴드 다이어그램.
- 도 5. 정류 소스-드레인 전압 -80V에서 공중합체의 전환 특성.
- 도 6. 비교예 및 실시예들로부터 얻어진 각각의 중합체와 PC<sub>71</sub>BM (1:5중량비)의 광전변환층/LiF/Al 구조를 갖는 광전 소자의 전류밀도-전압(J-V) 특징.
- 도 7. 비교예 및 실시예들로부터 얻어진 각각의 중합체와 PC<sub>71</sub>BM(1:5중량비)의 광전변환층/TiO<sub>x</sub>/Al 구조를 갖는 광전소자의 전류밀도-전압(J-V) 특징.
- 도 8. TiO<sub>x</sub> 층(▲)과 LiF(■)과 함께 측정된 가장 우수한 성능을 보인 고분자(실시예 2, PFDTBT-10Per)의 IPCE(Incident photon-to-current efficiency) 스펙트럼.
- 도 9. 열처리 후 스핀 코팅된, 비교예 및 실시예들로부터 얻어진 고분자와 PC<sub>71</sub>BM(1:5중량비) 혼합막의 표면에 대한 tapping-mode AFM에 의해 얻어진 Height image (scale 10nm, size 5 μm x 5 μm)로, (A) PFDTBT(비교예 1): PC<sub>71</sub>BM(1:5), (B) PFDTBT-10Per(실시예 2): PC<sub>71</sub>BM(1:5), (C) PFD2TBT(비교예 2) : PC<sub>71</sub>BM(1:5), (D) PFD2TBT-10Per(실시예 4) : PC<sub>71</sub>BM(1:5).
- 도 10. 유기 광전소자의 모식도.

<도면 부호에 대한 간단한 설명>

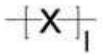
100: 유기 광전소자	110: 기판
120: 제1전극	130: 버퍼층
140: 광전변환층	150: 제2전극

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0020] 이와 같은 본 발명을 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.

[0021] 본 발명은 다음 화학식 1로 표시되는 방향족 단량체가 1종 이상 포함된 도너(donor) 작용기 단위 및/또는 다음 화학식 2로 표시되는 억셉터기(acceptor) 단위; 및 다음 화학식 3으로 표시되는 페릴렌 단위를 포함하는 반도체 성 고분자를 제공한다.

[0022] 화학식 1



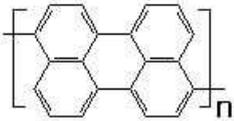
[0023]

[0024] 화학식 2



[0025]

[0026] 화학식 3



[0027]

[0028] 상기 식에서, l은 단량체 X의 몰분율로서  $0.4 \leq \frac{l}{l+m+n} < 1$ 이고, m은 단량체 Y의 몰분율로서  $0 \leq \frac{m}{l+m+n} \leq 0.5$ 이고, n은 페릴렌 화합물의 몰분율로서  $0 < \frac{n}{l+m+n} \leq 0.25$ 이고, X와 Y는 전자 도너, 억셉터 또는 광흡수 기능을 가지는 어느 하나의 단량체이다.

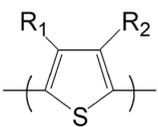
[0029] 본 발명의 반도체성 고분자는 다양한 종류의 방향족 단량체가 1종 이상 포함된 도너(donor) 작용기만으로 구성된 고분자 또는 도너 작용기에 반복적인 억셉터기(acceptor)를 도입한 도너-억셉터 형태의 고분자에, 밴드갭 에너지를 낮추고 결정화를 유도하기 위해 페릴렌 화합물을 도입한 것이다.

[0030] 본 발명의 반도체성 고분자에 있어서, 페릴렌 화합물의 함량은  $0 < \frac{n}{l+m+n} \leq 0.25$ , 더욱 바람직하게는  $0 < \frac{n}{l+m+n} \leq 0.15$ , 가장 바람직하게는  $0 < \frac{n}{l+m+n} \leq 0.10$ 를 충족할 때, 밴드갭 에너지를 낮출 수 있는 동시에 고분자의 용해도를 유지하여 용액공정으로의 적용을 가능하게 할 수 있다. 페릴렌 단위의 함량이 0.25를 초과하면 반도체성 고분자가 용액공정에 적용할 수 없을 정도로 용해도가 떨어질 수 있다.

[0031] 본 발명의 반도체성 고분자에서, 광흡수도를 높이기 위한 기능과 고분자의 자기조립을 할 수 있는 기능을 동시에 도입하기 위하여, X, Y 또는 X 및 Y의 조합이 중요하다. 이때, X 또는 Y 중 어느 한 쪽이 도너 단량체의 구조일 때, 다른 한쪽은 억셉터 단량체 구조를 가져야 한다.

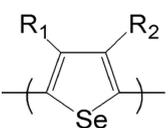
[0032] 바람직한 도너 단량체는 화학식 4 내지 화학식 12으로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 어느 하나를 사용하는 것이다.

**화학식 4**



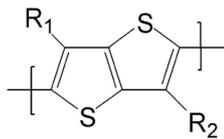
[0033]

**화학식 5**



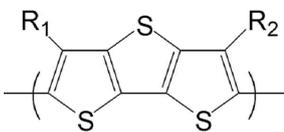
[0034]

화학식 6



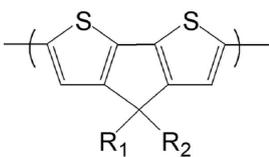
[0035]

화학식 7



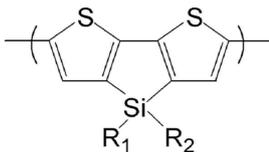
[0036]

화학식 8



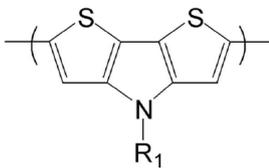
[0037]

화학식 9



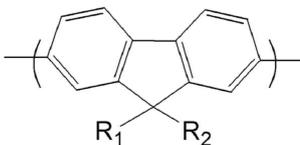
[0038]

화학식 10



[0039]

화학식 11



[0040]

**화학식 12**

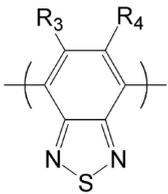


[0041]

[0042] (상기 식에서, R<sub>1</sub> 또는 R<sub>2</sub>는 C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub> 직쇄 또는 측쇄의 알킬기, C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub> 헤테로사이클로알킬, C<sub>6</sub>~C<sub>20</sub> 아릴 또는 그의 헤테로아릴이다.)

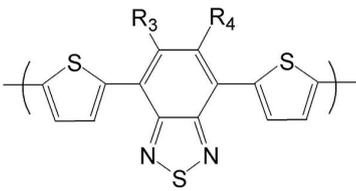
[0043] 또한, 바람직한 역셉터 단량체는 하기 **화학식 13** 내지 **화학식 18**로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 어느 하나를 사용하는 것이다.

**화학식 13**



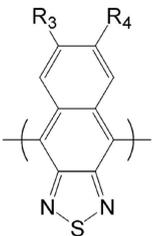
[0044]

**화학식 14**



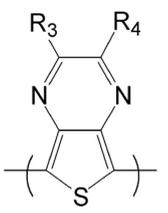
[0045]

**화학식 15**



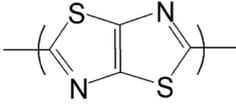
[0046]

**화학식 16**



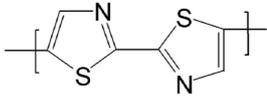
[0047]

화학식 17



[0048]

화학식 18



[0049]

[0050] (상기 식에서, R<sub>3</sub> 또는 R<sub>4</sub>는 C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub> 직쇄 또는 측쇄의 알킬기, C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub> 헤테로사이클로알킬, C<sub>6</sub>~C<sub>20</sub> 아릴 또는 그의 헤테로아릴이다.)

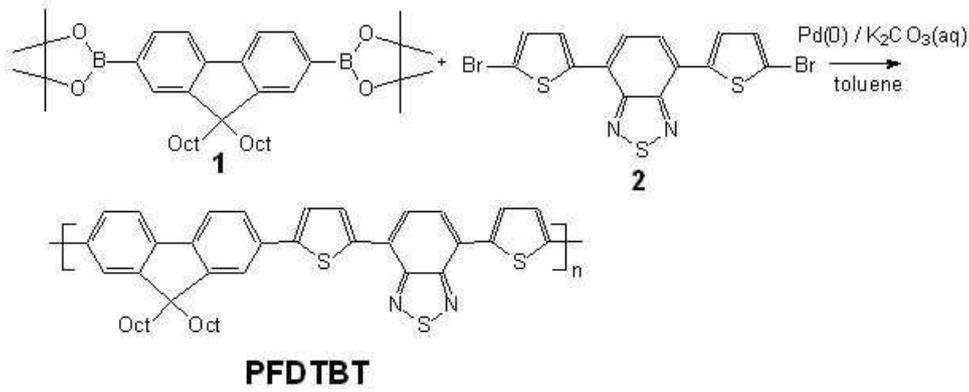
[0051] 본 발명의 반도체성 고분자에서 X와 Y는 상기 도너 단량체 또는 억셉터 단량체 이외에도, 공지된 다양한 전도성 작용기 또는 광흡수 기능을 가지는 어느 하나의 단량체 구조도 가능하다. 바람직하게는 X와 Y 모두 결정성을 가지는 싸이오펜 유도체가 될 수도 있다. 더욱 바람직하게는, X는 도너 작용기를 가지고, Y는 억셉터 작용기를 가지고 있어 도너-억셉터 형태의 낮은 밴드갭의 고분자를 구성할 수 있다.

[0052] 본 발명은 페릴렌 단위를 포함하는 반도체성 고분자가 전자공여체로 사용되는 유기 광전자소자용 재료로서의 그 용도를 제공한다.

[0053] 본 발명의 실시예에서는 바람직한 반도체성 고분자의 실시예로서, 그 하나는 9,9-디옥틸플러렌 및 4,7-디-2'-티에닐-2,1,3-벤조티아디아졸(DTBT)로 구성된 PFDTBT에 페릴렌 단위를 도입한 고분자이고(반응식 1); 다른 하나의 고분자는 2,2'-(9,9-디옥틸-9H-플러렌-2,7-다이일)디티오펜(FDT)와 DTBT로 구성된 고분자에 페릴렌 단위를 도입한 고분자(반응식 2)이다.

[0054] 다음 반응식 1과 2는 고분자의 합성 방법을 보여준다.

