

전자 제출 접수증

ePCT-Filing을 통해 제출한 PCT 국제출원을 수리관청(RO/KR)에서 접수하였음을 알려드립니다.
 출원번호와 접수일이 자동으로 부여되었습니다(행정지침 제7부).

접수번호:	612023005652833	
국제출원번호:	PCT/KR2023/010924	
접수일:	27 July 2023	
수리관청:	Korean Intellectual Property Office	
참조기호:	PO2307-100PCT	
출원인:	건국대학교 산학협력단	
출원인 수:	1	
발명의 명칭:	가시광 영역에서 고투과도를 갖는 유기 반도체 화합물	
제출된 문서:	PO2307100PCT-appb.xml	249196
	(PO2307-100PCT_F.xml)	
	PO2307100PCT-dpcf-000003.zip	8914038
	PO2307100PCT-fees.xml	2052
	PO2307100PCT-poat-000001.xml	2578
	PO2307100PCT-requ.xml	23906
	PO2307100PCT-vlog.xml	694
제출자:	WIE Byoung-Gap (고객 아이디: user_KR_BYOUNG-GAP_WIE_4446)	
접수 타임스탬프:	27 July 2023 14:08 UTC+9 (KST)	
제출에 관한 공식 요약:	F9:32:BA:84:4A:1F:61:70:19:F9:DB:74:5F:0C:C4:72:99:9F:F5:D0	

/RO/KR/

PO2307-100PCT

1/4

PCT 출원서

(전자적 형태가 원본)

0	수리관청 전용	
0-1	국제출원번호	
0-2	국제출원일자	
0-3	수리관청 명칭 및 "PCT 국제출원"	
0-4	서식 PCT/RO/101 - PCT 출원서	
0-4-1	우측에 기재된 바와 같이 작성되었다.	ePCT-Filing Version 4.11.013 MT/FOP 20230720/1.1
0-5	신청 아래 서명인은 본 국제 출원서가 특허협력조약에 의해 처리될 것을 청구합니다.	
0-6	출원인이 지정한 수리관청	대한민국 특허청 (RO/KR)
0-7	출원인 또는 대리인의 서류참조기호	PO2307-100PCT
I	발명의 명칭	가시광 영역에서 고투과도를 갖는 유기 반도체 화합물
II	출원인	
II-1	이 사람은	오직 출원인 (applicant only)
II-2	우측 지정국에 관한 출원인	모든 지정국 (all designated States)
II-4ko	성명	건국대학교 산학협력단
II-4en	Name:	KONKUK UNIVERSITY INDUSTRIAL COOPERATION CORPORATION
II-5ko	주소	대한민국 서울특별시 광진구 능동로 120
II-5en	Address:	120, Neungdong-ro Gwangjin-gu Seoul Republic of Korea
II-6	국적	대한민국 KR
II-7	거주국	대한민국 KR
II-8	전화번호	+82-2-2049-6334
II-9	팩스번호	+82-2-2049-6318
II-10	이메일 주소	wepat@wepat.co.kr
II-10(a)	이메일 사용동의 수리관청, 국제조사기관, 국제사무국, 국제예비심사기관이 필요 시 이 이메일 주소를 사용하여 이 국제 출원과 관련하여 발행된 통지서를 송부할 것에 동의한다.	오직 전자적 형태의 통지서만 송부 (서면 통지서는 미발송)
II-11	출원인 코드	2-2004-015764-8
III-1	출원인 및/또는 발명자	
III-1-1	이 사람은	오직 발명자 (inventor only)
III-1-3	우측 지정국에 관한 발명자	모든 지정국 (all designated States)
III-1-4ko	성명	문두경
III-1-4en	Name (LAST, First):	MOON, Doo Kyung
III-1-5ko	주소	대한민국 06670 서울특별시 서초구 효령로49길 57, 203동 802호
III-1-5en	Address:	#203-802, 57 Hyoryeong-ro 49-gil Seocho-gu Seoul 06670 Republic of Korea

PO2307-100PCT

2/4

PCT 출원서

(전자적 형태가 원본)

III-2	출원인 및/또는 발명자	
III-2-1	이 사람은	오직 발명자 (inventor only)
III-2-3	우측 지정국에 관한 발명자	모든 지정국 (all designated States)
III-2-4ko	성명	전성재
III-2-4en	Name (LAST, First):	JEON, Sung Jae
III-2-5ko	주소	대한민국 05029 서울특별시 광진구 능동로 120, 건국대학교 신공학관 902호 나노 및 정보소재 연구실
III-2-5en	Address:	Konkuk University New Engineering Building Room 902 Nano and Information Materials Lab.,120 Neungdong-ro Gwangjin-gu Seoul 05029 Republic of Korea
IV-1	대리인 또는 대표자	대리인
	아래에 기재된 자는 관할 국제기관에 대하여 우측에 표시된 자격으로 출원인을 대리하는 것으로 선임되었다.	
IV-1-1ko	성명	위병갑
IV-1-1en	Name (LAST, First):	WIE, Byoung-Gap
IV-1-2ko	주소	대한민국 06141 서울특별시 강남구 테헤란로33길7, 대영빌딩 7층
IV-1-2en	Address:	Dae-young Bldg., 7F, 7, Teheran-ro 33-gil Gangnam-gu Seoul 06141 Republic of Korea
IV-1-3	전화번호	+82-2-599-3420
IV-1-4	팩스번호	+82-2-599-3410
IV-1-5	이메일 주소	wepat@wepat.co.kr
IV-1-5(a)	이메일 사용동의 수리관청, 국제조사기관, 국제사무국, 국제예비심사기관이 필요 시 이 이메일 주소를 사용하여 이 국제 출원과 관련하여 발행된 통지서를 송부할 것에 동의한다.	오직 전자적 형태의 통지서만 송부 (서면 통지서는 미발송)
IV-1-6	대리인 코드	9-2004-000155-3
V	지정국	
V-1	본 출원서의 제출로, 규칙 4.9(a)에 따라, 부여될 수 있는 모든 종류의 권리 보호를 위하여, 그리고 해당하는 경우 지역특허 및 국내특허 모두를 위하여 당해 국제출원일에 PCT에 기속되는 모든 계약국이 지정된다.	
V-2	V-2란은 출원서 제출시 또는 규칙 26의 2.1에 의해 그 이후 출원서 제6기재란에 위 특정 관련 계약국의 국내 선출원에 대한 우선권주장이 포함되어 있을 경우 당해 계약국의 국내법에 의해 해당 국내 선출원의 효력이 상실되는 것을 방지하기 위한 목적으로 당해 계약국의 지정을 제외하는 데에만 사용될 수 있다 (지정 제외시 이의 취소 불가능).	KR
VI-1	선국내출원에 대한 우선권 주장	
VI-1-1	출원일	2022년 08월 31일 (31.08.2022)
VI-1-2	출원번호	10-2022-0109613
VI-1-3	파리협약 당사국명 또는 WTO 회원국명	KR
VI-2	우선권서류 신청	
	수리관청에 대하여 위에 명시된 선출원의 인증등본을 준비하여 국제사무국에 송부하여 줄 것을 신청한다.	VI-1

PO2307-100PCT

3/4

PCT 출원서

(전자적 형태가 원본)

VI-3	인용에 의한 보완 조약 제11조(1)(iii)(d) 또는 (e)에서 규정하는 국제출원의 요소, 또는 규칙 20.5(a)에서 규정하는 발명의 설명, 청구범위 또는 도면의 일부, 또는 규칙 20.5의2(a)에서 규정하는 발명의 설명, 청구범위 또는 도면의 요소 또는 일부가 이 국제출원에는 포함되어 있지 않지만 조약 제11조(1)(iii) 규정의 요소 중 하나 이상이 수리관청에 최초로 접수된 날에 우선권주장의 기초가 된 선출원에 완전히 포함되어 있는 경우, 그 요소 또는 부분은 규칙 20.6에 따른 확인을 조건으로, 규칙 20.6과 관련하여 이 국제출원에 있어서 인용에 의해 보완된다.		
VII-1	국제조사기관(ISA) 선택	대한민국 특허청 (ISA/KR)	
VIII	선언서	선언서 개수	
VIII-1	발명자의 신원에 관한 선언	-	
VIII-2	국제출원일에 특허출원 및 특허를 받을 수 있는 출원인의 자격에 관한 선언	-	
VIII-3	국제출원일에 선출원의 우선권을 주장할 수 있는 출원인의 자격에 관한 선언	-	
VIII-4	발명자 선언(미국에 대한 지정의 경우에 한함)	-	
VIII-5	신규성을 해치지 아니하는 개시 또는 신규성 상실의 예외에 관한 선언	-	
IX	체크 리스트	용지 수	전자적 파일 첨부
IX-1	출원서(선언서 포함)	4	✓
IX-2	발명의 설명	75	✓
IX-3	청구범위	14	✓
IX-4	요약서	1	✓
IX-5	도면	137	✓
IX-6a	발명의 설명의 서열목록 부분	-	-
IX-7	용지매수 소계	231	
	첨부 항목	서면 첨부	전자적 파일 첨부
IX-8	수수료 계산 용지	-	✓
IX-9	개별위임장 원본	-	✓
IX-20	요약서에 수반되어야 할 도면 번호	1	
IX-21	국제출원의 출원 언어	한국어	
X-1	출원인, 대리인 또는 대표자의 서명 또는 날인	/위병갑/	
X-1-1	성명	위병갑	
X-1-3	권한 (출원서를 통해 서명자의 자격이 명백하지 않은 경우에는 그 자격도 표시)	대리인	

수리관청 전용

10-1	국제출원으로 제출된 서류의 실제 접수일	
10-2	도면	
10-2-1	접수	
10-2-2	미접수	
10-3	국제출원으로 제출된 서류를 완성하는 서류 또는 도면의 추후 기간내 제출에 따른 정정된 실제 접수일	
10-4	PCT 제11조(2)에 따라 제출이 요구된 보완서로서 기간내 제출된 보완서의 접수일	
10-5	국제조사기관(ISA)	ISA/KR
10-6	조사료 납부시까지 지연된 조사용 사본의 송부	

PO2307-100PCT

4/4

PCT 출원서

(전자적 형태가 원본)

국제 사무국 전용

11-1	국제 사무국의 기록원본 접수일	
------	------------------	--

PCT 위임장

(전자적 형태가 원본)

0-1	PCT 위임장 (특허 협력 조약에 의거하여 제출된 국제 출원) (PCT 규칙 제90.4조)	
0-1-1	우측에 기재된 바와 같이 작성되었다.	ePCT-Filing Version 4.11.013 MT/FOP 20230720/1.1
1	아래에 서명한 출원인	건국대학교 산학협력단
1-1-1	우측에 기재된 사람을 아래의 자격으로 선임한다.	위병갑 WIE, Byoung-Gap 대한민국 06141 서울특별시 강남구 테헤란로33길7, 대영빌딩 7층 Dae-young Bldg., 7F, 7, Teheran-ro 33-gil Gangnam-gu Seoul 06141 Republic of Korea
1-2	자격	대리인
1-3	우측 기관에 대하여	모든 관할 국제 기관
1-4	아래의 국제 출원에 관한 서명의 출원인을 대리함	
1-4-1	발명의 명칭	가시광 영역에서 고투과도를 갖는 유기 반도체 화합물
1-4-2	출원인 또는 대리인의 서류참조기호	PO2307-100PCT
1-4-3	국제출원번호(이용 가능한 경우)	
1-4-4	수리관청	대한민국 특허청 (RO/KR)
1-5	그리고 아래 서명인을 대신하여 지불하거나 지불받았다.	
2-1	출원인 서명	/송창선/
2-1-1	성명	건국대학교 산학협력단
2-1-2	서명인의 성명	송창선
2-1-3	권한 (출원서를 통해 서명자의 자격이 명백하지 않은 경우에는 그 자격도 표시)	단장
3	일자	2023년 07월 27일 (27.07.2023)

PCT(부속문서 - 수수료 계산용지)

(전자적 형태가 원본)

이 페이지는 국제 출원서의 일부가 아니며 페이지수에 포함되지 않는다

0	수리관청 전용			
0-1	국제출원번호			
0-2	수리관청의 우편 소인 일자			
0-4	Form PCT/RO/101 (부속문서) PCT 수수료 계산 용지	ePCT-Filing Version 4.11.013 MT/FOP 20230720/1.1		
0-4-1	우측에 기재된 바와 같이 작성되었다.			
0-9	출원인 또는 대리인의 서류참조기호	PO2307-100PCT		
2	출원인	건국대학교 산학협력단		
12	규정 수수료 계산	수수료 금액/계수	총 금액 (CHF)	총 금액 (KRW)
12-1	송달료 T	⇄		45000
12-2-1	조사료 S	⇄		450000
12-2-2	국제조사기관	KR		
12-3	국제 출원 수수료 최초 30장 i1	1330		
12-4	최초 30장 초과 장수	201		
12-5	최초 30장 초과 1장당 추가 수수료 (X) 15			
12-6	총 추가금액 i2	3015		
12-7	i1 + i2 = i	4345		
12-12	XML 전자출원 감면 R	-300		
12-13	총 국제출원 수수료(i-R) I	⇄		
12-19	총 금액(T+S+I+P)	⇄	4045	495000
12-21	결제 방법	기타 : 현재 지불금액이 없습니다.		

명세서

발명의 명칭: 가시광 영역에서 고 투과도를 갖는 유기 반도체 화합물

기술분야

- [1] 본 발명은 가시광 영역에서 고투과도를 갖는 유기 반도체 화합물 및 이의 용도에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 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.
- [3] 지구 표면에 도달하는 태양에너지 $1.7 \times 10^5 \text{ TW}$ 로부터 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 유기태양전지 실용화를 위해서는 태양전지의 고효율, 고안정성, 대면적화 및 모듈화 등을 구현할 수 있는 인쇄 가능한 광활성층 소재 개발이 매우 중요한 선결과제이다. 이중에서도 단연, 유기태양전지의 고효율이 반드시 이루어져야 한다.
- [8] 저온 용액 공정이 가능한 고휘해성 고성능(고효율 및 고안정성) 소재 개발만으로도 생산 단가를 획기적으로 낮출 수 있으며, 기술적인 문제들을 연쇄적으로 해결할 수 있다.

- [9] 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.
- [10] 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).
- [11] 대표적으로 풀러렌계 유기태양전지에서 세계 최고 효율을 나타내고 있는 유사 유도체, 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.
- [12] 가장 최근에는 텐덤 구조의 유기태양전지 소자로 20.2%의 효율이 보고되었고(<https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.12.017>), 단일 구조의 유기태양전지 소자에서는 19%에 가까운 효율이 보고되고 있다(Advanced Materials 2021, 2102420). 현재 상용화되어있는 실리콘태양전지의 효율성을 뛰어 넘었음에도 불구하고 아직까지 유기태양전지 분야가 상업화되고 있지 않은 상황이다.
- [13] 이는 유기태양전지가 마냥 더 높은 효율성을 추구하는 데 상용화의 기준을 둘 수 없음을 시사한다. 따라서 이제는 유기태양전지의 장점을 극대화할 수 있고, 유기태양전지만이 할 수 있는 앤드 프로덕트/산업(실리콘태양전지, 페로브스카이트 태양전지가 여러 측면에서 강세인 옥외 발전보다는 실내 발전 또는 투명태양전지 등의 적용에 바람직함)의 관점에서 타겟 목적형 소재의 개발이 중요하다.
- [14] [선행기술문헌]
- [15] [비특허문헌]
- [16] (비특허문헌 1) Nature Communication, 2016, 7, 11585,
- [17] (비특허문헌 2) Nature Materials, 2017, 16, 363-369

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [18] 이에, 본 발명자들은 유기태양전지 소재가 갖추어야 할 비용 경제적인 측면을 기반으로 14~16.5% 이상의 안정된 고효율성을 가지며, 동시에 Internet of Things(IoT) sensor, Building Integrated Photovoltaics (BIPVs), Automobile Integrated Photovoltaics (AIPVs) 등에 적용될 수 있도록 380-780 nm 가시광 전 영역에서의 40~30%의 높은 고투광성을 가질 수 있는 신규 단위체를 합성하여 본 발명을 완성하였다.

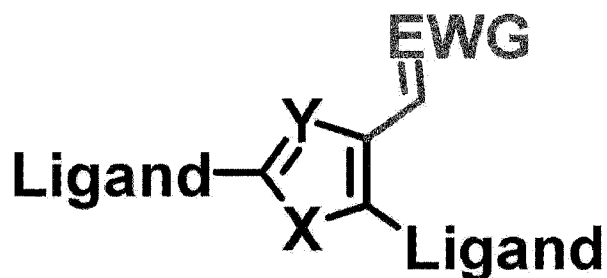
- [19] 따라서, 본 발명의 목적은 가시광 영역에서 고투과도를 갖는 유기 반도체 화합물 및 이를 도입한 유기 반도체 소재를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [20] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다:

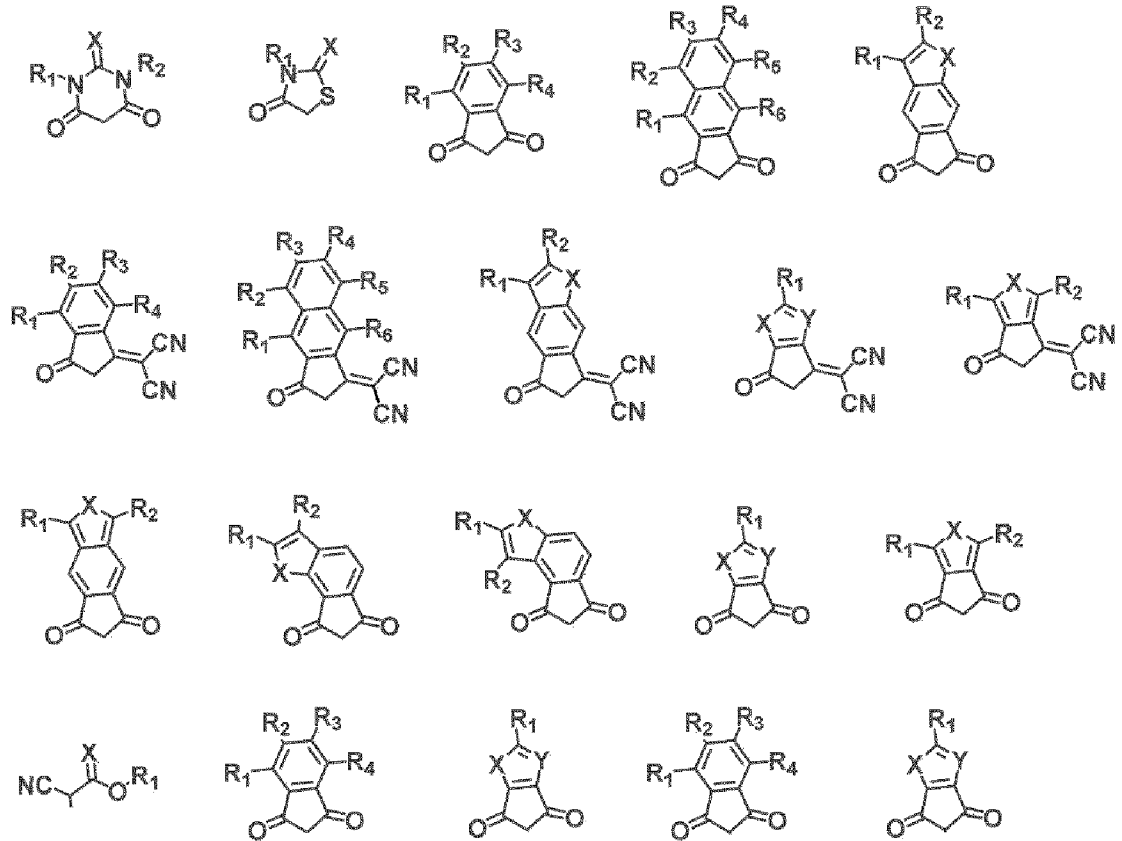
[21] [화학식 1]

[22]



- [23] 상기 화학식 1에서,
- [24] Ligand는 반응성 리간드로서 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 H, 할로젠 또는 슈도할로젠이고, 상기 할로젠은 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택된 것이고, 상기 슈도할로젠은 OTf, OPO(OR)₂ 및 아세톡시기로 이루어진 군에서 선택된 것이며,
- [25] X 및 Y는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 칼코젠이며, 상기 칼코젠은 N, N-R, C, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택된 것이고,
- [26] EWG는 하기 구조로 이루어진 군에서 선택된 것이고,

[27]



[28]

상기 화학식에서 R 및 R_1 내지 R_4 는 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 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 에스테르기; 치환 또는 비치환된 방향족기; 및 N, O, S 및 Se 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소를 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택되거나 인접한 2개의 치환기는 축합고리를 형성할 수 있다.

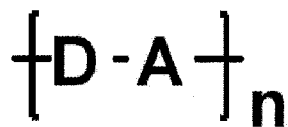
[29]

또한 본 발명은 하기 화학식 2-1로 표시되는, 유기 반도체 화합물을 제공한다:

[30]

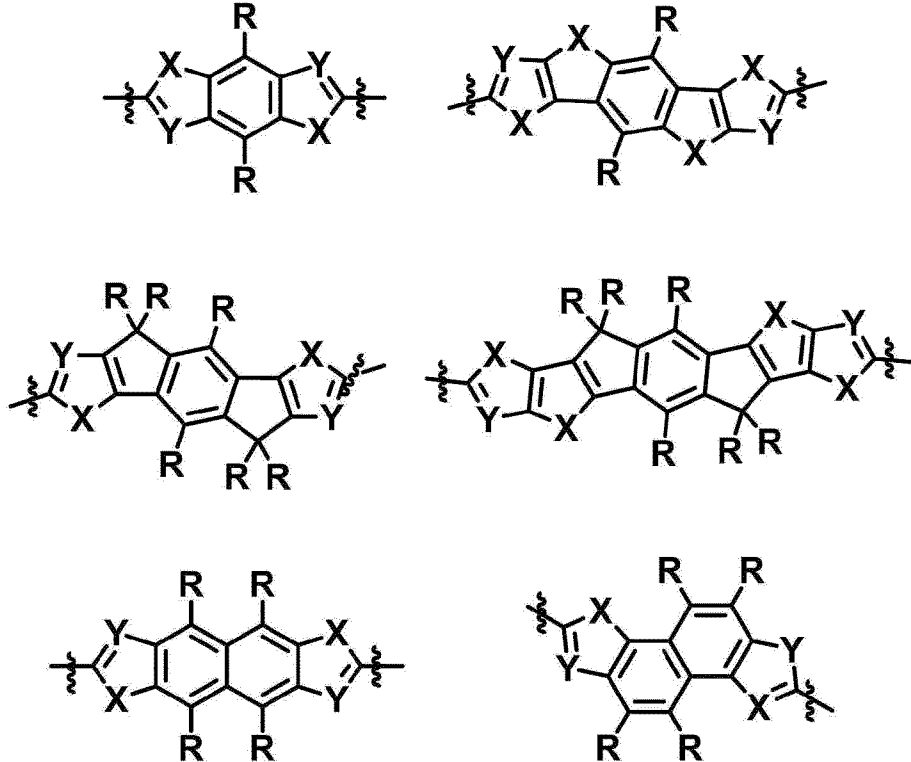
[화학식 2-1]

[31]



[32] 상기 화학식 2-1에서, A는 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물인 전자 받개 단위체이고, n은 1~10,000의 정수이며, D는 하기 구조로 나타나는 화합물 중에서 선택된 전자 주개이고,

[33]



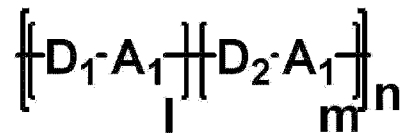
[34] 상기 구조에서 X 및 Y는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 칼코젠이며, 상기 칼코젠은 N, N-R, C, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택된 것이고, R은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 싸아노기; 할로젠기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폰시기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 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 에스테르기; 치환 또는 비치환된 방향족기; 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.

[35] 또한 본 발명은 하기 화학식 4-1로 표시되는, 유기 반도체 화합물을 제공한다:

[36] [화학식 4-1]

[44] [화학식 6-2]

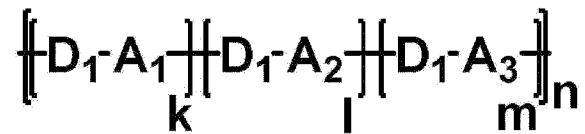
[45]



[46]

[화학식 6-3]

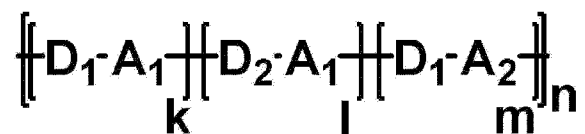
[47]



[48]

[화학식 6-4]

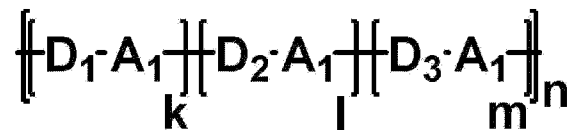
[49]



[50]

[화학식 6-5]

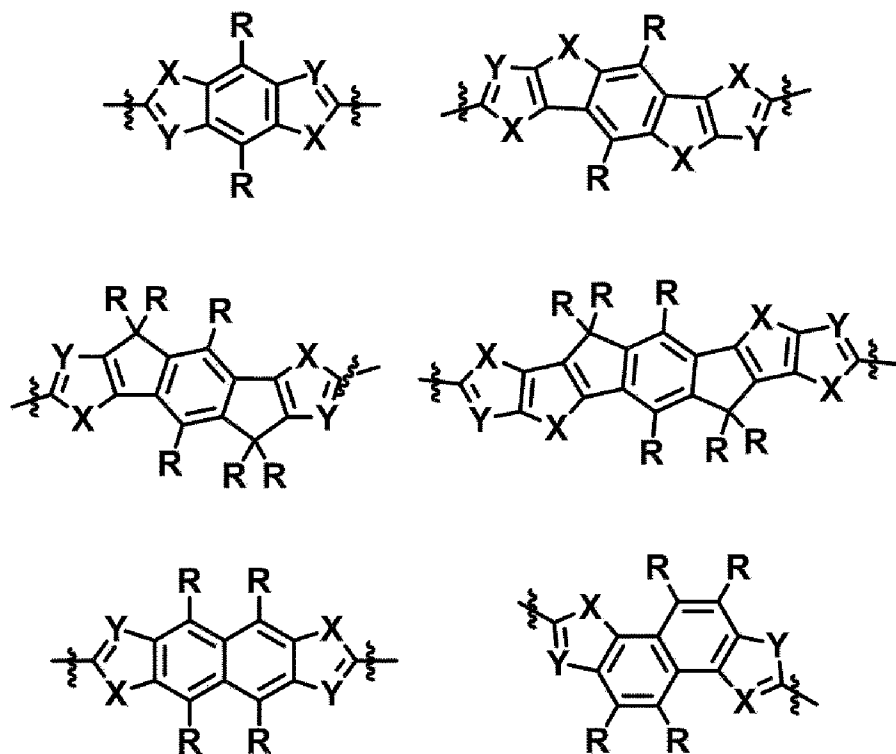
[51]



[52]

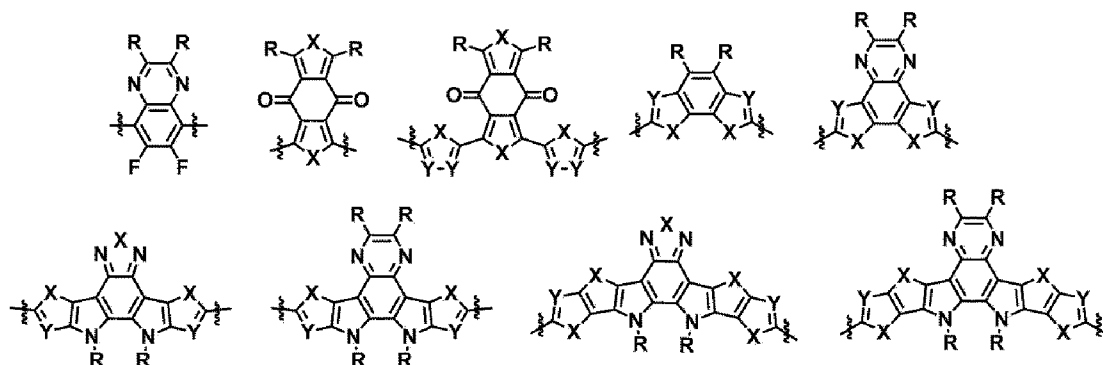
상기 화학식 6-1 내지 6-5에서, D₁, D₂ 및 D₃는 서로 동일하거나 상이하고, 하기 구조로 나타나는 화합물 중에서 선택된 전자 주개이며,

[53]



- [54] A_1, A_2 , 및 A_3 는 서로 동일하거나 상이하고, 이 중 하나 이상은 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물인 전자 받개 단위체이고, 나머지는 하기 구조로 나타나는 화합물 중에서 선택된 상대적 전자 받개이며,

[55]

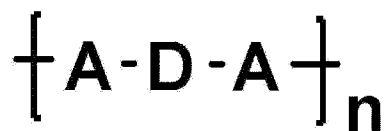


- [56] k 는 물분율로서, $0 \leq k < 1$ 인 실수이고, l 은 물분율로서, $0 \leq l < 1$ 인 실수이고, m 은 물분율로서, $0 < m \leq 1$ 인 실수이며, $k+l+m = 1$ 이고, n 은 1~10,000의 정수이다.

- [57] 또한 본 발명은 하기 화학식 8-1 내지 8-4로 표시되는 화합물 중에서 선택된 것인, 유기 반도체 화합물을 제공한다:

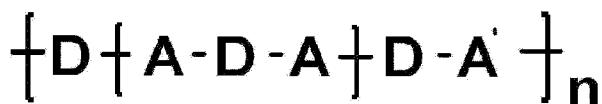
[58] [화학식 8-1]

[59]



[60] [화학식 8-2]

[61]



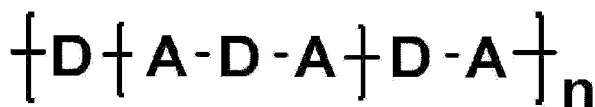
[62] [화학식 8-3]

[63]



[64] [화학식 8-4]

[65]



- [66] 상기 화학식 8-1 내지 8-4에서, A는 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물인 전자 받개 단위체이고, n 은 1~10,000의 정수이며, A'은 하기 구조로 나타나는 화합물 중에서 선택된 상대적 전자 받개이며,

[70] 상기 구조에서 X 및 Y는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 칼코젠이며, 상기 칼코젠은 N, N-R, C, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택된 것이고, R은 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 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 에스테르기; 치환 또는 비치환된 방향족기; 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.

[71] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물을 포함하는 유기태양전지를 제공한다.

[72] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물을 포함하는 유기전자소자를 제공한다.

발명의 효과

[73] 본 발명의 유기 반도체 화합물은 비용 경제적인 측면을 기반으로 14~16.5% 이상의 안정된 고효율성을 가지며, 동시에 Internet of Things(IoT) sensor, Building Integrated Photovoltaics (BIPVs), Automobile Integrated Photovoltaics (AIPVs) 등에 적용될 수 있도록 380-780 nm 가시광 전 영역에서의 40~30%의 높은 고투광성을 가질 수 있어, 효과적인 유기태양전지 소재로서 제공될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[74] 도 1은 모노머들(1 내지 18까지)의 합성 과정을 나타낸 것이다.

[75] 도 2는 모노머1의 ^1H NMR을 나타낸 것이다.

[76] 도 3은 모노머1의 GC-MS를 나타낸 것이다.

[77] 도 4는 모노머2의 ^1H NMR을 나타낸 것이다.

[78] 도 5은 모노머2의 GC-MS를 나타낸 것이다.

[79] 도 6는 모노머3의 ^1H NMR을 나타낸 것이다.

[80] 도 7은 모노머3의 GC-MS를 나타낸 것이다.

[81] 도 8는 모노머4의 ^1H NMR을 나타낸 것이다.

[82] 도 9은 모노머4의 GC-MS를 나타낸 것이다.

[83] 도 10는 모노머5의 ^1H NMR을 나타낸 것이다.

[84] 도 11은 모노머5의 GC-MS를 나타낸 것이다.

[85] 도 12는 모노머6의 ^1H NMR을 나타낸 것이다.

[86] 도 13는 모노머6의 ^{13}C NMR을 나타낸 것이다.

[87] 도 14은 모노머6의 GC-MS를 나타낸 것이다.

[88] 도 15은 모노머6의 MALDI-TOF를 나타낸 것이다.

[89] 도 16는 모노머7의 ^1H NMR을 나타낸 것이다.

[90] 도 17는 모노머7의 ^{13}C NMR을 나타낸 것이다.

[91] 도 18은 모노머7의 GC-MS를 나타낸 것이다.

[92] 도 19은 모노머7의 MALDI-TOF를 나타낸 것이다.

[93] 도 20는 모노머8의 ^1H NMR을 나타낸 것이다.

[94] 도 21는 모노머8의 ^{13}C NMR을 나타낸 것이다.

[95] 도 22은 모노머8의 GC-MS를 나타낸 것이다.

[96] 도 23은 모노머8의 MALDI-TOF를 나타낸 것이다.

[97] 도 24는 모노머9의 ^1H NMR을 나타낸 것이다.

[98] 도 25는 모노머9의 ^{13}C NMR을 나타낸 것이다.

