



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년05월28일
(11) 등록번호 10-1400077
(24) 등록일자 2014년05월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 61/12 (2006.01) C08G 75/02 (2006.01)
C08L 65/00 (2006.01) H01L 51/54 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0004579
(22) 출원일자 2013년01월15일
심사청구일자 2013년01월15일
(56) 선행기술조사문헌
JP2011111392 A
KR1020110062295 A
KR1020120124986 A

(73) 특허권자
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(72) 발명자
문상진
대전광역시 유성구 어은로 57, 115동 1501호 (어은동, 한빛아파트)
신원석
대전광역시 서구 청사로 282, 8동 207호 (문산동, 수정타운아파트)
(74) 대리인
박창희, 권오식

전체 청구항 수 : 총 8 항

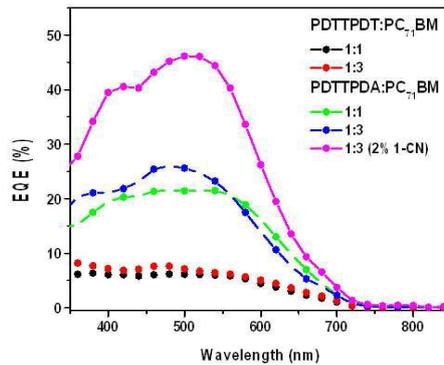
심사관 : 김장강

(54) 발명의 명칭 **신규한 중합체, 이의 제조방법 및 이를 함유하는 유기 광전자 소자**

(57) 요약

본 발명은 신규한 중합체, 이의 제조방법 및 이를 함유하는 유기 광전자 소자에 관한 것으로, 본 발명의 중합체를 함유하는 광활성층 및 유기 광전자 소자는 높은 효율을 가진다.

대표도 - 도4



(72) 발명자

이종철

대전광역시 유성구 상대남로 26, 920동 2602호 (상대동, 도안신도시9블록 트리폴시티아파트)

이상규

대전광역시 서구 가장로 106, 114-1405 (가장동, 삼성래미안1단지아파트)

장인남

경기도 수원시 권선구 동수원로145번길 73, 308동 1001호 (권선동, 수원아이파크시티3단지)

이우형

경기도 시흥시 중심상가로 247, 506동 301호 (정왕동, 건영5차아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 SK-1203

부처명 산업기술연구회

연구사업명 협동연구사업

연구과제명 용액기반형 OPV 초저가 나노 박막태양전지 기술개발

기여율 1/1

주관기관 한국화학연구원

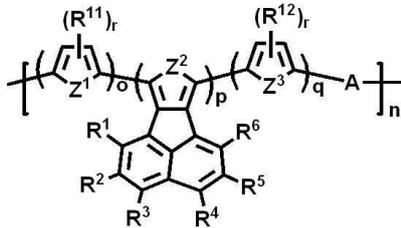
연구기간 2012.03.01 ~ 2013.02.28

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 중합체.

[화학식 1]



[상기 화학식 1에서,

A는 (C6-C20)아릴렌 또는 (C3-C20)헤테로아릴렌이며,

Z¹ 내지 Z³는 서로 독립적으로 S, O 또는 Se이고;

R¹ 내지 R⁶는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, (C1-C20)알킬기, (C6-C20)아르(C1-C20)알킬기, (C6-C20)아릴 또는 (C3-C20)헤테로아릴이며, 상기 알킬, 아르알킬, 아릴 및 헤테로아릴은 (C1-C20)알킬, (C2-C20)알케닐, (C2-C20)알키닐, (C1-C20)알콕시, 아미노기, 하이드록시기, 할로젠기, 사이아노기, 나이트로기, 트리플루오로메틸기 및 실릴기로 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며;

R¹¹ 또는 R¹²는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, (C1-C20)알킬, (C6-C20)아릴, 시아노, 나이트로 또는 하이드록시이며;

o와 q는 서로 독립적으로, 0 내지 6의 정수이며;

r은 1 내지 2의 정수이며;

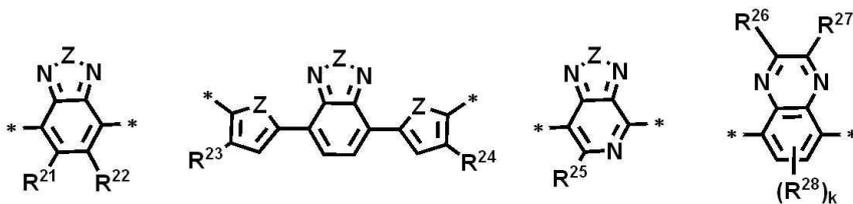
p는 1 내지 6의 정수이며;

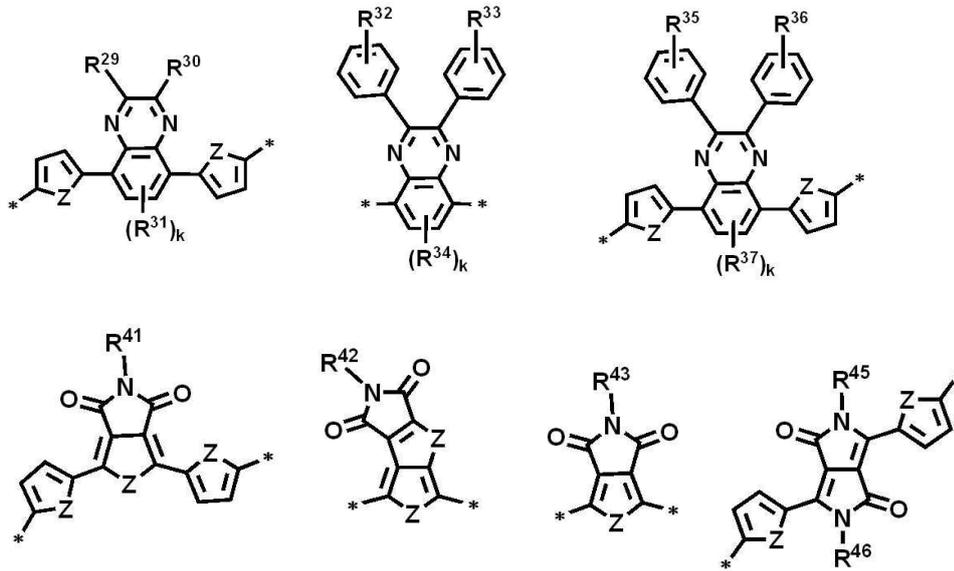
n는 1 내지 1000의 정수이다.)

청구항 2

제 1항에 있어서,

A는 하기 구조에서 선택되는 것인 중합체.





[상기 식에서,

Z는 S, O 또는 Se이며;

R²¹ 내지 R³⁷은 서로 독립적으로, 수소, 할로젠, (C1-C20)알킬기, (C1-C20)알콕시, (C1-C20)알콕시카보닐, (C6-C20)아르(C1-C20)알킬이며;

R²¹ 내지 R³⁷의 알킬기, 알콕시, 알콕시카보닐 및 아르알킬은 (C1-C20)알킬, (C2-C20)알케닐, (C2-C20)알키닐, (C1-C20)알콕시, 아미노기, 하이드록시기, 할로젠기, 사이아노기, 나이트로기, 트리플루오로메틸기 및 실릴기로 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며;

R⁴¹ 내지 R⁴⁶는 수소 또는 (C1-C20)알킬기이며;

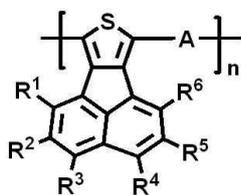
k는 1 내지 2의 정수이다.)