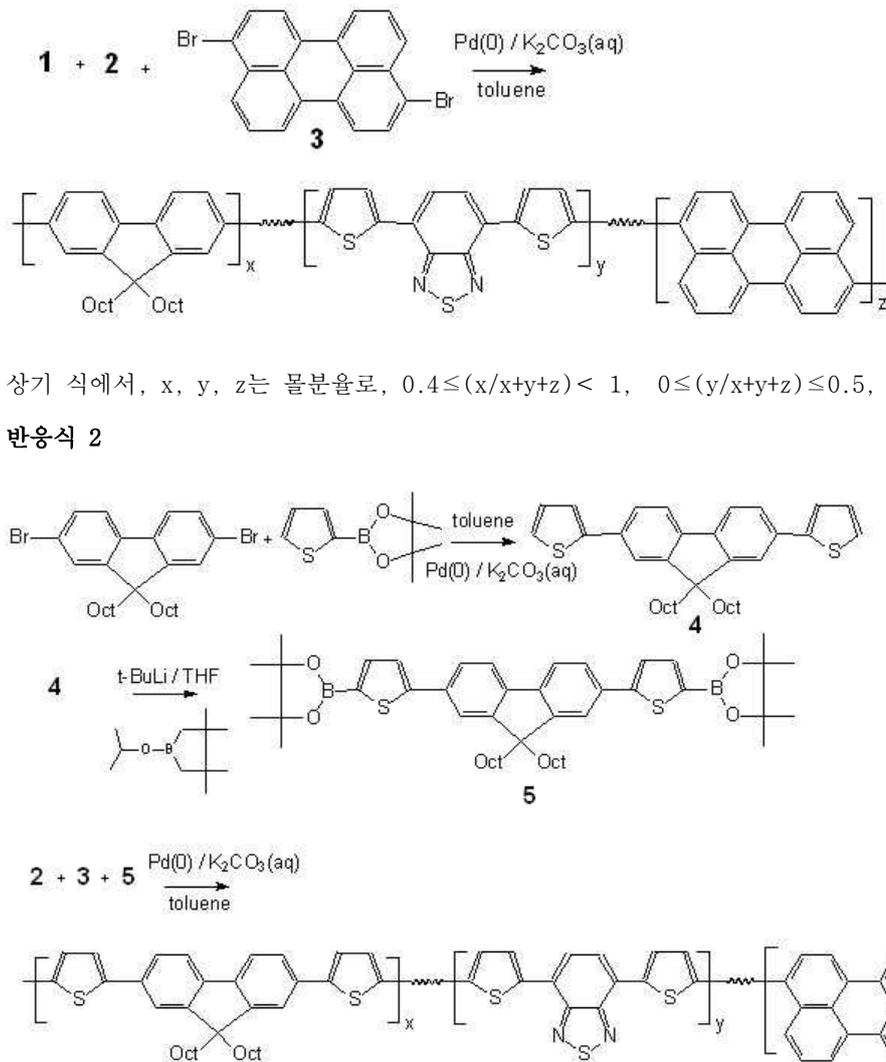
[0055] 반응식 1



[0056]

[0057] 상기 식에서, x, y, z는 몰분율로,  $0.4 \leq (x/x+y+z) < 1$ ,  $0 \leq (y/x+y+z) \leq 0.5$ ,  $0 < (z/x+y+z) \leq 0.25$ 를 만족한다.

[0058] 반응식 2



[0059]

[0060] 상기 식에서, x, y, z는 몰분율로,  $0.4 \leq (x/x+y+z) < 1$ ,  $0 \leq (y/x+y+z) \leq 0.5$ ,  $0 < (z/x+y+z) \leq 0.25$ 를 만족한다.

[0061] 이때, 본 발명은 반도체성 고분자의 주쇄에 25몰%이하, 종기로는 15몰% 이하, 더욱 바람직하게는 10 몰% 이하로 소량의 페렌렌 화합물을 도입함으로써, 밴드갭 에너지를 낮추고 결정화를 유도한 반도체성 고분자를 제공할 수 있다.

[0062] 이와 같은 본 발명의 반도체성 고분자는 용해성 내지 분산성이 우수하며, 액상 매질에 용해 또는 분산된 조성물로 제공될 수 있다. 여기서 액상 매질은 유기 용매를 포함하며, 구체적인 일례로 유기 용매는 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠 및 클로로포름으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 용매일 수 있으나, 이에 한정이 있는

것은 아니다.

- [0063] 본 발명의 반도체성 고분자는 막을 형성함에 있어서 유기용매에 용해시켜 도포시키는 공정, 즉 용액공정에 의해서 막을 형성할 수 있는데, 그 일례로 잉크젯 프린팅법, 스핀코팅법, 스크린 인쇄법 및 닥터 블레이드법에서 선택되는 하나의 방법으로 도포 또는 코팅되어 막을 형성할 수 있다.
- [0064] 상기 실시예에서 제시된 반도체성 고분자는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것이며, 상기 실시예의 기재로부터 이 기술분야의 통상의 지식을 가진 자라면, 본 발명에서 앞서 정의된 도너 또는 억셉터 형태의 조합에 의하여, 본 발명이 구현하고자 하는 다양한 반도체성 고분자를 용이하게 합성할 수 있을 것이다.
- [0065] 본 발명의 페닐렌 화합물이 도입된 반도체성 고분자를 전자공여체로 사용하고, 플러렌 유도체를 억셉터로 사용하는 경우, 유기 태양전지의 높은 에너지변환효율을 달성할 수 있다.
- [0066] 이에, 본 발명의 페닐렌 화합물이 도입된 반도체성 고분자는 유기 광센서(OPD), 유기발광다이오드(OLED), 유기 박막트랜지스터(O TFT), 유기 태양전지 등의 비선형 광학재료로 유용한 유기 광전자소자용 재료로 유용하다.
- [0067] 또한, 본 발명은 기관, 제1전극, 버퍼층, 광전변환층 및 제2전극으로 이루어지되, 상기 광전변환층이 상기 일 구현예들에 의한 페닐렌 화합물이 도입된 반도체성 고분자가 전자공여체로 사용되고, C<sub>60</sub> 플러렌 유도체 또는 C<sub>70</sub> 플러렌 유도체가 전자수용체로 배합된 광전변환 물질로 이루어진 유기 광전자소자(organic photovoltaic device) 및 이를 포함하는 유기 태양전지를 제공한다.
- [0068] 본 발명의 유기 태양전지는 하부에서부터 기관(110), 제1전극(120), 버퍼층(130), 광전변환층(140) 및 제2전극(150)이 적층된 구조에 있어서, 상기 광전변환층(140)이 본 발명에 따른 페닐렌 화합물이 도입된 반도체성 고분자가 전자공여체로 사용되고, C<sub>60</sub> 플러렌 유도체 또는 C<sub>70</sub> 플러렌 유도체가 전자수용체로 배합된 광전변환 물질 함유 용액으로 형성된 유기 광전자소자를 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 제조된 유기 광전자소자를 포함하는 광전소자의 모식도는 도 10에 도시한 바와 같고, 구체적인 일례는 도 4의 (a)에 도시한 바와 같을 수 있다.
- [0069] 또한, 본 발명의 유기 광전자소자는 상기 광전변환층(140)과 제2전극(150)사이에 전자전달층, 정공저지층 또는 옵티컬 스페이스(optical space)층을 도입할 수 있다.
- [0070] 본 발명의 유기 광전자소자는 전자공여체로 사용되는 반도체성 고분자가 페닐렌 화합물을 도입함으로써, 낮은 밴드갭 에너지를 갖고, 최종적으로 유기 태양전지의 높은 에너지변환효율을 구현할 수 있다.
- [0071] 본 발명의 유기 태양전지에 사용되는 기관(110)의 소재로는 투명 물질이 바람직하고, 그 일례로는 유리(glass) 또는 PET(polyethylene terephthalate), PEN(polyethylene naphthalate), PP(polypropylene), PI(polyamide), TAC(triacetyl cellulose) 등의 플라스틱이고, 더욱 바람직하게는 유리를 사용하는 것이다.
- [0072] 또한, 제1전극(120)은 상기 기관(110)의 일면에 스퍼터링, 스핀코팅 등의 방법을 사용하여 투명 물질을 도포하거나 필름 형태로 코팅하여 형성시킬 수 있다.
- [0073] 제1전극(120)은 애노드로 기능하는 부분으로서, 후술하는 제2전극(150)에 비하여 일함수가 작은 물질로서 투명성 및 도전성을 갖는 것이라면 특별히 제한되지 않고 사용될 수 있는데, 그의 바람직한 일례로는 ITO(indium-tin oxide), FTO(Fluorine doped tin oxide), ZnO-(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등이 사용될 수 있으며, 더욱 바람직하게는 ITO를 사용한다.
- [0074] 상기 제1전극(120)의 상부로 형성되는 버퍼층(130)은 폴리스티렌설포네이트로 도핑된 폴리(3,4-에틸렌다이옥시싸이오펜)[PEDOT:PSS]를 사용하여 정공이동도를 향상시킬 수 있다. 이때, 버퍼층(130)의 형성방법은 스핀코팅 등의 방법을 통하여 도입될 수 있다.
- [0075] 한편, 상기 버퍼층(130)의 상부에는 광전변환층(140)이 적층된다. 상기 광전변환층(140)은 전자공여체와 전자수용체의 접합 구조로 이루어지면서, 전자공여체와 전자수용체 사이의 매우 빠른 전하 이동현상으로 광기전력 효과를 제공한다.
- [0076] 이때, 본 발명은 광전변환층(140)의 재료로서, 전자공여체로서 본 발명의 페닐렌 화합물이 도입된 반도체성 고

분자를 사용하고, 전자수용체로서는 C<sub>60</sub> 풀러렌 유도체 또는 C<sub>70</sub> 풀러렌 유도체를 사용한다.

[0077] 또한, 본 발명의 광전변환층(140)의 광전변환 물질은 본 발명의 페릴렌 화합물이 도입된 반도체성 고분자와 C<sub>60</sub> 풀러렌 유도체 또는 C<sub>70</sub> 풀러렌 유도체간의 혼합비율이 1:0.5 ~ 1:6의 중량비로 배합되는 것이 바람직하다. 이 때, 본 발명의 페릴렌 화합물이 도입된 반도체성 고분자에 비하여, 풀러렌 유도체가 0.5 중량비 미만으로 배합되면, 결정화된 풀러렌 유도체의 함량이 부족하여 생성된 전자의 이동에 장애가 발생하고, 6 중량비를 초과하면, 광을 흡수하는 반도체성 고분자의 양이 상대적으로 줄어들어 광의 효율적인 흡수가 이루어지지 않아 바람직하지 않다.

[0078] 본 발명의 페릴렌 화합물이 도입된 반도체성 고분자와 C<sub>60</sub> 풀러렌 유도체 또는 C<sub>70</sub> 풀러렌 유도체가 배합되는 광전변환 물질은 단일 유기용매 또는 비점이 상이한 2종 이상의 유기용매에 용해시켜 용액을 제조하는데, 이때 사용되는 유기용매로는 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠 및 클로로폼으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 용매에 고형분 함량(광전변환 물질) 1.0 내지 3.0 중량%로 함유되도록 제조된다. 이때, 고형분 함량 1.0중량% 미만이면, 도입된 박막의 두께를 60nm 이상으로 유지하는데 문제가 있고, 3.0중량%를 초과 함유되면, 반도체성 고분자와 C<sub>70</sub> 풀러렌 유도체가 녹지 않는 부분이 많아 바람직하지 않을 수 있다.

[0079] 이후, 상기 광전변환 물질이 용해된 용액은 스핀코팅법, 스크린 인쇄법, 잉크젯 프린팅법 및 닥터 블레이드법에서 선택되는 하나의 방법으로 도포 또는 코팅되어 약 60nm 이상, 바람직하게는 65 내지 200 nm 두께의 광전변환층(140)으로 형성된다.

[0080] 제2전극(150)은 광전변환층(140)이 도입된 상태에서 약 10<sup>-7</sup> torr 이하의 진공도에서 알루미늄 등의 금속 물질을 100~200 nm로 진공 열 증착하여 광전변환층(140)의 상부에 적층될 수 있다.

[0081] 상기 제2전극(150)으로 사용될 수 있는 물질로는 금, 알루미늄, 구리, 은 또는 그들의 합금, 칼슘/알루미늄 합금, 마그네슘/은 합금, 알루미늄/리튬 합금 등을 포함하며, 바람직하게는 알루미늄 또는 알루미늄/칼슘 합금이다.

[0082] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 본 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것이며, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0083] (재료)

[0084] 풀러렌, 하이드로젠 브로마이드, 2,1,3-벤조티아디아졸, *n*-옥틸브로마이드, 브로민, 페릴렌, 디에틸에테르, *N*-브로모숙신이미드, 트리프로필(티오펜-2-일)스테인(tripropyl(thiophen-2-yl)stannane), 카본 테트라클로라이드, 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로레인(2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(tetrakis(triphenylphosphine)palladium)은 Aldrich로부터 구입한 것이다. [6,6]-페닐 C<sub>71</sub>-부티르 메틸 에스테르([6,6]-Phenyl C<sub>71</sub>-butyric acid methyl ester (C<sub>70</sub>-PCBM))는 Nano-C로부터 구입한 것이다. 모든 화학제품들은 추가적인 정제없이 사용하였다.