- [99] 도 26은 모노머9의 GC-MS를 나타낸 것이다.
- [100] 도 27은 모노머9의 MALDI-TOF를 나타낸 것이다.
- [101] 도 28는 모노머10의 ^1H NMR을 나타낸 것이다.
- [102] 도 29는 모노머11의 ^1H NMR을 나타낸 것이다.
- [103] 도 30은 모노머12의 ^1H NMR을 나타낸 것이다.
- [104] 도 31은 모노머12의 GC-MS를 나타낸 것이다.
- [105] 도 32는 모노머13의 ^1H NMR을 나타낸 것이다.
- [106] 도 33는 모노머14의 ^1H NMR을 나타낸 것이다.
- [107] 도 34은 모노머15의 ^1H NMR을 나타낸 것이다.
- [108] 도 35은 모노머16의 ^1H NMR을 나타낸 것이다.
- [109] 도 36은 모노머17의 ^1H NMR을 나타낸 것이다.
- [110] 도 37은 모노머18의 ^1H NMR을 나타낸 것이다.
- [111] 도 38은 $\text{D}_1\text{-A}_1$ 구조 고분자들(19 내지 28까지)의 합성 과정을 나타낸 것이다.
- [112] 도 39은 $\text{D}_1\text{-A}_1$ 구조 고분자 19. P(3CHO) 의 ^1H NMR을 나타낸 것이다.
- [113] 도 40은 $\text{D}_1\text{-A}_1$ 구조 고분자 20. P(3BA) 의 ^1H NMR을 나타낸 것이다.
- [114] 도 41은 $\text{D}_1\text{-A}_1$ 구조 고분자 21. P(3IN) 의 ^1H NMR을 나타낸 것이다.
- [115] 도 42은 $\text{D}_1\text{-A}_1$ 구조 고분자 22. P(3TC) 의 ^1H NMR을 나타낸 것이다.
- [116] 도 43은 $\text{D}_1\text{-A}_1$ 구조 고분자 23. P(3TC1Cl) 의 ^1H NMR을 나타낸 것이다.
- [117] 도 44은 $\text{D}_1\text{-A}_1$ 구조 고분자 24. P(3IN2FI) 의 ^1H NMR을 나타낸 것이다.
- [118] 도 45은 $\text{D}_1\text{-A}_1$ 구조 고분자 27. P(Fu3IN) 의 ^1H NMR을 나타낸 것이다.
- [119] 도 46은 $\text{D}_1\text{-A}_1$ 구조 고분자 28. P(Fu3TC) 의 ^1H NMR을 나타낸 것이다.
- [120] 도 47은 $\text{D}_1\text{-A}_1$ 구조 고분자들(29 내지 36까지)의 합성 과정을 나타낸 것이다.
- [121] 도 48은 $\text{D}_1\text{-A}_1$ 구조 고분자 29. P(F-3BA) 의 ^1H NMR을 나타낸 것이다.
- [122] 도 49은 $\text{D}_1\text{-A}_1$ 구조 고분자 30. P(F-3IN) 의 ^1H NMR을 나타낸 것이다.
- [123] 도 50은 $\text{D}_1\text{-A}_1$ 구조 고분자 31. P(Cl-3IN) 의 ^1H NMR을 나타낸 것이다.
- [124] 도 51은 $\text{D}_1\text{-A}_1$ 구조 고분자 32. P(C6C6-3IN) 의 ^1H NMR을 나타낸 것이다.
- [125] 도 52은 $\text{D}_1\text{-A}_1$ 구조 고분자 33. P(EDOT-3IN) 의 ^1H NMR을 나타낸 것이다.
- [126] 도 53은 $\text{D}_1\text{-A}_1$ 구조 고분자 36. P(3IN)-1D 의 ^1H NMR을 나타낸 것이다.
- [127] 도 54은 $\text{D}_1\text{-A}_1$ 구조 고분자들(37 내지 39까지)의 합성 과정을 나타낸 것이다.
- [128] 도 55은 $\text{D}_1\text{-A}_1$ 구조 고분자 37. P(IFL-3IN) 의 ^1H NMR을 나타낸 것이다.
- [129] 도 56은 $\text{D}_1\text{-A}_1$ 구조 고분자 39. P(IDT-3IN) 의 ^1H NMR을 나타낸 것이다.
- [130] 도 57은 $\text{D}_1\text{-A}_1\text{-D}_1\text{-A}_2$ 구조 삼성분 고분자(40 내지 45까지)의 합성 과정을 나타낸 것이다.
- [131] 도 58은 $\text{D}_1\text{-A}_1\text{-D}_1\text{-A}_2$ 구조 삼성분 고분자 40. P(3IN)(3IN2F=0.5) 의 ^1H NMR을 나타낸 것이다.

- [132] 도 59은 $D_1-A_1-D_1-A_2$ 구조 삼성분 고분자 42. $P(3TC)(3IN2F=0.5)$ 의 1H NMR을 나타낸 것이다.
- [133] 도 60은 $D_1-A_1-D_1-A_2$ 구조 삼성분 고분자 43. $P(3TC)(3TC1Cl=0.5)$ 의 1H NMR을 나타낸 것이다.
- [134] 도 61은 $D_1-A_1-D_1-A_2$ 구조 삼성분 고분자 44. $P(3TC)(3TC1Cl=0.4)$ 의 1H NMR을 나타낸 것이다.
- [135] 도 62은 $D_1-A_1-D_2-A_1$ 구조 삼성분 고분자(46, 47)의 합성 과정을 나타낸 것이다.
- [136] 도 63은 $D_1-A_1-D_2-A_1$ 구조 삼성분 고분자 47. $P(3IN)(F-2DBDT=0.5)$ 의 1H NMR을 나타낸 것이다.
- [137] 도 64은 $D_1-A_1-D_1-A_2$ 구조 삼성분 고분자(48, 49)의 합성 과정을 나타낸 것이다.
- [138] 도 65은 $D_1-A_1-D_1-A_2$ 구조 삼성분 고분자 48. $P(3IN2F)(BDD=0.5)$ 의 1H NMR을 나타낸 것이다.
- [139] 도 66은 $D_1-A_1-D_1-A_2$ 구조 삼성분 고분자 49. $P(3IN2F)(FTT=0.2)$ 의 1H NMR을 나타낸 것이다.
- [140] 도 67은 $D_1-A_1-D_1-A_2-D_1-A_3$ 구조 사성분 고분자(50 내지 53까지)의 합성 과정을 나타낸 것이다.
- [141] 도 68은 $D_1-A_1-D_1-A_2-D_1-A_3$ 구조 사성분 고분자 50. $P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2)$ 의 1H NMR을 나타낸 것이다.
- [142] 도 69은 $D_1-A_1-D_1-A_2-D_1-A_3$ 구조 사성분 고분자 51. $P(3TC=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2)$ 의 1H NMR을 나타낸 것이다.
- [143] 도 70은 $D_1-A_1-D_1-A_2-D_1-A_3$ 구조 사성분 고분자 52. $P(3TC=0.3)(3IN2F=0.5)(D18=0.2)$ 의 1H NMR을 나타낸 것이다.
- [144] 도 71은 $D_1-A_1-D_1-A_2-D_1-A_3$ 구조 사성분 고분자 53. $P(3TC=0.3)(3IN2F=0.5)(3C1Th=0.2)$ 의 1H NMR을 나타낸 것이다.
- [145] 도 72은 $A_1-D_1-A_1$ 구조 단분자(54 내지 56까지)의 합성 과정을 나타낸 것이다.
- [146] 도 73은 $A_1-D_1-A_1$ 구조 단분자 54. $RR-2DBDT-3TC$ 의 1H NMR을 나타낸 것이다.
- [147] 도 74은 $A_1-D_1-A_1$ 구조 단분자 55. $RR-2DBDT-3IN2F$ 의 1H NMR을 나타낸 것이다.
- [148] 도 75은 $A_1-D_1-A_1$ 구조 단분자 56. $RR-2DBDT-3IN2F-2Br$ 의 1H NMR을 나타낸 것이다.
- [149] 도 76은 $D_1-(A_1-D_1-A_1)-D_1-A_2$ 구조 위치규칙성 삼성분 고분자 (57, 58)의 합성 과정을 나타낸 것이다.
- [150] 도 77은 $D_1-(A_1-D_1-A_1)-D_1-A_2$ 구조 위치규칙성 삼성분 고분자 57. $RR-P(3IN2F)(BDD=0.5)$ 의 1H NMR을 나타낸 것이다.
- [151] 도 78은 $D_1-(A_1-D_1-A_1)-D_1-A_2$ 구조 위치규칙성 삼성분 고분자 58. $RR-P(3IN2F)(D18=0.5)$ 의 1H NMR을 나타낸 것이다.

- [152] 도 79은 고효율 상용 고분자 PM6/PM7, D18의 엑셉터 단위체들, BDD와 D18(=E19)의 총 합성 수 및 전체 수율의 계산 결과를 나타낸 것이다.
- [153] 도 80은 본 발명의 모노머들(엑셉터 단위체들)의 총 합성 수 및 전체 수율의 계산 결과를 나타낸 것이다.
- [154] 도 81는 본 발명의 P(F-3IN), P(3IN)-in/out, P(3IN2F), P(3IN2Cl) 고분자들의 반복단위 1에서 모델 화합물들의 가우시안16을 통한 컴퓨팅 시뮬레이션 결과(구조 최적화 및 DFT 계산)를 나타낸 것이다.
- [155] 도 82는 본 발명의 P(3TC)-in/out, P(3TC1Cl) 고분자들의 반복단위 1에서 모델 화합물들의 가우시안16을 통한 컴퓨팅 시뮬레이션 결과(구조 최적화 및 DFT 계산)를 나타낸 것이다.
- [156] 도 83는 본 발명의 P(3IN)-in,in, P(3IN)-in,out, P(3IN)-out,out 고분자들의 반복단위 2에서 모델 화합물들의 가우시안16을 통한 컴퓨팅 시뮬레이션 결과(구조 최적화 및 DFT 계산)를 나타낸 것이다.
- [157] 도 84은 본 발명의 고분자들(이성분 고분자, 삼성분 고분자, 사성분 고분자)의 열안정성 특성 분석을 위한 TGA 곡선을 나타낸 것이다.
- [158] 도 85은 본 발명의 이성분 고분자들의 광학적 특성 분석을 위한 UV-Vis 곡선을 나타낸 것이다.
- [159] 도 86은 본 발명의 삼성분 고분자들의 광학적 특성 분석을 위한 UV-Vis 곡선을 나타낸 것이다.
- [160] 도 87은 본 발명의 사성분 고분자들의 광학적 특성 분석을 위한 UV-Vis 곡선을 나타낸 것이다.
- [161] 도 88은 본 발명의 위치규칙성 삼성분 고분자의 광학적 특성 분석을 위한 UV-Vis 곡선을 나타낸 것이다.
- [162] 도 89은 본 발명의 P(3CHO) 고분자의 CB 용액에서 온도에 따른 광학적 특성 분석을 위한 UV-Vis 곡선을 나타낸 것이다.
- [163] 도 90은 본 발명의 P(3BA) 고분자의 CB 용액에서 온도에 따른 광학적 특성 분석을 위한 UV-Vis 곡선을 나타낸 것이다.
- [164] 도 91은 본 발명의 P(3IN) 고분자의 CB 용액에서 온도에 따른 광학적 특성 분석을 위한 UV-Vis 곡선을 나타낸 것이다.
- [165] 도 92은 본 발명의 P(3TC) 고분자의 CB 용액에서 온도에 따른 광학적 특성 분석을 위한 UV-Vis 곡선을 나타낸 것이다.
- [166] 도 93은 본 발명의 P(3IN)-1D 고분자의 CB 용액에서 온도에 따른 광학적 특성 분석을 위한 UV-Vis 곡선을 나타낸 것이다.
- [167] 도 94은 본 발명의 P(3IN)(3IN2F=0.5) 고분자의 CB 용액에서 온도에 따른 광학적 특성 분석을 위한 UV-Vis 곡선을 나타낸 것이다.
- [168] 도 95은 본 발명의 P(3IN)(3TC1Cl=0.4) 고분자의 CB 용액에서 온도에 따른 광학적 특성 분석을 위한 UV-Vis 곡선을 나타낸 것이다.

- [169] 도 96은 본 발명의 PM6 고분자의 CB 용액에서 온도에 따른 광학적 특성 분석을 위한 UV-Vis 곡선을 나타낸 것이다.
- [170] 도 97은 본 발명의 PTB7-Th 고분자의 CB 용액에서 온도에 따른 광학적 특성 분석을 위한 UV-Vis 곡선을 나타낸 것이다.
- [171] 도 98은 본 발명의 P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2) 고분자의 CB 용액에서 온도에 따른 광학적 특성 분석을 위한 UV-Vis 곡선을 나타낸 것이다.
- [172] 도 99은 본 발명의 P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2) 고분자의 XY 용액에서 온도에 따른 광학적 특성 분석을 위한 UV-Vis 곡선을 나타낸 것이다.
- [173] 도 100은 본 발명의 이성분 고분자들의 전기화학적 특성 분석을 위한 CV 곡선을 나타낸 것이다.
- [174] 도 101은 본 발명의 삼성분 고분자들의 전기화학적 특성 분석을 위한 CV 곡선을 나타낸 것이다.
- [175] 도 102은 본 발명의 사성분 고분자들의 전기화학적 특성 분석을 위한 CV 곡선을 나타낸 것이다.
- [176] 도 103은 본 발명의 위치규칙성 삼성분 고분자의 전기화학적 특성 분석을 위한 CV 곡선을 나타낸 것이다.
- [177] 도 104은 본 발명의 이성분 고분자들 기반 유기태양전지 소자들의 광전지 특성 분석을 위한 최적화된 $J-V$ 곡선을 나타낸 것이다.
- [178] 도 105은 본 발명의 이성분 고분자들 기반 유기태양전지 소자들의 광전지 특성 분석을 위한 최적화된 EQE 곡선을 나타낸 것이다.
- [179] 도 106은 본 발명의 삼성분 고분자들 기반 유기태양전지 소자들의 광전지 특성 분석을 위한 최적화된 $J-V$ 곡선을 나타낸 것이다.
- [180] 도 107은 본 발명의 삼성분 고분자들 기반 유기태양전지 소자들의 광전지 특성 분석을 위한 최적화된 EQE 곡선을 나타낸 것이다.
- [181] 도 108은 본 발명의 사성분 고분자들 기반 유기태양전지 소자들의 광전지 특성 분석을 위한 최적화된 $J-V$ 곡선을 나타낸 것이다.
- [182] 도 109은 본 발명의 사성분 고분자들 기반 유기태양전지 소자들의 광전지 특성 분석을 위한 최적화된 EQE 곡선을 나타낸 것이다.
- [183] 도 110은 본 발명의 위치규칙성 삼성분 고분자 기반 유기태양전지 소자들의 광전지 특성 분석을 위한 최적화된 $J-V$ 곡선을 나타낸 것이다.
- [184] 도 111은 본 발명의 위치규칙성 삼성분 고분자 기반 유기태양전지 소자들의 광전지 특성 분석을 위한 최적화된 EQE 곡선을 나타낸 것이다.
- [185] 도 112은 본 발명의 이성분 고분자들의 GIWAXS 측정 결과를 나타낸 것이다. 왼쪽에서부터 시계방향으로 P(3CHO), P(3BA), P(3IN), 그리고 P(3TC)이다.
- [186] 도 113은 본 발명의 이성분 고분자들과 BTP-eC9 각각의 혼합 필름에 대해 GIWAXS 측정 결과를 나타낸 것이다. 왼쪽에서부터 P(3CHO):BTP-eC9, P(3IN):BTP-eC9, 그리고 P(3TC):BTP-eC9이다.

- [187] 도 114은 본 발명의 이성분 고분자들과 BTP-eC9 각각의 혼합 필름에 대해 GIWAXS 측정 결과의 out-of-plane 방향으로 line-cutted plots을 나타낸 것이다.
- [188] 도 115은 본 발명의 이성분 고분자 및 삼성분 고분자들의 GIWAXS 측정 결과를 나타낸 것이다. 왼쪽에서부터 시계방향으로 P(3IN2F), P(3IN)(3IN2F=0.5), P(3TC1Cl), P(3IN)(3TC1Cl=0.4), 그리고 P(3IN2F)(BDD=0.5)이다.
- [189] 도 116은 본 발명의 이성분 고분자 및 삼성분 고분자들의 GIWAXS 측정 결과의 out-of-plane 방향으로 line-cutted plots을 나타낸 것이다.
- [190] 도 117은 본 발명의 삼성분 고분자들과 BTP-eC9 각각의 혼합 필름에 대해 GIWAXS 측정 결과를 나타낸 것이다. (a) P(3IN)(3IN2F=0.5):BTP-eC9, P(3IN2F)(BDD=0.5):BTP-eC9)P(3IN):BTP-eC9.
- [191] 도 118은 본 발명의 삼성분 고분자들의 GIWAXS 측정 결과의 out-of-plane 방향으로 line-cutted plots을 나타낸 것이다
- [192] 도 119은 본 발명의 사성분 고분자 및 상용 고분자(PM6)의 GIWAXS 측정 결과를 나타낸 것이다. 왼쪽에서부터 P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2), PM6 이다.
- [193] 도 120은 본 발명의 사성분 고분자 및 상용 고분자(PM6)의 GIWAXS 측정 결과의 out-of-plane 방향으로 line-cutted plots을 나타낸 것이다.
- [194] 도 121은 본 발명의 이성분 고분자들과 BTP-eC9 각각의 혼합 필름에 대해 10 x 10 μm^2 스케일로 측정한 AFM 결과(2D-topography; 3D-topography; 2D phase)를 나타낸 것이다. (a) P(3CHO):BTP-eC9, (b) P(3BA):BTP-eC9, (c) P(3IN):BTP-eC9, 그리고 (d) P(3TC):BTP-eC9.
- [195] 도 122은 본 발명의 이성분 및 삼성분 고분자들과 BTP-eC9 각각의 혼합 필름에 대해 10 x 10 μm^2 스케일로 측정한 AFM 결과(2D-topography; 3D-topography; 2D phase)를 나타낸 것이다. (a) P(3IN2F):BTP-eC9, (b) P(3IN)(3IN2F=0.5):BTP-eC9, (c) P(3TC1Cl):BTP-eC9, 그리고 (d) P(3IN)(3TC1Cl=0.4):BTP-eC9.
- [196] 도 123은 본 발명의 삼성분 고분자와 BTP-eC9 각각의 혼합 필름에 대해 10 x 10 μm^2 스케일로 측정한 AFM 결과(2D-topography; 3D-topography; 2D phase)를 나타낸 것이다. (a) P(3IN2F)(BDD=0.5):BTP-eC9.
- [197] 도 124은 본 발명의 사성분 고분자와 BTP-eC9 각각의 혼합 필름에 대해 10 x 10 μm^2 스케일로 측정한 AFM 결과(2D-topography; 3D-topography; 2D phase)를 나타낸 것이다. (a) P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2):BTP-eC9.
- [198] 도 125은 본 발명의 이성분 고분자들 각각의 필름에 대해 DIM과 Water에서 contact angle 측정 결과를 나타낸 것이다. (a) P(3CHO), (b) P(3BA), (c) P(3IN), 그리고 (d) P(3TC).
- [199] 도 126은 본 발명의 이성분 고분자들 및 삼성분 고분자들 각각의 필름에 대해 DIM과 Water에서 contact angle 측정 결과를 나타낸 것이다. (a) P(3IN2F), (b) P(3IN)(3IN2F=0.5), (c) P(3TC1Cl), 그리고 (d) P(3IN)(3TC1Cl=0.4).

- [200] 도 127은 본 발명의 삼성분 고분자 필름에 대해 DIM과 Water에서 contact angle 측정 결과를 나타낸 것이다. (a) P(3IN2F)(BDD=0.5).
- [201] 도 128은 본 발명의 사성분 고분자 필름에 대해 DIM과 Water에서 contact angle 측정 결과를 나타낸 것이다. (a) P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2).
- [202] 도 129은 본 발명에서 사용된 상용 고분자 및 엑셉터 단분자에 대해 DIM과 Water에서 contact angle 측정 결과를 나타낸 것이다. (a) PM6, (b) BTP-eC9.
- [203] 도 130은 본 발명의 사성분 고분자, P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2):PM6:BTP-eC9 기반 삼성분 유기태양전지 소자들의 광전지 특성 분석을 위한 최적화된 *J-V* 곡선을 나타낸 것이다.
- [204] 도 131은 본 발명의 사성분 고분자, P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2):PM6:BTP-eC9 기반 삼성분 유기태양전지 소자들의 광전지 특성 분석을 위한 최적화된 EQE 곡선을 나타낸 것이다.
- [205] 도 132a 내지 132f는 본 발명의 사성분 고분자, P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2):PM6:BTP-eC9=0.4:0.6:1.2 기반 유기태양전지 소자의 최적화 결과의 Nano Convergence Practical Application Center (NCPAC) 인증서이다.
- [206] 도 133은 본 발명의 대표적인 사성분 고분자와 상용 고분자의 GIWAXS 측정 결과를 나타낸 것이다. (a) P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2), (b) PM6.
- [207] 도 134은 본 발명의 사성분 고분자, P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2):PM6:BTP-eC9 기반 삼성분 유기태양전지 소자들의 비율 조합에 따른 GIWAXS 측정 결과를 나타낸 것이다. (a) 1.0:0:1.2, (b) 0.8:0.2:1.2, (c) 0.6:0.4:1.2, (d) 0.4:0.6:1.2, (e) 0.2:0.8:1.2, 그리고 (f) 0:1.0:1.2.
- [208] 도 135는 본 발명의 베스트 조건의 P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2):PM6:BTP-eC9 기반 삼성분 혼합 필름과 PM6:BTP-eC9 혼합 필름의 TEM(스케일: 100 & 10 nm) 측정 결과를 나타낸 것이다. (a) P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2):PM6:BTP-eC9=0.4:0.6:1.2, (b) PM6:BTP-eC9=1.0:1.2 (CF).
- [209] 도 136은 본 발명의 베스트 조건의 P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2):PM6:BTP-eC9 기반 삼성분 혼합 필름과 PM6:BTP-eC9 혼합 필름의 TEM(스케일: 500 nm)을 통한 원소 맵핑 결과를 나타낸 것이다. (a) P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2):PM6:BTP-eC9=0.4:0.6:1.2, (b) PM6:BTP-eC9=1.0:1.2 (CF).
- [210] 도 137은 본 발명의 대표 사성분 고분자, P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2)와 PM6의 서로 다른 농도를 갖는 10^{-5} M 용액에서 UV-Vis 결과를 photopic response와 함께 나타낸 것이다.
- [211] 도 138은 본 발명의 대표 사성분 고분자, P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2)와 PM6 각각의 필름에 대해 UV-Vis 결과를 Beer-Lambert 식으로 흡광 계수를 계산하여 photopic response와 함께 나타낸 것이다.
- [212] 도 139은 본 발명의 대표 사성분 고분자, P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2)와 PM6의 동일한 두께를 갖는 다양한 필름에 따른 실사진으로 단어 및 색 판별력을 나타낸 것이다.

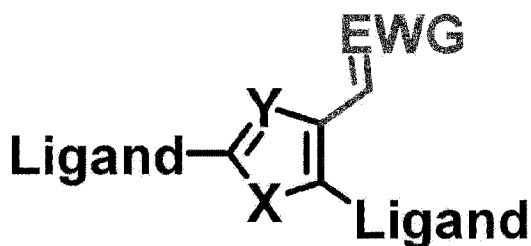
- [213] 도 140은 본 발명의 대표 사성분 고분자와 상용 고분자의 optical simulation을 수행한 결과를 나타낸 것이다. (a) P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2), (b) P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2):BTP-eC9=1.0:1.2, (c) ITO/PEDOT:PSS/P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2):BTP-eC9=1.0:1.2/P(NDIT-F3N)/Ag, (d) PM6, (e) PM6:BTP-eC9=1.0:1.2, 그리고 (f) ITO/PEDOT:PSS/PM6:BTP-eC9=1.0:1.2/P(NDIT-F3N)/Ag.
- [214] 도 141은 본 발명의 P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2):PM6:BTP-eC9 기반 최적화된 삼성분 혼합 필름들에 대해 UV-Vis 결과(흡광도)를 나타낸 것이다.
- [215] 도 142은 본 발명의 P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2):PM6:BTP-eC9 기반 최적화된 삼성분 혼합 필름들에 대해 UV-Vis 결과(투과도)를 나타낸 것이다.
- [216] 도 143은 본 발명의 사성분 고분자, P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2):PM6:BTP-eC9 기반 삼성분 반투명 유기태양전지 소자들의 광전지 특성 분석을 위한 최적화된 $J-V$ 곡선을 나타낸 것이다.
- [217] 도 144은 본 발명의 사성분 고분자, P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2):PM6:BTP-eC9 기반 삼성분 반투명 유기태양전지 소자들의 광전지 특성 분석을 위한 최적화된 EQE 곡선을 나타낸 것이다.
- [218] 도 145은 본 발명의 사성분 고분자, P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2):PM6:BTP-eC9 기반 삼성분 반투명 유기태양전지 소자들의 UV-Vis 측정 결과(투과도)를 나타낸 것이다.
- [219] 도 146은 본 발명의 사성분 고분자, P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2):PM6:BTP-eC9 기반 삼성분 반투명 유기태양전지 소자들의 실사진을 나타낸 것이다. (a) 1.0:0:1.2, Ag(13 nm)/WO₃(25 nm), (b) 0.4:0.6:1.2, Ag(13 nm)/WO₃(25 nm), (c) 1.0:0:1.2, Ag(10 nm)/WO₃(25 nm), 그리고 (d) 0.4:0.6:1.2, Ag(10 nm)/WO₃(25 nm).
- [220] 도 147은 본 발명의 사성분 고분자, P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2):PM6:BTP-eC9 기반 삼성분 불투명/반투명 역구조 유기태양전지 모듈의 실사진을 나타낸 것이다. (a) 1:0:1.2, Ag(100 nm), (b) 0.4:0.6:1.2, Ag(15 nm)/MoO₃(30 nm).
- [221] 도 148은 D₁-(A₁-D₁-A₁) 또는 D₁-(A₁-D₁-A₁)-D₁-A₁ 구조 P(RR-3IN2F)(3TC=0.5)의 합성 과정을 나타낸 것이다.
- [222] 도 149는 P(RR-3IN2F)(3TC=0.5)의 ¹H NMR을 나타낸 것이다
- [223] 도 150은 A₁-A₂ 구조 P(DPP-3TC)의 합성 과정을 나타낸 것이다.
- [224] 도 151은 P(DPP-3TC)의 ¹H NMR을 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [225] 본원 명세서 전체에서, 용어 "알킬기"는, 각각, 선형 또는 분지형의 C₁₋₂₀, C₁₋₁₀ 또는 C₁₋₈ 알킬기를 포함하는 것일 수 있으며, 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵실, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실, 에이코실, 헨에이코실, 도코실, 트리코실, 테트라코실, 펜타코실, 헥사코실, 헵타코실, 옥타코실, 노나코실, 트리

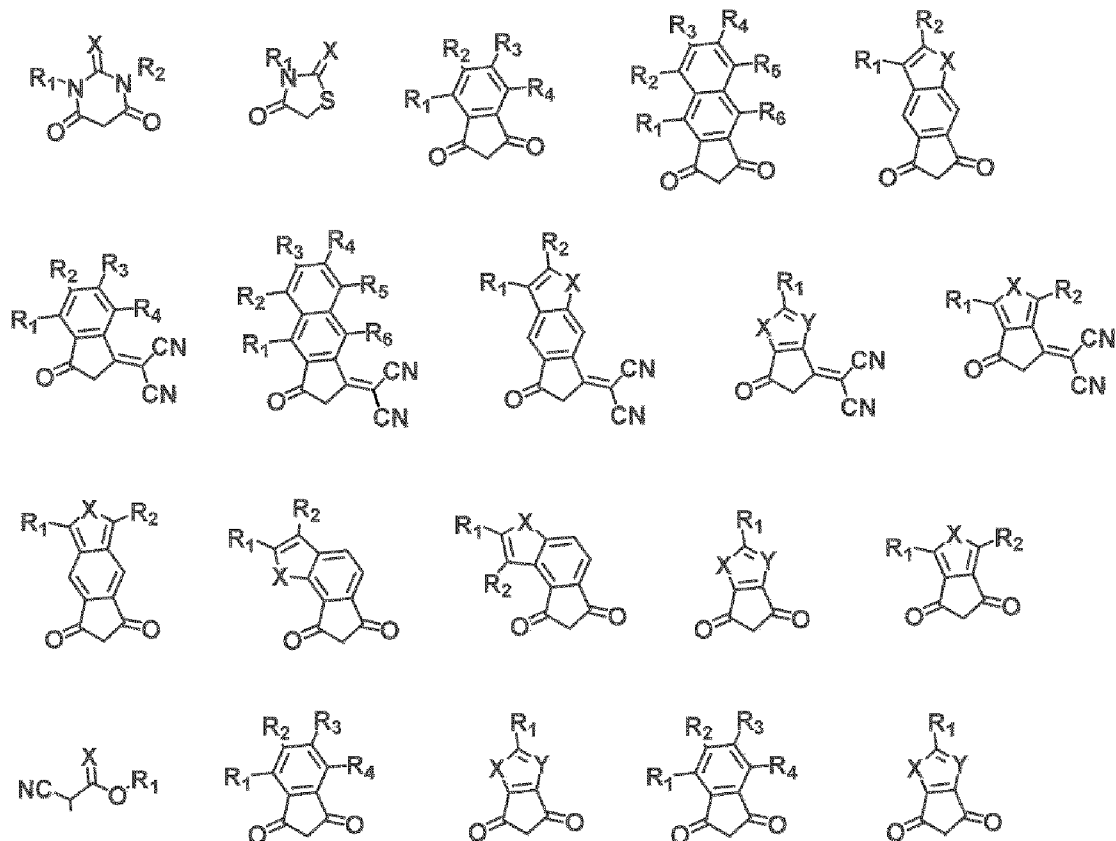
아콘틸 또는 이들의 가능한 모든 이성질체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [226] 본원 명세서 전체에서, "방향족 고리"의 용어의 의미는 적어도 1개의 방향족 고리를 포함하는 것을 의미하며, C_{6-30} 의 방향족 탄화수소 고리기, 예를 들어, 페닐, 나프틸, 비페닐, 터페닐, 플루오렌, 페난트레닐, 트리페닐레닐, 페릴레닐, 크리세닐, 플루오란테닐, 벤조플루오레닐, 벤조트리페닐레닐, 벤조크리세닐, 안트라세닐, 스틸베닐, 파이레닐 등의 방향족 고리를 포함하는 것을 의미한다.
- [227] 본원 명세서 전체에서, 용어 "할로젠"은 주기율표 17족의 원소로, 플루오린(F), 염소(Cl), 브로민(Br), 아이오딘(I) 등을 포함하는 것을 의미한다.
- [228] 본원 명세서 전체에서, 용어 "알콕시"는 알킬을 갖는 알킬-산소 라디칼을 의미하는 것으로, 예를 들어, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜톡시 등을 포함하는 것을 의미한다.
- [229] 본원 명세서 전체에서, 용어 "융합"은 2개 이상의 고리에 관하여, 적어도 한 쌍 이상의 인접 원자가 두 고리에 포함되는 것을 의미한다.
- [230] 본원 명세서 전체에서, 용어 "접합고리"는 한 개 이상의 탄소수 6 내지 20의 방향족 고리 또는 불포화 탄화수소 고리가 융합된 것을 의미한다.
- [231] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물에 관한 것이다:
- [232] [화학식 1]
- [233]



- [234] 상기 화학식 1에서,
- [235] Ligand는 반응성 리간드로서 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 H, 할로젠 또는 슈도할로젠이고, 상기 할로젠은 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택된 것이고, 상기 슈도할로젠은 OTf, OPO(OR)₂ 및 아세톡시기로 이루어진 군에서 선택된 것이며,
- [236] X 및 Y는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 칼코젠이며, 상기 칼코젠은 N, N-R, C, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택된 것이고,
- [237] EWG는 케톤(ketone)기, 디케톤(diketone)기, 시아노(cyano)기, 또는 모노케톤(monoketone)기와 디시아노(dicyano)기를 포함하는 모노머 구조로서, 예를 들어 하기 구조로 이루어진 군에서 선택된 것이고,

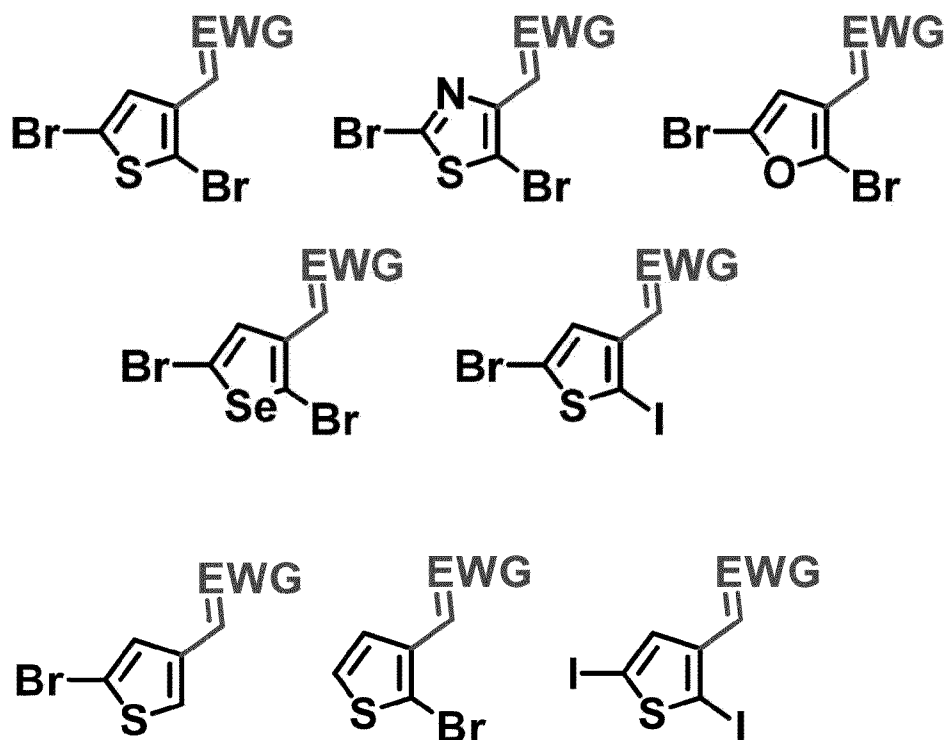
[238]



[239] 상기 화학식에서 R 및 R₁ 내지 R₄는 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 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; 치환 또는 비치환된 방향족기; 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.