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1은 하기 화학식 2 로 표시되는 중합체.

[화학식 2]



[상기 화학식 2에서,

A는 (C6-C20)아틸렌 또는 (C3-C20)헤테로아틸렌이며,

R¹ 내지 R⁶는 서로 독립적으로 수소, 할로젠 또는 (C1-C20)알킬기이며, 상기 알킬은 (C1-C20)알킬, (C2-C20)알케닐, (C2-C20)알키닐, (C1-C20)알콕시, 아미노기, 하이드록시기, 할로젠기, 사이아노기, 나이트로기, 트리플루오로메틸기 및 실릴기로 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며;

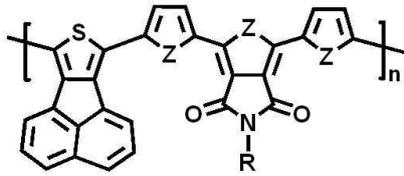
n는 1 내지 1000의 정수이다.)

청구항 4

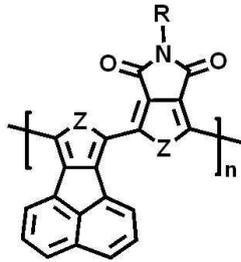
제 3항에 있어서,

상기 화학식 2는 하기 화학식 3 내지 5에서 선택되는 어느 하나로 표시되는 중합체.

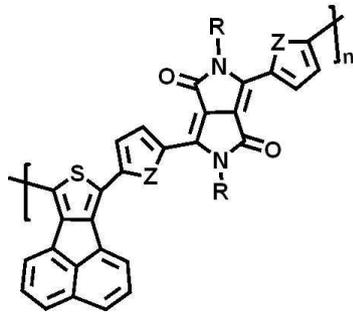
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



[상기 화학식 3 내지 5에서,

Z는 S, O 또는 Se이고;

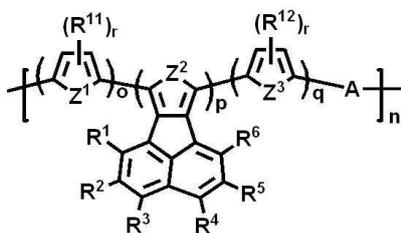
R은 수소 또는 (C1-C20)알킬이며;

n는 1 내지 1000의 정수이다.)

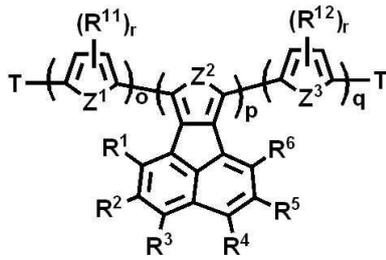
청구항 5

하기 화학식 10의 화합물과 하기 화학식 11의 화합물을 반응시켜 제조되는 하기 화학식 1로 표시되는 중합체를 제조하는 방법.

[화학식 1]



[화학식 10]



[화학식 11]



[상기 화학식 1, 10 및 11에서,

A는 (C6-C20)아릴렌 또는 (C3-C20)헤테로아릴렌이며;

X^1 또는 X^2 는 할라이드이며;

T는 $Sn(R^{51})(R^{52})(R^{53})$ 이며, R^{51} 내지 R^{53} 는 (C1-C10)알킬이며;

Z^1 내지 Z^3 는 서로 독립적으로 S, O 또는 Se이고;

R^1 내지 R^6 는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, (C1-C20)알킬기, (C6-C20)아르(C1-C20)알킬기, (C6-C20)아릴 또는 (C3-C20)헤테로아릴이며, 상기 알킬, 아르알킬 아릴 및 헤테로아릴은 (C1-C20)알킬, (C2-C20)알케닐, (C2-C20)알키닐, (C1-C20)알콕시, 아미노기, 하이드록시기, 할로젠기, 사이아노기, 나이트로기, 트리플루오로메틸기 및 실릴기로 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며;

R^{11} 또는 R^{12} 는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, (C1-C20)알킬, (C6-C20)아릴, 시아노, 나이트로 또는 하이드록시이며;

o와 q는 서로 독립적으로, 0 내지 6의 정수이며;

r은 1 내지 2의 정수이며;

p는 1 내지 6의 정수이며;

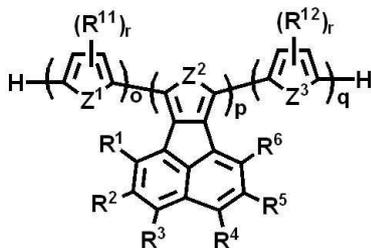
n는 1 내지 1000의 정수이다.)

청구항 6

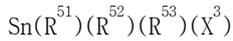
제 5항에 있어서,

상기 화학식 10은 하기 화학식 12의 화합물과 하기 화학식 13의 화합물을 반응시켜 제조되는 것인 방법.

[화학식 12]



[화학식 13]



([상기 화학식 12 또는 13에서,

R^{51} 내지 R^{53} 는 (C1-C10)알킬이며;

X^3 은 할라이드이며;

Z^1 내지 Z^3 는 서로 독립적으로 S, O 또는 Se이고;

R^1 내지 R^6 는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, (C1-C20)알킬기, (C6-C20)아르(C1-C20)알킬기, (C6-C20)아릴 또는 (C3-C20)헤테로아릴이며, 상기 알킬, 아르알킬 아릴 및 헤테로아릴은 (C1-C20)알킬, (C2-C20)알케닐, (C2-C20)알키닐, (C1-C20)알콕시, 아미노기, 하이드록시기, 할로젠기, 사이아노기, 나이트로기, 트리플루오로메틸기 및 실릴기로 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며;

R^{11} 또는 R^{12} 는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, (C1-C20)알킬, (C6-C20)아릴, 시아노, 나이트로 또는 하이드록시이며;

o 와 q 는 서로 독립적으로, 0 내지 6의 정수이며;

r 은 1 내지 2의 정수이며;

p 는 1 내지 6의 정수이며;

n 는 1 내지 1000의 정수이다.)

청구항 7

제 1항 내지 제 4항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 중합체를 함유하는 광활성층.

청구항 8

제 7항의 광활성층을 함유하는 유기 광전자 소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 신규한 고분자, 이의 제조방법 및 이를 함유하는 유기 광전자 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 아세나프토티오펜, 아세나프토텔레노펜 또는 아세타프토폴란을 함유하는 전자주게물질을 포함하는 고분자, 이의 제조방법 및 이를 함유하는 유기 광전자 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로 유기광전자소자(organic optoelectric device)는 정공 또는 전자를 이용한 전극과 유기물 사이에서의 전하의 교류를 필요로 하는 소자를 의미한다.