[0085] (측정)

[0086] <sup>1</sup>H- 및 <sup>13</sup>C NMR 분광분석은 Bruker AM-400 스펙트로미터를 이용하여 측정하였다. 흡수 스펙트럼들은 JASCO JP/V-570 모델을 이용하여 측정하였다. 고분자의 분자량은 겔투과 크로마토그래피(GPC, Waters high-pressure GPC assembly Model M590, 폴리스티렌 표준) 분석에 의해 결정하였다. 열적 분석은 Mettler Toledo TGA/SDTA 851<sup>o</sup>, DSC 822<sup>o</sup> 분석기(질소 분위기, 가열 및 냉각 속도 10 °C/min 조건)를 이용하여 수행하였다. 순환전압전류법(Cyclic voltammetry (CV) measurement)은 AUTOLAB/PGSTAT12(상온, 3개 전극소자(in TBABF<sub>4</sub> (0.10 M) 용액(in acetonitrile), 스캔 속도 50 mV/s) 상에서 수행하였다. 고분자 필름을 고분자 용액 내로 백금 구동 전극을 침지시키고 이를 에어-드라이하여 제조하였다. 백금 와이어를 상대전극으로 이용하여 Ag/Ag<sup>+</sup> 전극을 기준전극으로 사용하였다.

- [0087] <제조예>
- [0088] 2,7-디브로모-9,9-디옥틸-9H-플러렌(2,7-dibromo-9,9-dioctyl-9H-fluorene)의 합성 (1) [Johansson, D.M.; Theander, M. Granlund, T. Inganas, O. Andersson, M. R. Macromolecules 2001, 34, 1981 참조]:
- [0089] <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.52 (d, 1H), 7.50 (s, 1H), 7.44-7.47 (m, 3H), 7.43 (d, 1H), 1.99-1.95 (m, 4H), 1.31-1.29 (m, 24H), 0.98 (t, 6H);
- [0090] <sup>13</sup>C NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 151.1, 141.8, 134.1, 130.5, 127.4, 125.1, 50.8, 44.3, 33.1, 30.2, 29.9, 29.1, 22.4, 14.8
- [0091]
- [0092] 2,2'-(9,9-디옥틸-9H-플러렌-2,7-다이일)비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란)(2,2'-(9,9-dioctyl-9H-fluorene-2,7-diyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane))의 합성 (A)[Ranger, M. Rondeau, D. Leclerc, M. Macromolecules 1997, 30, 7686 참조]:
- [0093] <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.77 (d, 2H), 7.72 (d, 2H), 7.69 (s, 2H), 1.99-1.95 (m, 4H), 1.37 (s, 24H), 1.09-1.21 (m, 20H), 0.78 (t, 6H), 0.53 (m, 4H). <sup>13</sup>C NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 150.71, 144.14, 133.87, 129.16, 119.58, 83.93, 55.40, 40.30, 32.00, 30.15, 29.41, 29.36, 25.16, 23.83, 22.80, 14.27. Calcd for C<sub>41</sub>H<sub>64</sub>B<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: C=76.64; H=10.04; B=3.36; O=9.96. Found: C=76.61; H=10.01; B=3.38; O=9.97.
- [0094] 4,7-디브로모벤조[c][1,2,5]티아디아졸의 합성:
- [0095] HBR 150 mL 중의 벤조티아디아졸 10 g (73.44mmol)의 용액(48 %)에 100 mL HBr 의 Br<sub>2</sub> 용액(48 %) 35.21 g (220.32 mmol)을 매우 천천히 적가하였다. 6시간 동안 환류한 후, 오렌지색 고체 침전물을 얻었다. 얻어진 혼합물을 실온으로 냉각하고 NaHSO<sub>3</sub> 포화용액을 첨가하여 잔류 Br<sub>2</sub>를 중화시켰다. 이 혼합물을 여과하고 물로 철저히 세척하였다. 얻어진 고체를 차가운 디에틸 에테르로 한번 세척하고 플래쉬 크로마토그래피에 의해 정제하여 화합물 3 20.51 g (95%)을 얻었다.
- [0096] <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.73 (s, 2H);
- [0097] <sup>13</sup>C NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 152.6, 132.1, 113.6.
- [0098] 4,7-디-2'-티에닐-2,1,3-벤조티아디아졸(4,7-Di-2'-thienyl-2,1,3-benzothiadiazole)의 합성:
- [0099] 4,7-디브로모-2,1,3-벤조티아디아졸(4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole, 1.32 g, 4.5 mmol)과 THF(50 mL)에 비스(트리페닐포스핀)팔라듐(a)디클로라이드(bis(triphenylphosphine)palladium(a)dichloride, 95 mg, 0.09 mmol)를 교반한 용액에 트리프로필(티오펜-2-일)스테인(tripropyl(thiophen-2-yl)stannane, 1.5 g, 11.7 mmol)을 첨가하였다. 이 혼합물을 밤샘 환류시켰다. 얻어진 혼합물을 에틸 아세테이트와 브라인(brine)으로 추출하였다. 유기층을 분리하고 무수 황산마그네슘으로 건조하고 얻어진 용액을 증발시켜 농축하였다. 붉은색 고체를 크루드 생성물을 메탄올 중에서 재결정화하여 얻었다. 생성수율은 85 %이었다.
- [0100] <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.84 (s, 2H), 7.43 (d, 2H), 7.21 (t, 2H), 6.61 (d, 2H);
- [0101] <sup>13</sup>C NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 154.2, 138.2, 129.6, 128.0, 127.6.
- [0102] 4,7-디-2'-(5'-브로모)-티에닐-2,1,3-벤조티아디아졸(4,7-Di-2'-(5'-bromo)-thienyl-2,1,3-benzothiadiazole)

**(B)의 합성:**

[0103] 아세트산(25mL)에 4,7-디-2'-티에닐-2,1,3-벤조티아디아졸( 4,7-di-2'-thienyl-2,1,3-benzothiadiazole, 1.44 g, 4.8 mmol)을 교반한 용액에 어둠 속에서 NBS (2.05 g, 11.5 mmol)에 첨가하였다. 이 혼합물을 실온에서 36 시간 동안 교반하고 2 M HCl을 첨가하였다. 생성물을 클로로포름으로 추출하고 유기층을 10 % 소듐 바이설페이트, 2 M HCl 및 물로 완전하게 세척하고 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용매를 제거하여 검붉은색 결정을 얻고, 이를 클로로포름으로 재결정하여 생성물을 1.30 g (59 %) 얻었다.

[0104]  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.80 (dd, 4H), 7.13 (d, 2H);

[0105]  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  154.2, 140.8, 131.1, 129.6, 129.1, 128.0, 111.6;

[0106] Calcd for  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Br}_2\text{N}_2\text{S}_3$ : C,36.70; H,1.32; Br,34.88; N,6.11;S,20.99. Found: C,36.68; H,1.50; Br,34.78; N,6.18;S,21.11.

**[0107] 3,9-디브로모페틸렌의 합성 (C).**

[0108] 카본 테트라클로라이드 (200 mL)에 페틸렌(5 g, 19.81 mmol)을 교반한 용액에 암흑 속에서  $\text{Br}_2$  (8.81 g, 7.92 mmol)를 첨가하였다. 이 혼합물을 110°C에서 12시간 동안 교반하고 2 M HCl을 첨가하였다. 얻어진 생성물을 클로로포름으로 추출하고 유기층을 10 % 소듐 바이설페이트, 2 M HCl 및 물로 세척하고,  $\text{MgSO}_4$ 로 건조시켰다. 용매를 제거하여 검붉은색 결정을 얻고 이를 뜨거운 헥산으로 재결정하여 생성물을 2.81 g (63 %) 얻었다..

[0109]  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.21 (dd, 2H), 7.83 (dd, 2H), 7.80(dd, 2H), 7.40~7.37(m, 4H);

[0110]  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  118.0, 121.3, 124.1, 125.9, 126.9, 127.1, 128.2, 128.9, 130.1, 135.8;

[0111] Calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{Br}_2$ : C,58.55; H,2.42; Br,38.94.

**[0112] 2,2'-(9,9-디옥틸-9H-플러렌-2,7-다이일)디티오펜(2,2'-(9,9-dioctyl-9H-fluorene-2,7-diyl)dithiophene) (2)의 합성:**

[0113] **화합물 (1)** (7.3 g, 13.31 mmol), 5, -(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)티오펜-2-일륨(5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)thiophen-2-ylum, 6.23 g, 29.28 mmol) 및 50 ml 톨루엔을 2-목 플라스크에 질소분위기 하에서 정치시켰다. 2 M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  용액 32 ml를 주입하고  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0.46 g, 0.39 mmol) 과 aliquat 336 (0.53 g, 1.33 mmol)을 용액에 첨가하였다. 이 용액을 90°C에서 2시간 동안 환류시켰다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 반응 혼합물을 메틸렌 클로라이드 및 소금물로 추출하고 용매를 증발시켰다. 혼합물을 헥산을 이용한 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 액상의 상물을 수율 75%로 얻었다.

[0114]  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.65 (d, 2H), 7.60 (d, 2H), 7.55 (s, 2H), 7.37 (d, 2H), 7.28 (d, 2H), 7.09 (t, 2H), 2.01 (t, 4H), 1.20 (m, 20H), 0.77 (t, 6H), 0.67 (m, 4H);

[0115]  $^{13}\text{C}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  149.1, 141.0, 140.7, 133.5, 131.2, 129.0, 128.8, 128.2, 127.3, 125.1, 53.8, 44.1, 32.1, 30.0, 29.5, 29.3, 24.3, 22.5, 13.9.

**[0116] 5,5'-(9,9-디옥틸-9H-플러렌-2,7-다이일)비스(2-브로모티오펜)(5,5'-(9,9-dioctyl-9H-fluorene-2,7-diyl)bis(2-bromothiophene)) (3).**

[0117] 화합물 (2) (11 g, 19.82 mmol)와 N-브로모숙신이미드 (7.05 g, 39.64 mmol)를 질소분위기에서 1-목 둥근바닥 플라스크 내에서 아세트산과 클로로포름(8:2부피비) 100ml에 용해시켰다. 이 혼합물을 25°C에서 교반시켰다. 20 분 후 반응 혼합물을 메틸렌 클로라이드 및 브라인(brine)로 추출하고 용액을 증발시켰다. 이 혼합물을 헥산을

이용한 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 고체생성물을 수율 73%로 얻었다.

[0118]  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.60 (d, 2H), 7.47 (d, 2H), 7.42 (s, 2H), 7.10 (d, 2H), 7.04 (d, 2H), 2.01 (t, 4H), 1.20 (m, 20H), 0.77 (t, 6H), 0.67 (m, 4H);

[0119]  $^{13}\text{C-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  151.97, 146.63, 140.53, 132.75, 130.99, 124.79, 123.17, 120.42, 119.93, 111.24, 55.45, 40.42, 31.90, 30.04, 29.31, 29.26, 23.83, 22.72, 14.19.

[0120] 2,2'-(5,5'-(9,9-디옥틸-9H-플러렌-2,7-다이일)비스(티오펜-5,2-다이일)비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란(2,2'-(5,5'-(9,9-dioctyl-9H-fluorene-2,7-diyl)bis(thiophene-5,2-diyl))bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) (A1)의 합성:

[0121] n-헥산 중의 n-BuLi 용액 (11.26 ml, 2.0 M)을  $-70^\circ\text{C}$ 에서 dry THF (150 ml) 중의 화합물 (3)(5 g, 9.01 mmol)에 첨가하였다. 이 혼합물을  $-70^\circ\text{C}$ 에서 30분 동안 교반하고, 2-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일옥시)프로판-1-일륨(2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yloxy)propan-1-ylum, 5.52 ml, 27.03 mmol)을  $-70^\circ\text{C}$ 에서 첨가하였다. 이 혼합물을 실온에 도달할 때까지 밤샘 교반하였다. 결과된 혼합물을 메틸렌 클로라이드와 브라인(brine)으로 추출하고 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 여과 후, 용매를 증발시켰다. 생성물을 수율 56%로 얻었다.