[240] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화합물 중에서 선택된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다:

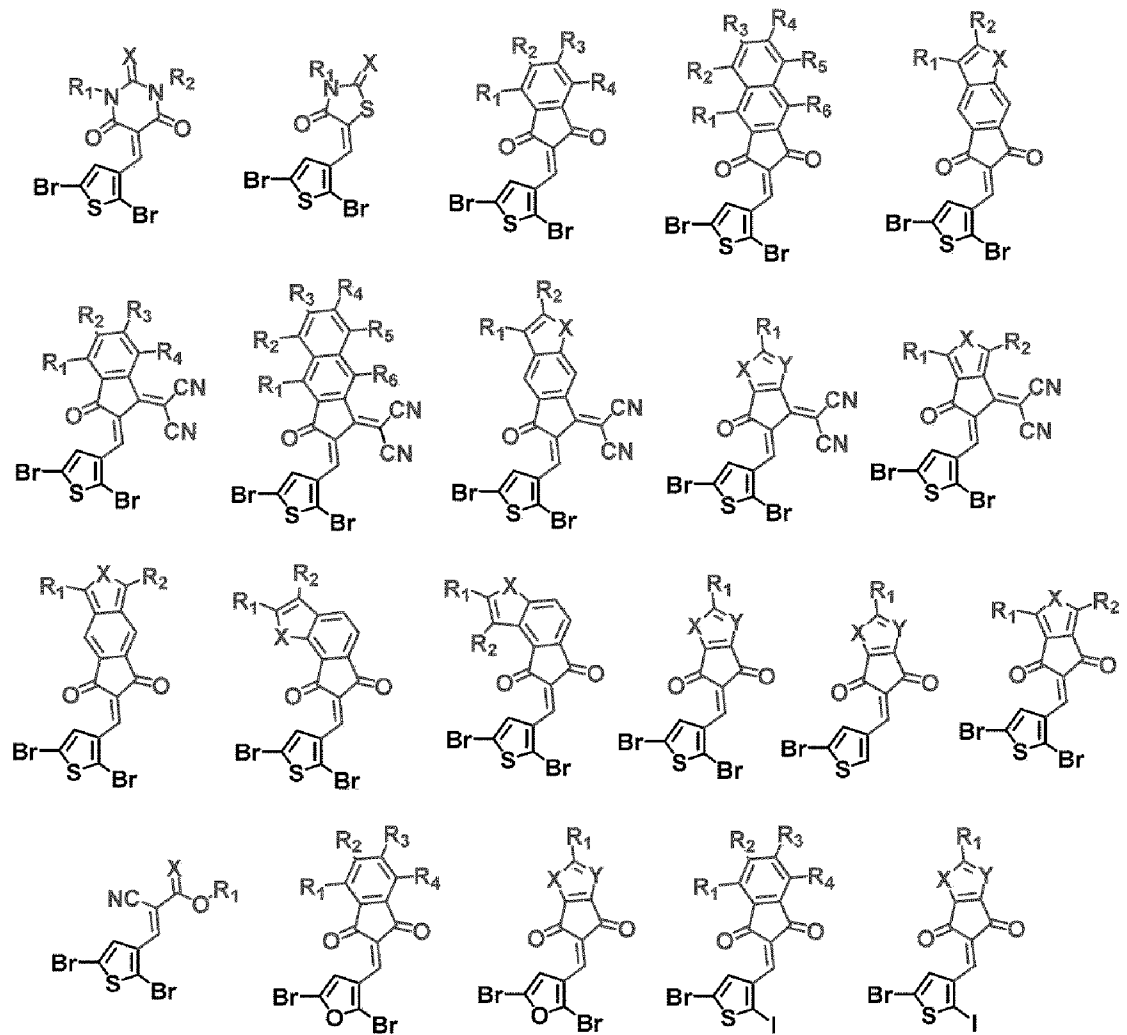
[241]



[242] 상기 화합물에서 EWG는 상기에 정의된 바와 같다.

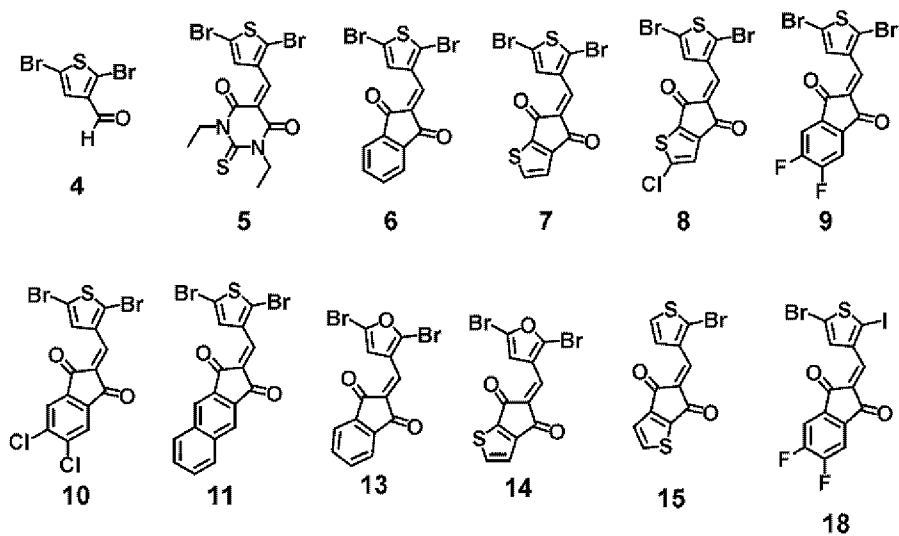
[243] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화합물 중에서 선택된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다:

[244]

[245] 상기 화합물에서 R 및 R₁ 내지 R₄는 상기 정의된 바와 같다.

[246] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화합물 중에서 선택된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다:

[247]



[248] 또한 본 발명은 하기 화학식 2-1로 표시되는, 유기 반도체 화합물에 대한 것이다:

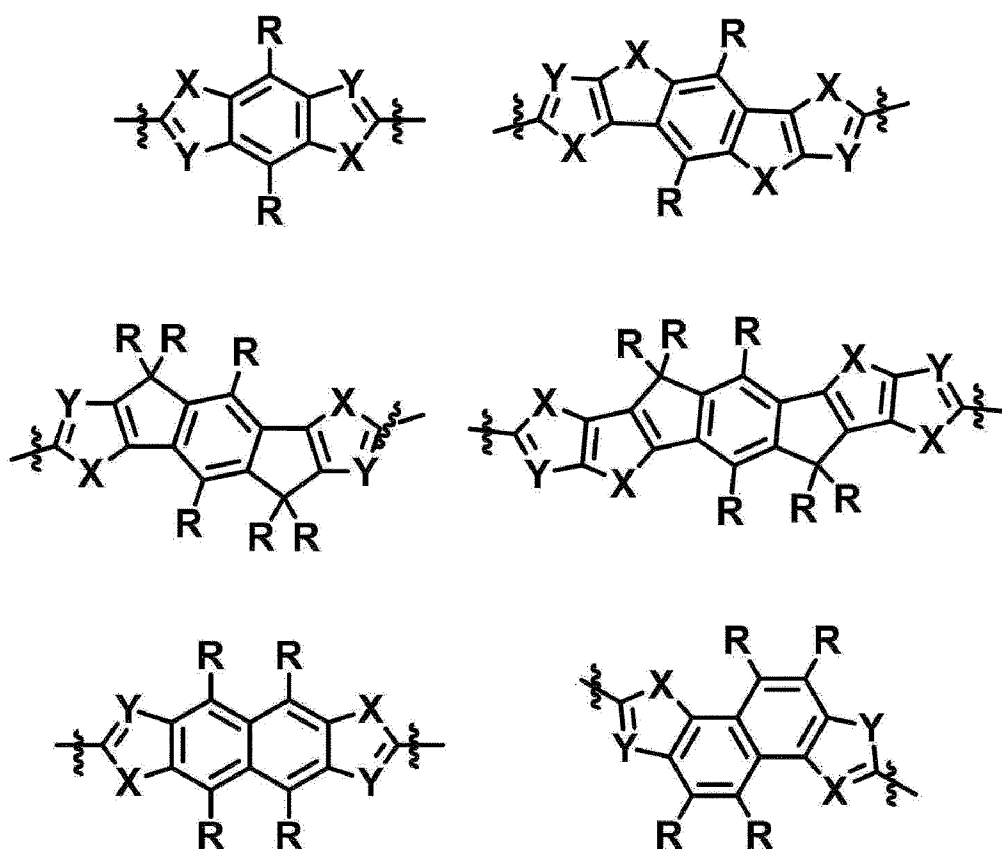
[249] [화학식 2-1]

[250]



[251] 상기 화학식 2-1에서, A는 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물인 전자 받개 단위체이고, n은 1~10,000의 정수이며, D는 하기 구조로 나타나는 화합물 중에서 선택된 전자 주개이고,

[252]



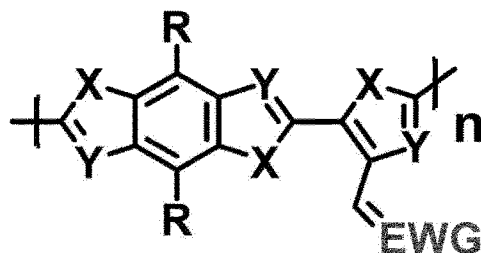
[253] 상기 구조에서 X 및 Y는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 칼코젠이며, 상기 칼코젠은 N, N-R, C, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택된 것이고, R은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 싸아노기; 할로젠기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폰시기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비치환된 아릴아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 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; 치환 또는 비치환된 방향족기; 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.

[254] 상기 화학식 2-1로 표시되는 유기 반도체 화합물은 하기 화학식 3-1 내지 3-6으로 표시되는 화합물 중에서 선택된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다:

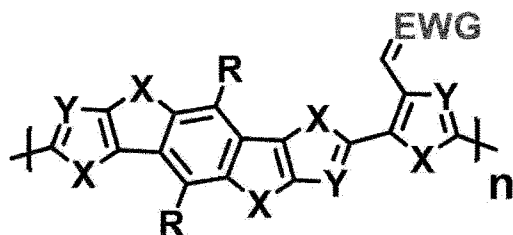
[255] [화학식 3-1]

[256]



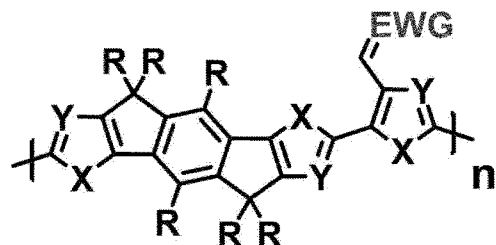
[257] [화학식 3-2]

[258]



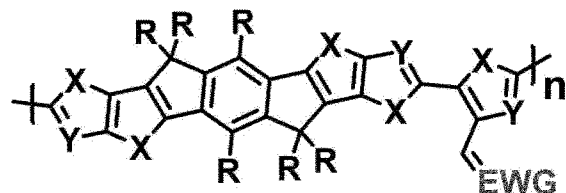
[259] [화학식 3-3]

[260]



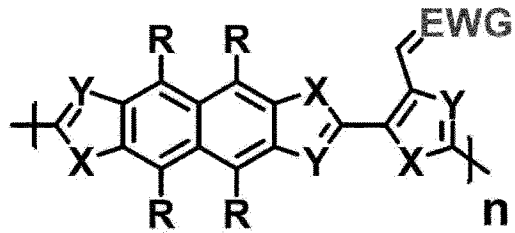
[261] [화학식 3-4]

[262]



[263] [화학식 3-5]

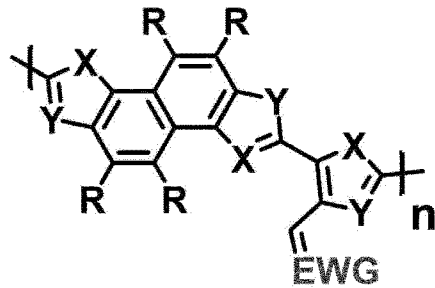
[264]



[265]

[화학식 3-6]

[266]



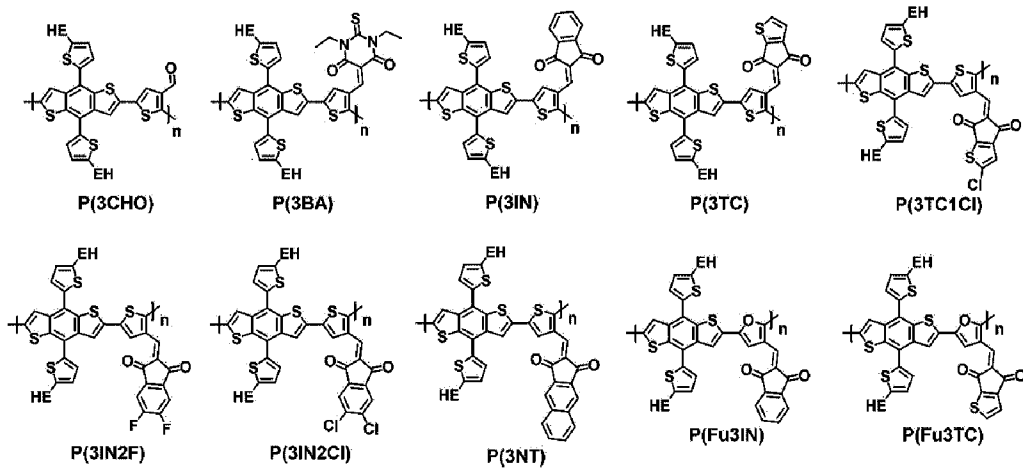
[267]

상기 화학식 3-1 내지 3-6에서, n은 1~10,000의 정수이며, R, X, Y 및 EWG는 상기에서 정의된 바와 같다.

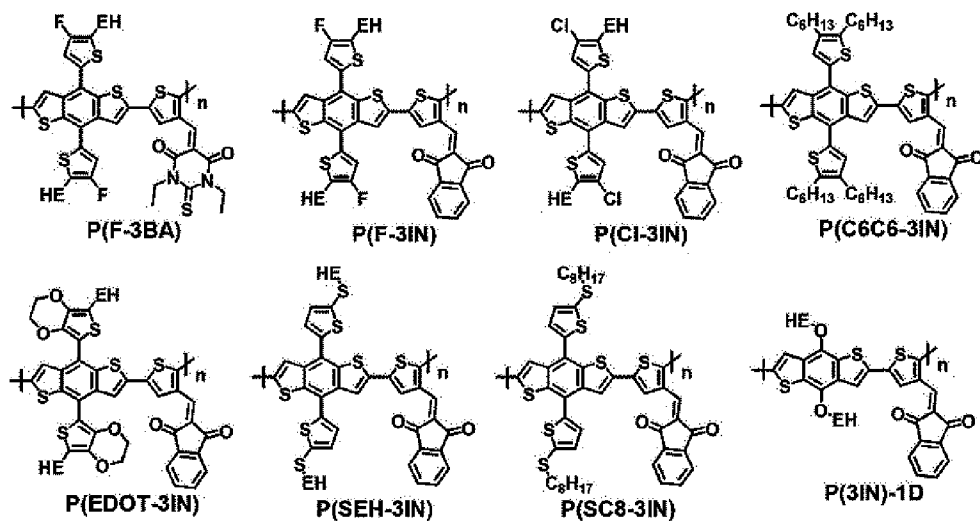
[268]

상기 화학식 2-1로 표시되는 유기 반도체 화합물은 하기 화합물 중에서 선택된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다:

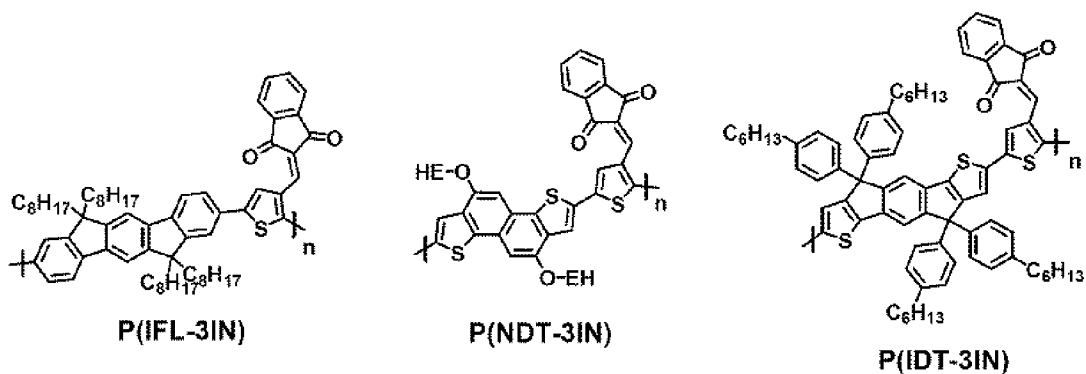
[269]



[270]



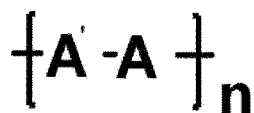
[271]



[272] 또한 본 발명은 하기 화학식 4-1로 표시되는, 유기 반도체 화합물에 대한 것이다:

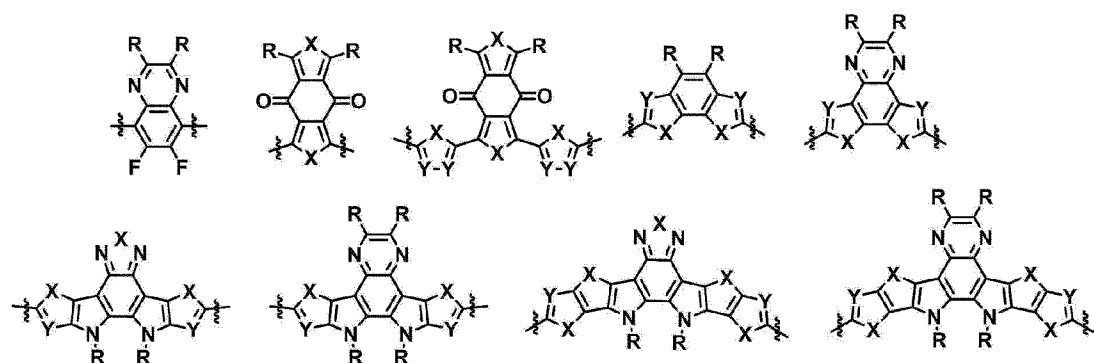
[273] [화학식 4-1]

[274]



[275] 상기 화학식 4-1에서, A는 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물인 전자 받개 단위체이고, n은 1~10,000의 정수이며, A'는 하기 구조로 나타나는 화합물 중에서 선택된 전자 받개이고,

[276]

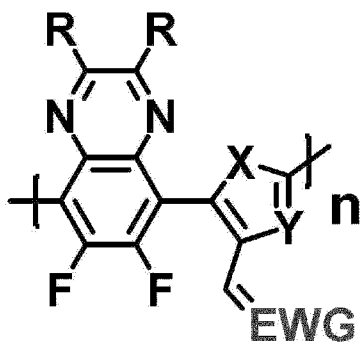


[277] 상기 구조에서, X 및 Y는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 칼코겐이며, 상기 칼코겐은 N, N-R, C, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택된 것이고, R은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 싸아노기; 할로겐기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폰시기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 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 에스테르기; 치환 또는 비치환된 방향족기; 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.

[278] 상기 화학식 4-1로 표시되는 유기 반도체 화합물은 하기 화학식 5-1 내지 5-8로 표시되는 화합물 중에서 선택된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다:

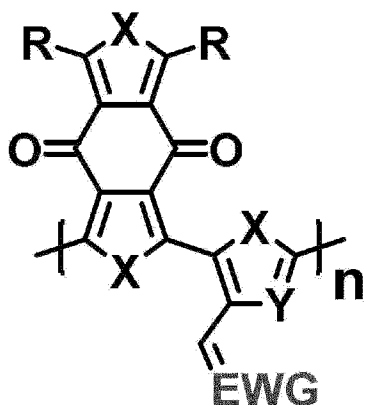
[279] [화학식 5-1]

[280]



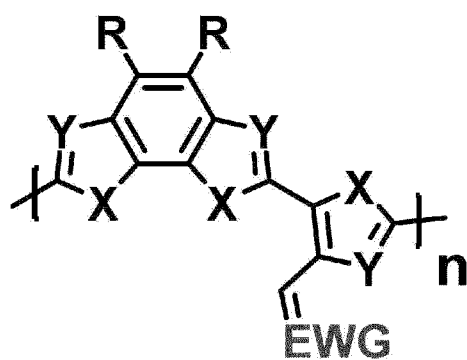
[281] [화학식 5-2]

[282]



[283] [화학식 5-3]

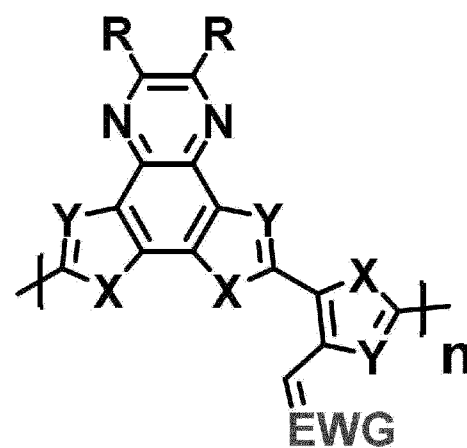
[284]



[285]

[화학식 5-4]

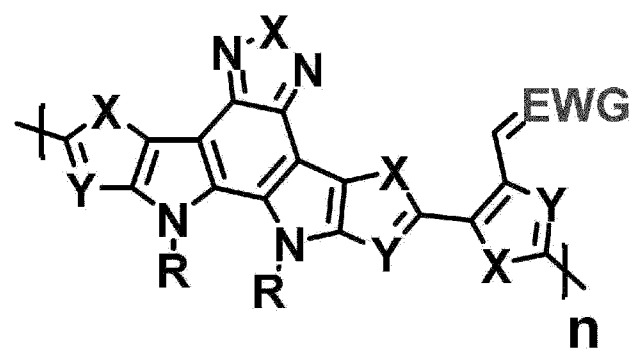
[286]



[287]

[화학식 5-5]

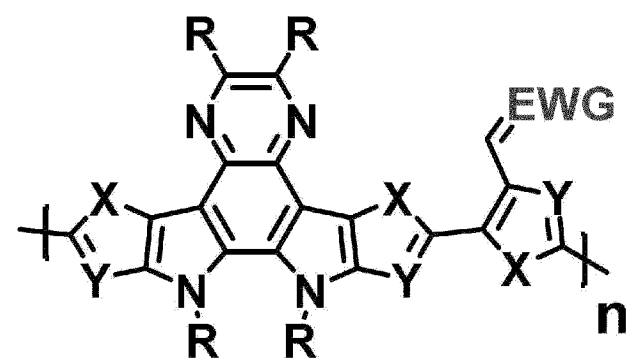
[288]



[289]

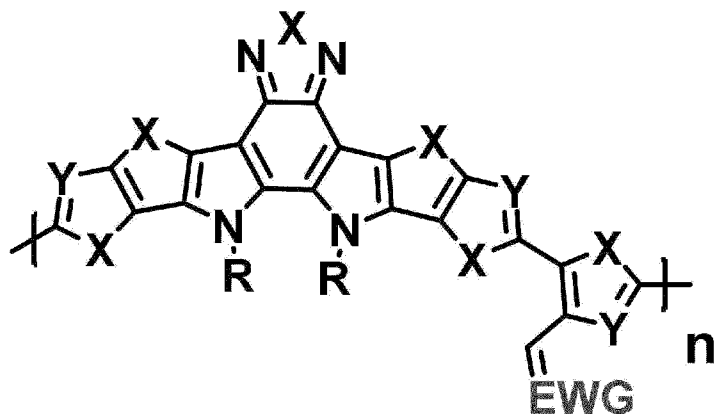
[화학식 5-6]

[290]



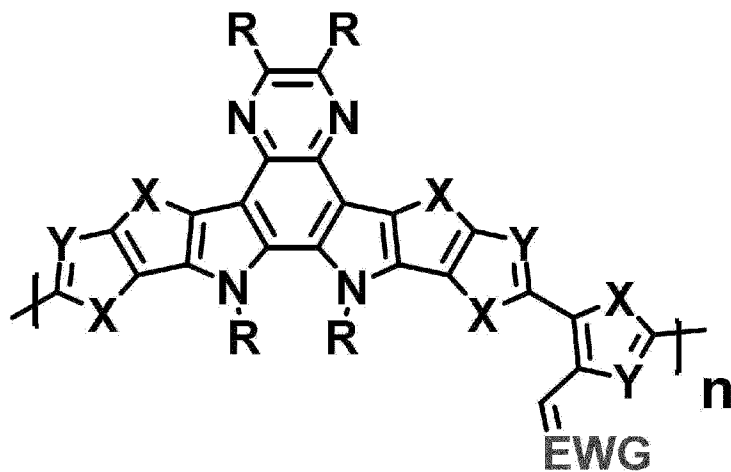
[291] [화학식 5-7]

[292]



[293] [화학식 5-8]

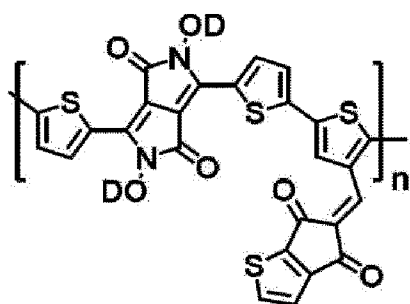
[294]



[295] 상기 화학식 5-1 내지 5-8에서, n은 1~10,000의 정수이며, R, X, Y 및 EWG는 상기에서 정의된 바와 같다.

[296] 상기 화학식 4-1로 표시되는, 유기 반도체 화합물은 하기 화합물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다:

[297]

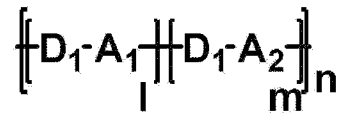


P(DPP-3TC)

[298] 또한, 본 발명은 하기 화학식 6-1 내지 6-5로 표시되는 화합물 중에서 선택된 것인, 유기 반도체 화합물에 관한 것이다:

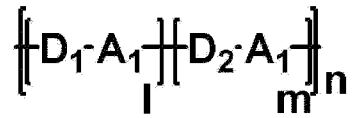
[299] [화학식 6-1]

[300]



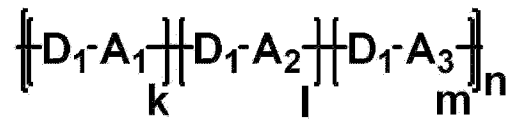
[301] [화학식 6-2]

[302]



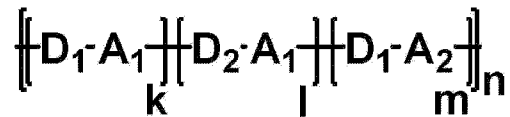
[303] [화학식 6-3]

[304]



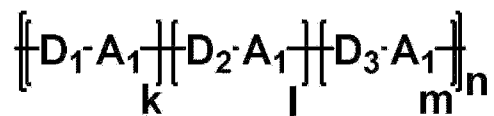
[305] [화학식 6-4]

[306]



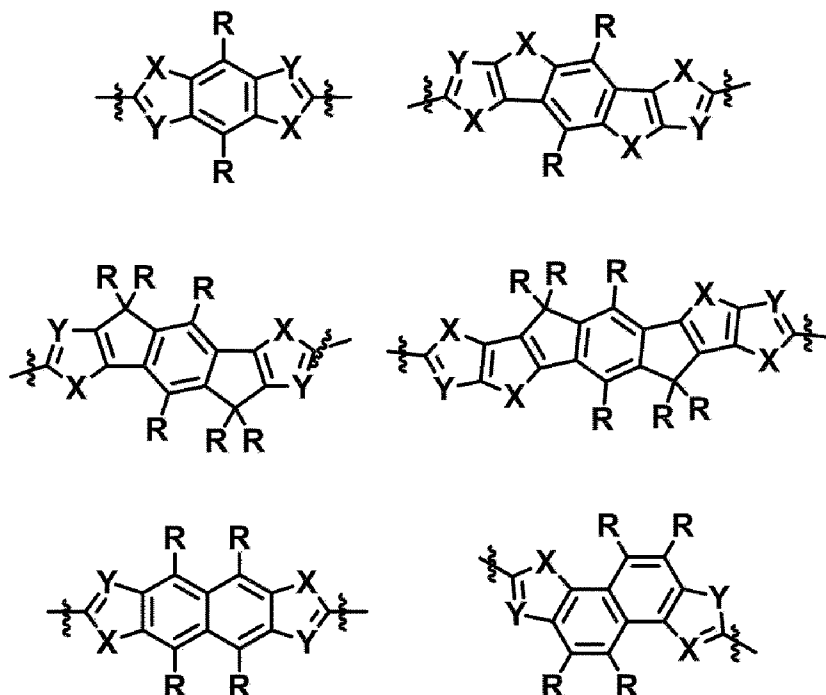
[307] [화학식 6-5]

[308]



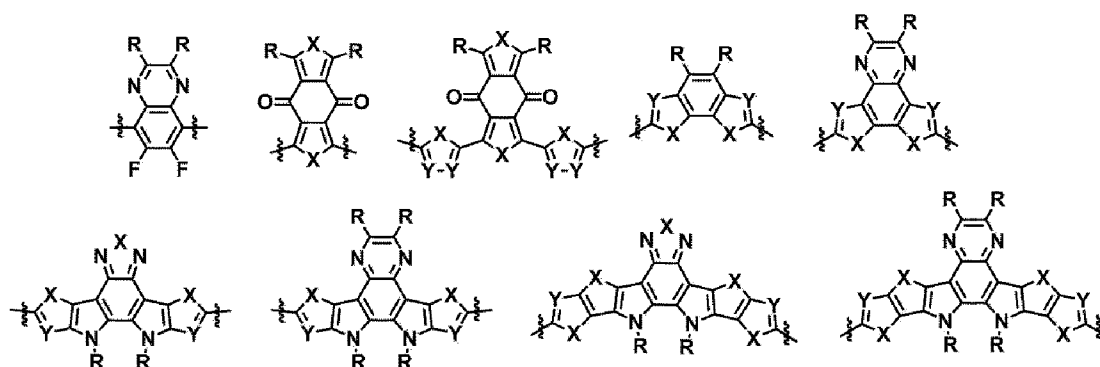
[309] 상기 화학식 6-1 내지 6-5에서, D_1 , D_2 및 D_3 는 서로 동일하거나 상이하고, 하기 구조로 나타나는 화합물 중에서 선택된 전자 주개이며,

[310]



[311] A_1, A_2 , 및 A_3 는 서로 동일하거나 상이하고, 이 중 하나 이상은 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물인 전자 받개 단위체이고, 나머지는 하기 구조로 나타나는 화합물 중에서 선택된 상대적 전자 받개이며,

[312]



[313] 상기 구조에서 X 및 Y는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 칼코겐이며, 상기 칼코겐은 N, N-R, C, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택된 것이고, R은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 싸아노기; 할로겐기; 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 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 에스테르기; 치환 또는 비치환된 방향족기; 및 N, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원

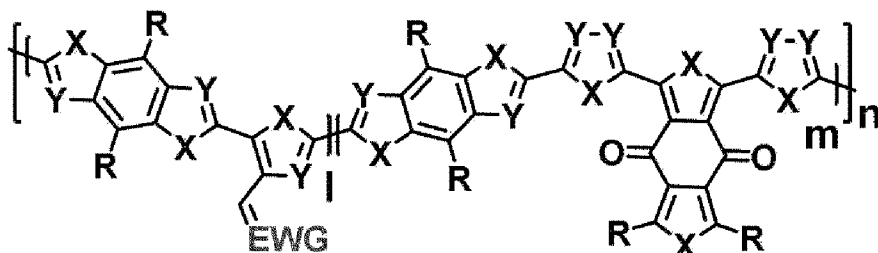
소를 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택되거나 인접한 2개의 치환기는 축합고리를 형성할 수 있으며,

[314] k 는 몰분율로서, $0 \leq k < 1$ 인 실수이고, l 은 몰분율로서, $0 \leq l < 1$ 인 실수이고, m 은 몰분율로서, $0 < m \leq 1$ 인 실수이며, $k+l+m = 1$ 이고, n 은 1~10,000의 정수이다.