[0003] 유기광전자소자는 동작 원리에 따라 외부의 광원으로부터 소자로 유입된 광자에 의하여 유기물층에서 엑시톤(exciton)이 형성되고 이 엑시톤이 전자와 정공으로 분리되고, 이 전자와 정공이 각각 다른 전극으로 전달되어 전류원(전압원)으로 사용되는 형태와 2 개 이상의 전극에 전압 또는 전류를 가하여 전극과 계면을 이루는 유기물 반도체에 정공 또는 전자를 주입하고, 주입된 전자와 정공에 의하여 동작하는 형태로 나눌 수 있다.

[0004] 유기광전자소자의 예로는 유기광전소자, 유기발광소자, 유기태양전지, 유기감광체 드럼(organic photoconductor drum), 유기트랜지스터 등이 있으며, 이들은 모두 소자의 구동을 위하여 정공의 주입 또는 수송물질, 전자의 주입 또는 수송 물질, 또는 발광 물질을 필요로 한다.

[0005] 이 중에서 유기태양전지는 정공수용체(hole acceptor)와 전자수용체(electron acceptor)물질의 접합 구조로 이루어져 있고, 가시광선을 흡수하게 되면, 정공수용체에서 전자-홀 쌍(electron-hole pair)이 생성되고 전자수용체로 전자가 이동함으로써 전자-홀의 분리가 이루어지는 과정을 통해 광기전력 효과를 나타내게 된다.

[0006] 특히 고분자를 이용한 유기 박막 태양전지는 실리콘을 사용하는 무기 태양전지에 비해 낮은 생산단가와 자유자재로 구부릴 수 있는 플렉서블한 소자를 대면적화할 수 있다는 장점으로 인하여 한국공개특허공보 제 2012-0124986와 같이 많은 연구가 진행되고 있다.

[0007] 한편 유기 박막 태양전지의 광변환효율성에 사용되는 대표적인 물질로는 폴리헥실티오펜(poly(3-hexylthiophene), P3HT)이 있으며 이를 전자친화도가 높은 C60 풀러렌 유도체와 함께 소자를 제작할 시 4-5 % 가량의 효율을 내는 것으로 보고되었다.

[0008] 그러나 P3HT 의 경우 광흡수영역이 제한되는 등의 단점을 지니고 있어 이러한 단점을 극복하고 고효율 유기태양전지를 만들기 위해서는 광흡수영역이 넓은 낮은 밴드갭을 가지고 있으며, 정공이동도가 우수하고, 적절한 분자준위를 가지는 새로운 고분자 개발에 대한 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 한국공개특허공보 제2012-0124986(공개일 : 2012.11.14)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 태양전지의 특성을 향상시킬 수 있는 신규한 고분자를 제공한다.

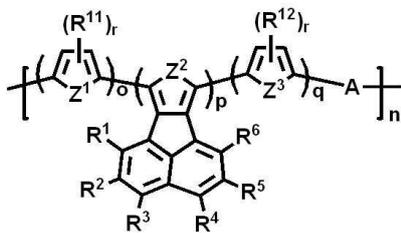
[0011] 또한 본 발명은 본 발명의 신규한 고분자를 합성하는 방법을 제공한다.

[0012] 또한 본 발명은 본 발명의 신규한 고분자를 함유하는 광활성층 및 유기 광전자 소자를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명은 높은 흡광계수를 가지고 낮은 밴드갭을 가지면서도 전하이동도가 높아 유기 광전자 소자의 특성을 향상시킬 수 있는 신규한 고분자에 관한 것으로, 본 발명의 고분자는 하기 화학식 1로 표시된다.

[0014] [화학식 1]



[0015]

[0016] [상기 화학식 1에서,

[0017] A는 (C6-C20)아릴렌 또는 (C3-C20)헤테로아릴렌이며,

[0018] Z¹ 내지 Z³는 서로 독립적으로 S, O 또는 Se이고;

[0019] R¹ 내지 R⁶는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, (C1-C20)알킬기, (C6-C20)아르(C1-C20)알킬기, (C6-C20)아릴 또는 (C3-C20)헤테로아릴이며, 상기 알킬, 아르알킬 아릴 및 헤테로아릴은 (C1-C20)알킬, (C2-C20)알케닐, (C2-C20)알키닐, (C1-C20)알콕시, 아미노기, 하이드록시기, 할로젠기, 사이아노기, 나이트로기, 트리플루오로메틸기 및 실릴기로 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며;

[0020] R¹¹ 또는 R¹²는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, (C1-C20)알킬, (C6-C20)아릴, 시아노, 나이트로 또는 하이드록시이며;

[0021] o와 q는 서로 독립적으로, 0 내지 6의 정수이며;

[0022] r은 1 내지 2의 정수이며;

[0023] p는 1 내지 6의 정수이며;

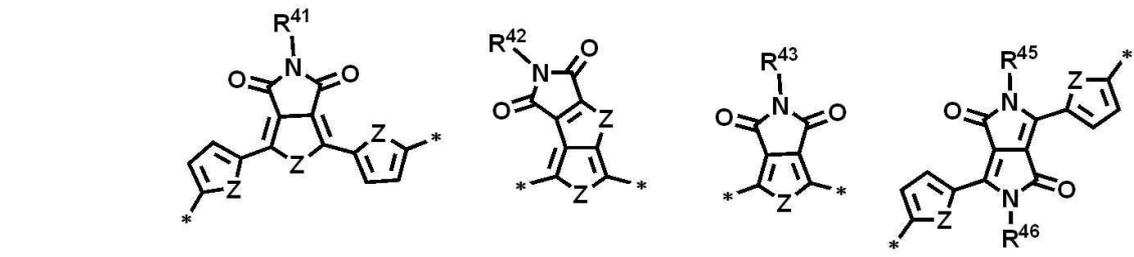
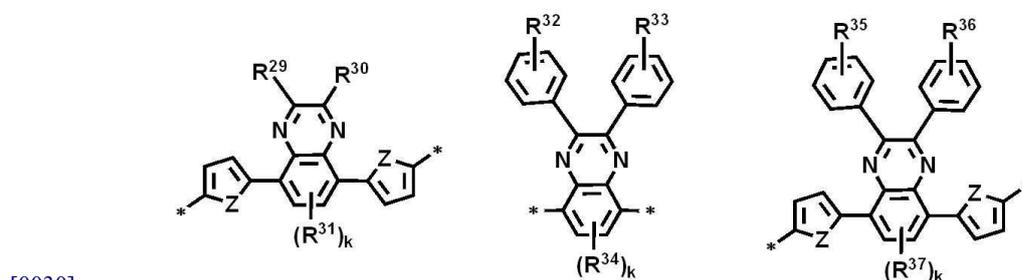
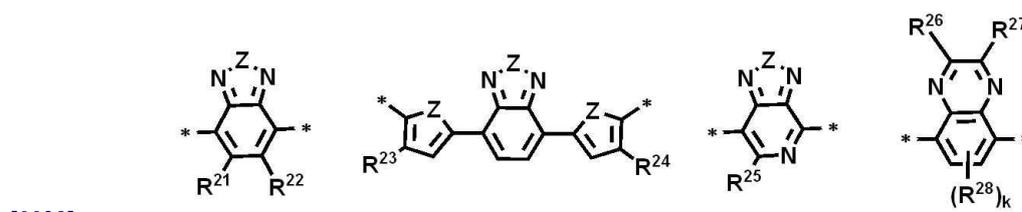
[0024] n는 1 내지 1000의 정수이다.]