[0122]  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.43~7.63 (m, 10H), 1.96 (t, 4H), 1.35(s, 24H), 1.20 (m, 20H), 0.77 (t, 6H), 0.67 (m, 4H);

[0123]  $^{13}\text{C-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  152.14, 151.93, 140.68, 138.30, 133.24, 128.20, 125.19, 124.42, 120.73, 120.31, 84.30, 55.37, 40.52, 31.89, 30.11, 29.34, 29.28, 24.92, 23.87, 22.71, 14.20;

[0124] Calcd for  $\text{C}_{49}\text{H}_{68}\text{B}_2\text{O}_4\text{S}_2$ : C,72.94; H,8.50; B,2.68; O,7.93;S,7.95. Found: C,73.10; H,8.42; B,2.70; O,7.95;S,7.81.

[0125] <실시예>

[0126] 중합 공정

[0127] 공중합체를 Suzuki coupling polymerization[Svensson, M. Zhang, F. Veenstra, S.C. Verhees, W. J. H. Hummelen, J. C.; Kroon, J. M.; Inganas, O.; Andersson, M. R Adv.Mater.,2003,15,988-991; Miyaura, N. Suzuki, A Chem. Rev. 95 (1995) 2457: 10 Ranger, M. Leclerc, M Macromolecules 32 (1999) 3306 기재 참조]에 의거하여 합성하였다.

[0128] 2,2'-(9,9-디옥틸-9H-플러렌-2,7-다이일)비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란(2,2'-(9,9-dioctyl-9H-fluorene-2,7-diyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane)), 2,2'-(5,5'-(9,9-디옥틸-9H-플러렌-2,7-다이일)비스(티오펜-5,2-다이일)비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란(2,2'-(5,5'-(9,9-dioctyl-9H-fluorene-2,7-diyl)bis(thiophene-5,2-diyl))bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane)) 및 4,7-디-2'-(5'-브로모)-티에닐-2,1,3-벤조티아디아졸( 4,7-Di-2'-(5'-bromo)-thienyl-2,1,3-benzothiadiazole), 3,9-디브로모페릴렌 단량체들을 상술한 것과 같이 합성하였다. 2 M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (8 ml), 테트라키스-(트리페닐포스핀)팔라듐(tetrakis-(triphenylphosphine)palladium, 0.06 g) 및 무수 톨루엔 15ml 중의 aliquat 336 (0.07 g)의 반응 혼합물을  $90^\circ\text{C}$ 에서 3일 동안 교반하고, 엔드캐핑제로서 무수 톨루엔 1ml에 용해된 과량의 1-브로모벤젠과 페닐 보론산을 첨가하고 12시간 동안 계속하여 교반하였다. 반응혼합물을  $50^\circ\text{C}$ 까지 냉각시키고 200mL의 메탄올을 강렬하게 교반된 혼합물에 서서히 첨가하였다. 고분자 화이버를 여과 및 메탄올과 아세톤으로 재침전시켜 얻었다. 얻어진 고분자들을 속실텍 장치 중에서 아세톤으로 2시간 동안 세척하여 올리고머와 촉매 잔사를 제거하고 고분자의 클로로포름 용액으로 컬럼 크로마토그래피하여 얻었다. 클로로포름/메탄올 중의 재침전 공정을 여러 번 반복하였다. 결과된 고분자들은 통상의 유기 용제에 가용이었다.

- [0129] **비교예 1:** 폴리(2,7-(9,9'-디옥틸-플러렌)-*alt*-5,5'-(4',7'-디-2-티에닐-2',1',3'-벤조티아디아졸)(Poly(2,7-(9,9'-dioctyl-fluorene)-*alt*-5,5'-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole), PFDTBT)
- [0130] 2,2'-(9,9-디옥틸-9H-플러렌-2,7-다이일)비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란(2,2'-(9,9-dioctyl-9H-fluorene-2,7-diyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane), 0.5 g, 0.78 mmol)을 4,7-디-2'-(5'-브로모)-티에닐-2,1,3-벤조티아디아졸(4,7-di-2'-(5'-bromo)-thienyl-2,1,3-benzothiadiazole, 0.40 g, 0.87 mmol, 1.1 equiv), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(3.0 mg, 2.6 μmol) 및 톨루엔 (10 mL)과 혼합한 것을 반응물로 하여 상술한 일반적인 중합공정을 통해 고분자를 얻었다.
- [0131] <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.12~7.44 (12H), 1.96 (4H), 1.35 ~ 0.67 (30H);
- [0132] Element Anal. Found: C,70.98; H,6.17; N,4.86; S,20.16.
- [0133] **실시예 1:** 폴리(2,7-(9,9'-디옥틸-플러렌)-*ran*-5,5'-(4',7'-디-2-티에닐-2',1',3'-벤조티아디아졸)-*ran*-3'',9''-(페릴렌)) (PFDTBT\_5Per)
- [0134] 2,2'-(9,9-디옥틸-9H-플러렌-2,7-다이일)비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란) (0.5 g, 0.78 mmol)을 4,7-디-2'-(5'-브로모)-티에닐-2,1,3-벤조티아디아졸 (0.32 g, 0.691 mmol, 0.9 equiv), 3,6-디브로모페릴렌 (0.032 g, 0.078 mmol, 0.1 equiv), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (3.0 mg, 2.6 μmol) 및 톨루엔 (10 mL)과 혼합한 것을 반응물로 하여 상술한 일반적인 중합공정을 통해 고분자를 얻었다.
- [0135] <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.22~7.44 (22H), 1.96 (4H), 1.35 ~ 0.67 (30H);
- [0136] Element Anal. Found: C,75.47; H,6.77; N,3.41; S,14.99.
- [0137] **실시예 2:** 폴리(2,7-(9,9'-디옥틸-플러렌)-*ran*-5,5'-(4',7'-디-2-티에닐-2',1',3'-벤조티아디아졸)-*ran*-3'',9''-(페릴렌)) (PFDTBT\_10Per)
- [0138] 2,2'-(9,9-디옥틸-9H-플러렌-2,7-다이일)비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란) (0.5 g, 0.78 mmol)을 4,7-디-2'-(5'-브로모)-티에닐-2,1,3-벤조티아디아졸 (0.28 g, 0.62 mmol, 0.8 equiv), 3,6-디브로모페릴렌 (0.06 g, 0.14 mmol, 0.2 equiv), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (3.0 mg, 2.6 μmol) 및 톨루엔 (10 mL)과 혼합한 것을 반응물로 하여 상술한 일반적인 중합공정을 통해 고분자를 얻었다.
- [0139] <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.22~7.44 (22H), 1.96 (4H), 1.35 ~ 0.67 (30H);
- [0140] Element Anal. Found: C,76.29; H,6.37; N,3.77; S,16.19.
- [0141] **비교예 2:** 폴리(2,2'-(9,9-디옥틸-9H-플러렌-2,7-다이일)디티오펜-*alt*-5,5'-(4',7'-디-2-티에닐-2',1',3'-벤조티아디아졸)) (PF2DTBT)
- [0142] 2,2'-(5,5'-(9,9-디옥틸-9H-플러렌-2,7-다이일)비스(티오펜-5,2-다이일))비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란) (0.5 g, 0.61 mmol)을 4,7-디-2'-(5'-브로모)-티에닐-2,1,3-벤조티아디아졸 (0.34 g, 0.74 mmol, 1.2 equiv), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (3.0 mg, 2.6 μmol) 및 톨루엔(10mL)과 혼합한 것을 반응물로 하여 상술한 일반적인 중합공정을 통해 고분자를 얻었다.
- [0143] <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.18~7.44 (16H), 1.96 (4H), 1.35 ~ 0.67 (30H);
- [0144] Element Anal. Found: C,66.82; H,5.08; N,3.30; S,22.76.
- [0145] **실시예 3:** 폴리(2,2'-(9,9-디옥틸-9H-플러렌-2,7-다이일)디티오펜-*ran*-5,5'-(4',7'-디-2-티에닐-2',1',3'-벤조

**티아디아졸)-*ran*-3'',9''-(페릴렌)) (PF2DTBT\_5Per)**

[0146] 2,2'-(5,5'-(9,9-디옥틸-9H-플러렌-2,7-다이일)비스(티오펜-5,2-다이일))비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란) (0.5 g, 0.61 mmol)을 4,7-디-2'-(5'-브로모)-티에닐-2,1,3-벤조티아디아졸 (0.25 g, 0.54 mmol, 0.9 equiv), 3,6-디브로모페릴렌 (0.025 g, 0.06 mmol, 0.1 equiv), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (3.0 mg, 2.6 μmol) 및 톨루엔 (10 mL)과 혼합한 것을 반응물로 하여 상술한 일반적인 중합공정을 통해 고분자를 얻었다.

[0147] <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.21~7.44 (26H), 1.96 (4H), 1.35 ~ 0.67 (30H);

[0148] Element Anal. Found: C,68.65; H,5.46; N,3.01; S,23.12

**실시예 4: 폴리(2,2'-(9,9-디옥틸-9H-플러렌-2,7-다이일)디티오펜-*ran*-5,5'-(4',7'-디-2-티에닐-2',1',3'-벤조티아디아졸)-*ran*-3'',9''-(페릴렌)) (PF2DTBT\_10Per)**

[0150] 2,2'-(5,5'-(9,9-디옥틸-9H-플러렌-2,7-다이일)비스(티오펜-5,2-다이일))비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란) (0.5 g, 0.61 mmol)을 4,7-디-2'-(5'-브로모)-티에닐-2,1,3-벤조티아디아졸 (0.22 g, 0.49 mmol, 0.8 equiv), 3,6-디브로모페릴렌 (0.05 g, 0.12 mmol, 0.2 equiv), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (3.0 mg, 2.6 μmol) 및 톨루엔 (10 mL)과 혼합한 것을 반응물로 하여 상술한 일반적인 중합공정을 통해 고분자를 얻었다.

[0151] <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.21~7.44 (26H), 1.96 (4H), 1.35 ~ 0.67 (30H);

[0152] Element Anal. Found: C,73.40; H,5.94; N,2.41; S,20.91.

**유기박막트랜지스터(Organic Thin-Film Transistor Devices)의 제작**

[0154] 박막트랜지스터를 실리콘 웨이퍼 상에 공기, 수분 또는 뭇을 제외하고 특별한 처치를 두지 않고 실온 조건 하에서 하부 접촉방식(bottom contact geometry)에 의해 제작하였다(channel length L = 12 μm, width W = 120 μm).

[0155] 열적 실리콘 산화물층 300nm을 갖는 두껍게 n-도핑된 실리콘 웨이퍼를 기판/게이트 전극으로, 게이트 유전체로써 제공한 하부 SiO<sub>2</sub>층과 함께 사용하였다. 웨이퍼 기판의 SiO<sub>2</sub> 면을 130℃에서 20분 동안 피라나 용액(piranha solution, (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>))을 이용하여 세척하고, 세척된 웨이퍼를 톨루엔 중의 1.0mM 옥틸-트리클로로실란(OTS-8) 내에 침지(실온, 질소기류 하에서 2시간)하였다. 클로로벤젠에 상기 비교예 및 실시예들로부터 얻어진 고분자를 0.5중량%로 녹인 용액을 1000rpm의 속도로 스핀 코팅하여 60nm 두께의 반도체층을 형성하였다. 이어서, 금 소스/드레인 전극 쌍을 웨도우 마스크를 통해 진공 증착에 의해 증착시켰다. TFT 소자의 웨이퍼 이면의 실리콘 산화물을 HF로 제거하여 유전 게이트 콘택트를 제공하였다.