[315] 상기 화학식 6-1 내지 6-5로 표시되는 유기 반도체 화합물은 하기 화학식 7-1 내지 7-5로 표시되는 화합물 중에서 선택된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다:

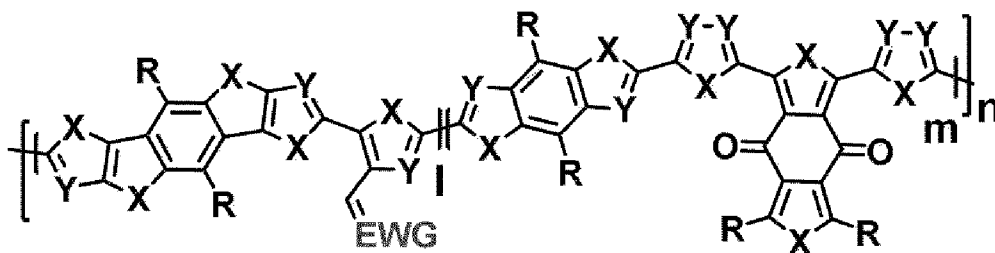
[316] [화학식 7-1]

[317]



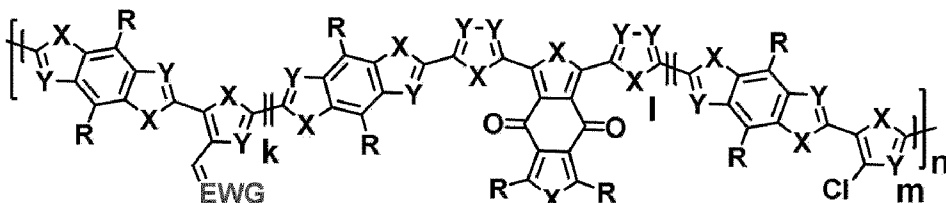
[318] [화학식 7-2]

[319]



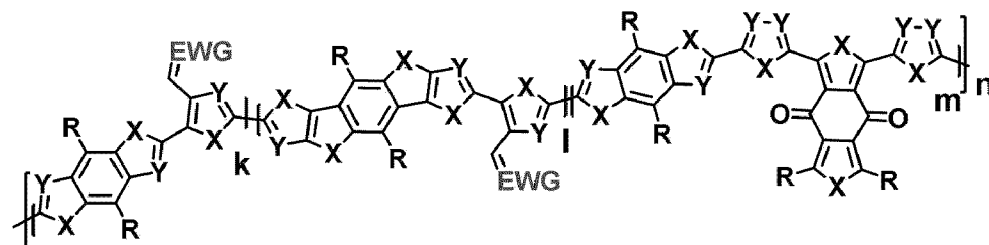
[320] [화학식 7-3]

[321]



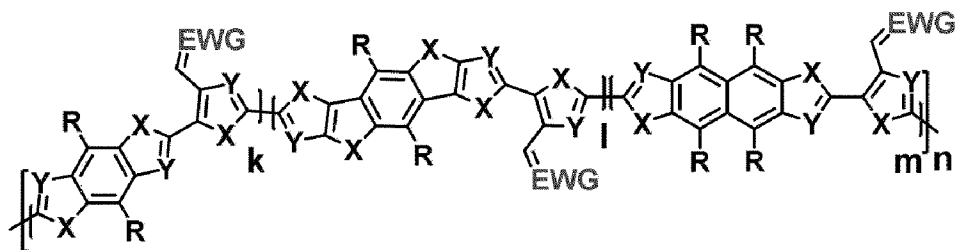
[322] [화학식 7-4]

[323]



[324] [화학식 7-5]

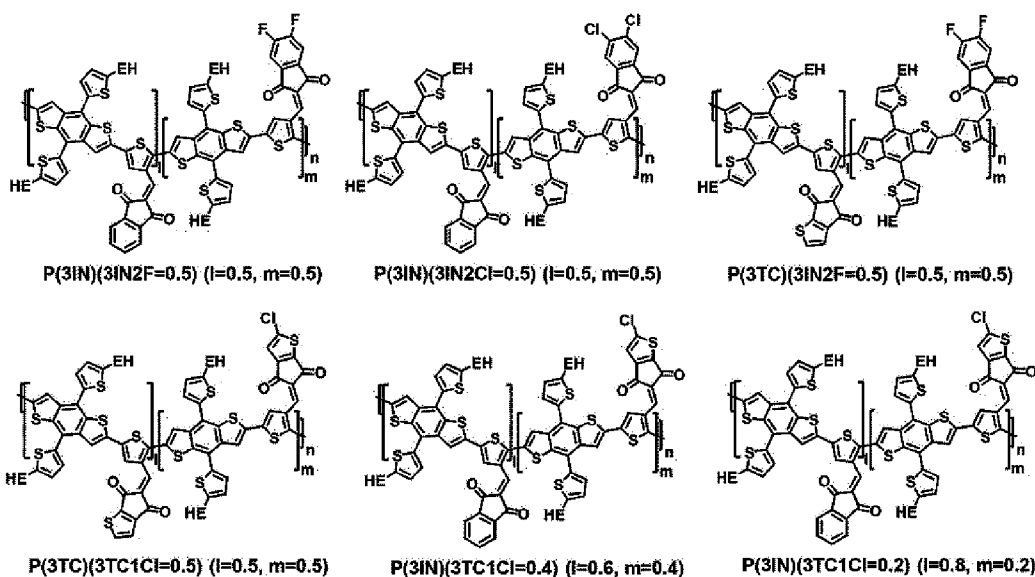
[325]



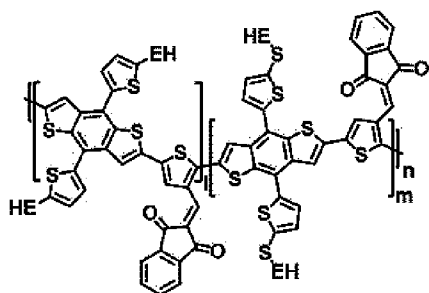
[326] 상기 화학식 7-1 내지 7-5에서, k, l, m 및 n은 상기에서 정의된 바와 같으며, R, X, Y 및 EWG는 상기에서 정의된 바와 같다.

[327] 상기 화학식 6-1 내지 6-5로 표시되는 유기 반도체 화합물은 하기 화합물 중에서 선택된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다:

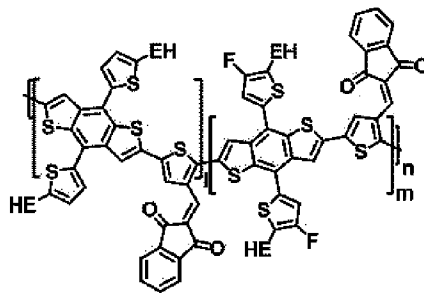
[328]



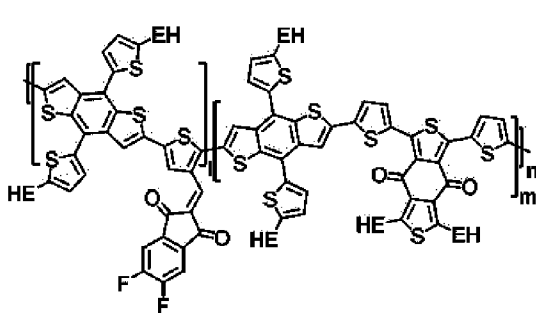
[329]



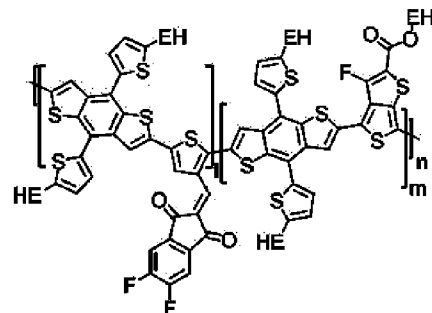
P(3IN)(SEH=0.5) (l=0.5, m=0.5)



P(3IN)(F-2DBDT=0.5) (l=0.5, m=0.5)

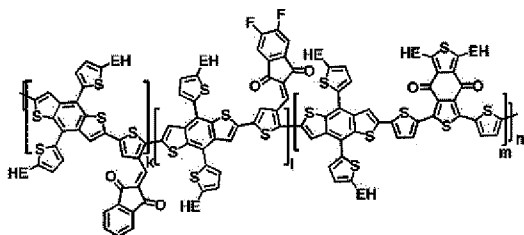


P(3IN2F)(BDD=0.5) (l=0.5, m=0.5)

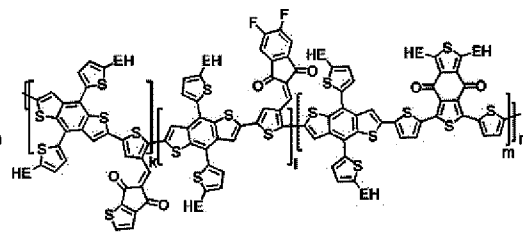


P(3IN2F)(FTT=0.2) (l=0.8, m=0.2)

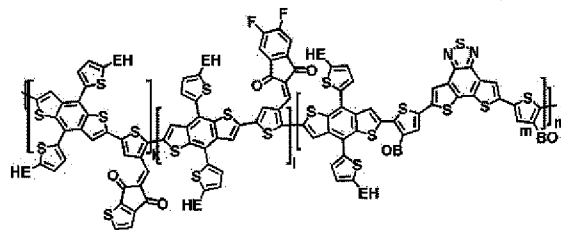
[330]



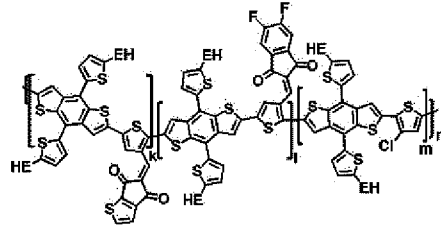
P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2) (k=0.3, l=0.5, m=0.2)



P(3TC=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2) (k=0.3, l=0.5, m=0.2)



P(3TC=0.3)(3IN2F=0.5)(D18=0.2) (k=0.3, l=0.5, m=0.2)

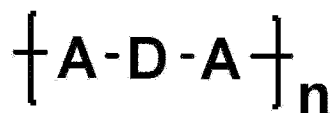


P(3TC=0.3)(3IN2F=0.5)(3CITH=0.2) (k=0.3, l=0.5, m=0.2)

[331] 또한 본 발명은 하기 화학식 8-1 내지 8-4로 표시되는 화합물 중에서 선택된 것인, 유기 반도체 화합물을 제공한다:

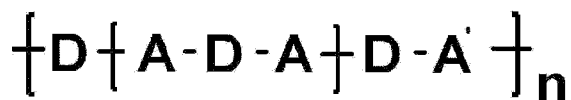
[332] [화학식 8-1]

[333]



[334] [화학식 8-2]

[335]



[336]

[화학식 8-3]

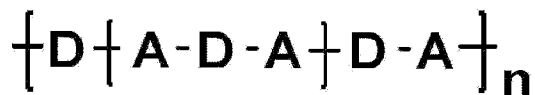
[337]



[338]

[화학식 8-4]

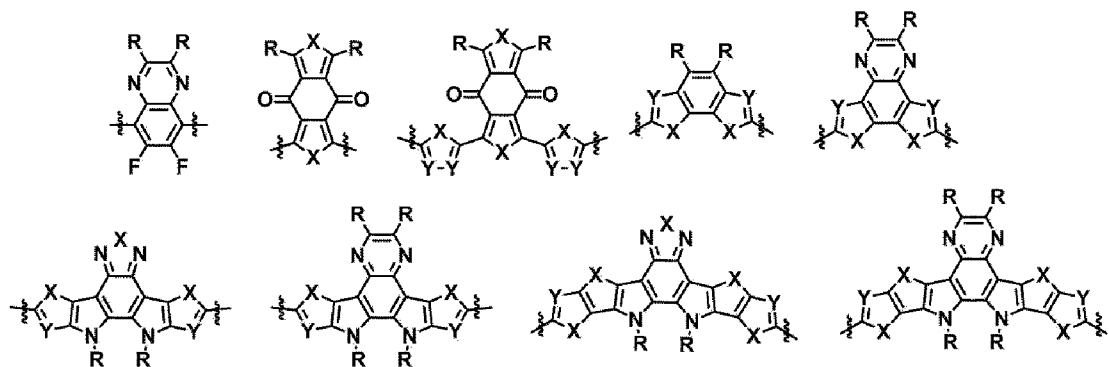
[339]



[340]

상기 화학식 8-1 내지 8-4에서, A는 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물인 전자 받개 단위체이고, n은 1~10,000의 정수이며, A'은 하기 구조로 나타나는 화합물 중에서 선택된 상대적 전자 받개이며,

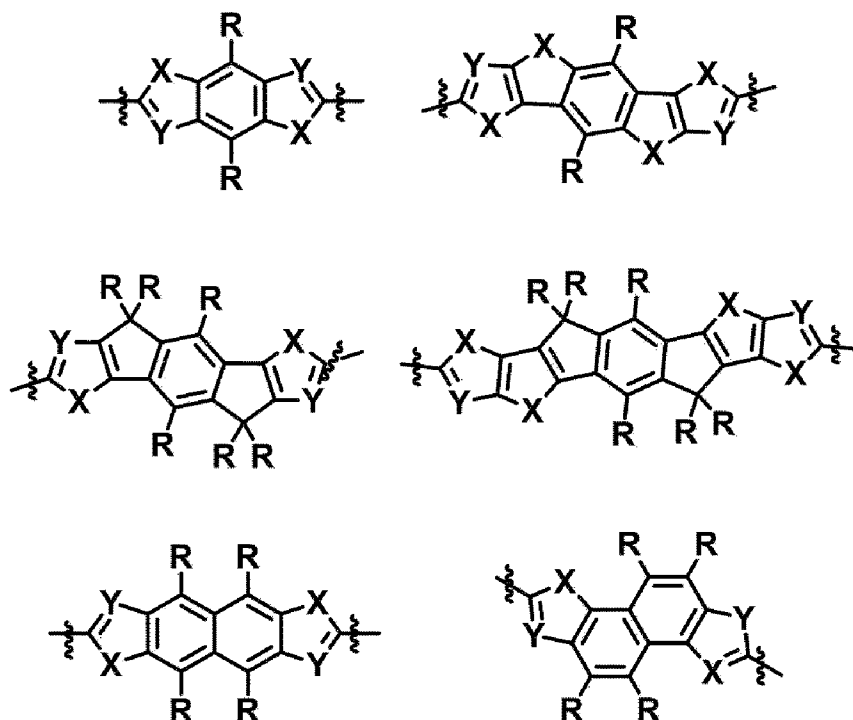
[341]



[342]

D는 하기 구조로 나타나는 화합물 중에서 선택된 전자 주개이고,

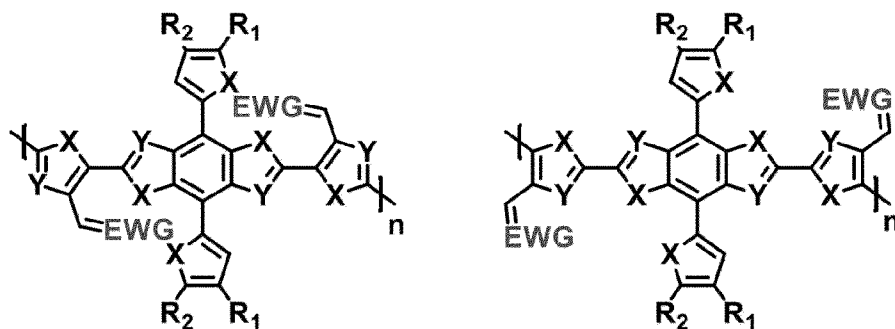
[343]



[344] 상기 구조에서 X 및 Y는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 칼코겐이며, 상기 칼코겐은 N, N-R, C, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택된 것이고, 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 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; 치환 또는 비치환된 방향족기; 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.

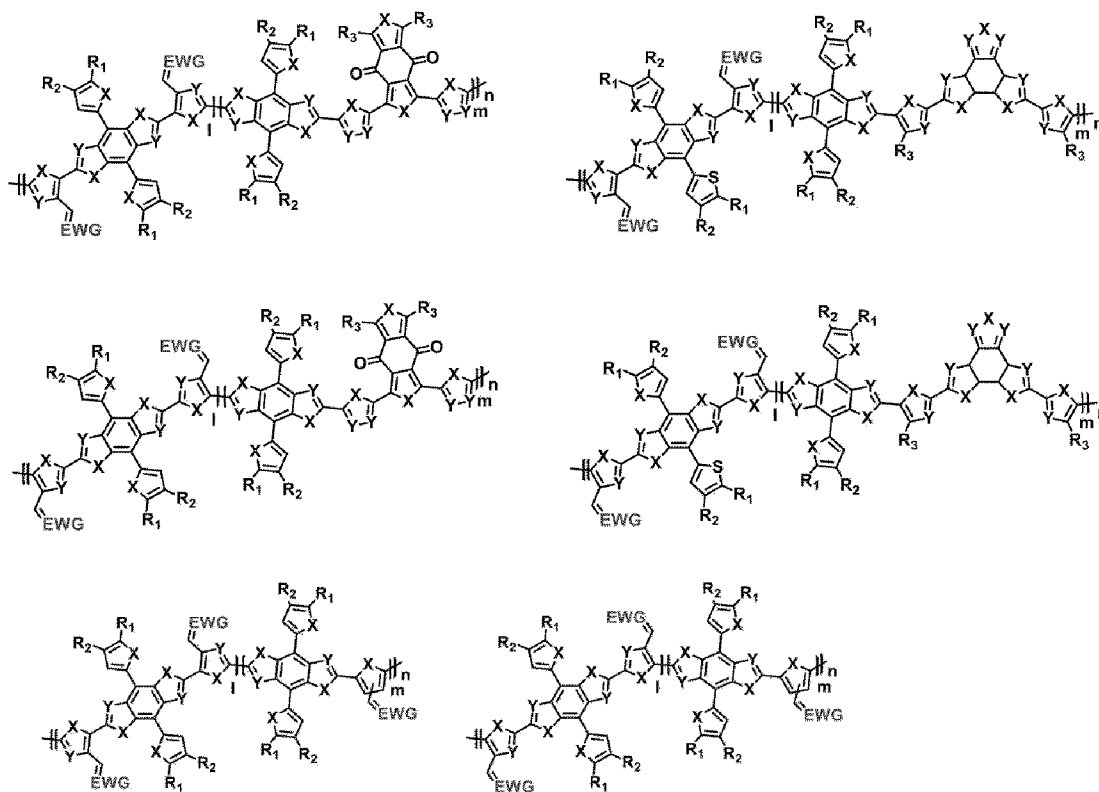
[345] 상기 화학식 8-1로 표시되는 화합물은 하기 구조의 화합물 중에서 선택된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다:

[346]



[347] 상기 화학식 8-2로 표시되는 화합물은 하기 구조의 화합물 중에서 선택된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다:

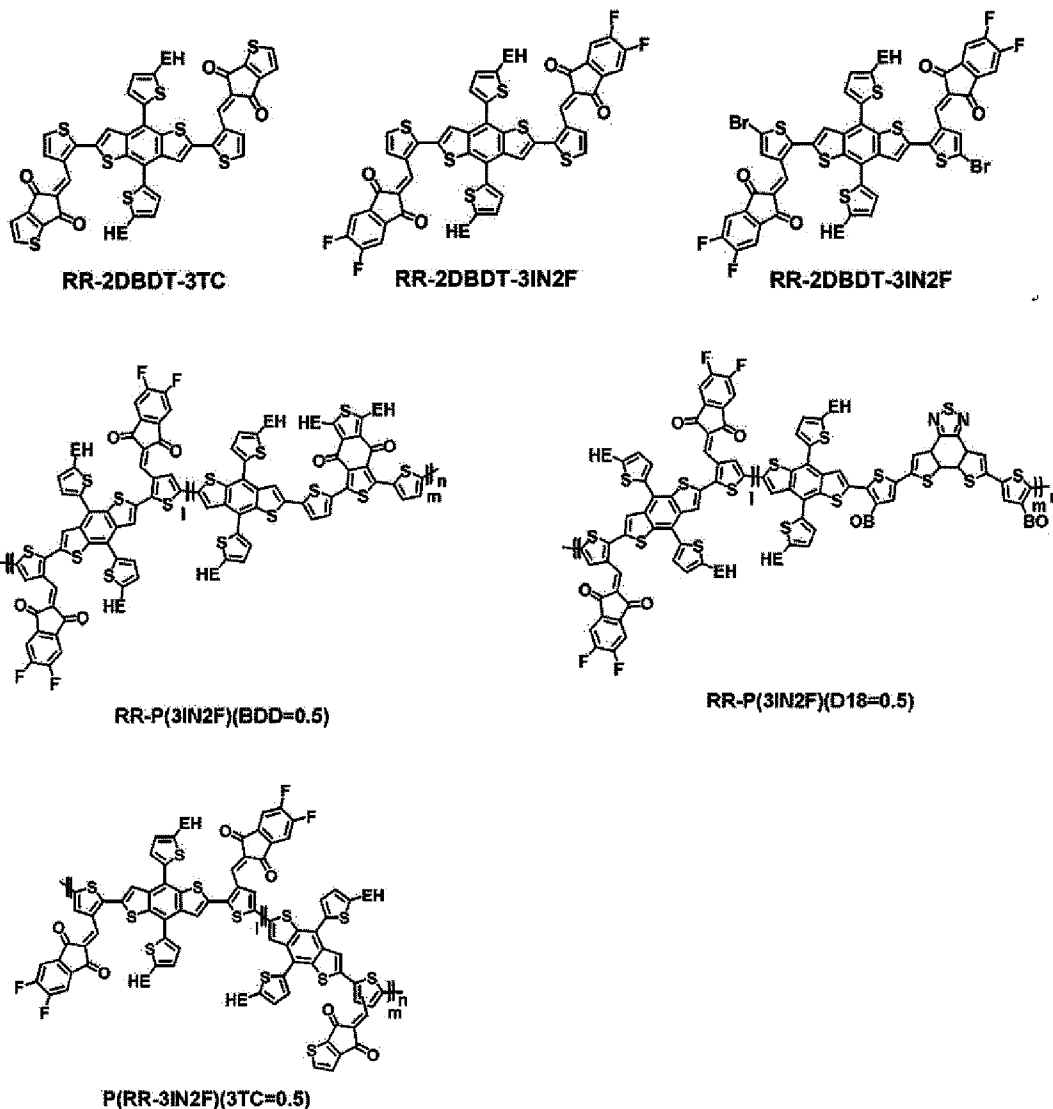
[348]



[349] 상기 구조에서 1, m 및 n은 상기에서 정의된 바와 같으며, X, Y, R₁ 내지 R₃ 및 EWG는 상기에서 정의된 바와 같다.

[350] 상기 화학식 8-1 내지 8-4로 표시되는 유기 반도체 화합물은 하기 화합물 중에서 선택된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다:

[351]



[352] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물을 포함하는 유기태양전지 및 유기전자소자를 제공한다.

[353] 상기 유기태양전지는, 전기가 흐를 수 있는 하부 기판; 상기 하부 기판 위에 적층되는, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 폴리스티렌설포네이트(PEDOT:PSS)를 포함하는 정공수송층; 상기 정공수송층 위에 적층되고, 전자 주개 및 전자 받개를 포함하되, 상기 전자 주개가 본 발명에 따른 상기 신규 단위체 기반 유기 반도체 화합물인 광활성층; 상기 광활성층 위에 적층되는 유기 전자수송층; 및 상기 유기전자수송층 위에 적층되는 전극층을 포함할 수 있다.

[354] 상기 유기태양전지는, 전기가 흐를 수 있는 하부 기판; 상기 하부 기판 위에 적층되는 무기 전자수송층; 상기 무기전자수송층 위에 적층되고, 전자 주개 및 전자 받개를 포함하되, 상기 전자 주개가 본 발명에 따른 상기 신규 단위체 기반 유기 반도체 화합물인 광활성층; 상기 광활성층 위에 적층되는, 금속산화물을 포함하는 정공수송층; 및 상기 정공수송층 위에 적층되는, 전극층을 포함할 수 있다.

- [355] 상기 하부 기판은 ITO 기판이고, 상기 유기 전자수송층은 2,9-Bis[3-[[3-(dimethylamino)propyl]amino]propyl]-anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinoline-1,3,8,10(2H,9H)-tetrone (PDINN), Poly[[2,7-bis(2-ethylhexyl)-1,2,3,6,7,8-hexahydro-1,3,6,8-tetraoxobenzo[lmn][3,8]phenanthroline-4,9-diyl]-2,5-thiophenediyl[9,9-bis[3-(dimethylamino)propyl]-9H-fluorene-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl] Other Names: PF3N-2TNDI(=PNDIT-F3N) 등을 포함하며, 상기 전극층은 은(Ag) 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [356] 상기 하부 기판은 ITO 기판이고, 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.
- 발명의 실시를 위한 형태**

- [357] 이하 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예, 실험예 및 제제예를 제시한다. 그러나 하기 실시예, 실험예 및 제제예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 이에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.
- [358] <실시예 1> 4H-클로펜타 [b] 싸이오펜-4,6(5H)-다이온(1)의 합성 [도 1 참조]
- [359] 2구 둥근바닥 플라스크와 컨덴서를 준비한다. 진공 및 질소 치환한다. 알루미늄 클로라이드 11.37 g (85.27 mmol), 1,2-다이클로로에테인 100 ml, 그리고 2-싸이오펜카보닐 클로라이드 5.0 g (34.11 mmol)를 순서대로 넣고, 아이스배스 한 상태에서 말로닐 클로라이드 10.57 g (75.04 mmol)를 드롭와이즈 한 후, 강하게 교반한다. 반응물을 80도까지 올리고 12시간 교반한다. 반응물을 차가운 물에 붓고 클로로포름으로 12시간 교반한다. 추출된 유기물 층을 희석된 염산 용액 (10 %, 150 ml)와 물 (200 ml)로 추출하고 수분제거 진행한 후 컬럼 정제(클로로포름: 에틸 아세테이트=9:1)한다. 노란 가루를 얻는다. (수율=34.0%) ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.0 (d, 1H), 7.39 (d, 1H), 3.48 (s, 2H) [도 2 참조] GC-MS (EI) m/z: Calcd. for C₇H₄O₂S : 152.17; Found 152.19 [도 3 참조].
- [360] <실시예 2> 2-클로로-4H-클로펜타 [b] 싸이오펜-4,6(5H)-다이온(2)의 합성 [도 1 참조]
- [361] 질소 치환 상태에서, 100 mL 2구 둥근 바닥 플라스크에 알루미늄 클로라이드 14.7 g (110 mmol)과 말로닐 클로라이드 12.1 ml (74.5 mmol)를 넣고, 디클로로메테인 50 ml를 넣어준다. 이 때, 0도로 맞춰준다. 5-클로로싸이오펜-2-카보닐 클로라이드 3.0 g (16.5 mmol)와 디클로로메테인 40 ml를 넣고 8시간 동안 39도에서 교반한다. 상온에서 식힌 후, 물로 가스가 안 나올 때까지 넣어준 다음, 옥살산 수용액으로 웍칭한다. 그 후, 탄산수소나트륨 수용액으로 pH 7로 맞춰준다. 디클로로메테인과 물로 추출한다. 이때, 염 제거를 위해서 소듐 클로라이드를 사용한다. 수분 제거 진행한 후 컬럼 정제(헥산:디클로로메테인=4:6)한다. 노란 가루를 얻는다. (수율=28.0%) ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.28 (s, 1H), 3.36 (s,

2H) [도 4 참조] GC-MS (EI) m/z: Calcd. for $C_7H_3ClO_2S$: 186.61; Found 186.06 [도 5 참조].

[362] <실시예 3> 1H-시클로펜타[b]나프탈렌-1,3(2H)-디온(3)의 합성 [도 1 참조]

[363] 교반 막대 및 환류 응축기가 장착된 화염 건조된 50mL 2구 둥근 바닥 플라스크에 1(2.5 g, 5.2 mmol), EtOAc(6.8 mL) 및 NaH(광유 중 60% 분산액, 369 mg, 22.7mmol)를 첨가하고 질소를 채웠다. 3시간 동안 환류 가열하였다. 현탁액을 실온으로 냉각시키고 헥산(5 mL)으로 희석하였다. 혼합물을 부흐너 깔때기를 통해 여과하고 추가 분량의 헥산(5 mL)으로 세척하여 밝은 황색 분말을 얻었다. 황색 분말을 진한 HCl 수용액(1M, 25 mL)에 재현탁하고 80°C에서 1시간 동안 가열하였다. 현탁액을 부흐너 깔때기를 통해 여과하고 물로 세척하여 상아색 분말을 얻었다. (수율=33.0%) 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.52 (s, 2H), 8.14-8.13 (d, 2H), 7.76-7.73 (d, 2H), 3.39 (s, 2H) [도 6 참조] GC-MS (EI) m/z: Calcd. for $C_{13}H_8O_2$: 196.21; Found 196.18 [도 7 참조].

[364] <실시예 4> 2,5-다이브로모-3-포밀싸이오펜(4)의 합성 [도 1 참조]

[365] 0도에서 싸이오펜-3-카르복시알데하이드 5.0 g (44.58 mmol)과 브로민화 수소 수용액 (48 %) 19.53 ml, 다이에틸이썬 19.53 ml가 섞인 용액에 브로민 14.96 g (93.62 mmol) 와 브로민화 수소 수용액 (48 %) 14.65 ml가 섞인 용액을 드롭와이즈 한다. 다 넣어 준 후, 50도에 가열을 overnight한다. 아황산 수소나트륨 수용액 50 ml를 넣어서 켜청한다. 유기층을 에틸아세테이트로 추출한다. 추출한 것을 마그네슘 설페이트로 말려준다. 컬럼(디클로로메테인: 헥산=1:1)으로 프록덕트를 얻는다. 상아색 가루를 얻는다. (수율=90.0%) 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 9.75 (s, 1H), 7.21 (s, 2H) [도 8 참조] GC-MS (EI) m/z: Calcd. for $C_5H_2Br_2OS$: 269.94; Found 269.0 [도 9 참조].

[366] <실시예 5> 5-((2,5-다이브로모싸이오펜-3-닐)메틸렌)-1,3-다이에틸-2-싸이옥소다이하이드로피리딘-4,6(1H,5H)-디온(5)의 합성 [도 1 참조]

[367] 2,5-다이브로모싸이오펜-3-카바알데히드 0.54 g (2.0 mmol), 1,3-다이에틸-2-싸이옥소다이하이드로피리딘-4,6(1H,5H)-디온 0.38 g (1.9 mmol)를 HPLC 에탄올 20.0 ml에 넣고 78°C에서 10시간 동안 강하게 교반한다. Ethanol로 워싱하고 필터한다. 주황색 가루를 얻는다. (수율=83.0%) 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.42 (s, 1H), 8.28 (s, 1H), 4.58-4.52 (m, 4H), 1.33-1.29 (m, 6H) [도 10 참조] GC-MS (EI) m/z: Calcd. for $C_{13}H_{12}Br_2N_2O_2S_2$: 452.18; Found 371.97(측정 시 Br이 하나 떨어져 나간 상태로 검출됨) [도 11 참조].

[368] <실시예 6> 2-((2,5-다이브로모싸이오페-3-닐)메틸렌)-1H-인텐-1,3(2H)-디온(6)의 합성 [도 1 참조]

[369] 2,5-다이브로모싸이오펜-3-카바알데히드 1.59 g (5.89 mmol), 1H-인텐-1,3(2H)-디온 1.00 g (6.84 mmol), HPLC 에탄올 79.5 ml을 넣은 후 진공 30분, 피퍼리딘 0.2 ml를 드롭와이즈해서 넣고 진공 30분 후, 질소로 치환해준다. 24시간 환류해준다.

컬럼 정제(헥산:클로로포름=1:1)한다. 노란색 고체를 얻는다. (수율=92.9%) ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.76 (s, 1H), 8.02-8.0 (m, 2H), 7.85-7.83 (m, 2H), 7.80 (s, 1H) [도 12 참조] ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 189.79, 189.11, 142.61, 140.39, 135.84, 135.64, 133.55, 133.87, 133.25, 127.87, 126.90, 123.50, 123.46, 111.89 [도 13 참조] GC-MS (EI) m/z: Calcd. for $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_2\text{S}$: 398.07; Found 319.02(측정 시 Br이 하나 떨어져 나간 상태로 검출됨) [도 14 참조] MS (MALDI-TOF) m/z: Calcd. for $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_2\text{S}$: 398.07; Found 319.71(측정 시 Br이 하나 떨어져 나간 상태로 검출됨) [도 15 참조].

[370] <실시예 7> (Z)-5-((2,5-다이브로모싸이오펜-3-닐)메틸렌)-4H-사이클로펜타 [b] 싸이오펜-4,6(5H)-디온(7)의 합성 [도 1 참조]

[371] 2,5-다이브로모싸이오펜-3-카바알데히드 1.61 g (5.97 mmol), 4H-클로펜타 [b] 싸이오펜-4,6(5H)-다이온 1.00 g (6.57 mmol), HPLC 에탄올 80.5 ml를 넣은 후 진공 30분, 피퍼리딘 0.2 ml를 드롭와이즈해서 넣고 진공 30분 후, 질소로 치환해준다. 24시간 환류해준다. 컬럼 정제(헥산:클로로포름=1:1) 한다. 노란색고체를 얻는다. (수율=96.0%) ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.58-8.57 (m, 1H), 7.96-7.94 (m, 1H), 7.62-7.60 (m, 1H), 7.47-7.46 (m, 1H) [도 16 참조] ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 189.77, 189.06, 142.46, 140.25, 135.70, 135.57, 135.49, 133.81, 133.12, 127.68, 126.90, 123.40, 123.36, 111.81 [도 17 참조] GC-MS (EI) m/z: Calcd. for $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_2\text{S}_2$: 404.09; Found 324.97(측정 시 Br이 하나 떨어져 나간 상태로 검출됨) [도 18 참조] MS (MALDI-TOF) m/z: Calcd. for $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_2\text{S}_2$: 404.09; Found 324.92(측정 시 Br이 하나 떨어져 나간 상태로 검출됨) [도 19 참조].