[0025] 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 고분자는 아세나프토티오펜, 아세나프토텔레노펜 또는 아세나프토폴란을 포함하고 있어 이들이 가지는 평면성 및 비방향족성으로 인해 HOMO준위가 낮아져 이를 함유하는 광전자 소자의 고효율화를 이룰 수 있다.

[0026] 또한 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 고분자는 아세나프토티오펜, 아세나프토텔레노펜 또는 아세나프토폴란을 포함하고 있어, 이들이 가지는 높은 전자밀도와 비방향족성으로 인해 전하이동도가 높아 이를 함유하는 광전자 소자는 우수한 특성과 높은 효율을 가진다.

[0027] 본 발명에 기재된 「알킬」, 「알콕시」 및 그 외 「알킬」부분을 포함하는 치환체는 직쇄 또는 분쇄 형태를 모두 포함한다. 또한 본 발명에 기재된 「아릴」은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로, 각 고리에 적절하게는 4 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합고리계를 포함하며, 다수개의 아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함한다. 구체적인 예로 페닐, 나프틸, 비페닐, 안트릴, 인덴일(indenyl), 플루오레닐 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 본 발명에 기재된 「헤테로아릴」은 방향족 고리 골격 원자로서 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택되는 1 내지 4개의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 방향족 고리 골격 원자가 탄소인 아릴 그룹을 의미하는 것으로, 5 내지 6원 단환 헤테로아릴, 및 하나 이상의 벤젠환과 축합된 다환식 헤테로아릴이며, 치환기를 가지며, 부분적으로 포화될 수도 있다. 또한, 본 발명에서의 헤테로아릴은 하나 이상의 헤테로아릴이 단일결합으로 연결된 형태도 포함한다.

[0028] 본 발명의 상기 화학식 1에서 A는 이 분야에서 통상적으로 사용되는 전자 받게 화합물이라면 모두 가능하나, 바람직하게는 하기 구조에서 선택될 수 있다.



[0031] [상기 식에서,

[0032] Z는 S, O 또는 Se이며;

[0033] R^{21} 내지 R^{37} 은 서로 독립적으로, 수소, 할로젠, (C1-C20)알킬기, (C1-C20)알콕시, (C1-C20)알콕시카보닐, (C6-C20)아르(C1-C20)알킬이며;

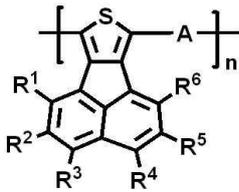
[0034] R^{21} 내지 R^{37} 의 알킬기, 알콕시, 알콕시카보닐 및 아르알킬은 (C1-C20)알킬, (C2-C20)알케닐, (C2-C20)알키닐, (C1-C20)알콕시, 아미노기, 하이드록시기, 할로젠기, 사이아노기, 나이트로기, 트리플루오로메틸기 및 실릴기로 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며;

[0035] R^{41} 내지 R^{46} 는 수소 또는 (C1-C20)알킬기이며;

[0036] k는 1 내지 2의 정수이다.]

[0037] 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 고분자는 높은 전하이동도를 가지기 위한 측면에서 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[0038] [화학식 2]



[0039]

[0040] [상기 화학식 2에서,

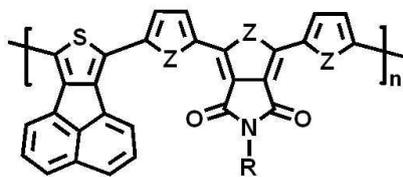
[0041] A는 (C6-C20)아릴렌 또는 (C3-C20)헤테로아릴렌이며,

[0042] R^1 내지 R^6 는 서로 독립적으로 수소, 할로젠 또는 (C1-C20)알킬기이며, 상기 알킬은 (C1-C20)알킬, (C2-C20)알케닐, (C2-C20)알키닐, (C1-C20)알콕시, 아미노기, 하이드록시기, 할로젠기, 사이아노기, 나이트로기, 트리플루오로메틸기 및 실릴기로 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며;

[0043] n는 1 내지 1000의 정수이다.)

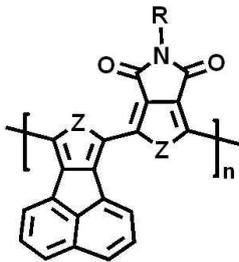
[0044] 본 발명의 상기 화학식 2는 하기 화학식 3 내지 5에서 선택되는 어느 하나로 표시될 수 있다.

[0045] [화학식 3]



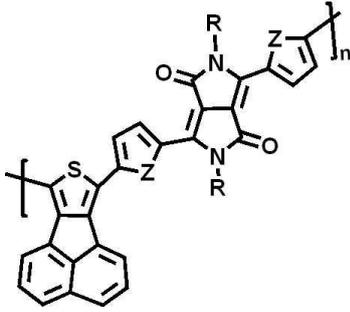
[0046]

[0047] [화학식 4]



[0048]

[0049] [화학식 5]



[0050]

[0051] [상기 화학식 3 내지 5에서,

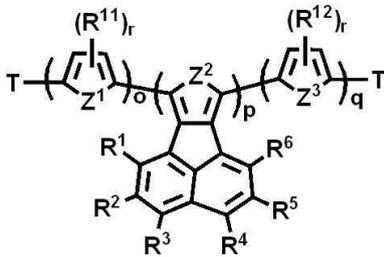
[0052] Z는 S, O 또는 Se이고;

[0053] R은 수소 또는 (C1-C20)알킬이며;

[0054] n는 1 내지 1000의 정수이다.)

[0055] 또한 본 발명은 하기 화학식 10의 화합물과 하기 화학식 11의 화합물을 반응시켜 제조되는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제조하는 방법을 제공한다.

[0056] [화학식 10]



[0057]

[0058] [화학식 11]

[0059] X^1-A-X^2

[0060] [상기 화학식 1, 10 및 11에서,

[0061] A는 (C6-C20)아릴렌 또는 (C3-C20)헤테로아릴렌이며;

[0062] X^1 또는 X^2 는 할라이드이며;

[0063] T는 $Sn(R^{51})(R^{52})(R^{53})$ 이며, R^{51} 내지 R^{53} 는 (C1-C10)알킬이며;

[0064] Z^1 내지 Z^3 는 서로 독립적으로 S, O 또는 Se이고;

[0065] R^1 내지 R^6 는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, (C1-C20)알킬기, (C6-C20)아르(C1-C20)알킬기, (C6-C20)아릴 또는 (C3-C20)헤테로아릴이며, 상기 알킬, 아르알킬 아릴 및 헤테로아릴은 (C1-C20)알킬, (C2-C20)알케닐, (C2-C20)알킬닐, (C1-C20)알콕시, 아미노기, 하이드록시기, 할로젠기, 사이아노기, 나이트로기, 트리플루오로메틸기 및 실릴기로 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며;

[0066] R^{11} 또는 R^{12} 는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, (C1-C20)알킬, (C6-C20)아릴, 시아노, 나이트로 또는 하이드록시이며;

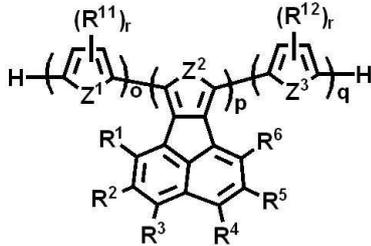
[0067] o와 q는 서로 독립적으로, 0 내지 6의 정수이며;

[0068] r은 1 내지 2의 정수이며;

[0069] p는 1 내지 6의 정수이다.)