**광전소자(photovoltaic device)의 제작**

[0157] 상기 실시예 및 비교예들로부터 얻어진 고분자와 PC<sub>71</sub>BM 복합체 용액(1:5 중량비)을 1,2-디클로로벤젠을 용매로 사용하여 제조하였다. 농도는 1.0 내지 2.0중량%로 조절하였다. PCBM의 광학적 흡수 스펙트럼의 측정은 용액을 미리 세정된 UV-급 실리콘 기판 상에 스핀시켰다. 고분자 광전소자를 전형적인 샌드위치 구조(ITO/PEDOT:PSS/활성층/LiF 또는 TiO<sub>x</sub>/Al)로 제작하였다. ITO 코팅된 유리 기판을 일반적인 세정공정, 세정제 중의 초음파처리 및 증류수, 아세톤 및 2-프로판올에 의한 세정으로 세척하였다. 45 nm 두께를 갖는 PEDOT:PSS (Baytron P)를 ITO 면을 10분 동안 오존에 노출시킨 후 ITO 기판 상에 스핀 코팅하였다. PEDOT:PSS 층을 핫 플레이스 상에서 140℃로 10분 동안 베이킹하였다. 활성층은 0.45 μm (PTFE) syringe filter를 통해 필터링한 후 미리 용해시킨 복합체 용액을 스핀코팅하였다. 얻어진 소자 구조체를 열적 증류기 내에서 3x10<sup>-6</sup> torr 진공 하에서 고분자 활성층 상에 0.7 nm 두께의 LiF 및 최상부 전극으로써 100 nm 두께의 Al 캐소드를 증착하여 완성하였다. 모든 고분자

광전셀의 전류 밀도-전압 (J-V) 특성을 Oriel 1000W solar simulator에 의해  $100 \text{ mW/cm}^2$  (AM 1.5 G)로써 태양 광을 모사한 조명하에서 측정하였다. 전기적 데이터를 Keithley 236 source-measure unit를 이용하여 기록하고 모든 특성을 실온 환경 하에서 수행하였다. 조도를 NREL에서 보정된 PV measurements Inc.의 표준 Si 포토다이오드 검출기에 의해 보정하였다. IPCE(incident photon-to-current conversion efficiency)를 광원으로써 할로겐 램프를 구비한 360 내지 800 nm (PV measurement Inc.) 범위의 파장 함수로써 측정하고 실리콘 표준 포토다이오드를 이용하여 보정하였다. 박막의 두께는 KLA Tencor Alpha-step IQ surface profilometer로 정확도  $\pm 1 \text{ nm}$ 로 측정하였다.

[0158] **결과**

[0159] **(1) 폴리머의 합성 및 특성**

[0160] 고분자의 합성은 상기 반응식 1 내지 2로 나타낸 것과 같이, 디브로모아릴과 디브로라닐아릴 시약 사이의 팔라듐-촉매화된 스즈키 커플링 반응을 이용하여 수행하였다. 합성된 고분자들을 클로로포름, 클로로벤젠, 톨루엔 등과 같은 통상의 유기 용매 중에 용해시켜, 얻어진 고분자 용액을 스핀 코팅하여 균일한 박막을 형성하였다. 합성된 고분자들의 중량평균분자량( $M_w$ )을 폴리스티렌을 이용한 GPC에 의해 분산도(PDI =  $M_w/M_n$ ) 범위 1.86 내지 3.49 (표 1 기재)로 결정하였다. 흥미롭게도, 페틸렌 함유 고분자는 PDI 값이 페틸렌을 포함하지 않은 것보다 더 컸는데, 이는 아마도 페틸렌의 입체장애효과와 디브로라닐 플러렌과 커플링할 때 두 개의 디브로모 아릴 화합물 사이의 공중합 경쟁에 기인한 것으로 여겨진다. 또한 비교예 1로부터 얻어진 PFDTBT는 동일한 방법으로 제조된 다른 폴리플러렌류에 비하여 낮은 분자량을 갖는다. 고분자의 제한된 용해도는 고분자 백본을 따르는 다수의 비치환된 방향족 고리들이 일으키는 것으로, 이는 불용인 높은 분자량을 갖는 사슬을 만든다.

[0161] **(2) 열적 특성**

[0162] 고분자들의 열적특성을 열중량분석법(TGA)에 의해 조사하였다. 모든 합성된 고분자들은 우수한 열안정성을 보였는바, 이는 표 1로 요약한 것과 같이  $350^\circ\text{C}$  이상의 가열에서 5% 중량손실이 일어나는 것으로 확인할 수 있다. 고분자의 열적으로 유도된 상전이 특성을 질소 분위기 하에서 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 조사하였다. 표 1에서 보여지는 것과 같이, 고분자의 유리전이온도 ( $T_g$ )는  $105\text{-}135^\circ\text{C}$ 에 있다. 흥미롭게도, 공중합체의  $T_g$ 가 공중합체 중의 페틸렌의 비가 증가함에 따라 증가함을 확인할 수 있다. 한편 이들 6종의 폴리머들 중에서, 실시예 1(PFDTBT-5Per)과 실시예 2(PFDTBT-10Per)의 경우 도 3으로 보여지는 DSC 결과와 같이, 냉각 공정을 적용하여 측정하였을 때 반결정화를 구현하였다.  $158.9^\circ\text{C}$ ,  $191.8^\circ\text{C}$ 에서 하나의 단일한 비대칭적 결정피크가 하부 온도를 따라 꼬리를 물고 관찰되었다. 냉각 사이클에서 결정화 온도 ( $T_c$ )는 도 3의 삽입부로 도시하였다.

[0163] **(3) 광학적 특성**

[0164] 고분자들의 광역학적 특성을 조사하기 위해, 흡수스펙트럼을 클로로포름 용액 및 박막 모두에서 기록하였으며, 이를 도 1(용액 중), 2(박막) 및 표 2로 나타내었다. 용액 중에서, 고분자들은 두 개의 명확한 흡수 밴드를 나타내는데, 첫 번째 흡수 피크들은 대략  $412\text{nm}$ 에서 보이며 이는 공역화된 백본의  $\pi-\pi^*$  전이와 관련된 것이고, 긴 파장에서의 피크들은 공역화된 주사슬과 부속된 수용체기 사이의 강한 내부 전하 이동(ICT) 상호작용에 기인한 것으로 보인다. 고분자 용액의 최대 흡수는  $500\text{-}550 \text{ nm}$  부근에 있다. 공중합체 내의 페틸렌 비가 증가함에 따라 고분자 용액의 최대 흡수는 더 긴 파장 영역으로 쉬프트된다.

[0165] 흥미롭게도, 페틸렌 함유 고분자들은 광범위한 흡수에 걸쳐 관찰된다. 특히, 실시예 2(PFDTBT-10Per)와 실시예 4(PFD2TBT-10Per)의 고분자는 이들의 흡수 스펙트럼이  $400\text{-}500 \text{ nm}$  범위 내에서 폭넓은 플레토를 보여준다. 흡수 스펙트럼들을 비교하면, 명확하게, 가시 범위( $400\text{-}460\text{nm}$ )내에서 고분자의 흡수가 고분자 주쇄 내의 페틸렌의 포접에 의해 초래된다.

[0166] 폴리머 박막 또한 유사한 흡수 경향을 보이나, 흡수밴드들이 용액의 결과에 비하여 보다 더 많이 쉬프트되었다. PFDTBT-10Per과 PFD2TBT-10Per 박막은 각각  $550 (391) \text{ nm}$ ,  $549 (414) \text{ nm}$ 에서 최대흡수를 보였다. 고체 상태에서 고분자 사슬 사이의 강한 사슬내 상호작용은 흡수 피크와 온셋(onset)에서 레드-쉬프트로 결과된다. 폴리머들의 광학적 밴드갭들을 고분자 필름의 흡수 온셋(onset)로부터 얻었다. 공중합체의 측정된 광학적 밴드갭들은

1.92~1.81 eV 범위 내에 있다. 표 2와 같이, PFDTBTs는 온셋 흡수가 540~555 nm에서 갖는바, 이는 고분자가 다른 고분자들과 대비할 때 유의적으로 더 큰 밴드갭을 가짐을 지시한다. 도너-어셉터-도너 세그먼트 중에서 DTBT 단위는 photon capture가 더 긴 파장에 도달하기에 충분한 전자 결합이 아니다. 또한, PFDTBTs에 대한 상대적으로 큰 광학적 밴드갭인 1.89~1.92 eV는 높은  $V_{oc}$ 를 제공하는 다른 공중합체들과 대비할 때 진공으로부터 더 떨어진 HOMO 포지션을 함축한다.

[0167] (4) 전기화학적 특징

[0168] 전기화학적 순환전압법(CV)을 고분자의 레독스 특징을 조사하고 이들의 HOMO 및 LUMO 에너지 준위를 판단하기 위하여 폭넓게 수행하였다. CV를 디클로로메탄 중의  $Bu_4NBF_4$  (0.10 M) 용액에서, 아르곤의 프로텍션 하에 실온으로 스캔 속도 100 mV/s로 수행하였다. 백금 플레이트를 구동 전극으로 사용하였다. 백금 와이어를 상대 전극으로, 그리고  $Ag/AgNO_3$  전극을 표준전극으로 하였다. 전기화학적 측정의 결과를 표 2에 요약하였다. HOMO 에너지 준위는  $E_{ox}$ 와 페로센을 이용하여 산출하였다.

[0169] 또한, 고분자들의 LUMO 에너지 준위를 공중합체 필름의 흡수 스펙트럼들의 온셋으로부터 산출하였다. 정확한 레독스 포텐셜을 얻기 위해, 기준전극을 페로센/페로세늄( $Fc/Fc^+$ )으로 보정하고, 이것들의 레독스 포텐셜을 진공에 대하여 -4.80 eV의 절대 에너지 준위를 갖는 것으로 예측한다.

[0170] 그 결과로, HOMO 에너지 값들은 다음 식을 이용하여 계산된다.

[0171] 
$$E_{HOMO} = (E_{onset,ox} + 4.4)eV$$

[0172] 상기 식에서,  $E_{onset,ox}$ 는  $Ag/Ag^+$ 에 대한 온셋 산화 포텐셜이다.

[0173] 실시예 및 비교예들로부터 얻어진 공중합체 필름의 HOMO 에너지 준위 값들은 -5.70 ~ -5.50 eV로 계산되어진다.

[0174] 고분자들의 LUMO 에너지 준위는 다음 식을 이용하여 HOMO 에너지 준위 및  $E_g^{opt}$ 로부터 추정된다.

[0175] 
$$E_{LUMO} = E_{HOMO} + E_g^{opt}$$

[0176] 이로부터 얻어진 LUMO 에너지 준위는 -3.81 ~ -3.64 eV 부근의 값이다.

[0177] 페릴렌 함량의 증가는, 높은 전자 친화도를 갖고 해당 고분자의 HOMO 에너지 준위에 있어서의 증가를 초래한다. 실시예 및 비교예들로부터 얻어진 중합체의 광학 밴드갭 및 HOMO/LUMO 에너지 준위들을 다음 표 2 및 도 4에 나타내었다. 이 결과는 고분자 백본에 페릴렌을 포함하는 것이 FDTBT(또는 PFD2TBT)-페릴렌의 밴드갭들이 PFDTBT(또는 PFD2TBT)의 그것과 대비하였을 때 좁은 밴드갭을 초래함을 확인할 수 있다. 이는 페릴렌의 포함에 의해 발생된 폴리머 주사슬을 따르는 효과적인 공액화 길이의 상승에 기인한 증거이다.