[372] <실시예 8> (Z)-2-클로로-5-((2,5-다이브로모티오펜-3-일)메틸렌)-4H-시클로펜타 [b]티오펜-4,6(5H)-디온(8)의 합성 [도 1 참조]

[373] 2,5-다이브로모싸이오펜-3-카바알데히드 0.39 g (1.46 mmol), 2-클로로-4H-클로펜타 [b] 싸이오펜-4,6(5H)-디온 0.30 g (1.61 mmol), HPLC 에탄올 14.6 ml를 넣은 후 진공 30분, 피퍼리딘 0.06 ml를 드롭와이즈해서 넣고 진공 30분 후, 질소로 치환해준다. 24시간 환류해준다. 컬럼 정제(헥산:클로로포름=1:1) 한다. 연한 노란색 고체를 얻는다. (수율=82.9%) ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.55 (s, 1H), 7.61 (s, 1H), 7.34 (s, 1H) [도 20 참조] ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 182.68, 182.07, 181.28, 180.77, 155.62, 154.10, 153.34, 150.97, 146.78, 146.46, 135.14, 133.08, 131.73, 129.40, 129.23, 125.82, 120.78, 120.72, 111.90 [도 21 참조] GC-MS (EI) m/z: Calcd. for $\text{C}_{12}\text{H}_3\text{Br}_2\text{ClO}_2\text{S}_2$: 438.53; Found 358.86(측정 시 Br이 하나 떨어져 나간 상태로 검출됨) [도 22 참조] MS (MALDI-TOF) m/z: Calcd. for $\text{C}_{12}\text{H}_3\text{Br}_2\text{ClO}_2\text{S}_2$: 438.53; Found 358.46(측정 시 Br이 하나 떨어져 나간 상태로 검출됨) [도 23 참조].

[374] <실시예 9> 2-((2,5-다이브로모싸이오펜-3-닐)메틸렌)-5,6-다이플루오르-1H-인텐-1,3(2H)-디온(9)의 합성 [도 1 참조]

- [375] 2,5-디브로모싸이오펜-3-카바알데히드 1.62 g (6.0 mmol), 5,6-다이플루오르-1H-인덴-1,3(2H)-디온 1.20 g (6.6 mmol), HPLC 에탄올 60.0 ml를 넣은 후 진공 30분, 피퍼리딘 0.2 ml를 드롭와이즈해서 넣고 진공 30분 후, 질소로 치환해준다. 24시간 환류해준다. 컬럼 정제(헥산:디클로로메테인=1:1)한다. (수율=73.0%) ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.67 (s, 1H), 7.81-7.77 (m, 2H), 7.75 (s, 1H) [도 24 참조] ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 187.74, 186.61, 156.59, 156.47, 154.48, 139.71, 135.42, 134.36, 132.88, 127.84, 126.50, 112.47, 112.40, 112.32, 112.25, 112.06 [도 25 참조] GC-MS (EI) m/z: Calcd. for C₁₄H₄Br₂F₂O₂S : 434.05; Found 354.96(측정 시 Br이 하나 떨어져 나간 상태로 검출됨) [도 26 참조] MS (MALDI-TOF) m/z: Calcd. for C₁₄H₄Br₂F₂O₂S : 438.53; Found 354.85(측정 시 Br이 하나 떨어져 나간 상태로 검출됨) [도 27 참조].
- [376] <실시예 10> 2-((2,5-다이브로모싸이오펜-3-닐)메틸렌)-5,6-다이클로로-1H-인덴-1,3(2H)-디온(10)의 합성 [도 1 참조]
- [377] 2,5-디브로모싸이오펜-3-카바알데히드 1.62 g (6.0 mmol), 5,6-다이클로로-1H-인덴-1,3(2H)-디온 1.42 g (6.6 mmol), HPLC 에탄올 60.0 ml를 넣은 후 진공 30분, 피퍼리딘 0.2 ml를 드롭와이즈해서 넣고 진공 30분 후, 질소로 치환해준다. 24시간 환류해준다. 컬럼 정제(헥산:디클로로메테인=1:1)한다. (수율=86.1%) ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.70 (s, 1H), 8.09-8.06 (ss, 2H), 7.81 (1H) [도 28 참조].
- [378] <실시예 11> 2-((2,5-디브로모티오펜-3-일)메틸렌)-1H-시클로펜타[b]나프탈렌-1,3(2H)-디온(11)의 합성 [도 1 참조]
- [379] 2,5-디브로모싸이오펜-3-카바알데히드 0.54 g (2.0 mmol), 1H-시클로펜타[b]나프탈렌-1,3(2H)-디온 0.43 g (2.2 mmol), HPLC 에탄올 20.0 ml를 넣은 후 진공 30분, 피퍼리딘 0.1 ml를 드롭와이즈해서 넣고 진공 30분 후, 질소로 치환해준다. 24시간 환류해준다. 컬럼 정제(헥산:디클로로메테인=1:1)한다. (수율=56.8%) ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.86 (s, 1H), 8.55-8.52 (ss, 2H), 8.13-8.12 (m, 2H), 7.88 (s, 1H), 7.74-7.72 (m, 2H) [도 29 참조].
- [380] <실시예 12> 2,5-디브로모푸란-3-카브알데하이드(12)의 합성 [도 1 참조]
- [381] 0도에서 푸란-3-카브알데하이드 3.0 g (31.0 mmol)과 무수 클로로포름 60.0 ml 섞인 용액에 N-브로모석시이미드 11.12 g (62.5 mmol)를 스몰포션으로 넣는다. 다 넣어 준 후, 50도에 가열을 overnight한다. 아황산 수소나트륨 수용액 50 ml를 넣어서 퀀칭한다. 유기층을 에틸아세테이트로 추출한다. 추출한 것을 마그네슘 설페이트로 말려준다. 컬럼(디클로로메테인: 헥산=2:8)으로 프로덕트를 얻는다. 상아색 가루를 얻는다. (수율=16.0%) ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.80 (s, 1H), 6.74 (s, 2H) [도 30 참조] GC-MS (EI) m/z: Calcd. for C₅H₂Br₂O₂ : 253.88; Found 253.96 [도 31 참조].

- [382] <실시예 13> 2-((2,5-디브로모푸란-3-일)메틸렌)-1H-인덴-1,3(2H)-디온(13)의 합성 [도 1 참조]
- [383] 2,5-디브로모푸란-3-카브알데히드 0.51 g (2.0 mmol), 1H-인덴-1,3(2H)-디온 0.32 g (2.2 mmol), HPLC 에탄올 20.0 ml를 넣은 후 진공 30분, 피퍼리딘 0.1 ml를 드롭 와이즈해서 넣고 진공 30분 후, 질소로 치환해준다. 24시간 환류해준다. 컬럼 정제(헥산:디클로로메테인=1:1)한다. (수율=66.8%) ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.04 (s, 1H), 8.03-7.99 (m, 2H), 7.84-7.83 (m, 2H), 7.55 (s, 1H) [도 32 참조].
- [384] <실시예 14> 2-((2,5-디브로모티오펜-3-일)메틸렌)-1H-시클로펜타[b]나프탈렌-1,3(2H)-디온(14)의 합성 [도 1 참조]
- [385] 2,5-디브로모푸란-3-카브알데히드 0.51 g (2.0 mmol), 4H-클로펜타 [b] 싸이오펜-4,6(5H)-다이온 0.33 g (2.2 mmol), HPLC 에탄올 20.0 ml를 넣은 후 진공 30분, 피퍼리딘 0.1 ml를 드롭 와이즈해서 넣고 진공 30분 후, 질소로 치환해준다. 24시간 환류해준다. 컬럼 정제(헥산:디클로로메테인=1:1)한다. (수율=59.9%) ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.97-7.89 (m, 2H), 7.47-7.45 (s, 1H), 7.36-7.34 (m, 1H) [도 33 참조].
- [386] <실시예 15> 2-((2,5-디브로모티오펜-3-일)메틸렌)-1H-시클로펜타[b]나프탈렌-1,3(2H)-디온(15)의 합성 [도 1 참조]
- [387] 2-브로모티오펜-3-카브알데하이드 0.38 g (2.0 mmol), 4H-클로펜타 [b] 싸이오펜-4,6(5H)-다이온 0.33 g (2.2 mmol), HPLC 에탄올 20.0 ml를 넣은 후 진공 30분, 피퍼리딘 0.1 ml를 드롭 와이즈해서 넣고 진공 30분 후, 질소로 치환해준다. 24시간 환류해준다. 컬럼 정제(헥산:디클로로메테인=1:1)한다. (수율=87.8%) ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.52-8.50 (d, 1H), 7.95-7.92 (d, 1H), 7.75-7.73 (d, 1H), 7.47-7.46 (s, 1H), 7.35-7.34 (d, 1H) [도 34 참조].
- [388] <실시예 16> 5-브로모사이오펜-3-카브알데하이드(16)의 합성 [도 1 참조]
- [389] 사이오펜-3-카브알데하이드 3.5 g (31.0 mmol)과 무수 디메틸포름아마이드 60.0 ml 섞인 용액에 N-브로모석시이미드 5.56 g (31.25 mmol)를 스몰포션으로 넣는다. 다 넣어 준 후, 상온에서 overnight한다. 아황산 수소나트륨 수용액 50 ml를 넣어서 웬칭한다. 유기층을 에틸아세테이트로 추출한다. 추출한 것을 마그네슘 설페이트로 말려준다. 컬럼(디클로로메테인: 헥산=2:8)으로 프로덕트를 얻는다. 연노랑 오일을 얻는다. (수율=77.5%) ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 9.78 (s, 1H), 8.01 (s, 1H), 7.50 (s, 1H) [도 35 참조].
- [390] <실시예 17> 5-브로모-2-아이오도사이오펜-3-카브알데하이드(17)의 합성 [도 1 참조]
- [391] 0도에서 5-브로모사이오펜-3-카브알데하이드 3.81 g (19.94 mmol)과 무수 디메틸클로라이드 44.0 ml 섞인 용액에 $\text{PhI}(\text{OAc})$ 3.47 g (10.77 mmol)과 아이오딘 2.53 g (9.97 mmol)를 스몰포션으로 넣는다. 다 넣어 준 후, 어두운 상태를 유지하면서 상온에서 3시간 교반한다. 티오황산나트륨 수용액 50 ml를 넣어서 웬칭한다. 유

기층을 에틸아세테이트로 추출한다. 추출한 것을 마그네슘 설페이트로 말려준다. 컬럼(디클로로메테인:헥산=4:6)으로 프로덕트를 얻는다. 연노랑 고체를 얻는다. (수율=80.3%) $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 9.54 (s, 1H), 7.26 (s, 1H) [도 36 참조].

[392] <실시예 18> 2-((5-브로모-2-요오도티오펜-3-일)메틸렌)-5,6-디플루오로-1H-인텐-1,3(2H)-디온(18)의 합성 [도 1 참조]

[393] 5-브로모-2-아이오도사이오펜-3-카르보알데하이드 0.38 g (2.0 mmol), 5,6-디플루오르-1H-인텐-1,3(2H)-디온 0.4 g (2.2 mmol), HPLC 에탄올 20.0 ml를 넣은 후 진공 30분, 피퍼리딘 0.1 ml를 드롭와이즈해서 넣고 진공 30분 후, 질소로 치환해준다. 24시간 환류해준다. 컬럼 정제(헥산:디클로로메테인=1:1)한다. (수율=77.8%) $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.65 (s, 1H), 7.82-7.76 (m, 2H), 7.62 (s, 1H) [도 37 참조].

[394] <실시예 19> D-A 구조 고분자 P(3CHO)의 합성 [도 38 참조]

[395] 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 2,5-다이하로모-3-포밀싸이오펜(4) (54.0 mg, 0.20 mmol), 2DBDT (180.9 mg, 0.20 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (7.0 mg)를 넣고 뚜껑을 닫았다. 30분이상 진공을 잡은 후 N_2 로 바꿔서 15분 동안 강하게 불어 넣고, 건조한 톨루엔 (5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 이 후 반응 혼합물을 110°C 로 가열하고 24시간 동안 교반하였다. 2-브로모사이오펜 2~3 방울을 사용하여 엔드캡핑을 한 후 1시간 정도 추가로 교반하였다. 반응물을 메탄올에 침전시켜 약 30분 동안 교반시킨 뒤, 침전물들을 골무에 여과시켰다. 이어서 메탄올 (24시간), 아세톤(24시간), 헥산(24시간), 디클로로메탄(24시간) 순서로 Soxhlet 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 마지막으로 클로로포름(24시간)에 용해시켜 용매를 모두 제거한 후 메탄올에 재침전하여 붉은색 물질 120.5 mg (87.4% 수율)을 얻었다.

[396] $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) [도 39 참조].

[397] <실시예 20> D-A 구조 고분자 P(3BA)의 합성 [도 38 참조]

[398] 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 5-((2,5-디브로모티오펜-3-일)메틸렌)-1,3-디에틸-2-티옥소디히드로피리미딘-4,6(1H,5H)-디온(5) (90.4 mg, 0.20 mmol), 2DBDT (180.9 mg, 0.20 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (7.0 mg)를 넣고 뚜껑을 닫았다. 30분이상 진공을 잡은 후 N_2 로 바꿔서 15분 동안 강하게 불어 넣고, 건조한 톨루엔 (5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 이 후 반응 혼합물을 110°C 로 가열하고 24시간 동안 교반하였다. 2-브로모사이오펜 2~3 방울을 사용하여 엔드캡핑을 한 후 1시간 정도 추가로 교반하였다. 반응물을 메탄올에 침전시켜 약 30분 동안 교반시킨 뒤, 침전물들을 골무에 여과시켰다. 이어서 메탄올 (24시간), 아세톤(24시간), 헥산(24시간) 순서로 Soxhlet 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 마지막으로 클로로포름(24시간)에 용해시켜 용매를 모두 제거한 후 메탄올에 재침전하여 갈색의 물질 118.1 mg (67.8% 수율)을 얻었다.

[399] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) [도 40 참조].

[400] <실시예 21> D-A 구조 고분자 P(3IN)의 합성 [도 38 참조]

[401] 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 2-((2,5-디브로모티오펜-3-일)메틸렌)-1H-인덴-1,3(2H)-디온(6) (79.6 mg, 0.20 mmol), 2DBDT (180.9 mg, 0.20 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (7.0 mg)를 넣고 뚜껑을 닫았다. 30분 이상 진공을 잡은 후 N_2 로 바꿔서 15분 동안 강하게 불어 넣고, 건조한 톨루엔 (5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 이 후 반응 혼합물을 110°C 로 가열하고 24시간 동안 교반하였다. 2-브로모사이오펜 2~3 방울을 사용하여 엔드캡핑을 한 후 1시간 정도 추가로 교반하였다. 반응물을 메탄올에 침전시켜 약 30분 동안 교반시킨 뒤, 침전물들을 골무에 여과시켰다. 이어서 메탄올 (24시간), 아세톤(24시간), 헥산(24시간), 디클로로메탄(24시간) 순서로 Soxhlet 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 마지막으로 클로로포름(24시간)에 용해시켜 용매를 모두 제거한 후 메탄올에 재침전하여 검정 녹색의 물질 151.0 mg (92.4% 수율)을 얻었다.

[402] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) [도 41 참조].

[403] <실시예 22> D-A 구조 고분자 P(3TC)의 합성 [도 38 참조]

[404] 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 (Z)-5-((2,5-디브로모티오펜-3-일)메틸렌)-4H-시클로펜타[b]티오펜-4,6(5H)-디온(7) (80.8 mg, 0.20 mmol), 2DBDT (180.9 mg, 0.20 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (7.0 mg)를 넣고 뚜껑을 닫았다. 30분 이상 진공을 잡은 후 N_2 로 바꿔서 15분 동안 강하게 불어 넣고, 건조한 톨루엔 (5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 이 후 반응 혼합물을 110°C 로 가열하고 24시간 동안 교반하였다. 2-브로모사이오펜 2~3 방울을 사용하여 엔드캡핑을 한 후 1시간 정도 추가로 교반하였다. 반응물을 메탄올에 침전시켜 약 30분 동안 교반시킨 뒤, 침전물들을 골무에 여과시켰다. 이어서 메탄올 (24시간), 아세톤(24시간), 헥산(24시간), 디클로로메탄(24시간) 순서로 Soxhlet 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 마지막으로 클로로포름(24시간)에 용해시켜 용매를 모두 제거한 후 메탄올에 재침전하여 검정 갈색의 물질 147.9 mg (89.8% 수율)을 얻었다.

[405] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) [도 42 참조].

[406] <실시예 23> D-A 구조 고분자 P(3TC1Cl)의 합성 [도 38 참조]

[407] 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 (Z)-2-클로로-5-((2,5-디브로모티오펜-3-일)메틸렌)-4H-시클로펜타[b]티오펜-4,6(5H)-디온(8) (87.7 mg, 0.20 mmol), 2DBDT (180.9 mg, 0.20 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (7.0 mg)를 넣고 뚜껑을 닫았다. 30분 이상 진공을 잡은 후 N_2 로 바꿔서 15분 동안 강하게 불어 넣고, 건조한 톨루엔 (5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 이 후 반응 혼합물을 110°C 로 가열하고 12시간 동안 교반하였다. 2-브로모사이오펜 2~3 방울을 사용하여 엔드캡핑을 한 후 1시간 정도 추가로 교반하였다. 반응물을 메탄올에 침전시켜 약 30분 동안 교반시킨 뒤, 침전물들을 골무에 여과시켰다. 이어서 메탄올 (24시간), 아세톤(24시간), 헥산(24시간), 디클로로메탄(24시간) 순서로 Soxhlet 정제를 수행하여 올리고머

와 잔여 촉매를 제거하였고, 마지막으로 클로로포름(24시간)에 용해시켜 용매를 모두 제거한 후 메탄올에 재침전하여 검정 갈색의 물질 112.5 mg (65.6% 수율)을 얻었다.

[408] ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) [도 43 참조].

[409] <실시예 24> D-A 구조 고분자 P(3IN2F)의 합성 [도 38 참조]

[410] 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 2-((2,5-디브로모티오펜-3-일)메틸렌)-5,6-디플루오로-1H-인덴-1,3(2H)-디온(**9**) (86.8 mg, 0.20 mmol), 2DBDT (180.9 mg, 0.20 mmol), Pd(PPh₃)₄ (7.0 mg)를 넣고 뚜껑을 닫았다. 30분 이상 진공을 잡은 후 N₂로 바뀌서 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. 반응물을 메탄올에 침전시켜 약 30분 동안 교반시킨 뒤, 침전물들을 골무에 여과시켰다. 이어서 메탄올 (24시간), 아세톤(24시간), 헥산(24시간), 디클로로메탄(24시간) 순서로 Soxhlet 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 마지막으로 클로로포름(24시간)에 용해시켜 용매를 모두 제거한 후 메탄올에 재침전하여 검정 녹색의 물질 138.8 mg (81.3% 수율)을 얻었다.

[411] ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) [도 44 참조].

[412] <실시예 25> D-A 구조 고분자 P(3IN2Cl)의 합성 [도 38 참조]

[413] 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 2-((2,5-디브로모티오펜-3-일)메틸렌)-5,6-디클로로-1H-인덴-1,3(2H)-디온(**10**) (93.4 mg, 0.20 mmol), 2DBDT (180.9 mg, 0.20 mmol), Pd(PPh₃)₄ (7.0 mg)를 넣고 뚜껑을 닫았다. 30분 이상 진공을 잡은 후 N₂로 바뀌서 15분 동안 강하게 불어 넣고, 건조한 톨루엔 (5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 이 후 반응 혼합물을 110°C로 가열하고 12시간 동안 교반하였다. 2-브로모사이오펜 2~3 방울을 사용하여 엔드캡핑을 한 후 1시간 정도 추가로 교반하였다. 반응물을 메탄올에 침전시켜 약 30분 동안 교반시킨 뒤, 침전물들을 골무에 여과시켰다. 이어서 메탄올 (24시간), 아세톤(24시간), 헥산(24시간), 디클로로메탄(24시간) 순서로 Soxhlet 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 마지막으로 클로로포름(24시간)에 용해시켜 용매를 모두 제거한 후 메탄올에 재침전하여 검정 녹색의 물질 136.3 mg (76.9% 수율)을 얻었다.

[414] ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) [없음; 재침전 후 불용].

[415] <실시예 26> D-A 구조 고분자 P(3NT)의 합성 [도 38 참조]

[416] 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 2-((2,5-디브로모티오펜-3-일)메틸렌)-1H-시클로펜타[b]나프탈렌-1,3(2H)-디온(**11**) (89.6 mg, 0.20 mmol), 2DBDT (180.9 mg, 0.20 mmol), Pd(PPh₃)₄ (7.0 mg)를 넣고 뚜껑을 닫았다. 30분 이상 진공을 잡은 후 N₂로 바뀌서 15분 동안 강하게 불어 넣고, 건조한 톨루엔 (5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 이 후 반응 혼합물을 110°C로 가열하고 12시간 동안 교반하였다. 2-브로모사이오펜 2~3 방울을 사용하여 엔드캡핑을 한 후 1시간 정도

추가로 교반하였다. 반응물을 메탄올에 침전시켜 약 30분 동안 교반시킨 뒤, 침전물들을 골무에 여과시켰다. 이어서 메탄올 (24시간), 아세톤(24시간), 헥산(24시간), 디클로로메탄(24시간) 순서로 Soxhlet 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 마지막으로 클로로포름(24시간)에 용해시켜 용매를 모두 제거한 후 메탄올에 재침전하여 검정 녹색의 물질 97.3 mg (56.1% 수율)을 얻었다.

[417] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) [없음; 재침전 후 불용].

[418] <실시예 27> D-A 구조 고분자 P(Fu3IN)의 합성 [도 38 참조]

[419] 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 2-((2,5-디브로모푸란-3-일)메틸렌)-1H-인텐-1,3(2H)-디온(**13**) (57.3 mg, 0.15 mmol), 2DBDT (135.6 mg, 0.15 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (5.3 mg)를 넣고 뚜껑을 닫았다. 30분이상 진공을 잡은 후 N_2 로 바뀌서 15분 동안 강하게 불어 넣고, 건조한 톨루엔 (3.8 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 이 후 반응 혼합물을 110°C 로 가열하고 24시간 동안 교반하였다. 2-브로모사이오펜 2~3 방울을 사용하여 앤드캡핑을 한 후 1시간 정도 추가로 교반하였다. 반응물을 메탄올에 침전시켜 약 30분 동안 교반시킨 뒤, 침전물들을 골무에 여과시켰다. 이어서 메탄올 (24시간), 아세톤(24시간), 헥산(24시간), 디클로로메탄(24시간) 순서로 Soxhlet 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 마지막으로 클로로포름(24시간)에 용해시켜 용매를 모두 제거한 후 메탄올에 재침전하여 녹색의 물질 64.1 mg (53.3% 수율)을 얻었다.

[420] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) [도 45 참조].

[421] <실시예 28> D-A 구조 고분자 P(Fu3TC)의 합성 [도 38 참조]

[422] 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 (Z)-5-((2,5-디브로모푸란-3-일)메틸렌)-4H-시클로펜타[b]티오펜-4,6(5H)-디온(**14**) (58.2 mg, 0.15 mmol), 2DBDT (135.6 mg, 0.15 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (5.3 mg)를 넣고 뚜껑을 닫았다. 30분이상 진공을 잡은 후 N_2 로 바뀌서 15분 동안 강하게 불어 넣고, 건조한 톨루엔 (3.8 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 이 후 반응 혼합물을 110°C 로 가열하고 24시간 동안 교반하였다. 2-브로모사이오펜 2~3 방울을 사용하여 앤드캡핑을 한 후 1시간 정도 추가로 교반하였다. 반응물을 메탄올에 침전시켜 약 30분 동안 교반시킨 뒤, 침전물들을 골무에 여과시켰다. 이어서 메탄올 (24시간), 아세톤(24시간), 헥산(24시간), 디클로로메탄(24시간) 순서로 Soxhlet 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 마지막으로 클로로포름(24시간)에 용해시켜 용매를 모두 제거한 후 메탄올에 재침전하여 녹색의 물질 67.5 mg (53.9% 수율)을 얻었다.

[423] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) [도 46 참조].

[424] <실시예 29> D-A 구조 고분자 P(F-3BA)의 합성 [도 47 참조]

[425] 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 5-((2,5-디브로모티오펜-3-일)메틸렌)-1,3-디에틸-2-티옥소디히드로피리미딘-4,6(1H,5H)-디온(**4**) (90.5 mg, 0.20 mmol), F-2DBDT (188.0 mg, 0.20 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (6.6 mg)를 넣고 뚜껑을 닫았다. 30분이상 진공을 잡은 후 N_2 로 바뀌서 15분 동안 강하게 불어 넣고, 건조한 톨루

엔 (5.5 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 이 후 반응 혼합물을 110°C로 가열하고 16시간 동안 교반하였다. 2-브로모사이오펜 2~3 방울을 사용하여 엔드캡핑을 한 후 1시간 정도 추가로 교반하였다. 반응물을 메탄올에 침전시켜 약 30분 동안 교반시킨 뒤, 침전물들을 골무에 여과시켰다. 이어서 메탄올 (24시간), 아세톤(24시간), 헥산(24시간), 디클로로메탄(24시간) 순서로 Soxhlet 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 마지막으로 클로로포름(24시간)에 용해시켜 용매를 모두 제거한 후 메탄올에 재침전하여 갈색의 물질 109.9 mg (60.6% 수율)을 얻었다.

[426] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) [도 48 참조].

[427] <실시예 30> D-A 구조 고분자 P(F-3IN)의 합성 [도 47 참조]

[428] 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 2-((2,5-디브로모티오펜-3-일)메틸렌)-1H-인덴-1,3(2H)-디온(6) (79.6 mg, 0.20 mmol), F-2DBDT (188.0 mg, 0.20 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (7.0 mg)를 넣고 뚜껑을 닫았다. 30분 이상 진공을 잡은 후 N_2 로 바꿔서 15분 동안 강하게 불어 넣고, 건조한 톨루엔 (5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 이 후 반응 혼합물을 110°C로 가열하고 16시간 동안 교반하였다. 2-브로모사이오펜 2~3 방울을 사용하여 엔드캡핑을 한 후 1시간 정도 추가로 교반하였다. 반응물을 메탄올에 침전시켜 약 30분 동안 교반시킨 뒤, 침전물들을 골무에 여과시켰다. 이어서 메탄올 (24시간), 아세톤(24시간), 헥산(24시간), 디클로로메탄(24시간) 순서로 Soxhlet 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 마지막으로 클로로포름(24시간)에 용해시켜 용매를 모두 제거한 후 메탄올에 재침전하여 검정 녹색의 물질 92.4 mg (54.1% 수율)을 얻었다.

[429] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) [도 49 참조].

[430] <실시예 31> D-A 구조 고분자 P(Cl-3IN)의 합성 [도 47 참조]

[431] 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 2-((2,5-디브로모티오펜-3-일)메틸렌)-1H-인덴-1,3(2H)-디온(6) (79.6 mg, 0.20 mmol), Cl-2DBDT (194.6 mg, 0.20 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (7.0 mg)를 넣고 뚜껑을 닫았다. 30분 이상 진공을 잡은 후 N_2 로 바꿔서 15분 동안 강하게 불어 넣고, 건조한 톨루엔 (5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 이 후 반응 혼합물을 110°C로 가열하고 20시간 동안 교반하였다. 2-브로모사이오펜 2~3 방울을 사용하여 엔드캡핑을 한 후 1시간 정도 추가로 교반하였다. 반응물을 메탄올에 침전시켜 약 30분 동안 교반시킨 뒤, 침전물들을 골무에 여과시켰다. 이어서 메탄올 (24시간), 아세톤(24시간), 헥산(24시간), 디클로로메탄(24시간) 순서로 Soxhlet 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 마지막으로 클로로포름(24시간)에 용해시켜 용매를 모두 제거한 후 메탄올에 재침전하여 검정 녹색의 물질 79.6 mg (44.9% 수율)을 얻었다.

[432] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) [도 50 참조].

[433] <실시예 32> D-A 구조 고분자 P(C6C6-3IN)의 합성 [도 47 참조]

- [434] 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 2-((2,5-디브로모티오펜-3-일)메틸렌)-1H-인덴-1,3(2H)-디온(**6**) (79.6 mg, 0.20 mmol), C6C6-2DBDT (203.4 mg, 0.20 mmol), Pd(PPh₃)₄ (7.0 mg)를 넣고 뚜껑을 닫았다. 30분 이상 진공을 잡은 후 N₂로 바뀌어서 15분 동안 강하게 불어 넣고, 건조한 톨루엔 (5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 이 후 반응 혼합물을 110°C로 가열하고 24시간 동안 교반하였다. 2-브로모사이오펜 2~3 방울을 사용하여 앤드캡핑을 한 후 1시간 정도 추가로 교반하였다. 반응물을 메탄올에 침전시켜 약 30분 동안 교반시킨 뒤, 침전물들을 골무에 여과시켰다. 이어서 메탄올 (24시간), 아세톤(24시간), 헥산(24시간), 디클로로메탄(24시간) 순서로 Soxhlet 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 마지막으로 클로로포름(24시간)에 용해시켜 용매를 모두 제거한 후 메탄올에 재침전하여 검정 녹색의 물질 88.8 mg (46.4% 수율)을 얻었다.
- [435] ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) [도 51 참조].
- [436] <실시예 33> D-A 구조 고분자 P(EDOT-3IN)의 합성 [도 47 참조]
- [437] 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 2-((2,5-디브로모티오펜-3-일)메틸렌)-1H-인덴-1,3(2H)-디온(**6**) (79.6 mg, 0.20 mmol), EDOT-2DBDT (204.0 mg, 0.20 mmol), Pd(PPh₃)₄ (7.0 mg)를 넣고 뚜껑을 닫았다. 30분 이상 진공을 잡은 후 N₂로 바뀌어서 15분 동안 강하게 불어 넣고, 건조한 톨루엔 (5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 이 후 반응 혼합물을 110°C로 가열하고 24시간 동안 교반하였다. 2-브로모사이오펜 2~3 방울을 사용하여 앤드캡핑을 한 후 1시간 정도 추가로 교반하였다. 반응물을 메탄올에 침전시켜 약 30분 동안 교반시킨 뒤, 침전물들을 골무에 여과시켰다. 이어서 메탄올 (24시간), 아세톤(24시간), 헥산(24시간), 디클로로메탄(24시간) 순서로 Soxhlet 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 마지막으로 클로로포름(24시간)에 용해시켜 용매를 모두 제거한 후 메탄올에 재침전하여 검정 녹색의 물질 68.2 mg (37.7% 수율)을 얻었다.
- [438] ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) [도 52 참조].
- [439] <실시예 34> D-A 구조 고분자 P(SEH-3IN)의 합성 [도 47 참조]
- [440] 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 2-((2,5-디브로모티오펜-3-일)메틸렌)-1H-인덴-1,3(2H)-디온(**6**) (38.8 mg, 0.10 mmol), SEH-2DBDT (96.9 mg, 0.10 mmol), Pd(PPh₃)₄ (3.5 mg)를 넣고 뚜껑을 닫았다. 30분 이상 진공을 잡은 후 N₂로 바뀌어서 15분 동안 강하게 불어 넣고, 건조한 톨루엔 (3.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 이 후 반응 혼합물을 110°C로 가열하고 24시간 동안 교반하였다. 2-브로모사이오펜 2~3 방울을 사용하여 앤드캡핑을 한 후 1시간 정도 추가로 교반하였다. 반응물을 메탄올에 침전시켜 약 30분 동안 교반시킨 뒤, 침전물들을 골무에 여과시켰다. 이어서 메탄올 (24시간), 아세톤(24시간), 헥산(24시간), 디클로로메탄(24시간) 순서로 Soxhlet 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 마지막으로 클로로포름(24시간)에 용해시켜 용매를 모두 제거한 후 메탄올에 재침전하여 검정 녹색의 물질 71.1 mg (80.7% 수율)을 얻었다.

[441] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) [없음; 재침전 후 불용].

[442] <실시예 35> D-A 구조 고분자 P(SC8-3IN)의 합성 [도 47 참조]

[443] 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 2-((2,5-디브로모티오펜-3-일)메틸렌)-1H-인덴-1,3(2H)-디온(6) (38.8 mg, 0.10 mmol), SC8-2DBDT (96.9 mg, 0.10 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (3.5 mg)를 넣고 뚜껑을 닫았다. 30분 이상 진공을 잡은 후 N_2 로 바꿔서 15분 동안 강하게 불어 넣고, 건조한 톨루엔 (3.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 이 후 반응 혼합물을 110°C 로 가열하고 24시간 동안 교반하였다. 2-브로모사이오펜 2~3 방울을 사용하여 앤드캡핑을 한 후 1시간 정도 추가로 교반하였다. 반응물을 메탄올에 침전시켜 약 30분 동안 교반시킨 뒤, 침전물들을 골무에 여과시켰다. 이어서 메탄올 (24시간), 아세톤(24시간), 헥산(24시간), 디클로로메탄(24시간) 순서로 Soxhlet 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 마지막으로 클로로포름(24시간)에 용해시켜 용매를 모두 제거한 후 메탄올에 재침전하여 검정 녹색의 물질 58.0 mg (65.8% 수율)을 얻었다.

[444] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) [없음; 재침전 후 불용].