[0070] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 10은 유기리튬 화합물 존재하에 하기 화학식 12의 화합물과 하기 화학식 13의 화합물을 반응시켜 제조될 수 있다.

[0071] [화학식 12]



[0072]

[0073] [화학식 13]

[0074] $\text{Sn}(\text{R}^{51})(\text{R}^{52})(\text{R}^{53})(\text{X}^3)$

[0075] ([상기 화학식 12 또는 13에서,

[0076] R^{51} 내지 R^{53} 는 (C1-C10)알킬이며;

[0077] X^3 은 할라이드이며;

[0078] Z^1 내지 Z^3 는 서로 독립적으로 S, O 또는 Se이고;

[0079] R^1 내지 R^6 는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, (C1-C20)알킬기, (C6-C20)아르(C1-C20)알킬기, (C6-C20)아릴 또는 (C3-C20)헤테로아릴이며, 상기 알킬, 아르알킬 아릴 및 헤테로아릴은 (C1-C20)알킬, (C2-C20)알케닐, (C2-C20)알킬닐, (C1-C20)알콕시, 아미노기, 하이드록시기, 할로젠기, 사이아노기, 나이트로기, 트리플루오로메틸기 및 실릴기로 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며;

[0080] R^{11} 또는 R^{12} 는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, (C1-C20)알킬, (C6-C20)아릴, 시아노, 나이트로 또는 하이드록시이며;

[0081] o와 q는 서로 독립적으로, 0 내지 6의 정수이며;

[0082] r은 1 내지 2의 정수이며;

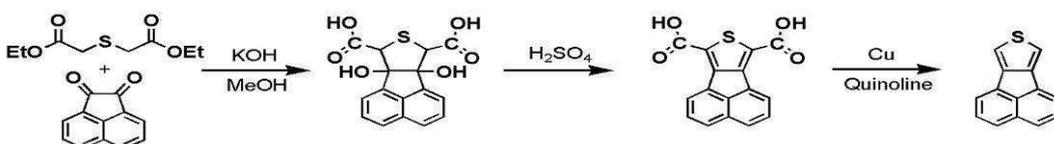
[0083] p는 1 내지 6의 정수이다.)

[0084] 본 발명의 유기리튬화합물은 유기물과 리튬이 결합된 형태의 화합물로 일례로 n-부틸리튬, tert-부틸리튬, n-메틸리튬등을 들 수 있다.

[0085] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 10은 바람직하게 유기리튬화합물 존재하에 상기 화학식 11을 첨가하고 여기에 상기 화학식 12를 첨가하여 상온에서 8시간 내지 24시간동안 교반하여 제조될 수 있으나, 이에 한정이 있는 것은 아니다.

[0086] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 12는 하기 반응식 1에 따라 Koshelev, V. I.; Palkidin, V. L. *Chem. Abstr.* **1973**, 79, 5199에 따라 제조될 수 있다.

[0087] [반응식 1]



[0088]

[0089] 본 발명에 있어서 사용되는 용매는 반응조건과 반응물질의 종류 등에 따라 적절한 용매를 선택하여 사용할 수 있으며, 일례로 테트라하이드로퓨란(THF), 디에틸에테르(ether), 헥산(Hexane), 사이클로헥산(Cyclohexane), 톨루엔(Toluene) 또는 이들의 혼합용매 하에서 수행될 수 있다.

[0090] 또한 본 발명은 본 발명의 고분자를 함유하는 광활성층, 이러한 광활성층을 함유하는 유기태양전지를 제공한다.

[0091] 또한 본 발명은 본 발명의 고분자를 함유하는 유기 광전자 소자를 제공한다.

발명의 효과

[0092] 본 발명의 신규한 고분자는 아세나프토티오펜, 아세나프토헤레노펜 또는 아세나프토포란을 포함하고 있으며, 아세나프토티오펜, 아세나프토헤레노펜 또는 아세나프토포란의 평면성으로 인해 전하이동도가 높아 이를 포함하는 유기 광전자 소자의 특성의 향상시킬 수 있다.

[0093] 또한 본 발명의 신규한 고분자가 가지는 아세나프토티오펜, 아세나프토헤레노펜 또는 아세나프토포란은 방향족 화합물이 아니므로 낮은 HOMO준위가 낮아지며 따라서 본 발명의 고분자를 함유한 유기 광전자 소자의 개방전압(Voc)값을 높일 수 있다.

[0094] 또한 본 발명의 고분자는 높은 흡광계수를 가지므로 발명의 고분자를 함유한 유기 광전자 소자는 높은 (Jsc)값을 가질 수 있다.

[0095] 또한 본 발명의 유기 광전자 소자, 유기태양전지 및 광흡수층은 본 발명의 고분자 화합물을 함유하여 우수한 특성, 즉, 높은 개방전압, Jsc값, 높은 효율을 가진다.

도면의 간단한 설명

[0096] 도 1은 본 발명에 따라 제조되는 유기 광전자 소자의 일례를 나타낸 모식도이다.

도 2는 본 발명의 실시예 3과 비교예 1에서 제조된 고분자의 용액상에서의 UV 흡수스펙트럼을 나타낸 도면이며,

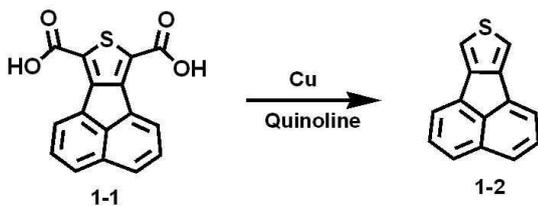
도 3은 본 발명의 실시예 3과 비교예 1에서 제조된 고분자를 함유하는 유기광전자 소자의 전환효율 특성을 나타낸 도면이며,

도 4는 본 발명의 실시예 3과 비교예 1에서 제조된 고분자를 함유하는 유기광전자 소자의 효율 특성을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0097] 이하, 하기의 실시예에서 본 발명을 보다 자세하게 설명하나 본 발명의 청구범위가 이러한 실시예로 한정되는 것은 아니다. 이 때 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0098] [실시예 1] 아세나프토티오펜의 합성(acenaphtho[1,2-c]thiophene)



[0099]

[0100] 화합물 1-1 (3 g, 0.01 mol) 와 Cu (1.2 g, 0.02 mol) 를 quinoline 20 mL에 넣고 110°C에서 12시간 동안 교반시켰다. 반응이 완료되면 100 mL의 물을 첨가한 후 클로로포름으로 추출하고 추출된 유기층을 무수 MgSO₄로 건조한 다음 농축하였다. 헥산전개용매를 이용하여 실리카겔 그로마토그래피 방법으로 정제하여 흰색고체인 화합물 1-2, 1.4g (67 %)을 얻었다.

[0101] Fab-MS: $m/z = 208$.