[0178] (5) 고분자 박막의 TFT 특성

[0179] 전하 수송체의 전계 이동도를 측정하기 위해, 유기박막트랜지스터(OTFT)를 하부전극법(bottom contact geometry; channel length  $L = 12 \mu m$ , width  $W = 120 \mu m$ )을 이용하여 질소 하에서 제작하였다.

[0180] 두겹계 n-도핑된 실리콘 웨이퍼를 기판/게이트 전극으로, 열적으로 성장된  $SiO_2$  유전체 막(200 nm)과 함께 사용하였다. 반도체 활성층을 0.5 wt % 클로로벤젠 용액으로 스핀코팅하였다. 다음, 금 소스/드레인 전극 쌍을 웨도우 마스크를 통해 진공 증발(at  $\sim 10^{-7}$  torr)에 의해 두께 50 nm로 열적으로 증착하였다. 고분자의 TFT 소자들은 전형적인 p-채널 트랜지스터 특징을 보였다. 도 5는 고분자들의 transfer curve들이고, 표 3에 TFT 특성들을 요약하였다(output curves in ESI †). 전계이동도를 다음 식을 이용하여 포화영역 regime에서 산출하였다.

[0181] 
$$I_{ds} = (W/2L) \mu C_i (V_{gs} - V_{th})^2$$

- [0182] 상기 식에서,  $I_{ds}$ 는 포화 영역에 있어서 드레인-소스 전류;  $W$ 와  $L$ 은 각각 channel width와 length;  $\mu$ 는 전계이동도,  $C_i$ 는 절연막의 단위 면적당 용량(capacitance per unit area of the insulating layer); 그리고  $V_{gs}$ 와  $V_{th}$ 는 각각 게이트 및 바닥 전압.
- [0183] 비교예 1(PFDTBT), 실시예 1(PFDTBT-5Per) 및 실시예 2(PFDTBT-10Per)의 전계이동도는 각각  $1.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $1.2 \times 10^{-4}$  및  $5.3 \times 10^{-4}$ 로 결정되었다. 반면에, 비교예 2(PFD2TBT), 실시예 3(PFD2TBT-5Per) 및 실시예 4(PFD2TBT-10Per)는 각각  $2.7 \times 10^{-6}$ ,  $1.1 \times 10^{-5}$ , 및  $2.1 \times 10^{-5}$ 으로 결정되었다. 고분자들의 딱딱하고 편평한 페닐렌 구조가 유효한 분자구조내  $\pi$ - $\pi$  stacking로 인한 이동도 상승에 중요한 역할을 하는 것으로 보여진다. DSC 결과에 따르면, 우수한 결정화 특성이 페닐렌의 비를 상승시킴에 따라 관찰되었다. 또한 도 5로 보여지는 바와 같이, 더 높은 운반자 이동도의 증가의 주요한 이유이다. 이동도 결과는 광전 특성과 아주 잘 일치함을 하기에서 상술한다.
- [0184] (6) 광전 특성(Photovoltaic Properties)
- [0185] 광전소자를 p-형 전자 도너로써 상기 실시예 및 비교예들로부터 얻어진 중합체를 사용하고, n-형 어셉터로써 PC<sub>71</sub>BM([6,6]-phenyl C<sub>71</sub>-butyric acid methyl ester)을 사용하여 제작하고, 그 결과로서, 높은 에너지 흡수가 소자의 광전변환효율에 있어서 개선을 초래할 것으로 기대하였다. ITO/PEDOT:PSS/Polymer+ PC<sub>71</sub>BM/LiF/Al 와 ITO/PEDOT:PSS/Polymer+ PC<sub>71</sub>BM /TiO<sub>x</sub>/Al 소자 구조로 광전소자 2종을 제작하고 특징을 분석하였다.
- [0186] 용액공정 가능한 티타늄 아산화물(TiO<sub>x</sub>)층을 벌크 이종접합(bulk heterojunction, BHJ)층 사이에 광학 스페이서 및 정공 블록커로 도입하고, 그리고 이를 상부 금속 전극으로 하였다. 실시예들로부터 얻어진 페닐렌 함유 고분자들(PFDTBT-Per과 PFD2TBT-Per)은 PFTBT와 PFD2TBT에 대비하여 더 우수한 광전 성능을 보여주었다. 개방전압( $V_{oc}$ )은 고분자의 HOMO와 전자 어셉터인 PC<sub>71</sub>BM의 LUMO와의 에너지 차이값에 근접하였다.
- [0187] 소자를 LiF를 이용하여 제조하였을 때, 비교예 1(PFDTBT), 실시예 1(PFDTBT-5Per) 및 실시예 2(PFDTBT-10Per)의 측정된 단락전류밀도 ( $J_{sc}$ )는 각각  $5.92 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ,  $5.77 \text{ mA}/\text{cm}^2$  및  $7.19 \text{ mA}/\text{cm}^2$  이었다. 반면에, 비교예 2(PFD2TBT), 실시예 3(PFD2TBT-5Per) 및 실시예 4(PFD2TBT-10Per)는 각각  $5.02 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ,  $5.54 \text{ mA}/\text{cm}^2$  및  $5.95 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 이었다. 공중합체 중 페닐렌의 비가 증가됨에 따라 해당 소자의 단락전류밀도( $J_{sc}$ ), 충밀계수(FF) 및 PCE 또한 상승하였다. 교류구조에 대한 상위  $J_{sc}$  값은 더 나은 molecular ordering과  $\pi$ - $\pi$  stacking, 구조적 규칙성 및 결과한 더 높은 수용체 이동도의 면에서 이해될 수 있다. 게다가 3,9-위치 페닐렌은 높은 전자 및 정공이동성 물질이다. 페닐렌 고분자들을 함유하는 소자는 더 높은 단락전류밀도를 얻을 수 있었다.
- [0188] 실시예 및 비교예들로부터 얻어진 중합체 중에서, 실시예 2로부터 얻어진 PFDTBT-10Per는 전자 어셉터로써 PC<sub>71</sub>BM과 함께 가장 좋은 광전 성능 ( $V_{oc} = 0.74 \text{ V}$ ,  $J_{sc} = 7.19 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , PCE = 2.16 %)을 나타내었다.
- [0189] 또한, 티타늄 아산화물(TiO<sub>x</sub>)층의 효율이 상부박막의 활성층에 대해 더 높아질 것으로 기대되었다. TiO<sub>x</sub>에 의한 정공 블록킹은 또한 경박필름 소자에 있어서 더 중요하다. 상술한 "반도체성 고분자 : PC<sub>71</sub>BM"을 포함하는 태양 전지들에 있어서, 활성층의 두께는 대략 80nm이고 TiO<sub>x</sub> 층 두께는 약 10 nm이다. TiO<sub>x</sub> 를 이용한 소자는 LiF를 이용한 소자에 비하여 더 나은 광전 성능을 나타내었다. 이 경우에 있어서, 실시예 2의 PFDTBT-10Per가 전자 어셉터로서 PC<sub>71</sub>BM와 함께 가장 우수한 광전 성능을 보여주었다( $V_{oc} = 0.81 \text{ V}$ ,  $J_{sc} = 9.61 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , PCE = 3.16 %). DSC 결과에 따르면, 우수한 결정화 특성이 페닐렌의 비가 증가함에 따라 관찰되었다. 또한 이는 도 6 및 도 7로 도시한 바와 같이, 더 높은 PCE를 일어나게 하는  $J_{sc}$ , FF 향상의 주요한 원인이다.
- [0190] 도 8은 ITO/PEDOT:PSS/PFDTBT-10Per+ PC<sub>71</sub>BM /LiF or TiO<sub>x</sub>/Al 소자의 IPCE(Incident photon-to-current conversion efficiency) 스펙트럼을 나타내었다. IPCE와 관련한 흡수 온셋은 이들 소자에 대하여 약 750nm이었고, 이들과 관련한 변환율의 최대치는 427 및 560 nm이었다.

- [0191]
- [0192] 혼합된 필름(Polymer : PC<sub>71</sub>BM=1:5중량비) 물폴로지와 관련하여 소자의 특성을 더 연구하기 위해 AFM에 의해 연구하였다. 도 9는 오르쏘-다이클로로벤젠 중의 고분자 용액으로부터 캐스팅된 혼합된 필름의 AFM 이미지를 나타내었다. 이러한 결과는 페틸렌 단위를 함유하는 고분자들이 고분자-PC<sub>71</sub>BM 도메인의 매우 잘 분산된 이중연속상 상호침투 네트워크를 형성하고, 페틸렌 단위를 포함하지 않는 고분자에 비하여 더 나은 전류밀도-전압(J-V) 특성을 갖는 데이터에 잘 부합됨을 보여준다.
- [0193] 도 9에 보여지는 바와 같이, 실시예들에 의한 필름(PFDTBT-10Per와 PFD2TBT-10Per 필름)의 물폴로지는 비교예들의 것보다 평활면을 보여준다.
- [0194] 교호 구조체들에 대한 평활면 (RMS) (막두께 0.49 nm PFDTBT (A), 막두께 0.44 nm PFDTBT-10Per (B), 막두께 0.51 nm PFD2TBT (C) 및 막두께 0.50 nm PFD2TBT-10Per (D))은 측정된 광전특성과 일치된다. 상기 결과로부터, 페틸렌 함유 고분자들이 PC<sub>71</sub>BM과 우수한 혼화성(또는 상용성)을 가짐을 확인할 수 있다.
- [0195] 즉 실시예들의 중합체에 의한 더 높은 J<sub>sc</sub> 값은 더 광범위한 흡수, π-π intermolecular ordering, 및 더 높은 운반자 이동도, 뿐만 아니라 혼합된 필름의 균일하고 균질한 표면 특성과 관련된 것으로 설명될 수 있다.
- [0196] 페틸렌 함유 고분자의 더 높은 J<sub>sc</sub> 때문에, PFDTBT-10Per과 PFD2TBT-10Per는 PFDTBT (2.35 %)과 PFD2TBT (1.92 %) 보다 더 나은 PCE 값인 각각 3.16 %과 2.82 % PCE 값을 보여준다.
- [0197] 상술한 것과 같이 본 발명에서는 구축 블록들로서 4,7-디-2'-(5'-브로모)-티에닐-2,1,3-벤조티아디아졸(DTBT) 및 3,9-디브로모페틸렌을 이용하여 헤테로사이클릭 아릴을 갖는 신규한 낮은 밴드갭을 갖는 공역화된 고분자들을 합성하였다. 얻어진 고분자들에 대하여 NMR, GPC 및 원소분석을 수행하였다. 광학적이고 전기화학적 특징들은 모든 고분자들이 넓은 흡수 스펙트럼을 나타내고 페틸렌 단위의 포함으로써 낮은 밴드갭을 가짐을 나타내었다. 모든 고분자들은 300nm에서 700~800nm에 걸쳐 1.91 eV~1.81 eV의 광학적 밴드를 나타내었다. PFDTBTs와 PFD2TBTs의 전계이동도는 각각 10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> ~ 10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>이고, on/off 비는 고분자에 대하여 10<sup>2</sup>~10<sup>5</sup> 오더를 나타내었다. 페틸렌이 함유된 고분자들은 페틸렌을 함유하지 않는 경우에 비하여 PC<sub>71</sub>BM을 블렌딩함으로써 더 나은 광전 성능을 나타내었다. DSC 결과에 따르면, 우수한 결정화 특성이 페틸렌의 비가 증가함에 따라 관찰되었다. 또한 더 높은 PCE를 초래하는 J<sub>sc</sub>, FF의 향상의 주요한 원인이다. 페틸렌 함유 고분자들의 AFM morphology study는 또한 PC<sub>71</sub>BM과 균질하게 잘 분포된 필름을 보여주었다. 광전소자는 p-형 도너로서 공중합체를 이용하고 전자 어셉터로 PC<sub>71</sub>BM를 사용하여 제작하였다. PFDTBT-10Per과 PC<sub>71</sub>BM을 이용한 소자의 개방전압, 단락전류밀도 및 충밀계수(fill factor)는 각각 0.81 V, 9.61 mA/cm<sup>2</sup> 및 0.41이고, 최대 PCE는 3.16 %이었다. 흥미롭게도, 페틸렌 단위는 공역화된 고분자들의 J<sub>sc</sub>, FF 및 PCE를 증진시키는데 있어서 잇점이 있음을 알 수 있다.