[445] <실시예 36> D-A 구조 고분자 P(3IN)-1D의 합성 [도 47 참조]

[446] 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 2-((2,5-디브로모티오펜-3-일)메틸렌)-1H-인덴-1,3(2H)-디온(6) (39.8 mg, 0.10 mmol), 1DBDT (77.2 mg, 0.10 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (3.5 mg)를 넣고 뚜껑을 닫았다. 30분 이상 진공을 잡은 후 N_2 로 바꿔서 15분 동안 강하게 불어 넣고, 건조한 톨루엔 (3.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 이 후 반응 혼합물을 110°C 로 가열하고 24시간 동안 교반하였다. 2-브로모사이오펜 2~3 방울을 사용하여 앤드캡핑을 한 후 1시간 정도 추가로 교반하였다. 반응물을 메탄올에 침전시켜 약 30분 동안 교반시킨 뒤, 침전물들을 골무에 여과시켰다. 이어서 메탄올 (24시간), 아세톤(24시간), 헥산(24시간), 디클로로메탄(24시간) 순서로 Soxhlet 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 마지막으로 클로로포름(24시간)에 용해시켜 용매를 모두 제거한 후 메탄올에 재침전하여 녹갈색의 물질 52.0 mg (75.9% 수율)을 얻었다.

[447] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) [도 53 참조].

[448] <실시예 37> D-A 구조 고분자 P(IFL-3IN)의 합성 [도 54 참조]

[449] 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 2-((2,5-디브로모티오펜-3-일)메틸렌)-1H-인덴-1,3(2H)-디온(6) (79.6 mg, 0.20 mmol), IFL (191.0 mg, 0.20 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (7.0 mg)를 넣고 뚜껑을 닫았다. 30분 이상 진공을 잡은 후 N_2 로 바꿔서 15분 동안 강하게 불어 넣고, 건조한 톨루엔 (3.0 mL), 건조한 하이드로퓨란 (0.5 mL) 및 2M K_2CO_3 (1.5 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 이 후 반응 혼합물을 110°C 로 가열하고 24시간 동안 교반하였다. 2-브로모사이오펜 2~3 방울을 사용하여 앤드캡핑을 한 후 1시간 정도 추가로 교반하였다. 반응물을 메탄올에 침전시켜 약 30분 동안 교반시킨 뒤, 침전물들을 골무에 여과시켰다. 이어서 메탄올 (24시간), 아세톤(24시간), 헥산(24시간), 디클로로메탄(24시간) 순서로 Soxhlet

정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 마지막으로 클로로포름 (24시간)에 용해시켜 용매를 모두 제거한 후 메탄올에 재침전하여 적갈색의 물질 122.0 mg (64.8% 수율)을 얻었다.

[450] ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) [도 55 참조].

[451] <실시예 38> D-A 구조 고분자 P(NDT-3IN)의 합성 [도 54 참조]

[452] 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 2-((2,5-디브로모티오펜-3-일)메틸렌)-1H-인덴-1,3(2H)-디온(**6**) (39.8 mg, 0.10 mmol), NDT (82.2 mg, 0.10 mmol), Pd(PPh₃)₄ (3.5 mg)를 넣고 뚜껑을 닫았다. 30분 이상 진공을 잡은 후 N₂로 바뀌서 15분 동안 강하게 불어 넣고, 건조한 톨루엔 (2.5 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 이 후 반응 혼합물을 110°C로 가열하고 24시간 동안 교반하였다. 2-브로모사이오펜 2~3 방울을 사용하여 앤드캡핑을 한 후 1시간 정도 추가로 교반하였다. 반응물을 메탄올에 침전시켜 약 30분 동안 교반시킨 뒤, 침전물들을 골무에 여과시켰다. 이어서 메탄올 (24시간), 아세톤(24시간), 헥산(24시간), 디클로로메탄(24시간) 순서로 Soxhlet 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 마지막으로 클로로포름(24시간)에 용해시켜 용매를 모두 제거한 후 메탄올에 재침전하여 갈색의 물질 63.8 mg (86.8% 수율)을 얻었다.

[453] ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) [없음; 재침전 후 불용].

[454] <실시예 39> D-A 구조 고분자 P(IDT-3IN)의 합성 [도 54 참조]

[455] 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 2-((2,5-디브로모티오펜-3-일)메틸렌)-1H-인덴-1,3(2H)-디온(**6**) (79.6 mg, 0.20 mmol), IDT (246.6 mg, 0.20 mmol), Pd(PPh₃)₄ (7.0 mg)를 넣고 뚜껑을 닫았다. 30분 이상 진공을 잡은 후 N₂로 바뀌서 15분 동안 강하게 불어 넣고, 건조한 톨루엔 (5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 이 후 반응 혼합물을 110°C로 가열하고 24시간 동안 교반하였다. 2-브로모사이오펜 2~3 방울을 사용하여 앤드캡핑을 한 후 1시간 정도 추가로 교반하였다. 반응물을 메탄올에 침전시켜 약 30분 동안 교반시킨 뒤, 침전물들을 골무에 여과시켰다. 이어서 메탄올 (24시간), 아세톤(24시간), 헥산(24시간), 디클로로메탄(24시간) 순서로 Soxhlet 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 마지막으로 클로로포름(24시간)에 용해시켜 용매를 모두 제거한 후 메탄올에 재침전하여 갈색의 물질 179.7 mg (78.4% 수율)을 얻었다.

[456] ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) [도 56 참조].

[457] <실시예 40> D₁-A₁-D₁-A₂ 구조 삼성분 고분자 P(3IN)(3IN2F=0.5)의 합성 [도 57 참조]

[458] 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 2-((2,5-디브로모티오펜-3-일)메틸렌)-1H-인덴-1,3(2H)-디온(**6**) (39.8 mg, 0.10 mmol), 2-((2,5-디브로모티오펜-3-일)메틸렌)-5,6-디플루오로-1H-인덴-1,3(2H)-디온(**9**) (43.4 mg, 0.10 mol), 2DBDT (180.9 mg, 0.20 mmol), Pd(PPh₃)₄ (7.0 mg)를 넣고 뚜껑을 닫았다. 30분 이상 진공을 잡은 후 N₂로 바뀌서 15분 동안 강하게 불어 넣고, 건조한 톨루엔 (5.0 mL)을 첨가

하여 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. 반응물을 메탄올에 침전 시켜 약 30분 동안 교반시킨 뒤, 침전물들을 골무에 여과시켰다. 이어서 메탄올 (24시간), 아세톤(24시간), 헥산(24시간), 디클로로메탄(24시간) 순서로 Soxhlet 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 마지막으로 클로로포름(12시간)에 용해시켜 검정 녹색의 물질 153.1 mg (91.7% 수율)을 얻었다.

[459] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) : δ (ppm) [도 58 참조].

[460] <실시예 41> D₁-A₁-D₁-A₂ 구조 삼성분 고분자 P(3IN)(3IN2Cl=0.5)의 합성 [도 57 참조]

[461] 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 2-((2,5-디브로모티오펜-3-일)메틸렌)-1H-인덴-1,3(2H)-디온(6) (39.8 mg, 0.10 mmol), 2-((2,5-디브로모티오펜-3-일)메틸렌)-5,6-디클로로-1H-인덴-1,3(2H)-디온(10) (46.7 mg, 0.10 mol), 2DBDT (180.9 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. 이 후 반응 혼합물을 110°C로 가열하고 18시간 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. 이어서 메탄올 (24시간), 아세톤(24시간), 헥산(24시간), 디클로로메탄(24시간) 순서로 Soxhlet 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 마지막으로 클로로포름(12시간)에 용해시켜 검정 녹색의 물질 148.5 mg (87.2% 수율)을 얻었다.

[462] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) : δ (ppm) [없음; 재침전 후 불용].

[463] <실시예 42> D₁-A₁-D₁-A₂ 구조 삼성분 고분자 P(3TC)(3IN2F=0.5)의 합성 [도 57 참조]

[464] 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 (Z)-5-((2,5-디브로모티오펜-3-일)메틸렌)-4H-시클로펜타[b]티오펜-4,6(5H)-디온(7) (40.4 mg, 0.10 mmol), 2-((2,5-디브로모티오펜-3-일)메틸렌)-5,6-디플루오르-1H-인덴-1,3(2H)-디온(9) (43.4 mg, 0.10 mol), 2DBDT (180.9 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. 이 후 반응 혼합물을 110°C로 가열하고 18시간 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. 이어서 메탄올 (24시간), 아세톤(24시간), 헥산(24시간), 디클로로메탄(24시간) 순서로 Soxhlet 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 마지막으로 클로로포름(12시간)에 용해시켜 녹색의 물질 149.0 mg (88.9% 수율)을 얻었다.

- [465] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : δ (ppm) [도 59 참조].
- [466] <실시예 43> $\text{D}_1\text{-A}_1\text{-D}_1\text{-A}_2$ 구조 삼성분 고분자 $\text{P}(\text{3TC})(\text{3TC1Cl}=0.5)$ 의 합성 [도 57 참조]
- [467] 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 (Z)-5-((2,5-디브로모티오펜-3-일)메틸렌)-4H-시클로펜타[b]티오펜-4,6(5H)-디온(7) (40.4 mg, 0.10 mmol), (Z)-2-클로로-5-((2,5-디브로모티오펜-3-일)메틸렌)-4H-시클로펜타[b]티오펜-4,6(5H)-디온(8) (43.9 mg, 0.10 mol), 2DBDT (180.9 mg, 0.20 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (7.0 mg)를 넣고 뚜껑을 닫았다. 30분이상 진공을 잡은 후 N_2 로 바뀌서 15분 동안 강하게 불어 넣고, 건조한 톨루엔 (5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 이 후 반응 혼합물을 110°C 로 가열하고 18시간 동안 교반하였다. 2-브로모사이오펜 2~3 방울을 사용하여 앤드캡핑을 한 후 1시간 정도 추가로 교반하였다. 반응물을 메탄올에 침전시켜 약 30분 동안 교반시킨 뒤, 침전물들을 골무에 여과시켰다. 이어서 메탄올 (24시간), 아세톤(24시간), 헥산(24시간), 디클로로메탄(24시간) 순서로 Soxhlet 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 마지막으로 클로로포름(12시간)에 용해시켜 갈색의 물질 120.1 mg (71.4% 수율)을 얻었다.
- [468] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : δ (ppm) [도 60 참조].
- [469] <실시예 44> $\text{D}_1\text{-A}_1\text{-D}_1\text{-A}_2$ 구조 삼성분 고분자 $\text{P}(\text{3IN})(\text{3TC1Cl}=0.4)$ 의 합성 [도 57 참조]
- [470] 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 2-((2,5-디브로모티오펜-3-일)메틸렌)-1H-인덴-1,3(2H)-디온(6) (47.8 mg, 0.12 mmol), (Z)-2-클로로-5-((2,5-디브로모티오펜-3-일)메틸렌)-4H-시클로펜타[b]티오펜-4,6(5H)-디온(8) (35.1 mg, 0.08 mol), 2DBDT (180.9 mg, 0.20 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (7.0 mg)를 넣고 뚜껑을 닫았다. 30분이상 진공을 잡은 후 N_2 로 바뀌서 15분 동안 강하게 불어 넣고, 건조한 톨루엔 (5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 이 후 반응 혼합물을 110°C 로 가열하고 18시간 동안 교반하였다. 2-브로모사이오펜 2~3 방울을 사용하여 앤드캡핑을 한 후 1시간 정도 추가로 교반하였다. 반응물을 메탄올에 침전시켜 약 30분 동안 교반시킨 뒤, 침전물들을 골무에 여과시켰다. 이어서 메탄올 (24시간), 아세톤(24시간), 헥산(24시간), 디클로로메탄(24시간) 순서로 Soxhlet 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 마지막으로 클로로포름(12시간)에 용해시켜 검정 갈색의 물질 139.7 mg (83.4% 수율)을 얻었다.
- [471] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : δ (ppm) [도 61 참조].
- [472] <실시예 45> $\text{D}_1\text{-A}_1\text{-D}_1\text{-A}_2$ 구조 삼성분 고분자 $\text{P}(\text{3IN})(\text{3TC1Cl}=0.2)$ 의 합성 [도 57 참조]
- [473] 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 2-((2,5-디브로모티오펜-3-일)메틸렌)-1H-인덴-1,3(2H)-디온(6) (63.7 mg, 0.16 mmol), (Z)-2-클로로-5-((2,5-디브로모티오펜-3-일)메틸렌)-4H-시클로펜타[b]티오펜-4,6(5H)-디온(8) (17.5 mg, 0.04 mol), 2DBDT (180.9 mg, 0.20 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (7.0 mg)를 넣고 뚜껑을 닫았다. 30

분이상 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 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. 이어서 메탄올 (24시간), 아세톤(24시간), 헥산(24시간), 디클로로메탄(24시간) 순서로 Soxhlet 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 마지막으로 클로로포름(12시간)에 용해시켜 갈색의 물질 143.3 mg (86.8% 수율)을 얻었다.

[474] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) : δ (ppm) [없음; 재침전 후 불용].

[475] <실시예 46> D₁-A₁-D₂-A₁ 구조 삼성분 고분자 P(3IN)(SEH-2DBDT=0.5)의 합성 [도 62 참조]

[476] 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 2-((2,5-디브로모티오펜-3-일)메틸렌)-1H-인덴-1,3(2H)-디온(6) (79.6 mg, 0.20 mmol), 2DBDT (90.4 mg, 0.10 mmol), SEH-2DBDT (96.8 mg, 0.10 mmol), Pd(PPh₃)₄ (7.0 mg)를 넣고 뚜껑을 닫았다. 30분 이상 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 24시간 동안 교반하였다. 2-브로모사이오펜 2~3 방울을 사용하여 엔드캡핑을 한 후 1시간 정도 추가로 교반하였다. 반응물을 메탄올에 침전시켜 약 30분 동안 교반한 뒤, 침전물들을 골무에 여과시켰다. 이어서 메탄올 (24시간), 아세톤(24시간), 헥산(24시간), 디클로로메탄(24시간) 순서로 Soxhlet 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 마지막으로 클로로포름(12시간)에 용해시켜 검정 녹색의 물질 153.2 mg (90.2% 수율)을 얻었다.

[477] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) : δ (ppm) [없음; 재침전 후 불용].

[478] <실시예 47> D₁-A₁-D₂-A₁ 구조 삼성분 고분자 P(3IN)(F-2DBDT=0.5)의 합성 [도 62 참조]

[479] 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 2-((2,5-디브로모티오펜-3-일)메틸렌)-1H-인덴-1,3(2H)-디온(6) (79.6 mg, 0.20 mmol), 2DBDT (90.4 mg, 0.10 mmol), F-2DBDT (94.0 mg, 0.10 mmol), Pd(PPh₃)₄ (7.0 mg)를 넣고 뚜껑을 닫았다. 30분 이상 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 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. 이어서 메탄올 (24시간), 아세톤(24시간), 헥산(24시간), 디클로로메탄(24시간) 순서로 Soxhlet 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 마지막으로 클로로포름(12시간)에 용해시켜 검정 녹색의 물질 128.8 mg (77.1% 수율)을 얻었다.

[480] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) : δ (ppm) [도 63 참조].

- [481] <실시예 48> $D_1-A_1-D_1-A_2$ 구조 삼성분 고분자 $P(3IN2F)(BDD=0.5)$ 의 합성 [도 64 참조]
- [482] 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 2-((2,5-디브로모티오펜-3-일)메틸렌)-5,6-디플루오로-1H-인덴-1,3(2H)-디온(**9**) (43.4 mg, 0.10 mmol), BDD (76.7 mg, 0.10 mmol), 2DBDT (180.9 mg, 0.20 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (7.0 mg)를 넣고 뚜껑을 닫았다. 30분 이상 진공을 잡은 후 N_2 로 바꿔서 15분 동안 강하게 불어 넣고, 건조한 톨루엔 (5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 이 후 반응 혼합물을 $110^\circ C$ 로 가열하고 24시간 동안 교반하였다. 2-브로모사이오펜 2~3 방울을 사용하여 앤드캡 평을 한 후 1시간 정도 추가로 교반하였다. 반응물을 메탄올에 침전 시켜 약 30분 동안 교반시킨 뒤, 침전물들을 골무에 여과시켰다. 이어서 메탄올 (24시간), 아세톤(24시간), 헥산(24시간), 디클로로메탄(24시간) 순서로 Soxhlet 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 마지막으로 클로로포름(12시간)에 용해시켜 검정 보라색의 물질 177.5 mg (87.0% 수율)을 얻었다.
- [483] 1H NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) [도 65 참조].
- [484] <실시예 49> $D_1-A_1-D_1-A_2$ 구조 삼성분 고분자 $P(3IN2F)(FTT=0.2)$ 의 합성 [도 64 참조]
- [485] 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 2-((2,5-디브로모티오펜-3-일)메틸렌)-5,6-디플루오로-1H-인덴-1,3(2H)-디온(**9**) (69.4 mg, 0.16 mmol), FTT (18.9 mg, 0.04 mmol), 2DBDT (180.9 mg, 0.20 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (7.0 mg)를 넣고 뚜껑을 닫았다. 30분 이상 진공을 잡은 후 N_2 로 바꿔서 15분 동안 강하게 불어 넣고, 건조한 톨루엔 (5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 이 후 반응 혼합물을 $110^\circ C$ 로 가열하고 24시간 동안 교반하였다. 2-브로모사이오펜 2~3 방울을 사용하여 앤드캡 평을 한 후 1시간 정도 추가로 교반하였다. 반응물을 메탄올에 침전 시켜 약 30분 동안 교반시킨 뒤, 침전물들을 골무에 여과시켰다. 이어서 메탄올 (24시간), 아세톤(24시간), 헥산(24시간), 디클로로메탄(24시간) 순서로 Soxhlet 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 마지막으로 클로로포름(12시간)에 용해시켜 검정 남색의 물질 139.3 mg (80.9% 수율)을 얻었다.
- [486] 1H NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) [도 66 참조].
- [487] <실시예 50> $D_1-A_1-D_1-A_2-D_1-A_3$ 구조 사성분 고분자 $P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2)$ 의 합성 [도 67 참조]
- [488] 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 2-((2,5-디브로모티오펜-3-일)메틸렌)-1H-인덴-1,3(2H)-디온(**6**) (23.9 mg, 0.06 mmol), 2-((2,5-디브로모티오펜-3-일)메틸렌)-5,6-디플루오로-1H-인덴-1,3(2H)-디온(**9**) (43.4 mg, 0.10 mmol), BDD (30.67 mg, 0.04 mmol), 2DBDT (180.9 mg, 0.20 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (7.0 mg)를 넣고 뚜껑을 닫았다. 30분 이상 진공을 잡은 후 N_2 로 바꿔서 15분 동안 강하게 불어 넣고, 건조한 톨루엔 (5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 이 후 반응 혼합물을 $110^\circ C$ 로 가열하고 20시간 동안 교반하였다. 2-브로모사이오펜 2~3 방울을 사용

하여 엔드캡핑을 한 후 1시간 정도 추가로 교반하였다. 반응물을 메탄올에 침전시켜 약 30분 동안 교반시킨 뒤, 침전물들을 골무에 여과시켰다. 이어서 메탄올(24시간), 아세톤(24시간), 헥산(24시간), 디클로로메탄(24시간) 순서로 Soxhlet 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 마지막으로 클로로포름(12시간)에 용해시켜 검정 연녹색의 물질 167.2 mg (92.0% 수율)을 얻었다.

[489] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) : δ (ppm) [도 68 참조].

[490] <실시예 51> D₁-A₁-D₁-A₂-D₁-A₃ 구조 사성분 고분자 P(3TC=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2)의 합성 [도 67 참조]

[491] 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 (Z)-5-((2,5-디브로모티오펜-3-일)메틸렌)-4H-시클로펜타[b]티오펜-4,6(5H)-디온(7) (24.2 mg, 0.06 mmol), 2-((2,5-디브로모티오펜-3-일)메틸렌)-5,6-디플루오로-1H-인덴-1,3(2H)-디온(9) (43.4 mg, 0.10 mmol), BDD (30.67 mg, 0.04 mmol), 2DBDT (180.9 mg, 0.20 mmol), Pd(PPh₃)₄ (7.0 mg)를 넣고 뚜껑을 닫았다. 30분 이상 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. 반응물을 메탄올에 침전시켜 약 30분 동안 교반시킨 뒤, 침전물들을 골무에 여과시켰다. 이어서 메탄올(24시간), 아세톤(24시간), 헥산(24시간), 디클로로메탄(24시간) 순서로 Soxhlet 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 마지막으로 클로로포름(12시간)에 용해시켜 검정 연갈색의 물질 169.9 mg (93.3% 수율)을 얻었다.

[492] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) : δ (ppm) [도 69 참조].

[493] <실시예 52> D₁-A₁-D₁-A₂-D₁-A₃ 구조 사성분 고분자 P(3TC=0.3)(3IN2F=0.5)(D18=0.2)의 합성 [도 67 참조]

[494] 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 (Z)-5-((2,5-디브로모티오펜-3-일)메틸렌)-4H-시클로펜타[b]티오펜-4,6(5H)-디온(7) (24.2 mg, 0.06 mmol), 2-((2,5-디브로모티오펜-3-일)메틸렌)-5,6-디플루오로-1H-인덴-1,3(2H)-디온(9) (43.4 mg, 0.10 mmol), D18 (36.3 mg, 0.04 mmol), 2DBDT (180.9 mg, 0.20 mmol), Pd(PPh₃)₄ (7.0 mg)를 넣고 뚜껑을 닫았다. 30분 이상 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. 반응물을 메탄올에 침전시켜 약 30분 동안 교반시킨 뒤, 침전물들을 골무에 여과시켰다. 이어서 메탄올(24시간), 아세톤(24시간), 헥산(24시간), 디클로로메탄(24시간) 순서로 Soxhlet 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 마지막으로 클로로포름(12시간)에 용해시켜 검정 연보라색의 물질 166.2 mg (88.5% 수율)을 얻었다.

- [495] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : δ (ppm) [도 70 참조].
- [496] <실시예 53> $\text{D}_1\text{-A}_1\text{-D}_1\text{-A}_2\text{-D}_1\text{-A}_3$ 구조 사성분 고분자 $\text{P}(\text{3TC}=0.3)(\text{3IN2F}=0.5)(\text{3CITh}=0.2)$ 의 합성 [도 67 참조]
- [497] 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 (Z)-5-((2,5-디브로모티오펜-3-일)메틸렌)-4H-시클로펜타[b]티오펜-4,6(5H)-디온(**7**) (24.2 mg, 0.06 mmol), 2-((2,5-디브로모티오펜-3-일)메틸렌)-5,6-디플루오로-1H-인덴-1,3(2H)-디온(**9**) (43.4 mg, 0.10 mmol), 3CITh (11.1 mg, 0.04 mmol), 2DBDT (180.9 mg, 0.20 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (7.0 mg)를 넣고 뚜껑을 닫았다. 30분 이상 진공을 잡은 후 N_2 로 바꿔서 15분 동안 강하게 불어 넣고, 건조한 톨루엔 (5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 이 후 반응 혼합물을 110°C 로 가열하고 18시간 동안 교반하였다. 2-브로모사이오펜 2~3 방울을 사용하여 앤드캡핑을 한 후 1시간 정도 추가로 교반하였다. 반응물을 메탄올에 침전시켜 약 30분 동안 교반시킨 뒤, 침전물들을 골무에 여과시켰다. 이어서 메탄올 (24시간), 아세톤 (24시간), 헥산 (24시간), 디클로로메탄 (24시간) 순서로 Soxhlet 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 마지막으로 클로로포름 (12시간)에 용해시켜 검정 연갈색의 물질 148.7 mg (91.5% 수율)을 얻었다.
- [498] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : δ (ppm) [도 71].
- [499] <실시예 54> A-D-A 구조 단분자 RR-2DBDT-3TC의 합성 [도 72 참조]
- [500] 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 (Z)-5-((2-브로모티오펜-3-일)메틸렌)-4H-시클로펜타[b]티오펜-4,6(5H)-디온(**15**) (541.4 mg, 1.665 mmol), 2DBDT (502.0 mg, 0.555 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (23.0 mg), $\text{P}(o\text{-toly})_3$ (15.0 mg)를 넣고 뚜껑을 닫았다. 30분 이상 진공을 잡은 후 N_2 로 바꿔서 15분 동안 강하게 불어 넣고, 건조한 톨루엔 (15.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 이 후 반응 혼합물을 110°C 로 가열하고 18시간 동안 교반하였다. TLC로 반응 경과를 확인 후, 실리카 패드를 활용하여 디클로로메탄으로 스포컬럼을 걸고 용매를 제거한 후 컬럼 정제(디클로로메탄:헥산=1:1)하였다. 적갈색의 물질 518.5 mg (87.5% 수율)을 얻었다.
- [501] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 8.44-8.42 (d, 2H), 8.05-8.03 (d, 2H), 7.94-7.92 (d, 2H), 7.75-7.74 (s, 2H), 7.49-7.48 (d, 2H), 7.46 (s, 2H), 7.40-7.39 (d, 2H), 6.88-6.87 (s, 2H), 2.81-2.79 (m, 4H), 1.58-1.56 (m, 2H), 1.34-1.25 (m, 16H), 0.86-0.83 (m, 12H) [도 73].
- [502] <실시예 55> A-D-A 구조 단분자 RR-2DBDT-3IN2F의 합성 [도 72 참조]
- [503] 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 2-((2-브로모티오펜-3-일)메틸렌)-5,6-디플루오로-1H-인덴-1,3(2H)-디온(**15'**) (591.3 mg, 1.665 mmol), 2DBDT (502.0 mg, 0.555 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (23.0 mg), $\text{P}(o\text{-toly})_3$ (15.0 mg)를 넣고 뚜껑을 닫았다. 30분 이상 진공을 잡은 후 N_2 로 바꿔서 15분 동안 강하게 불어 넣고, 건조한 톨루엔 (15.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 이 후 반응 혼합물을 110°C 로 가열하고 18시간 동안 교반하였다. TLC로 반응 경과를 확인 후, 실리카 패드를 활용하

여 디클로로메탄으로 솟컬럼을 걸고 용매를 제거한 후 컬럼 정제(디클로로메탄:헥산=1:1)하였다. 검정 갈색의 물질 533.0 mg (85.2% 수율)을 얻었다.

[504] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 8.60-8.59 (d, 2H), 8.23 (s, 2H), 7.86-7.82 (m, 4H), 7.81-7.79 (s, 2H), 7.48-7.47 (d, 2H), 7.46-7.45 (d, 2H), 7.46 (s, 2H), 6.89-6.88 (d, 2H), 2.83-2.81 (m, 4H), 1.60-1.58 (m, 2H), 1.30-1.25 (m, 16H), 0.88-0.85 (m, 12H) [도 74].

[505] <실시예 56> A-D-A 구조 단분자 **RR-2DBDT-3IN2F-2Br**의 합성 [도 72 참조]

[506] 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 2-((5-브로모-2-요오도티오펜-3-일)메틸렌)-5,6-디플루오로-1H-인덴-1,3(2H)-디온(**18**) (601.3 mg, 1.25 mmol), 2DBDT (452.3 mg, 0.50 mmol), $\text{Pd}(\text{pph}_3)_4$ (30.0 mg)를 넣고 뚜껑을 닫았다. 30분 이상 진공을 잡은 후 N_2 로 바뀌서 15분 동안 강하게 불어 넣고, 건조한 톨루엔 (10.0 mL)와 디메틸포름아마이드 (1.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 이 후 반응 혼합물을 110°C 로 가열하고 18시간 동안 교반하였다. TLC로 반응 경과를 확인 후, 실리카 패드를 활용하여 디클로로메탄으로 솟컬럼을 걸고 용매를 제거한 후 컬럼 정제(디클로로메탄:헥산=1:1)하였다. 검정 갈색의 물질 485.0 mg (75.5% 수율)을 얻었다.

[507] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 8.60 (s, 2H), 8.09 (s, 2H), 7.79-7.77 (m, 4H), 7.76 (s, 2H), 7.44-7.43 (s, 2H), 7.46 (s, 2H), 6.88 (s, 2H), 2.82-2.80 (m, 4H), 1.60-1.58 (m, 2H), 1.34-1.25 (m, 16H), 0.86-0.85 (m, 12H) [도 75].

[508] <실시예 57> D-(A-D-A)-D-A' 구조 위치규칙성 삼성분 고분자 **RR-P(3IN2F)** (BDD=0.5)의 합성 [도 76 참조]

[509] *10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 **RR-2DBDT-3IN2F-2Br** (128.5 mg, 0.10 mmol), BDD (76.7 mg, 0.10 mmol), 2DBDT (180.9 mg, 0.20 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (7.0 mg)를 넣고 뚜껑을 닫았다. 30분 이상 진공을 잡은 후 N_2 로 바뀌서 15분 동안 강하게 불어 넣고, 건조한 톨루엔 (5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 이 후 반응 혼합물을 110°C 로 가열하고 12시간 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. 이어서 메탄올 (24시간), 아세톤 (24시간), 헥산 (24시간), 디클로로메탄 (24시간) 순서로 Soxhlet 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 마지막으로 클로로포름 (12시간)에 용해시켜 검정 보라색의 물질 178.8 mg (77.4% 수율)을 얻었다.

[510] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : δ (ppm) [도 77].

[511] <실시예 58> D-(A-D-A)-D-A' 구조 위치규칙성 삼성분 고분자 **RR-P(3IN2F)** (D18=0.5)의 합성 [도 76 참조]

[512] 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 **RR-2DBDT-3IN2F-2Br** (128.5 mg, 0.10 mmol), D18 (76.7 mg, 0.10 mmol), 2DBDT (180.9 mg, 0.20 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (7.0

mg)를 넣고 뚜껑을 닫았다. 30분 이상 진공을 잡은 후 N₂로 바뀌서 15분 동안 강하게 불어 넣고, 건조한 톨루엔 (5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 이 후 반응 혼합물을 110°C로 가열하고 12시간 동안 교반하였다. 2-브로모사이오펜 2~3 방울을 사용하여 앤드캡핑을 한 후 1시간 정도 추가로 교반하였다. 반응물을 메탄올에 침전 시켜 약 30분 동안 교반시킨 뒤, 침전물들을 골무에 여과시켰다. 이어서 메탄올 (24시간), 아세톤(24시간), 헥산(24시간), 디클로로메탄(24시간) 순서로 Soxhlet 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 마지막으로 클로로포름(12시간)에 용해시켜 검정 보라색의 물질 196.5 mg (80.0% 수율)을 얻었다.

[513] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) : δ (ppm) [도 78].

[514] <실시예 59> A'-A 구조 고분자 P(DPP-3TC)의 합성 [도 150 참조]

[515] 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 (Z)-5-((2,5-디브로모티오펜-3-일)메틸렌)-4H-시클로펜타[b]티오펜-4,6(5H)-디온(7) (40.4 mg, 0.10 mmol), 2,5-비스(2-옥틸도데실)-3,6-비스(5-(트리메틸스타닐)티오펜-2-일)-2,5-디히드로피롤로[3,4-c]피롤-1,4-디온 (DPP) (118.7 mg, 0.10 mmol), Pd(PPh₃)₄ (3.5 mg)를 넣고 뚜껑을 닫았다. 30분 이상 진공을 잡은 후 N₂로 바뀌서 15분 동안 강하게 불어 넣고, 건조한 톨루엔 (5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 이 후 반응 혼합물을 110°C로 가열하고 20시간 동안 교반하였다. 2-브로모사이오펜 2~3 방울을 사용하여 앤드캡핑을 한 후 1시간 정도 추가로 교반하였다. 반응물을 메탄올에 침전 시켜 약 30분 동안 교반시킨 뒤, 침전물들을 골무에 여과시켰다. 이어서 메탄올 (24시간), 아세톤(24시간), 헥산(24시간), 디클로로메탄(24시간) 순서로 Soxhlet 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 마지막으로 클로로포름(12시간)에 용해시켜 검정 연녹색의 물질 79.0 mg (71.4% 수율)을 얻었다.

[516] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) : δ (ppm) [도 151 참조].

[517] <실시예 60> D-(A-D-A) 또는 D-(A-D-A)-D-A 구조 삼성분 고분자 P(RR-3IN2F) (3TC=0.5)의 합성 [도 148 참조]

[518] 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 (Z)-5-((2,5-디브로모티오펜-3-일)메틸렌)-4H-시클로펜타[b]티오펜-4,6(5H)-디온(7) (40.4 mg, 0.10 mmol), RR-2DBDT-3IN2F-2Br (128.5 mg, 0.10 mmol), 2DBDT (180.9 mg, 0.20 mmol), Pd(PPh₃)₄ (7.0 mg)를 넣고 뚜껑을 닫았다. 30분 이상 진공을 잡은 후 N₂로 바뀌서 15분 동안 강하게 불어 넣고, 건조한 톨루엔 (5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 이 후 반응 혼합물을 110°C로 가열하고 15시간 동안 교반하였다. 2-브로모사이오펜 2~3 방울을 사용하여 앤드캡핑을 한 후 1시간 정도 추가로 교반하였다. 반응물을 메탄올에 침전 시켜 약 30분 동안 교반시킨 뒤, 침전물들을 골무에 여과시켰다. 이어서 메탄올 (24시간), 아세톤(24시간), 헥산(24시간), 디클로로메탄(24시간) 순서로 Soxhlet 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하

였고, 마지막으로 클로로포름(12시간)에 용해시켜 검정 연갈색의 물질 168.9 mg (86.7% 수율)을 얻었다.

[519] $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : δ (ppm) [도 149 참조].