[0102] $^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ 7.72(m, 4H), 7.55(m, 2H), 7.42(s, 2H)

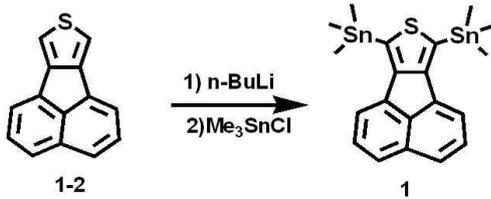
[0103] $^{13}\text{C NMR}$ (80MHz, CDCl_3) δ 145.20, 140.19, 133.15, 131.45, 127.96, 125.70, 119.33, 114.92.

[0104] Anal. Calcd. for $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{S}$: C 80.73, H 3.87, S 15.40 ; Found : C 80.67, H 3.86, S 15.91.

[0105] Mn(g/mol) 45.5K, Mw(g/mol) 79.0K, PDI 1.66

[0106] [실시예 2] 7,9-비스(트리메틸스텐릴)아세나프토[1,2-c]티오펜(화합물 1)

[0107] (7,9-Bis(trimethylstannyl)acenaphtho[1,2-c]thiophene)의 합성



[0108]

[0109] 화합물 1-2(1.0g, 4.8mmol)을 THF (20 mL)에 녹인 다음 1.6 M 농도의 n-BuLi (6 mL, 9.6 mmol)을 -40°C 에서 천천히 첨가하였다. 1시간 교반한 후 1.0 M 농도의 trimethyltin chloride (10.5 mL, 10.5 mmol)를 첨가한 후 천천히 상온으로 승온시켜 12시간 동안 더 교반시켰다. 반응이 완료되면 물과 에틸아세테이트로 추출하고, 무수 MgSO_4 로 건조시킨 다음 농축시킨 후 메탄올로 정제하여 화합물 1, 1.3 g(50 %)을 얻었다.

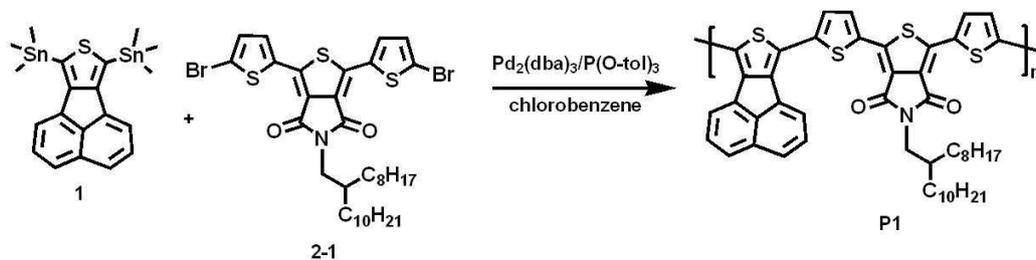
[0110] Fab-MS: $m/z = 534$.

[0111] $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7.68 (d, 2H), 7.59 (d, 2H), 7.52 (t, 2H), 0.53 (s, 18H).

[0112] $^{13}\text{C NMR}$ (80 MHz, CDCl_3) δ 154.36, 140.07, 134.52, 133.56, 131.31, 127.69, 124.95, 118.23, -8.33 .

[0113] Anal. Calcd. for $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{SSn}_2$: C 44.99, H 4.53, S 6.01; Found: C 44.92, H 4.51, S 6.04.

[0114] [실시예 3] 고분자 1 제조(P1, PDTPDA)



[0115]

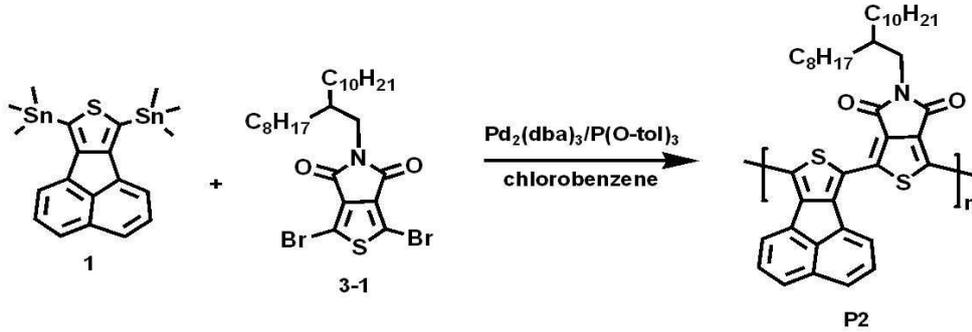
[0116] 100 mL 반응기에 무수 chlorobenzene (10 mL)과 화합물 2-1(0.2 g, 0.26 mmol), 화합물 1 (0.15 g, 0.28 mmol), tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) (0.01 g, 0.01 mmol), tri(o-tolyl)phosphine (6 mg, 0.02 mmol)을 질소기류하에서 첨가한 다음 110°C 에서 48시간 동안 교반시켰다. 반응이 완료되면 10 mL의 HCl과 150mL의 메탄올용액에서 침전을 형성시킨 후 침전된 고분자를 클로로포름에 녹인 다음 메탄올에서 재침전 시켰다. 재침전된 고분자를 Soxhlet 추출기에서 메탄올과 헥산용매를 이용하여 저분자를 제거시킨 다음 건조시켜 검은색인 고분자 P1, 0.11g (52 %)을 얻었다.

[0117] $^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ 8.42 (br, 2H), 8.10 (br, 6H), 7.78 (br, 2H), 3.54 (br, 2H), 1.74 (br, 1H),

1.25 (br, 32H), 0.82 (br, 6H).

[0118] Anal. Calcd. for $C_{48}H_{53}NO_2S_4$: C 71.69, H 6.64, N 1.74, O 3.98, S 15.95; Found: C 71.54, H 6.69, N 1.71, O 3.91, S 15.80.

[0119] [실시예 4] 고분자 2 제조(P2)



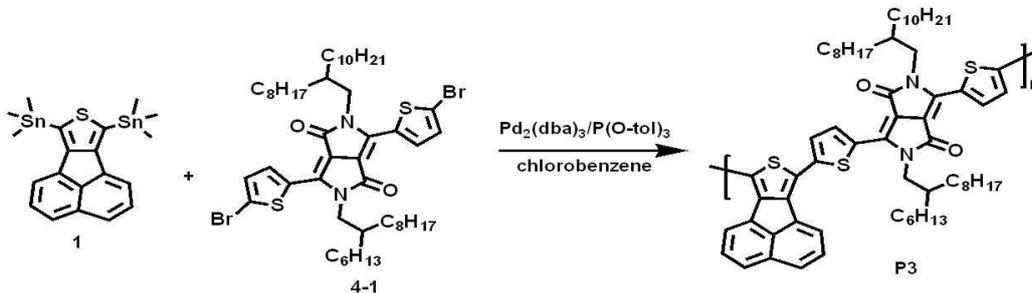
[0120]

[0121] 100 mL 반응기에 무수 chlorobenzene (10 mL)과 화합물 3-1 (0.15 g, 0.26 mmol), 화합물 1(0.15 g, 0.28 mmol), tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) (0.01 g, 0.01 mmol), tri(o-tolyl)phosphine (6 mg, 0.02 mmol)을 질소기류하에서 첨가한 다음 110°C에서 48시간 동안 교반시켰다. 반응이 완료되면 10 mL의 HCl과 150mL의 메탄올용액에서 침전을 형성시킨 후 침전된 고분자를 클로로포름에 녹인 다음 메탄올에서 재침전 시켰다. 재 침전된 고분자를 Soxhlet 추출기에서 메탄올과 헥산용매를 이용하여 저분자를 제거시킨 다음 건조시켜 검은색인 고분자 P2, 0.1g 을 얻었다.