표 1

[0198]

고분자들의 분자량 및 열적 특성									
구분	고분자 수율 (중량%)	M <sub>n</sub> <sup>a</sup> (g/mol <sup>-1</sup> )	M <sub>w</sub> <sup>a</sup> (g/mol <sup>-1</sup> )	PDI <sup>a</sup>	T <sub>d</sub> <sup>b</sup> (°C)	T <sub>g</sub> <sup>c</sup> (°C)	단량체 공급비(몰비)	실측비(몰비) <sup>d</sup>	
비교예 1	PFDTBT	72	4,500	7,900	1.8	373	105	50:50	48.8:51.2
실시예 1	PFDTBT_5Per	78	14,000	50,000	3.5	351	110	50:45:5	49.5:45.1:5.4
실시예 2	PFDTBT_10Per	69	12,000	32,000	2.7	365	124	50:40:10	49.0:40.6:10.4

비교예 2	PFD2TBT	71	16,000	36,000	2.3	365	154	50:50	60.1:39.9
실시예 3	PFD2TBT_5Per	73	12,000	39,000	3.3	350	158	50:45:5	57.9:37.8:4.3
실시예 4	PFD2TBT_10Per	65	11,000	30,000	2.7	352	161	50:40:10	61.0:25.9:13.1

[0199] <sup>a</sup> 고분자의  $M_n$ ,  $M_w$ , 및 PDI는  $CHCl_3$  중의 폴리스티렌 표준을 이용한 GPC에 의해 결정되었다. <sup>b</sup> 질소 하에서 가열 속도  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 에 따른 5% 중량 손실시의 온도. <sup>c</sup> 질소 하에서 가열속도  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 에서 DSC에 의해 결정됨.

[0200] <sup>d</sup> 공중합체 중에 함유된 질소량 산출을 통해 원소분석에 의해 산출됨.

표 2

[0201]

구분	$\lambda_{\text{max, abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{onset}}$ (nm)		Optical $E_g^{\text{opt}}$ (eV) <sup>c</sup>	HOMO (eV)	LUMO (eV)	
		용액 <sup>a</sup>	필름 <sup>b</sup>				필름 <sup>b</sup>
비교예 1	PFD2TBT	387,531	388,541	656	1.89	-5.70	-3.81
실시예 1	PFD2TBT_5Per	385,534	389,555	645	1.92	-5.62	-3.70
실시예 2	PFD2TBT_10Per	387,537	391,550	648	1.91	-5.55	-3.64
비교예 2	PFD2TBT	412,518	423,552	679	1.82	-5.58	-3.76
실시예 3	PFD2TBT_5Per	406,524	411,546	682	1.81	-5.52	-3.71
실시예 4	PFD2TBT_10Per	409,527	414,549	680	1.82	-5.50	-3.68

[0202] <sup>a</sup> 무수 클로로포름 중  $1 \times 10^{-5}$  M 농도. <sup>b</sup> 클로로포름 중의 용액을 1500 rpm으로 30초 동안 스핀 캐스팅에 의해 석영 플레이트 상의 고분자 필름. <sup>c</sup> 공중합체 필름의 흡수 밴드 에지( $E_g = 1240/\lambda_{\text{edge}}$ )로부터 계산됨.

표 3

[0203]

구분	비교예 1 PFD2TBT	실시예 1 PFD2TBT -5Per	실시예 2 PFD2TBT -10Per	비교예 2 PFD2TBT	실시예 3 PFD2TBT -5Per	실시예 4 PFD2TBT -10Per
이동도 ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	$1.0 \times 10^{-4}$	$1.2 \times 10^{-4}$	$5.3 \times 10^{-4}$	$2.7 \times 10^{-6}$	$1.1 \times 10^{-5}$	$2.1 \times 10^{-5}$
$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$	$1 \times 10^4$	$1 \times 10^4$	$1 \times 10^5$	$6 \times 10^2$	$1 \times 10^3$	$5 \times 10^3$

표 4

[0204]

구분	$V_{\text{oc}}^a$ (V)	$J_{\text{sc}}^a$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	FF <sup>a</sup> (%)	PCE <sup>a</sup> (%)	
비교예 1	PFD2TBT	0.77	5.92	0.34	1.56

실시예 1	PFDTBT_5Per	0.73	5.77	0.37	1.58
실시예 2	PFDTBT_10Per	0.74	7.19	0.40	2.16
비교예 2	PFD2TBT	0.65	5.02	0.31	1.03
실시예 3	PFD2TBT_5Per	0.67	5.54	0.36	1.35
실시예 4	PFD2TBT_10Per	0.64	5.95	0.39	1.51

[0205]  $V_{oc}$ : 개방전압,  $J_{sc}$ : 단락전류밀도, FF: 충밀계수, PCE: 에너지변환효율

[0206] <sup>a</sup> 폴리머들의 디클로로벤젠 용액(1:5 w/w)으로 스핀 코팅된 공중합체/PCBM계 소자의 광전특성.

표 5

[0207] 모사된 AM 1.5 조건의 조도 하에서 측정된 고분자들의 광전 성능(소자 구조 ITO / PEDOT:PSS / Polymer+ PC<sub>71</sub>BM(1:5중량비) / TiO<sub>x</sub> / Al를 갖는 광전 소자)

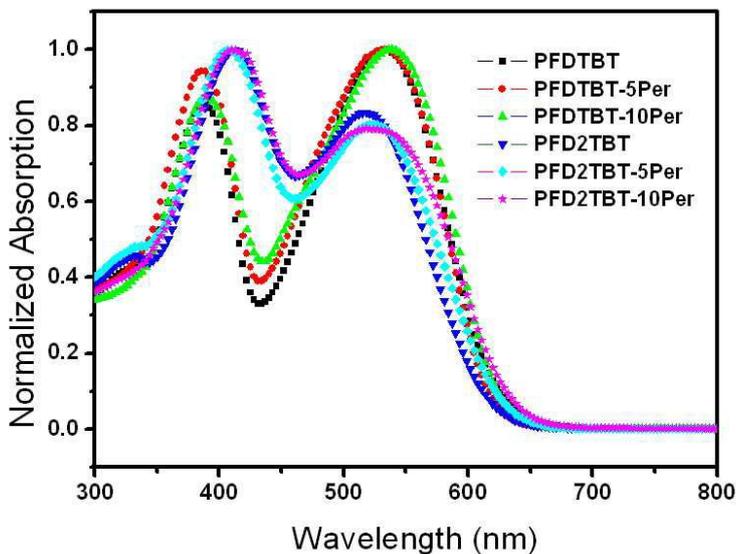
구분		$V_{oc}^a$ (V)	$J_{sc}^a$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF <sup>a</sup> (%)	PCE <sup>a</sup> (%)
비교예 1	PFDTBT	0.79	8.40	0.35	2.35
실시예 1	PFDTBT_5Per	0.76	9.09	0.38	2.64
실시예 2	PFDTBT_10Per	0.81	9.61	0.41	3.16
비교예 2	PFD2TBT	0.64	8.52	0.35	1.92
실시예 1	PFD2TBT_5Per	0.72	9.46	0.36	2.46
실시예 2	PFD2TBT_10Per	0.76	9.68	0.38	2.82

[0208] <sup>a</sup> 폴리머들의 디클로로벤젠 용액(1:5 w/w)으로 스핀 코팅된 공중합체/PCBM계 소자의 광전특성.

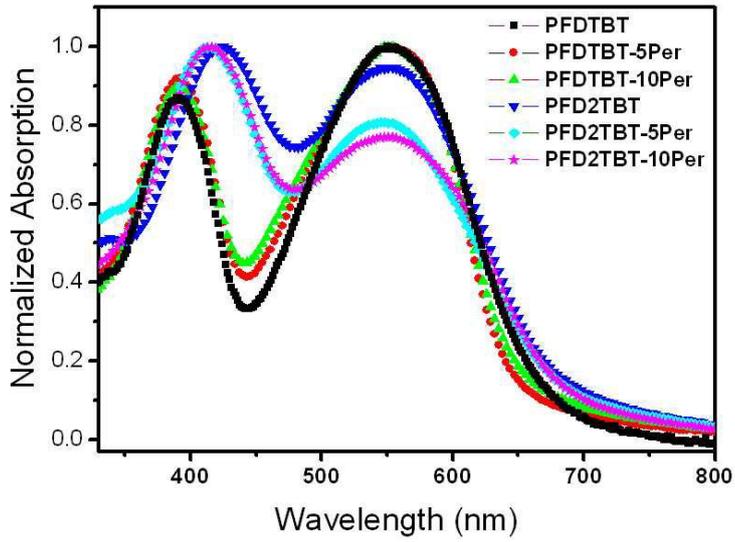
[0209] 이상에서 본 발명은 기재된 구체예에 대해서만 상세히 설명되었지만 본 발명의 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속함은 당연한 것이다.