[520] <실시예 61> 고평면성 전자 끌개가 도입된 3-비닐렌 헤테로사이클링 기반 전자 주개용 효율적인 유기 반도체의 설계, 합성 및 응용: 낮은 합성 복잡성 및 높은 확장성 계수를 갖는 신규 억셉터 단위체 및 이를 도입한 신규 고분자 개발, 컴퓨팅 시뮬레이션 계산 및 이론적 분석 [도 79, 80, 81, 82, 83 참조]

[521] 기개발된 고성능 고분자(예: PM6/7, D18, PTB7-Th 등)의 억셉터 단위체들과 신규 개발한 고평면성 전자 끌개가 도입된 3-비닐렌 헤테로사이클링 단위체들의 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.

[522] 따라서, SC가 0에 가까울수록 높은 상용화 가능성을 가지며, 가격 경쟁력이 우수하다고 할 수 있다. 그러나 물질의 SC를 추정하는 것은 분리 및 정제 공정을 구성하는 요소에 대한 다양한 해석과 가정, 그리고 서로 다른 화학 물질 공급업체에서 동일한 화학 물질에 대해 나열한 유해 인자 문구의 수와 특성의 불일치로 인해 다소 어려울 수 있다. 따라서 2021년 Iain McCulloch 연구진이 이러한 고려사항을 염두에 두고 유기태양전지 소재들의 상용화 지수를 새롭게 평가한 수식으로, 합성 경로의 NSS 및 RY만 고려하여 특정 유기태양전지 재료의 확장성 계수(Scalability factor, SF; *Adv. Energy Mater.* 2021, 11, 2100056)를 계산하는 더 간단하고 신뢰할 수 있는 방법을 제안했다. 출발 물질은 이전 문헌과 유사하게, 즉 "수백 킬로그램의 중합체를 생산하기에 충분한 양으로 시장에서 발견할 수 있는 화학 물질"로 정의되었다. 따라서 우리는 이러한 출발 물질이 발생할 때까지 항상 합성 경로를 추적했고, 가능하면 이전 문헌에서 출발 물질로 정의하였다. 이와 같이 신뢰성 기반으로 잘 알려진 PM6/7 및 D18과 같은 고효율 고분자들을 구성하는 BDD 및 D18 단위체와 신규 개발한 고평면성 전자 끌개가 도입된 3-비닐렌 헤테로사이클링 단위체들의 확장성 계수를 비교 분석하였다.

[523] 도 79에서 볼 수 있듯이, BDD 및 D18 단위체들은 5단계, 10단계의 NSS와 4.97, 4.76의 RY를 각각 나타냈다. 반면, 도 80에서와 같이 신규 개발한 3CHO, 3BA, 3IN, 3TC, 3TC1Cl, 3IN2F, 3IN2Cl 등의 경우 1~4단계의 NSS 및 1.11~3.93의 RY로 모든 파라미터들에서 기상용화된 고효율 고분자의 억셉터 단위체들 보다 낮은 값을 나타냈다.

- [524] 따라서, 신규 개발한 고평면성 전자 끌개가 도입된 3-비닐렌 헤테로사이클링 단위체들로 구성된 고분자의 경우 훨씬 더 낮은 합성 복잡성으로 높은 확장성 계수를 가질 수 있다. 이는 다시 말해서 효율성 측면에서만 보장되면 충분히 가격 경쟁력이 있다고 평가할 수 있는 것이다. (신규 개발한 고분자들의 효율성-확장성 계수 관련 자세한 비교는 뒤에서 자세히 토의함.)
- [525] 신규 개발한 고평면성 전자 끌개가 도입된 3-비닐렌 헤테로사이클링 단위체 기반의 고분자들의 컴퓨팅 시뮬레이션 계산 및 분석: 다음으로 신규 단위체들이 고분자 백본에 도입되었을 때 frontier energy levels의 변화 경향을 파악하기 위해 가우시안16, 컴퓨팅 시뮬레이션 소프트웨어로 density functional theory (DFT) 계산을 수행하였다. 함수는 b3lyp, 6-31G(d)를 사용하였다.
- [526] 앞서 언급된 BDD 및 D18 단위체들은 중간 정도의 전자 끌개 특성을 갖는 고평면성 유도체로서 2-ethylhexyl 및 2-butyloctyl의 긴 가지형 체인이 2개가 도입되어 있어 고분자 백본에 온도 의존 응집(Thermal-dependent aggregation, TDA) 효과를 일으켜 일반적인 유기 용매들에 높은 용해도로 중합도를 동시에 얻을 수 있는 장점이 있다.
- [527] 반면 신규 단위체들의 경우 3-비닐렌에 연결된 상대적으로 강한 전자 끌개 특성을 갖는 그룹들로 인해 고분자의 밴드갭을 보다 효과적으로 낮출 수 있으며 일반적인 사이드 체인들과 달리 하나의 연결된 판상형 구조를 가져 인접하는 2DBDT 도너 유도체 사이에 입체 불규칙적(Regiorandom, RA)으로 큰 tilting 각이 발생시켜 BDD 및 D18과 마찬가지로 TDA 효과를 일으킬 수 있다. 또한, 큰 tilting 각이 형성되는 만큼 반대편 인접하는 2DBDT와 상대적으로 회복된 평면각을 갖기 때문에 기판에 face-on 구조 형성을 기대할 수 있다. 그리고 3-비닐렌에 연결된 전자 구름의 공유 및 혼성화에 따른 높은 방향족성으로 인해 고분자의 깊은 HOMO 에너지 준위를 동시에 갖도록 설계할 수 있다. 더욱 중요한 것은 본 신규 단위체들이 비대칭 구조를 갖기 때문에 고분자에 BDD 및 D18 보다 큰 쌍극자 모멘트를 부여할 수 있으며, 상대적으로 부족한 사이드 체인의 치환 수에도 불구하고 일반적인 유기 용매에 높은 용해성과 고중합도를 동시에 기대할 수 있다.
- [528] 도 81에서 볼 수 있듯이 2DBDT와 3IN 유도체들을 주요 골격으로 갖는 모델 화합물들의 반복 단위(repeating unit; n) n = 1 가우시안 결과에서 볼 수 있듯이 할로젠화가 dihedral angle, dipole moment (D), HOMO, LUMO 에너지 레벨, 밴드갭에 미치는 영향을 조사할 수 있었다. 우선 앞서 살펴본 바와 같이 신규 액셉터 단위체들은 비대칭 구조로서 RA 백본을 형성하게 된다. 따라서 P(3IN)-in/out에서 결과가 모든 DFT 계산 파라미터들에서 상이하게 나타났다. 주목할만한 점은 dihedral angle이 in에서는 41.0 도로 크게 tilting 되는 반면 out구조에서는 12.9 도로 평면성이 회복되어 실제 구조가 예상한 바와 같이 유연한 백본을 가질 것을 예상할 수 있었다. 반면, 할로젠화가 특히 불소화가 2DBDT에 도입된 경우와 3IN에 도입된 경우에는 dihedral angle에는 크게 변화가 없었지만 frontier energy levels에는 굉장히 큰 차이를 일으켰다. 마지막으로 불소화보다 염소화를 고분자

에 도입할 경우 보다 더 깊은 HOMO 에너지 준위와 낮은 밴드갭을 가질 수 있음을 알 수 있었다.

- [529] 도 82에서는 2DBDT와 3TC 유도체들을 주요 골격으로 갖는 모델 화합물들의 $n = 1$ 에서의 가우시안 계산 결과를 나타냈다. P(3IN)-in/out과 마찬가지로 P(3TC)-in/out에서도 dihedral angle과 frontier energy level이 상이하게 나타났다. 하지만 dipole moment의 경우 유사한 값을 나타냈는데, 이는 더욱 면밀한 구조 분석 및 가능한 구조들의 시뮬레이션 계산을 통해 이를 분석할 수 있을 것으로 사료된다. 특히, TC 쪽 S의 방향이 2방향으로 RA하게 오리엔테이션이 가능하기 때문에 3TC의 경우 총 가능한 구조가 3IN보다 2배 더 많은 4개 된다. 3TC에서도 할로젠화가 가능한데, 염소화를 시킨 3TC1Cl 결과에서와 같이 dihedral angle을 제외한 모든 DFT 계산 결과 파라미터들에서 상향되며 다시 말해서 dipole moment는 증가하고 LUMO와 HOMO 에너지 준위는 더 깊어지며, 밴드갭 또한 보다 더 작아지게 된다.
- [530] 마지막으로 도 83에서 실제 고분자의 에너지 레벨을 보다 정확히 가늠할 수 있도록 $n = 2$ 에서의 P(3IN)-in, in/in, out/out, out 구조들의 DFT 계산 결과를 비교 분석하였다. 반복단위가 dimer로 확장됨에 따라 molecular hybridization energy 수준이 안정화되어 세 구조 모두 유사한 LUMO, HOMO 및 밴드갭을 나타냈다. 반면, dihedral angles의 경우 3IN이 2DBDT에 배향되어 있는 방향에 따라 고분자 백본의 평면성이 크게 바뀌는 것을 볼 수 있었다. 주목할만한 점은 확률적으로 2DBDT와 3IN 단위체 사이에서 dihedral angles이 틀어졌다가 회복되는 형태가 고대로 나타나며, in, out 구조가 형성될 경우 더 높은 평면성의 고분자 백본을 가질 것을 예상할 수 있었다. 이는 고분자가 태생적으로 높은 π - π stacking을 가져 face-on 구조가 지배적인 구조를 가질 수 있다.
- [531] <실시예 62> 고평면성 전자 끌개가 도입된 3-비닐렌 헤테로사이클링 기반 전자 주개용 효율적인 유기 반도체의 설계, 합성 및 응용: 물리적, 열적, 광학적 및 전기화학적 특성 분석 [도 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103 참조]
- [532] 고분자들의 물리적 및 열적 특성: 신규 합성된 모든 고분자/단분자들은 최종적으로 Stille C-C coupling 반응을 통해 성공적으로 합성되었다. 각각의 합성 수율은 실시예 합성 방법에 수기하였다. 제침전 후 불용특성을 보인 몇몇 고분자를 제외한 모든 고분자들은 일반적인 유기 용매에 우수한 용해도를 나타냈다.
- [533] 표 1에서 볼 수 있듯이 polystyrene를 표준 물질로 사용한 겔 투과 크로마토그래피(Gel permeation chromatography, GPC)를 통해 상대 분자량을 측정한 결과, 고분자들은 대부분 3만 이상의 중량평균분자량 (Weight average molecular weight, M_w)과 2점 대의 다분산지수 (Polydispersity index, PDI)로 적절한 분자량을 형성하는 것으로 확인되었다. 따라서 고분자들의 구조-성질 관계를 규명하기에 충분하였다.

- [534] 이성분에서 삼성분, 그리고 사성분 고분자 형태로 구조가 확장됨에 따라 점진적으로 분자량이 증가하였는데, 이는 분자 사슬에 입체불규칙성 (Ragiorandomnity)이 증가하고 형성 가능한 구조들이 증가에 따른 구조 복잡성으로 상대적으로 고분자의 강성(rigidity)이 줄었기 때문이다.
- [535] 도 84에서 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 300°C이상으로 나타났다. 이는 네 구조 모두 유기태양전지와 같은 유기 전자 응용 분야들에 적용 가능한 충분한 열 안정성을 가짐을 나타낸다. 또한, 구조내 할로겐화가 증가할수록 또는 3IN보다 3TC가 도입될 때 열적안정성이 보다 증가하는 경향을 볼 수 있었으며, 이성분, 삼성분, 최종적으로 사성분구조를 가질 때 가장 높은 열안정성을 갖는 것으로 나타났다. 측정 결과에 대한 자세한 내용은 표 1에 요약하여 나타냈다.
- [536] 시차 주사 열량계 (Differential scanning calorimeter, DSC) 측정을 통해 분자 구조들의 결정질 특성을 조사하였는데, 모든 고분자들은 25-300°C사이에서 명백한 열 전이가 나타나지 않았다.
- [537] [표1]

신규 고분자들의 물리적 및 열적 특성 분석 결과

	M_n [Da]	M_w [Da]	PDI	T_d [°C]
P(3CHO)	18705	59354	3.17	368
P(3BA)	13048	24983	1.91	307
P(3IN)	19447	25515	1.31	336
P(3TC)	21261	28527	1.34	346
P(3TC1Cl)	18653	41595	2.22	350
P(3IN2F)	16573	38656	2.33	348
P(Fu3IN)	9453	11643	1.23	-
P(Fu3TC)	9569	12226	1.28	-
P(F-3BA)	16413	37445	2.28	-
P(EDOT-3IN)	7419	10157	1.37	-
P(3IN)-1D	10700	13179	1.23	-
P(IFL-3IN)	7851	12811	1.63	-
P(IDT-3IN)	5039	8066	1.60	-
P(3IN)(3IN2F=0.5)	31740	64906	2.04	342
P(3TC)(3IN2F=0.5)	29203	65494	2.24	349
P(3IN)(3TC1Cl=0.4)	25902	78132	3.02	344
P(3IN)(F-2DBDT=0.5)	20092	53351	2.66	-
P(3IN2F)(BDD=0.5)	43755	65154	1.49	354
P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2)	37461	78408	2.09	353
P(3TC=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2)	39715	78729	1.98	357
P(3TC=0.3)(3IN2F=0.5)(D18=0.2)	42815	81021	1.89	-
P(3TC=0.3)(3IN2F=0.5)(3CITh=0.2)	28903	61660	2.13	375
RR-P(3IN2F)(BDD=0.5)	36607	42660	1.17	-
RR-P(3IN2F)(D18=0.5)	39874	55086	1.38	-

- [538] 고분자들의 광학적·전기화학적 특성: 주요 고분자들의 광학적 및 전기화학적 특성이 UV-Vis 분광법(UV-Vis spectroscopy) 및 순환 전압전류법 (Cyclic voltammetry, CV)에 의해 연구되었다.
- [539] 도 85, 86, 87, 88에서 볼 수 있듯이, 모든 고분자들의 정규화된 필름 상태에서 흡광 파장을 보면 P(3CHO) 고분자에서 명확히 나타났던 550-600 nm 부근의 강력한 0-0 피크가 사라지는 반면 더 좁은 밴드갭을 갖는 것을 확인할 수 있었다.
- [540] P(3CHO)는 일반적인 도너-억셉터 일반적인 push-pull 구조를 갖는 UV 거동을 나타낸 반면 이를 제외한 모든 고분자들에서 300-400 nm 및 450-550 nm 부근에서 독특한 π - π^* 전이 특성을 나타냈으며 분자내 전자 이동 (Intramolecular charge transfer, ICT)을 나타내는 피크가 뚜렷하지 않고 장파장 영역으로 드래프트되면서 나타났다.
- [541] 이는 일반적인 도너 억셉터 사이의 구조적인 형태와 다르게 메인 체인을 따르는 전자 흐름이 달라짐을 의미하며, 700-950 nm의 범위 내에서 강한 흡수 밴드를 가지는 Y6 유도체들과 특히, BTP-eC9 억셉터와 상호보완적인 특성을 가질 수 있을 것을 기대할 수 있다. 박막 상태에서 각각의 흡수 onset으로부터 고분자들의

광학적 밴드갭 (E_g^{opt})이 계산되었으며, 표 2에 요약하여 나타냈다. 3CHO를 제외한 신규 엑셉터 단위체들 중 3BA, 3TC1Cl, 3TC, 3IN, 3IN2F, 3IN2Cl 순으로 보다 좁은 밴드갭을 가지는 경향을 나타냈다. 이는 이성분 고분자에서 삼성분, 사성분 고분자로 구조가 확장된 상태에도 마찬가지로 나타났다.

- [542] 도 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99에서는 대표적인 상용 고분자 PM6와 PTB7-Th를 포함하여 본 기술로 개발된 대표적인 고분자들의 TDA 특성을 비교 분석하였다. P(3BA)를 P(3IN)-1D를 제외한 모든 고분자에서 상온에서 강한 응집 거동을 갖고 있다가 온도가 점진적으로 증가됨에 따라 응집 거동이 풀리는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 특성을 갖는 고분자들은 규칙적으로 배열 및 응집할 수 있으며 고분자의 기판에 따른 배향 및 유기태양전지 소자를 구성하였을 때 보다 효율적인 전하 이동을 가능하게 할 수 있다는 장점이 있다.
- [543] 도 100, 101, 102, 103에서와 같이 고분자들의 frontier energy levels은 CV 곡선을 통해 얻은 각각의 산화-환원 곡선으로부터 계산이 가능하다. 더욱 자세하게는 HOMO (E_{HOMO}) 및 LUMO 에너지 레벨 (E_{LUMO})은 각각 onset 산화 포텐셜 (E_{ox}^{onset}) 및 환원 포텐셜 (E_{red}^{onset})에 있어 다음의 전기 화학적 방정식에 의해 얻을 수 있다.
- [544] E_{HOMO} 또는 $E_{LUMO} = -4.8 - (E_{ox} \text{ 또는 } E_{red}^{onset} - E_{1/2, ferrocene})$, 여기서 $E_{1/2, ferrocene} = 0.44 \sim 0.48$ eV (측정 시 마다 얻은 페로센 데이터). 본 연구에서는 모든 고분자들의 HOMO 에너지 준위만 CV를 통해 구하여 광학적 밴드갭과 차를 통해 LUMO 에너지 준위를 구하는 보다 합리적이고 정확한 경향을 파악할 수 있는 방법을 채택하였다. 모든 고분자들은 Y6 유도체들과 특히, BTP-eC9 엑셉터와 혼합될 때 프론티어 에너지 레벨은 잘 정렬될 것으로 예상되며, 이는 효율적인 전하 이송을 가능케 한다.
- [545] 추가적으로, 근적외선 (Near-infrared, NIR) 엑셉터인 BTP-eC9의 HOMO 및 LUMO 에너지 준위가 -5.68 eV 및 -4.05 eV 임을 고려할 때, 모든 고분자에서 0.23 내지 0에 해당하는 최소화된 에너지 오프셋(Energy offset)을 가져 적은 에너지 손실을 가질 것으로 예상된다.
- [546] 특히, 신규 엑셉터 단위체들 중 3BA, 3IN, 3TC, 3IN2F, 3CHO, 3IN2Cl 순서로 고분자에 도입될수록 깊은 HOMO 에너지 준위를 가져 open-circuit voltage (V_{oc})가 증가할 것으로 기대할 수 있었다. 광학적 및 전기화학적 특성들을 나타내는 자세한 수치들은 표 2에 정리하였다.
- [547] [표2]

신규 고분자들의 광학적 및 전기화학적 특성 분석 결과

구분	UV-Vis spectroscopy	Cyclic voltammetry		
	$E_g^{\text{opt. a)}$ [eV]	$E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$ [V]	$E_{\text{HOMO}}^{\text{b)}$ [eV]	$E_{\text{LUMO}}^{\text{b)}$ [eV]
P(3CHO)	1.92	1.33	-5.58	-3.66
P(3BA)	1.65	1.02	-5.37	-3.72
P(3IN)	1.68	1.09	-5.44	-3.76
P(3TC)	1.73	1.05	-5.40	-3.67
P(3TC1Cl)	1.64	1.22	-5.53	-3.89
P(3IN2F)	1.61	1.35	-5.66	-4.05
P(3IN2Cl)	1.58	1.36	-5.68	-4.10
P(3IN)(3IN2F=0.5)	1.62	1.27	-5.58	-3.96
P(3IN)(3TC1Cl=0.4)	1.69	1.24	-5.55	-3.86
P(3IN2F)(BDD=0.5)	1.61	1.27	-5.58	-3.97
P(3IN)(F-2DBDT=0.5)	1.74	1.21	-5.57	-3.83
P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2)	1.57	1.25	-5.56	-3.99
P(3TC=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2)	1.62	1.23	-5.54	-3.92
P(3TC=0.3)(3IN2F=0.5)(3CITh=0.2)	1.60	1.20	-5.51	-3.91
RR-P(3IN2F)(D18=0.5)	1.58	1.30	-5.65	-4.07

^{a)} baseline에서 스펙트럼의 낮은 에너지 에지 상 탄젠트 교차 부근으로

계산됨; ^{b)} E_{HOMO} or $E_{\text{LUMO}} = -4.8 - [E_{\text{ox}} \text{ or red}^{\text{onset}} \text{ (vs. Ag/AgCl)} - E_{1/2}(\text{Fc/Fc}^+$

vs. Ag/AgCl)] ($E_{1/2}(\text{Fc/Fc}^+$ vs. Ag/AgCl) = 0.48 eV for polymers; 0.44 eV for

terpolymers; 0.46 eV for quarterpolymers and regioregular polymer).

[548] <실시예 63> 고평면성 전자 끌개가 도입된 3-비닐렌 헤테로사이클링 기반 전자 주개용 효율적인 유기 반도체의 설계, 합성 및 응용: 유기태양전지 제작, 결정/배향, 모폴로지 분석, 접촉각 분석 [도 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129 참조]

[549] 고분자들의 정 구조 유기태양전지 최적화: 신규 개발한 대표적인 고분자들은 1.34 eV의 밴드갭을 갖는 BTP-eC9와 매우 상호 보완적인 광학적 및 전기화학적 특성을 가지고 있기 때문에, 이를 기반으로 한 소자 제작은 매우 합리적이다.

[550] 본 발명에서 사용한 유기태양전지 구조는 정 구조, ITO/PEDOT:PSS(30 nm)/Polymer:BTP-eC9/PDINN(10 nm 이하) or PNDIT-F3N(10 nm 이하)/Ag(100 nm)로 적층하여 광전지 성능을 관찰하였다.

[551] 각 소자들은 도너와 억셉터의 비율, 열 처리 온도 및 용매/에디티브 조절을 통해 최적화되었다. 모든 혼합 필름은 고분자와 BTP-eC9의 비율이 1:1.2 이고,

90-100 nm에서 두께가 최적화되었다. 마스크를 가린 유효 광활성 측정 면적은 광학현미경을 통해 0.04 cm^2 로 확인되었다.

- [552] 도 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111에서 볼 수 있듯이, 대표적인 이성분, 삼성분, 사성분 그리고 입체규칙성 고분자들의 최적화된 유기태양전지 소자 각각의 J - V 및 External quantum efficiency (EQE) 곡형들을 나타냈다. 우선, 이성분 고분자들은 제한된 용해도로 인해 모두 할로젠 용매들을 모체(chloroform, CF with 0.5% 1,8-diiodooctane, DIO for P(3CHO), P(3BA); chlorobenzene, CB with 0.5% DIO for P(3IN), P(3TC1Cl), P(3IN2F); CB with 3.5% 1-chloronaphthalene, CN for P(3TC))로 사용하여 최적화되었다. 여기서 주목할만한 점은 앞서 알아본 신규 엑셉터 단위체들이 고분자 백본에 도입에 따른 HOMO 에너지 준위 변화 경향과 마찬가지로 개방전압(open circuit voltage, V_{oc})이 형성되었으며, P(3BA)를 제외한 모든 고분자에서 10% 이상의 고효율을 나타냈다. 특히, P(3TC)의 경우 24 mA/cm^2 이상의 우수한 전류 밀도(short circuit current density, J_{sc})로 이성분 고분자 중에서 11.7%로 가장 높은 효율을 달성하였다. 이는 태양광의 주요 photon 에너지 대역인 400-850 nm 전 영역에서 70% 이상 광 반응에 기인한다.

- [553] 이성분 고분자에서 삼성분 고분자로 도너-엑셉터 빌딩 블록의 형태가 확장됨에 따라 고분자 백본 내 모이어티들의 입체불규칙성과 구조 복잡성이 더욱 증가하여 상대적으로 친환경 용매인 톨루엔과 자일렌을 모체 용매로 활용하여 고분자의 가공성을 향상시킬 수 있었다. 최적화된 용매 조건은 다음과 같다: *o*-xylene, XY with 0.8% 1-phenylnaphthalene, PN for P(3IN)(3IN2F=0.5), P(3IN)(3TC1Cl=0.5); toluene with 0.8% PN for P(3IN2F)(BDD=0.5). 친환경 용제 조건으로 소자를 최적화했음에도 불구하고 이성분 고분자보다 향상된 효율을 얻을 수 있었으며, 특히 P(3IN)(BDD=0.5) 구조에서 상대적으로 엑셉터로서 50%의 BDD 단위체 도입에 따른 ICT 효과 증가로 최대 13.0%의 광전변환효율을 달성할 수 있었다. 하지만 50%의 BDD 도입으로 인해 비용 측면에서 손해를 보고 나아가 가시광 영역에서의 투과도가 낮아져 구조적인 변경이 필수불가결한 상황이었다.

- [554] 앞서 살펴본 바와 같이 삼성분 빌딩 블록의 효과가 확실했기 때문에 사성분 고분자의 유기태양전지 결과들이 기대되었다. 마찬가지로 사성분 고분자들 또한 친환경 용매에 우수한 용해도를 나타내어 다음과 같은 조건으로 최적화하였다: XY with 0.8% PN for P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2), P(3TC=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2), P(3TC=0.3)(3IN2F=0.5)(3CITh=0.2). 세 사성분 고분자 모두 13.7% 이상의 높은 광전변환효율을 나타냈으며, EQE 그래프에서도 볼 수 있듯이 450-850 nm 전 영역에서 80%에 근접하는 광 반응을 나타냈다. 더욱 중요한 점은 삼성분 고분자에서 50% 가량 도입되었던 BDD를 20%까지 낮추었음에도 불구하고 비용, 효율성, 그리고 투과성을 동시에 모두 증가시킬 수 있다는 점과 더 나아가 BDD보다 더 단순한 구조의 3CITh 엑셉터 단위체를 도입하면 효율성은 유지한 채로 보다 저비용을 달성할 수 있다는 점이다. 사성분 고분자들 중에서

P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2)가 가장 균형잡힌 태양전지 파라미터 값들을 얻어 14.0%의 가장 우수한 효율을 나타냈다.

[555] [표3]

신규 고분자들의 최적화된 정구조 유기태양전지 소자 결과

	Annealing ^{a)} [°C]	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA cm ⁻²]	FF [%]	PCE [%]
P(3CHO):BTP-eC9	80	0.855	21.68	56.6	10.5
P(3BA):BTP-eC9	100	0.791	9.00	39.7	2.8
P(3IN):BTP-eC9	80	0.816	20.09	64.8	10.6
P(3TC):BTP-eC9	100	0.807	24.27	59.7	11.7
P(3TC1Cl):BTP-eC9	80	0.838	20.74	57.5	10.0
P(3IN2F):BTP-eC9	80	0.878	22.31	51.7	10.1
P(3IN)(3IN2F=0.5):BTP-eC9	100	0.846	24.14	61.6	12.6
P(3IN)(3TC1Cl=0.4):BTP-eC9	100	0.841	23.2	63.0	12.3
P(3IN2F)(BDD=0.5):BTP-eC9	100	0.830	25.27	62.0	13.0
P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2):BTP-eC9	80	0.825	25.42	66.8	14.0
P(3TC=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2):BTP-eC9	80	0.823	25.70	65.9	13.9
P(3TC=0.3)(3IN2F=0.5)(3ClTh=0.2):BTP-eC9	80	0.807	25.37	66.7	13.7
RR-P(3IN2F)(BDD=0.5):BTP-eC9	80	0.858	20.59	58.0	10.2

^{a)} 코팅 후 열처리 10분 동안 수행되었다.

[556] 고분자들의 광전지 특성을 자세히 분석하기 위하여, 고분자들의 원시 필름 또는 혼합 필름 상태에서의 결정 및 배향 특성을 Grazing-Incidence Wide-Angle X-ray Scattering (GIWAXS)을 통해 조사하였다.

[557] 도 112에서 볼 수 있듯이, 우선 이성분 고분자들 중에서 P(3CHO)는 out-of-plane 방향에서 볼 수 있듯이 가장 tight 방향에 stacking 거리를 갖는 것으로 나타났다. 이는 BTP-eC9와 혼합 시 높은 전하 이동과 결정성을 기대할 수 있는 배향성을 가짐을 의미한다. 반면 P(3BA), P(3IN), P(3TC) 순서로 갈수록 결정 및 배향 특성이 약해졌다가 다시 강해지는 것으로 나타났다. 특히, P(3BA)의 경우 원시 고분자 필름에서 비정질 상이 지배적이기 때문에 소자의 저조한 효율이 이해되었다. P(3CHO) 보다는 약하지만 P(3IN), P(3TC) 구조에서 face-on 구조가 회복되면서 높은 전하 이동을 기대할 수 있었다.

[558] 도 113, 114에서 볼 수 있듯이 결정 및 배향 특성이 우수했던 P(3CHO), P(3IN), P(3TC) 고분자 각각의 BTP-eC9와 혼합 필름을 분석한 결과, (a)의 P(3CHO)는 본래의 강한 face-on 구조 특성이 사라지는 반면, (b)의 P(3IN)은 edge-on 결정 구조

가 강하게 형성하고 마지막으로 (c)의 P(3TC)에서 가장 지배적인 face-on 결정 구조를 나타내는 것으로 확인됐다. 이는 각각의 태양전지 파라미터별로 P(3CHO)는 결정이 비록 무너졌지만 높은 V_{oc} 로 10.5%를 달성할 수 있었고, P(3IN)은 상대적으로 가장 약한 face-on 구조를 갖지만 강력한 (100) 특성에 따른 높은 FF로 10.6%를, P(3CHO)는 강력한 π - π stacking에 따른 높은 J_{sc} 로 11.7%의 효율성을 가진 것으로 분석된다.

[559] 도 115에서 P(3TC)와 P(3IN) 고분자에 할로젠화에 따른 P(3TC1Cl) 및 P(3IN2F)의 결정 및 배향 특성 변화를 관찰할 수 있었다. 사용한 X-Ray 관련 분석 장비가 다르기 때문에 이전 데이터와 평행하게 비교는 어렵지만, 이러한 할로젠화 신규 단위체를 활용해서 개발한 삼성분 고분자들에서의 그 경향 및 효과를 볼 수 있었다. 도 116에서 볼 수 있듯이 P(3IN)(3IN2F=0.5) 삼성분 고분자는 3IN2F가 100% 도입된 P(3IN2F)보다 상대적으로 face-on 구조가 약한 것으로 볼 때, 3IN에 플루오르화 효과가 고분자의 배향에 긍정적인 영향을 주는 것을 알 수 있었다. 마찬가지로 P(3TC1Cl)에서 염소화 또한 유사한 경향을 가지는 것을 알 수 있었다. 하지만 P(3IN2F)와 P(3TC1Cl)은 결정 및 배향 측면에서 우수한 특성을 갖는 반면 상대적으로 낮은 분자량, 강한 분자 응집 거동 및 제한된 용해성 등 여러 이슈들의 문제점을 나타냈다.

[560] 반면, P(3IN)(3IN2F=0.5)와 P(3IN)(3TC1Cl=0.4)와 같은 삼성분 고분자들은 친환경 용매를 사용함에도 불구하고 물리적, 광학적 및 전기화학적 특성들이 고스란히 소자 효율에 반영된 결과를 얻을 수 있었는데, 이는 고분자가 강한 face-on 구조를 가지며 BTP-eC9와 혼합 시 원활한 전하 이동을 가능케 했기 때문이다. 마지막으로 고분자 백본에 3IN2F 50%와 BDD 50%를 억셉터 단위체로 도입한 P(3IN2F)(BDD=0.5) 고분자는 가장 강력한 face-on 구조를 나타냈는데 가장 높은 13%의 효율성에 기인한다. 더욱 자세하게는, 도 117와 118에서 볼 수 있듯이 P(3IN)(3IN2F=0.5)와 P(3IN2F)(BDD=0.5) 두 고분자 모두 BTP-eC9와 혼합 시 각각의 원시 필름일 때 보다 결정성이 더욱 증가하여 상대적으로 높은 J_{sc} 특성으로 12.6%와 13.0%의 고효율에 도달할 수 있었다.

[561] 마지막으로 도 119, 120에서 볼 수 있듯이 사성분 형태의 빌딩 블록으로 더욱 확장된 P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2) 고분자는 상대적으로 BDD가 P(3IN2F)(BDD=0.5) 고분자에 비해 백본 내 30% 가량 줄었음에도 불구하고 원시 필름에서 보다 강력한 face-on 구조를 나타냈으며, 이는 Edge-on 구조가 지배적인 커머셜 고분자 PM6와 정 반대의 결정 및 배향 특성을 가짐을 확인할 수 있었다. 사성분 구조에서는 rigidity가 삼성분 고분자보다 줄어들게 되고 혼화성이 상대적으로 증가됨에 따라 BTP-eC9와 혼합 시 66.8%의 높은 FF로 합성된 고분자중 가장 높은 14.0%의 효율성이 달성되었다.

[562] 광전지 성능에 있어 활성층의 모폴로지는 전하 수송 및 수집과 긴밀한 관계를 나타낸다. 따라서 최적화된 혼합 필름들의 표면이 atomic force microscopy (AFM)를 통해 면밀히 관찰되었다.