[0122] 얻어진 고분자의 수평균분자량은 45,500g/mol이고, 중량평균 분자량은 76,000g/mol이었다.

[0123] 또한 합성된 고분자 P2의 자외선-가시광선 흡수는 도 2에서 나타낸 바와 같이 클로로벤젠 고분자용액상에서 547nm에서 최대 흡수파장을 나타내었고, 필름상의 최대흡수 파장도 547nm로 거의 같게 얻어졌다.

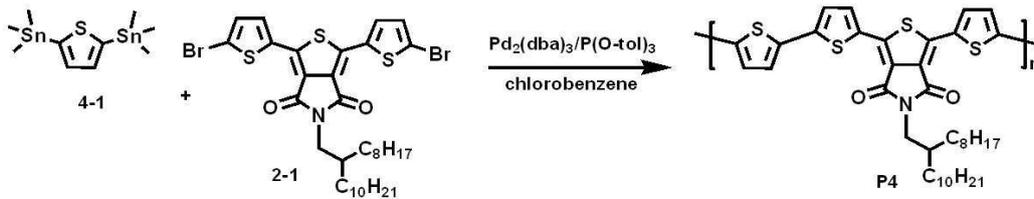
[0124] [실시예 5] 고분자 3 제조(P3)



[0125]

[0126] 100 mL 반응기에 무수 chlorobenzene (10 mL)과 화합물 4-1 (0.24 g, 0.26 mmol), 화합물 1 (0.15 g, 0.28 mmol), tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) (0.01 g, 0.01 mmol), tri(o-tolyl)phosphine (6 mg, 0.02 mmol)을 질소기류하에서 첨가한 다음 110°C에서 48시간 동안 교반시켰다. 반응이 완료되면 10 mL의 HCl과 150mL의 메탄올용액에서 침전을 형성시킨 후 침전된 고분자를 클로로포름에 녹인 다음 메탄올에서 재침전 시켰다. 재 침전된 고분자를 Soxhlet 추출기에서 메탄올과 헥산용매를 이용하여 저분자를 제거시킨 다음 건조시켜 검은색인 고분자 P3, 0.14g 을 얻었다. 얻어진 고분자의 수평균분자량은 17,100g/mol이고, 중량평균 분자량은 36,300g/mol이었다. 또한 합성된 고분자, P3의 자외선-가시광선 흡수는 도 2에 나타낸 바와 같이 클로로벤젠 고분자용액상에서 743nm에서 최대 흡수파장을 나타내었고, 필름상의 최대흡수 파장은 770nm로 얻어졌다.

[0127] [비교예 1] 고분자 제조(P4, PDTPDT)



[0128]

[0129] 100 mL 반응기에 무수 chlorobenzene (6 mL)과 화합물 2-1 (0.2 g, 0.26 mmol), 화합물 4-1 (0.11 g, 0.28 mmol), tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) (0.01 g, 0.01 mmol), tri(o-tolyl)phosphine (6 mg, 0.02 mmol)을 질소기류하에서 첨가한 다음 110℃에서 48시간 동안 교반시켰다. 반응이 완료되면 10 mL의 HCl과 150 mL의 메탄올용액에서 침전을 형성시킨 후 침전된 고분자를 클로로포름에 녹인 다음 메탄올에서 재침전 시켰다. 재침전된 고분자를 Soxhlet 추출기에서 메탄올과 헥산용매를 이용하여 저분자를 제거시킨 다음 건조시켜 검은색인 고분자 P1, 0.11g (52 %)을 얻었다.

[0130] ¹HNMR(300MHz, CDC1₃) δ 7.60(br, 2H), 7.16(br, 2H), 7.08(br, 2H), 3.54(br, 2H), 1.84(br, 1H), 1.27(br, 32H), 0.87(br, 6H).

[0131] Anal. Calcd. for C₃₈H₄₉NO₂S₄ : C 67.11, H 7.26, N 2.06, O 4.71, S 18.86 ; Found : C 67.19, H 7.27, N 2.19, O 4.65, S 18.81.

[0132] Mn(g/mol) 50.3K, Mw(g/mol) 85.10K, PDI 1.69

[0133] [실시예 6] 광전소자(photovoltaic device)의 제작

[0134] 상기 실시예 3과 비교예 1로부터 얻어진 고분자와 PC₇₁BM 복합체 용액(실시예 3과 비교예 1에서 제조된 고분자 : PC₇₁BM = 1: 0.5 ~ 4.0 중량비)을 클로로벤젠을 용매로 사용하여 제조하였다. 농도는 2.0중량%로 조절하였다. 아울러 1,8-diiodooctane을 중량비 3% 또는 1-CN (1-chloronaphthalene) 첨가제 2%(v/v) 사용하였다. 실시예 3과 비교예 1을 함유한 고분자 광전소자를 전형적인 샌드위치 구조(ITO/PEDOT:PSS/active layer/LiF/Al)로 제작하였다. ITO 코팅된 유리 기판을 일반적인 세정공정, 세정제 중의 초음파처리 및 증류수, 아세톤 및 2-프로판올에 의한 세정으로 세척하였다. ITO 면을 10분 동안 오존에 노출시킨 후 45 nm 두께를 갖는 PEDOT:PSS (Baytron P)를 ITO 기판 상에 스핀 코팅하였다. PEDOT:PSS 층을 핫플레이트 상에서 140 °C로 10분 동안 베이킹하였다. 활성층은 0.45 μm (PTFE) syringe filter를 통해 필터링한 후 미리 용해시킨 복합체 용액을 스핀코팅하였다. 얻어진 소자 구조체를 열적 증류기 내에서 3×10⁻⁶ torr 진공 하에서 고분자 활성층 상에 0.6 nm 두께의 LiF, 최상부 전극으로써 130 nm 두께의 Al 캐소드를 증착하여 완성하였다. 모든 고분자 광전셀의 전류 밀도-전압 (J-V) 특성을 Oriel 1000W solar simulator에 의해 100 mW/cm² (AM 1.5 G)로써 태양광을 모사한 조명하에서 측정하였다. 전기적 데이터를 Keithley 236 source-measure unit를 이용하여 기록하고 모든 특성을 실온 환경 하에서 수행하였다. 조도를 NREL(National Renewable Energy Labortary)에서 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 ± 1 nm로 측정하였다.

[0135] 실시예 6의 측정결과를 표 1에 정리하여 나타내었다. 즉, Voc(open circuit voltage), Jsc(short-circuit current density), FF(fill factor), 및 에너지 변환 효율(η, overall conversion efficiency)의 광전 파라미터(photovoltaic parameter)들을 표 1에 정리 도시하였다.