도면

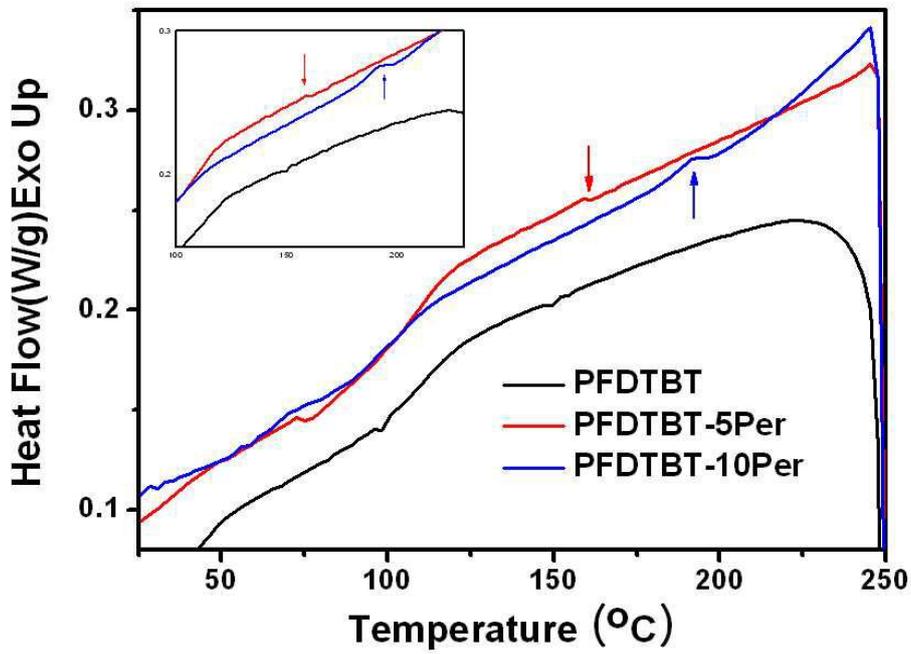
도면1



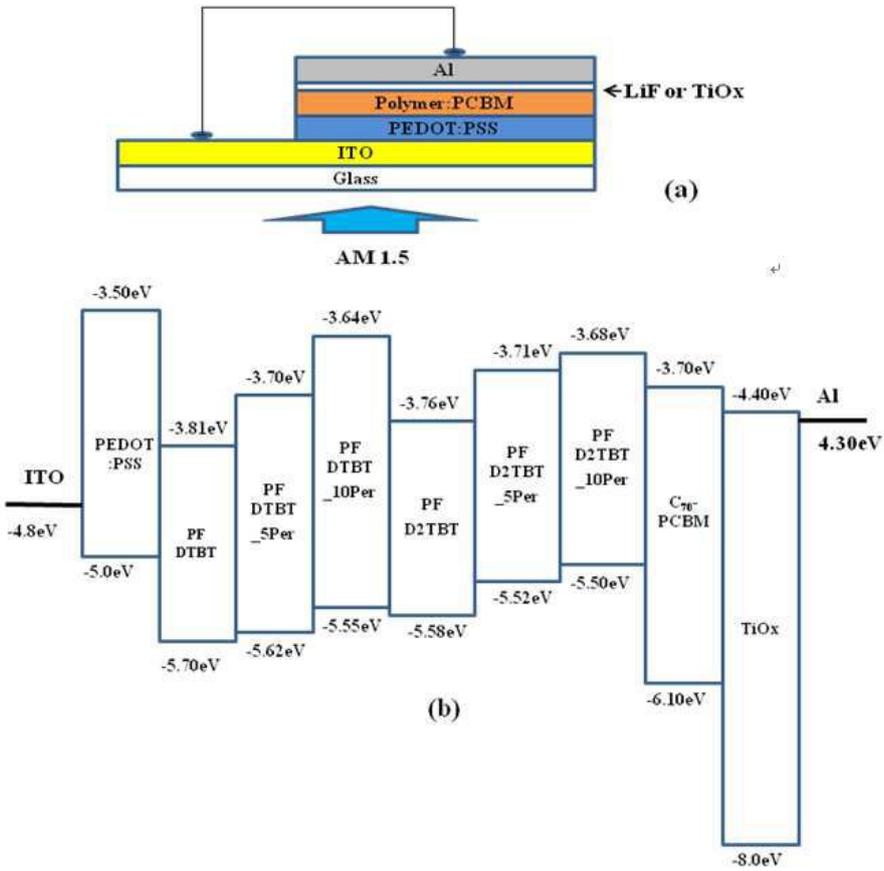
도면2



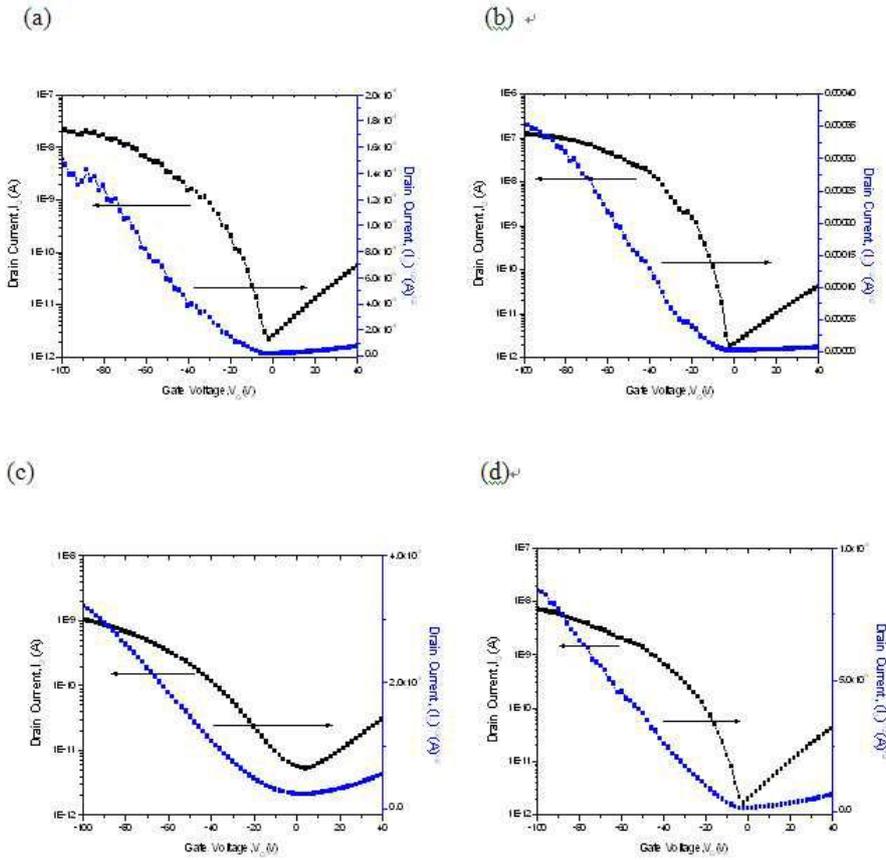
도면3



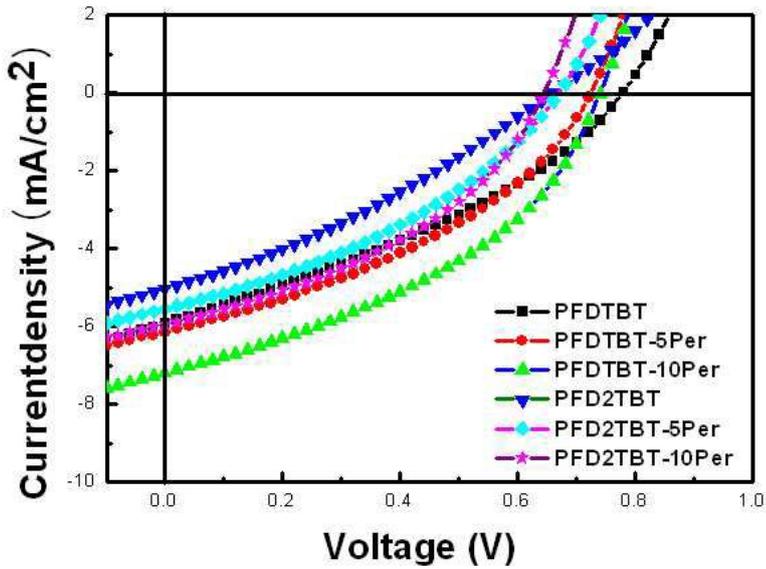
도면4



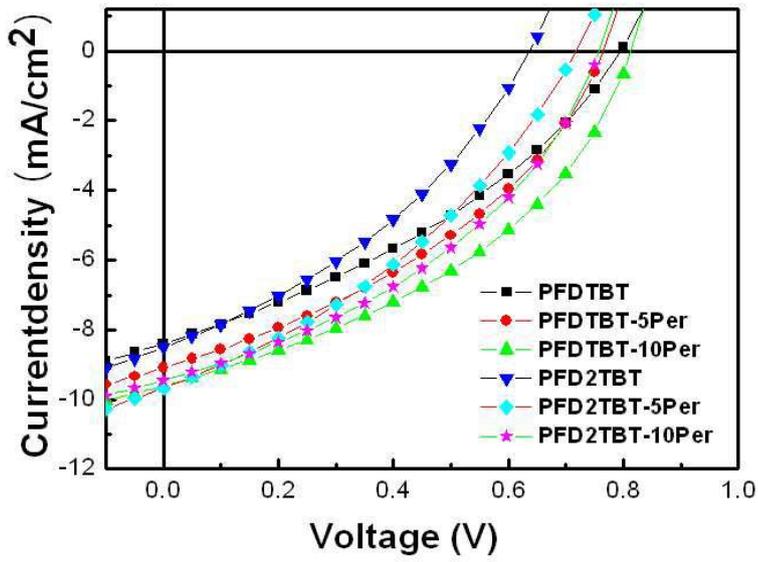
도면5



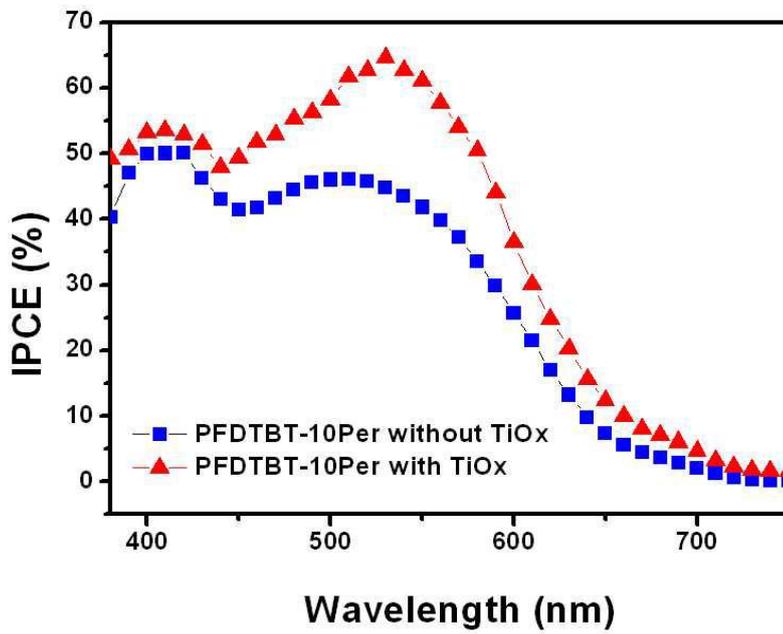
도면6



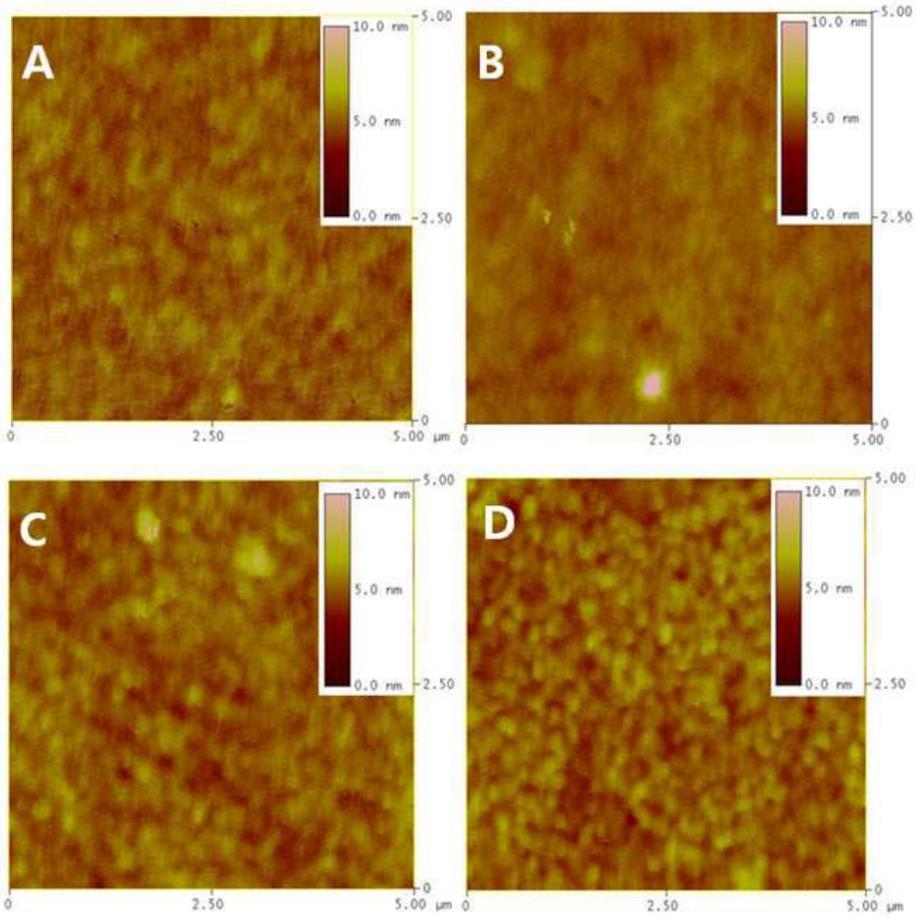
도면7



도면8



도면9



도면10