[0136] 전기 광학적 특성 중, 필 팩터 및 에너지 전환 효율은 하기 식 1 및 식 2에 의해 산출되었다.

[0137] [식 1]

[0138]
$$\text{필 팩터} = \frac{(V_{mp} \times I_{mp})}{(V_{oc} \times I_{sc})}$$

[0139] (상기에서, V_{mp} 는 최대 전력점에서 전압값이고, I_{mp} 는 전류밀도이고, V_{oc} 는 광개방 전압이고, I_{sc} 는 광 단락 전류이다.)

[0140] [식 2]

[0141]
$$\text{에너지 변환 효율(\%)} = \text{필팩터} \times \frac{(J_{sc} \times V_{oc})}{100}$$

[0142] (상기에서, J_{sc} 는 광 단락 전류밀도이고, V_{oc} 는 광개방 전압이다.)

표 1

[0143]

	Device results (of max PCE)				
	고분자 : PCBM	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF(%)	PCE(%)
실시예 3(P1, PDTPDA)	1 : 1	0.94	3.17	0.34	1.01
	1 : 3	0.87	3.30	0.42	1.22
	1 : 3 ^a	0.94	8.72	0.40	3.28
비교예 1(P4, PDTPDT)	1 : 1	0.70	1.44	0.48	0.48
	1 : 3	0.62	1.84	0.46	0.53

[0144] a: 2% 1-CN첨가(v/v)

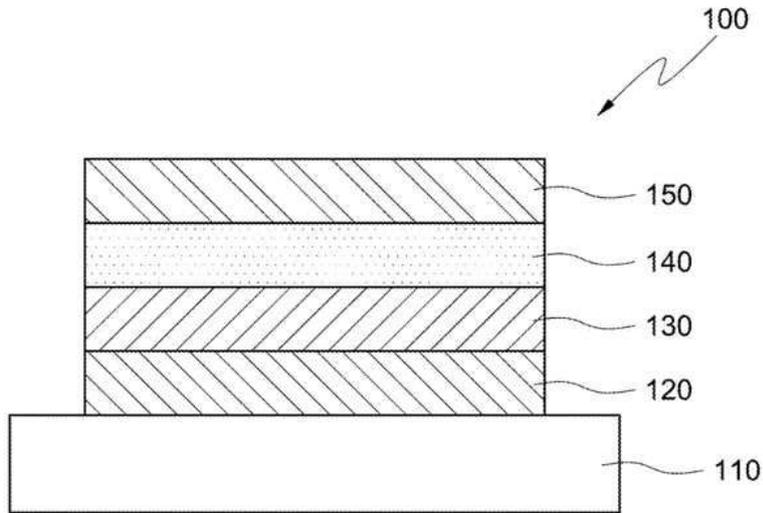
[0145] 따라서, 본 발명의 고분자는 아세나프토티오펜, 아세나프토펜셀레노펜 또는 아세나프토티옴란을 포함하는 전자주개 화합물과 전자 받게 화합물이 교대 중합하는 고분자 화합물로 도너-억셉터 조합의 최적화를 통해 에너지변환효율(%)을 극대화하여 높은 에너지 변환효율을 가질 수 있어 이를 포함하는 유기 광전자 소자는 높은 효율을 가진다.

부호의 설명

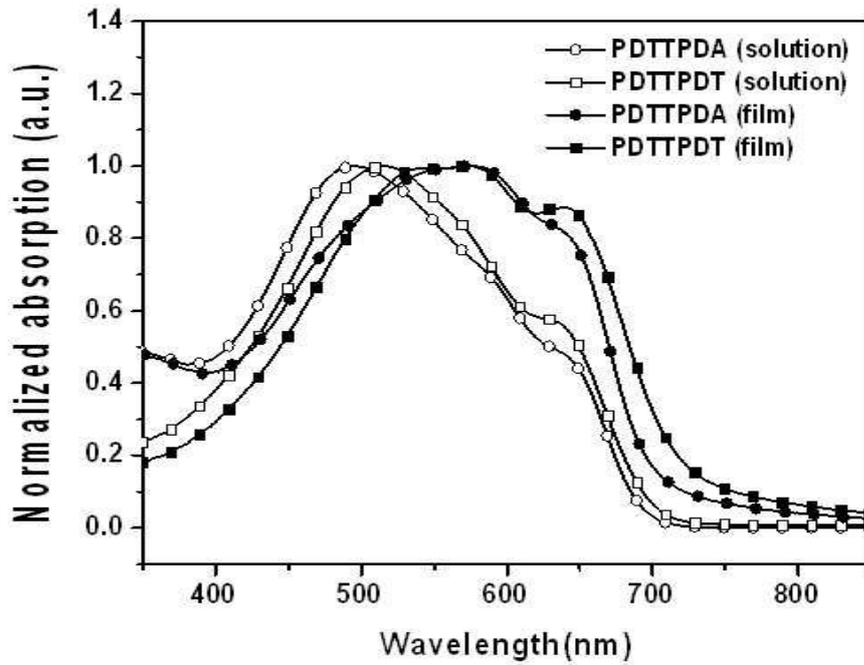
- [0146]
- 100: 유기 광전자소자
 - 110: 기판
 - 120: 제1전극
 - 130: 버퍼층
 - 140: 광전변환층
 - 150: 제2전극

도면

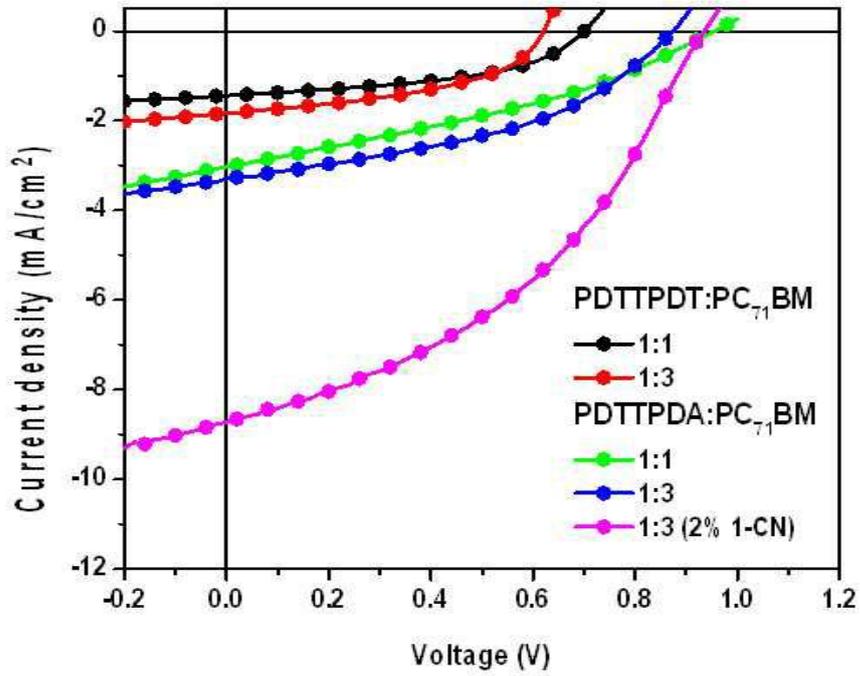
도면1



도면2



도면3



도면4