- [563] 도 121, 122, 123, 124에서 볼 수 있듯이, microscale에서 대부분의 고분자들이 BTP-eC9와 매끄럽고 좋은 모폴로지를 나타냈다. 주목할만한 점은 이성분 고분자에서 삼성분, 사성분 고분자로 갈 수록 응집체들이 상대적으로 줄어들며 따라 root-mean-square (RMS) roughness로 점진적으로 3.0 nm 부근에서 0.7-0.8 nm까지 줄어들어 효율적인 전하 이동이 가능한 적절한 값을 갖게 되었다.
- [564] 또한, 각각의 2D/3D 토포그래피 및 페이즈 이미지에서 관찰할 수 있듯이 소자의 FF와 J_{sc} 값의 변화 추이를 이해할 수 있었다. 특히, 12.6%, 13.0% 그리고 14.0%의 높은 효율을 나타냈던 P(3IN)(3IN2F=0.5), P(3IN2F)(BDD=0.5) 그리고 P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2) 세 고분자 모두 도너-억셉터 간 interpenetrating networks를 형성하고 깨끗한 phase image를 가져 나노스케일에서 bicontinuous phase separation이 가능함을 나타낸다.
- [565] 마지막으로 도 125, 126, 127, 128, 129과 같이, DSA100 장비를 활용하여 각 물질들의 diiodomethane (DIM)과 water에서 표면 접촉각을 측정한 결과 신규 합성된 도너 고분자와 BTP-eC9와의 혼화성의 상관성을 이해하고 계산할 수 있었다. 간략히 말해서 접촉각 측정 결과로부터 Owens, Wendt, Rabel and Kaelble (OWRK) 모델을 사용하여 각 물질들의 표면에너지들을 알아 보았는데, 상용 고분자 PM6를 포함하여 고효율을 나타낸 고분자들의 경우 BTP-eC9와 표면에너지 차가 상대적으로 커져 혼합 필름 내 보다 순도 높은 도메인을 형성하고 높은 결정성을 유지한 채 도너-억셉터가 적절히 혼화되어 높은 광전지 특성을 나타내는 것으로 분석되었다. 이에 대한 자세한 수치들은 표 4에 요약했다.
- [566] [표4]

신규 고분자들의 접촉각 측정에 따른 표면에너지 분석 결과

	CA _{DIM} [°]	CA _{Water} [°]	SFE [mN/m]	Polar [mN/m]	Disperse [mN/m]
P(3CHO)	48.83	97.08	35.29	0.37	34.93
P(3BA)	44.20	92.99	38.13	0.69	37.43
P(3IN)	39.07	93.13	40.54	0.46	40.08
P(3TC)	41.27	97.32	39.10	0.13	38.96
P(3IN2F)	47.95	95.47	35.93	0.52	35.41
P(3IN)(3IN2F=0.5)	44.73	94.39	37.68	0.52	37.16
P(3IN)(3TC1Cl=0.4)	41.84	94.37	39.09	0.41	38.67
P(3TC1Cl)	41.97	92.41	39.28	0.67	38.61
P(3IN2F)(BDD=0.5)	52.51	99.35	33.13	0.27	32.86
P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5) (BDD=0.2)	51.59	97.41	33.82	0.44	33.38
PM6 (Commercial)	57.55	104.98	30.03	0.04	29.99
BTP-eC9	39.84	93.52	40.28	0.43	39.84

- [567] <실시예 64> 고평면성 전자 끌개가 도입된 3-비닐렌 헤테로사이클링 기반 전자 주개용 효율적인 유기 반도체의 설계, 합성 및 응용: P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD

=0.2) 고분자의 삼성분계 기반 도너 비율 조절에 따른 유기태양전지 최적화, 외부 인증 및 반투명 고효율 유기태양전지 소자/모듈 제작 [도 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147 참조]

- [568] P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2) 고분자의 우수한 구조-성질 관계, 결정/배향 및 모폴로지 특성들을 바탕으로 먼저 보다 고효율을 위해 삼성분 유기태양전지 제작을 수행하였다. 기존 P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2):BTP-eC9 혼합 필름 내 Edge-on 배향성 증가에 따른 FF 향상을 도모하기 위해 PM6 고분자를 삼성분 도너로 채택 및 도입하여 동일한 친환경 용매 조건으로 정 구조의 소자들을 제작하여 평가하였다. 특히, XY 용매 대신에 TL을 선택하여, 코팅 및 어닐링 시 고결정성 필름 형성을 유도하였다. 최적화된 삼성분 유기태양전지 소자 결과는 표 5에 요약하였고, 최적화된 삼성분 유기태양전지 장치들의 $J-V$ 및 EQE 파형들은 도 130 및 131에 나타났다. P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2) 대신 PM6의 비율이 점진적으로 증가함에 따라 J_{sc} 와 FF가 향상되었고 특히, FF가 극적으로 증가함에 따라 P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2):PM6=0.4:0.6 비율에서 가장 높은 16.5%의 PCE에 도달할 수 있었다. 그러나 비율적으로 PM6가 P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2) 대신에 0.6 이상 도입될수록 J_{sc} 가 대폭 감소함에 따라 PM6:BTP-eC9=1:1.2에서는 13.9%의 상대적으로 저조한 효율성을 나타냈다. 가장 높은 셀의 효율성을 검증하기 위해서 대한민국, 대구에 있는 Nano Convergence Practical Application Center (NCPAC)에서 외부 평가를 진행한 결과, 실험실과 유사하게 높은 16.564%의 PCE를 인증받았다. 심지어 한 셀 내의 효율 편차는 0.1% 채 되지 않으며 소자 내 4개의 포인트 모두의 평균값을 구한 결과 16.469%로 높은 균일성을 확인할 수 있었다. (도 132 참고)

- [569] [표5]

최적화된 정구조 삼성분 기반 유기태양전지 소자 결과

	Annealing ^{a)} [°C]	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA cm ⁻²]	FF [%]	PCE [%]
P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2):PM6:BTP-eC9=1.0:0:1.2 (XY)	80	0.825	25.42	66.8	14.0
P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2):PM6:BTP-eC9=1.0:0:1.2 (TL)	80	0.823	25.70	65.4	13.8
P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2):PM6:BTP-eC9=0.9:0.1:1.2 (TL)	80	0.824	25.90	66.1	14.1
P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2):PM6:BTP-eC9=0.8:0.2:1.2 (TL)	80	0.829	26.10	67.9	14.7
P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2):PM6:BTP-eC9=0.6:0.4:1.2 (TL)	80	0.827	26.36	70.3	15.3
P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2):PM6:BTP-eC9=0.5:0.5:1.2 (TL)	80	0.827	26.41	73.3	16.0
P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2):PM6:BTP-eC9=0.4:0.6:1.2 (TL)	80	0.827	26.25	75.8	16.5
Certified data		0.828	26.709	74.885	16.564
P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2):PM6:BTP-eC9=0.2:0.8:1.2 (TL)	80	0.794	25.36	74.8	15.1
P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2):PM6:BTP-eC9=0:1.0:1.2 (TL)	80	0.776	23.36	76.5	13.9
PM6:BTP-eC9=1:1.2 (CF 0.25% DIO)	100	0.845	26.0	76.8	16.9
PM6:BTP-eC9 (Ref.) ^{c)}	100	0.839	26.2	81.1	17.8

a) 코팅 후 열처리 10분 동안 수행되었다, b)

P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2):PM6:BTP-eC9=0.4:0.6:1.2 (TL)-기반 소자는

대한민국의 Nano Convergence Practical Application Center (NCPAC)에서

외부 평가 후 효율성을 인증받았다, ^{d)} Adv. Mater. 2020, 1908205.

[570] 앞서 소자 구조를 설계한 바와 같이 삼성분 유기태양전지 소자 결과를 결정성 및 배향성 경향과 더불어 이해하기 위해 GIWAXS 측정을 수행하였다. 우선 도 133에서 볼 수 있듯이 P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2)와 PM6 원시 박막을 조사한 결과, P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2)는 Face-on 지배적인 구조를, PM6는 Edge-on 지배적인 구조를 각각 나타내어 서로 상반된 결정 및 배향 특성을 나타냈다. 도 134에서와 같이 두 도너 사이 비율에 따라 혼합 필름들의 결정성 및 배향성을 관찰한 결과, 최적화된 삼성분 유기태양전지 소자들의 결과를 이해할 수 있었다. P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2) 대신 PM6 비율이 점차 증가함에 따

라 Edge-on 결정성이 향상되고 0.4:0.6 조건에서 Face-on 대 Edge-on 구조의 비율이 균형을 이뤘다. 반면, 소자 결과와 마찬가지로 PM6의 비율이 0.6 보다 증가함에 따라 과도한 Edge-on 배향성에 따라 Face-on 구조들이 무너지는 상을 나타냈다. Transmission electron microscopy (TEM)을 통해 가장 높은 효율성을 나타냈던 삼성분 유기태양전지의 나노스케일 영역에서의 표면 및 원소분석을 통해 CF로 제작된 PM6:BTP-eC9 (PCE=16.9%)와 비교하였다. 도 135에서 볼 수 있듯이, 100 nm 스케일 영역에서 삼성분 유기태양전지 필름이 PM6:BTP-eC9 보다 균일하고 연속적인 박막 특성을 나타냈다. 10 nm의 스케일로 보다 확장하여 분석한 결과, PM6:BTP-eC9가 10 nm 이하의 exciton diffusion length를 극복할 수 있는 매우 작고 균일한 도메인을 형성하는 것을 볼 수 있었고, 삼성분 유기태양전지에서도 마찬가지로 고품질의 도메인을 형성하여 우수한 박막 특성을 갖는 것을 볼 수 있었다. 도 136에서와 같이 원소분석(F 신호: P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2) 및 PM6; N, Cl 신호: BTP-eC9)을 통해 보다 면밀한 도너-억셉터 간의 혼합 분포를 비교한 결과, 두 필름 모두 뺑뺑하고 균일하여 전하 이동이 원활한 bi-continuous D-A networks를 형성하는 것을 알 수 있었다.

- [571] 최적화된 소자 결과들을 바탕으로 P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2) 및 P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2):PM6 기반 반투명 유기태양전지를 설계하였다. 우선 도 137에서와 같이 10^{-5} M 농도에서의 각 고분자들의 UV-Vis 측정한 결과, PM6에 비해 P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2)가 380-780 nm의 평균 가시광 전영역(Average visible transmittance, AVT; Joule 2019, 3, 1803-1809)에서 보다 높은 투광성을 갖는 것을 확인했다. 이는 눈의 색 판별에 가장 중요한 photopic response 영역에서 투과도가 크게 차이 나기 때문이다. 다시말해서 555 nm에서 Beer-Lambert 식에 따라 용액의 흡광계수를 평균값으로 계산한 결과, PM6의 경우 약 5만대의 흡광도를 갖는 반면 P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2)는 상대적으로 보다 작은 3만대의 흡광도를 나타냈다. 이 영역에서의 흡광도가 낮다는 애기인즉슨 투명태양전지로 응용이 보다 유리함을 시사하며, 이를 기반으로 제작한 창호를 통해 인간이 사물을 판별할 능력 및 확률이 증가함을 의미한다. 도 138에서와 같이 실제 태양전지에 적용될 박막 형태에서의 흡광계수를 비교분석한 결과, 용액과 동일한 결과를 나타냄을 확인할 수 있었다. 실제로 도 139에서와 같이 30, 50, 85, 그리고 135 nm의 동일한 두께를 갖도록 두 고분자의 박막을 각각 형성한 후 무지개색을 갖는 단어의 식별력을 비교분석한 결과, P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2)가 PM6 보다 본 특성이 뛰어난 것을 볼 수 있었다. 특히, 135 nm의 동일한 두께에서 PM6는 단어 및 색 판별이 모두 어려운 반면, P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2)는 여전히 단어 및 색 모두 식별이 가능한 것으로 나타났다.

- [572] 다음으로, Ellipsometer로 두 고분자의 빛의 편광 특성 변화를 확인하여 빛의 파장에 따른 물질의 복소 굴절률(complex refractive index)을 측정하였다. 이를 바탕으로 도 140과 같이 optical simulation을 사용하여 optical electric field를 분석한 결

과, 300-500 nm 에서는 PM6가 P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2) 보다 살짝 낮은 electric field를 나타내어 이 영역에서 투광성이 높았지만, photopic response (555 nm에서 최대값)가 포함된 500-700 nm에서는 0.4에 가까운 가장 낮은 electric field로 상대적으로 높은 투광성을 보여 UV 결과와 동일한 경향을 나타냈다. BTP-eC9와 혼합된 조건에서도 이러한 경향이 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 각 고분자 기반의 최적화된 소자구조와 동일한 두께로 적층된 시뮬레이션에서도 555 nm 영역 대에서 P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2):BTP-eC9가 PM6:BTP-eC9 보다 electric field가 낮아 실제로 높은 투광성을 갖는 투명태양전지 소자 제작이 가능함을 시사하였다.

[573] 도 141 및 142와 같이 UV-Vis를 통해 측정된 P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2) 기반의 최적화된 삼성분 혼합 필름들의 흡광도 및 투과도를 비교 분석한 결과, 흡광도와 투과도 사이의 trade-off 관계가 뚜렷하게 확인되었으며 이를 바탕으로 두 도너 간 비율에 따른 AVT 계산을 수행하였다. 그 결과 P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2):PM6:BTP-eC9 혼합에서 PM6 비율이 증가하는 순서대로 나타내면, 62.0%, 60.9%, 59.4%, 56.6%, 53.7%, 50.7%로 PM6:BTP-eC9 혼합 상이 47.6%의 투과도에 반해 투광성 측면에서 상대적으로 우위를 가질 수 있음이 확인되었다.

[574] 삼성분 기반 불투명 유기태양전지 셀에서의 광목할만한 결과 및 투광성의 장점들을 바탕으로 다음의 정 구조, ITO/PEDOT:PSS(30 nm)/P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2):PM6:BTP-eC9/PDINN(10 nm)/Ag(10 or 13 nm)/WO₃(25 nm)로 반투명 유기태양전지를 제작하였다. 그 결과, 표 6에서와 같이 고효율 및 고투과도를 동시에 갖는 고성능의 반투명 유기태양전지를 얻을 수 있었다. 최적화된 반투명 유기태양전지 장치들의 J-V 및 EQE 파형들은 도 143 및 144에 나타냈으며, 이 장치들의 AVT 계산은 UV-Vis 측저을 통해서 도 145와 같이 수행되었다. 요약하면 상부 투명전극으로서 Ag(13 nm)/WO₃(25 nm)을 도입한 소자 중, 앞서 알아본 바와 같이 투과도 측면에서는 P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2):BTP-eC9=1:1.2에서 가장 높은 35.1%의 AVT를 나타냈으며, 효율 측면에서는 P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2):PM6:BTP-eC9=0.4:0.6:1.2에서 가장 높은 12.7%의 PCE를 나타냈다. PM6:BTP-eC9=1:1.2의 반투명 소자는 보다 높은 13.2%의 효율성을 나타내긴 했지만 독성 용매인 CF를 사용한 결과이며, AVT는 17.0%로 가장 저조하였다. 가장 높은 투광성과 효율성을 각각 나타냈던 조건에서 Ag 전극을 조금 더 얇게 만듦으로써 Ag(10 nm)/WO₃(25 nm)을 도입하여 최적화 한 결과, P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2):BTP-eC9=1:1.2의 PCE와 AVT는 각각 9.8%과 40.7%로 가장 높은 light utilization efficiency (LUE=PCE x AVT), 3.99%를 나타내었다. 또한 P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2):PM6:BTP-eC9=0.4:0.6:1.2의 PCE와 AVT의 경우 11.6%와 32.4%를 각각 나타내어, 3.76%의 LUE로 Ag(13 nm)/WO₃(25 nm)이 도입된 소자보다 LUE가 0.61% 만큼 대폭 증가하였다. 이는 금속/금속 산화물 조합 대신 고도화된 투명전극 기술이 도입될 경우 P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)

(BDD=0.2):PM6:BTP-eC9=0.4:0.6:1.2의 조건에서 보다 높은 PCE와 AVT로 가장 높은 LUE를 달성 가능할 것으로 기대할 수 있다. 도 146에서 Ag(10 or 13 nm)/WO₃(25 nm)이 도입된 베스트 반투명 소자들의 실사진을 나타내었다. 본 투명 유기태양전지 셀들의 광전지 성능 및 투과율은 최근 문헌들과 비교하였을 때, top research에 마크될 수 있을 만한 괄목한 성과임을 확인할 수 있다.

[575] [표6]

최적화된 정구조 삼성분 기반 반투명 유기태양전지 소자 결과

	Annealing ^{a)} [°C]	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA cm ⁻²]	FF [%]	PCE [%]	AVT [%]
P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5) (BDD=0.2):PM6:BTP-e C9=1.0:0:1.2 (XY) ^{b)}	80	0.836	19.77	63.7	10.5	35.1
P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5) (BDD=0.2):PM6:BTP-e C9=1.0:0:1.2 (XY) ^{c)}	80	0.836	18.83	63.5	9.8	40.7
P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5) (BDD=0.2):PM6:BTP-e C9=0.8:0.2:1.2 (TL) ^{b)}	80	0.823	19.85	67.4	11.0	30.3
P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5) (BDD=0.2):PM6:BTP-e C9=0.6:0.4:1.2 (TL) ^{b)}	80	0.821	20.14	71.6	11.8	-
P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5) (BDD=0.2):PM6:BTP-e C9=0.4:0.6:1.2 (TL) ^{b)}	80	0.818	20.75	74.6	12.7	24.8
P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5) (BDD=0.2):PM6:BTP-e C9=0.4:0.6:1.2 (TL) ^{c)}	80	0.819	19.09	74.2	11.6	32.4
P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5) (BDD=0.2):PM6:BTP-e C9=0.2:0.8:1.2 (TL) ^{b)}	80	0.810	19.60	73.6	11.7	-
PM6:BTP-eC9=1:1.2 (CF 0.25% DIO) ^{b)}	100	0.817	20.87	77.7	13.2	17.0

^{a)} 코팅 후 열처리 10분 동안 수행되었다, ^{b)} Ag(13 nm)/WO₃(25 nm), ^{c)} Ag(10 nm)/WO₃(25 nm).

[576] 마지막으로 미래 투명태양전지 시장의 핵심 응용처인 Building-integrated photovoltaics (BIPVs), 건물 외벽의 창호로서 잠재력을 확인하기 위해 P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2) 기반 15 x 15 cm² 크기의 대면적 불투명/반투명 유기태양전지 모듈을 프로토타입으로 제작하여 평가하였다. 도 147에서 제작된 불투명/반투명 유기태양전지 모듈의 실사진을 나타내었다. 불투명/반투명 유기태양전지는 대면적 시 유기 ETL의 상대적인 불안정성으로 인해 역구조를 채택하였고, 이는 ITO/ZnO(20 nm)/P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2):BTP-eC9=1:1.2/MoO₃(10 nm)/Ag(15 nm)/MoO₃(30 nm)와 같다. 제작된 불투명/반투명 모듈들의 경우 부족한 대면적화 기술 및 장비들로 인해 1% 미만의 효율성을 나타내었지만, V_{oc} 의 경

우 5 내지 7 V 이상으로 비교적 안정적으로 형성되어 빛이 조사될 때 3 내지 5 V 이상의 프로펠러를 고속으로 회전할 수 있는 것이 확인되었다. 도 144에서 불투명/반투명 유기태양전지 모듈들의 실사진을 나타내었다. 지금까지 기술들을 종합하여 볼 때 향후 상부 투명전극 기술과 더불어 고도화된 대면적화 기술이 충족될 경우 BIPV 시장뿐만아니라 Automotive-integrated photovoltaics (AIPV), Internet of things (IoT) sensor 등에서 우위를 가져갈 수 있을 것으로 기대한다.

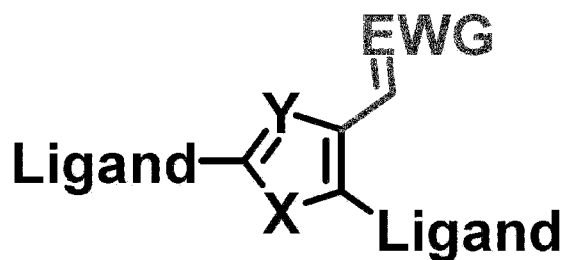
[577] 본 발명에서는 상술한 바와 같이 상기 실시예들을 통하여 고평면성 전자 끌개가 도입된 3-비닐렌 헤테로사이클링 기반 전자 주개용 효율적인 유기 반도체의 설계, 합성 및 응용하는 방법들을 설명하였으나, 이를 특별히 한정시킬 필요는 없으며, 상기 반응식 들을 만족하는 어떠한 제조 방법도 무방하다.

[578] 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.

[579] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

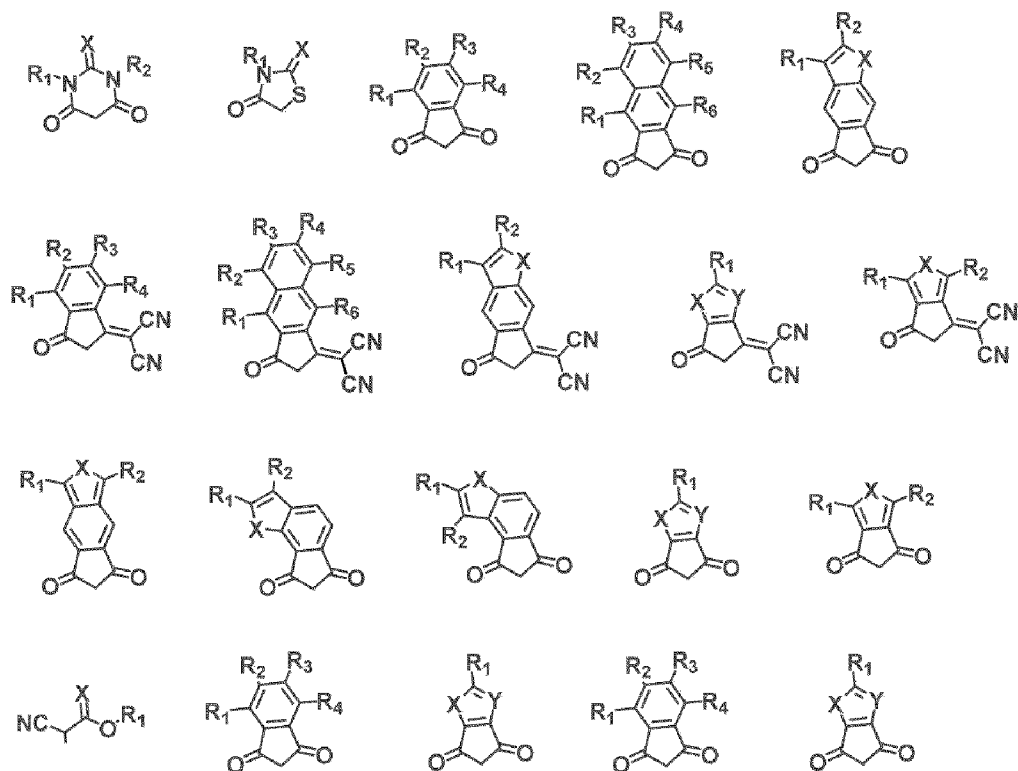


상기 화학식 1에서,

Ligand는 반응성 리간드로서 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 H, 할로젠 또는 슈도할로젠이고, 상기 할로젠은 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택된 것이고, 상기 슈도할로젠은 OTf, OPO(OR)₂ 및 아세톡시기로 이루어진 군에서 선택된 것이며,

X 및 Y는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 칼코젠이며, 상기 칼코젠은 N, N-R, C, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택된 것이고,

EWG는 하기 구조로 이루어진 군에서 선택된 것이고,



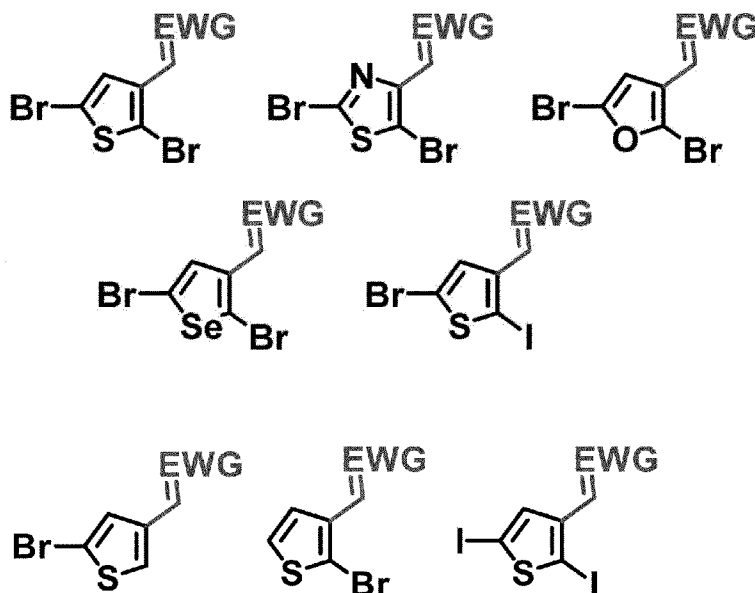
상기 화학식에서 R 및 R₁ 내지 R₄는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 싸아노기; 할로젠기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폭시기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알

킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 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; 치환 또는 비치환된 방향족기; 및 N, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소를 포함하는 치환 또는 비치환 μ 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택되거나 인접한 2개의 치환기는 축합고리를 형성할 수 있다.

[청구항 2]

제 1 항에 있어서,

상기 화합물은 하기 화합물 중에서 선택된 것인, 화합물:



상기 화합물에서, EWG는 제 1 항에서 정의된 바와 같다.

[청구항 3]

하기 화학식 2-1로 표시되는, 유기 반도체 화합물:

[화학식 2-1]

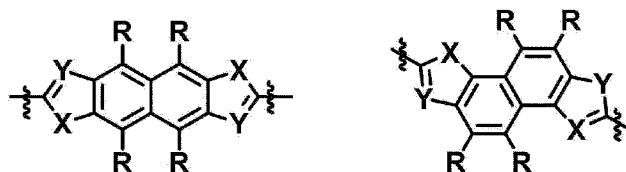
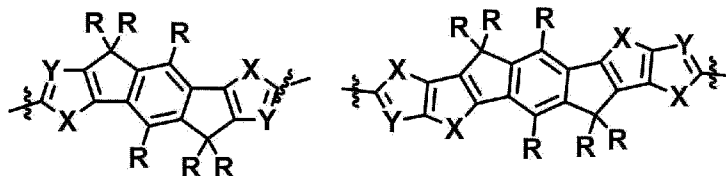


상기 화학식 2-1에서,

A는 제 1 항의 화합물인 전자 받개 단위체이고,

n은 1~10,000의 정수이며,

D는 하기 구조로 나타나는 화합물 중에서 선택된 전자 주개이고,

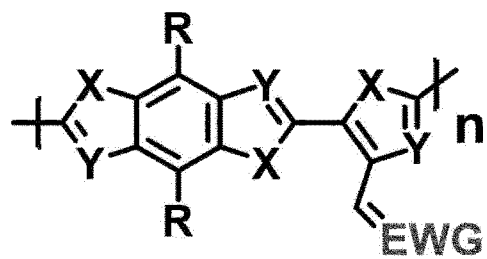


R은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 써아노기; 할로젠기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폰시기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비치환된 아릴아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 카바졸기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 싸이오닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 에스터기; 치환 또는 비치환된 방향족기; 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.

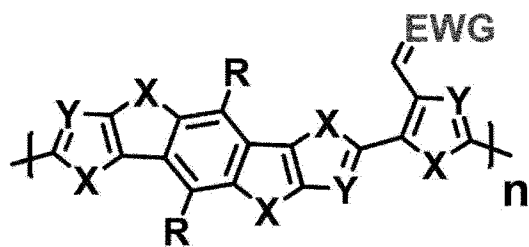
제 3 항에 있어서,

상기 유기 반도체 화합물은 하기 화학식 3-1 내지 3-6으로 표시되는 화합물 중에서 선택된 것인, 유기 반도체 화합물:

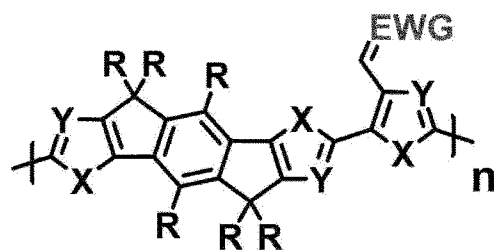
[화학식 3-1]



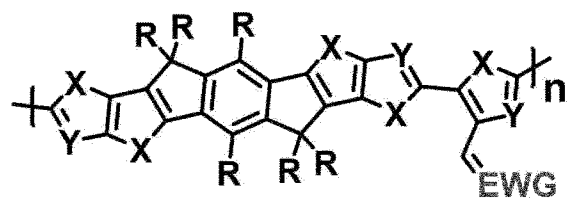
[화학식 3-2]



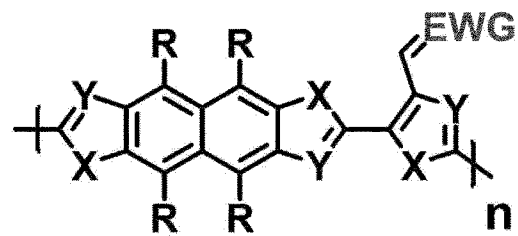
[화학식 3-3]



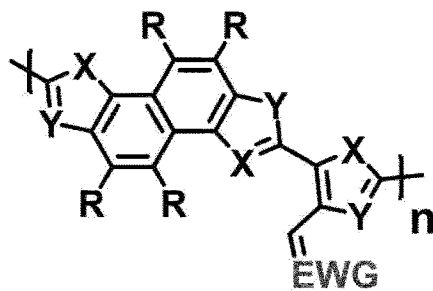
[화학식 3-4]



[화학식 3-5]



[화학식 3-6]



상기 화학식 3-1 내지 3-6에서,

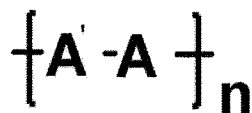
n은 1~10,000의 정수이며,

R, X, Y 및 EWG는 제 1 항에서 정의된 바와 같다.

[청구항 5]

하기 화학식 4-1로 표시되는, 유기 반도체 화합물:

[화학식 4-1]

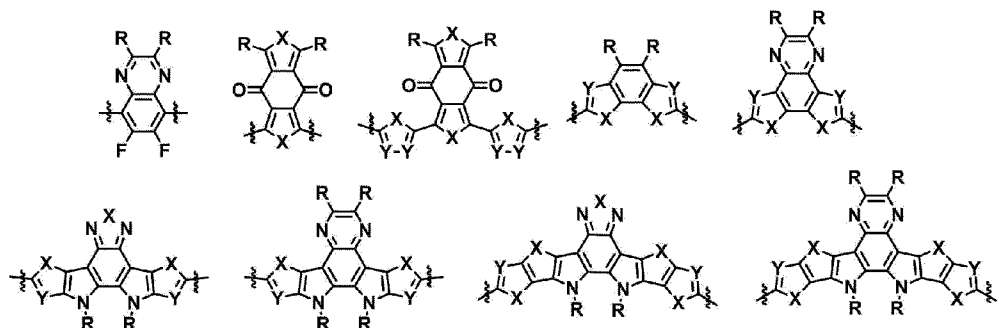


상기 화학식 4-1에서,

A는 제 1 항의 화합물인 전자 받개 단위체이고,

n은 1~10,000의 정수이며,

A'는 하기 구조로 나타나는 화합물 중에서 선택된 전자 받개이고,



상기 구조에서, X 및 Y는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 칼코겐이며, 상기 칼코겐은 N, N-R, C, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택된 것이고,

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 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 비

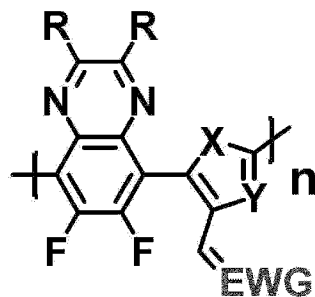
치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 에스터기; 치환 또는 비치환된 방향족기; 및 N, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소를 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택되거나 인접한 2개의 치환기는 축합고리를 형성할 수 있다.

[청구항 6]

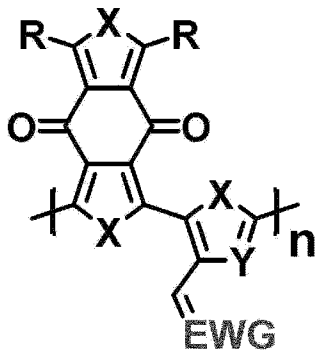
제 5 항에 있어서,

상기 유기 반도체 화합물은 하기 화학식 5-1 내지 5-8로 표시되는 화합물 중에서 선택된 것인, 유기 반도체 화합물:

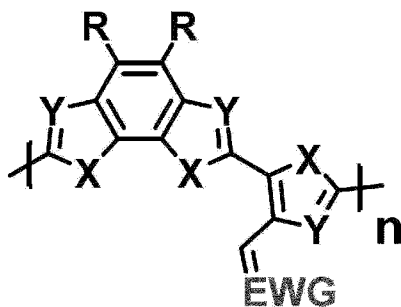
[화학식 5-1]



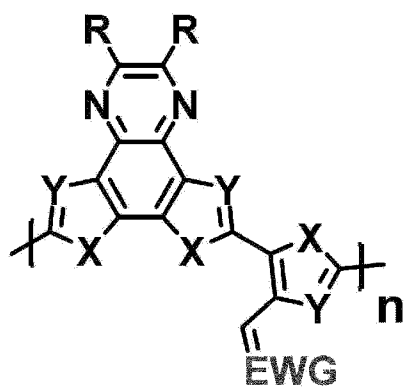
[화학식 5-2]



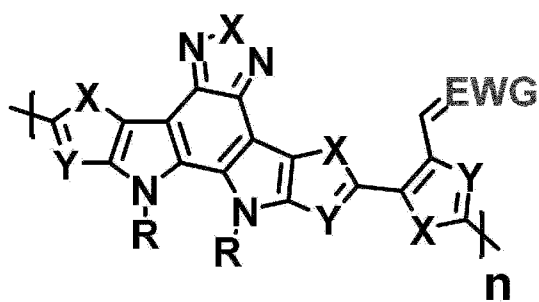
[화학식 5-3]



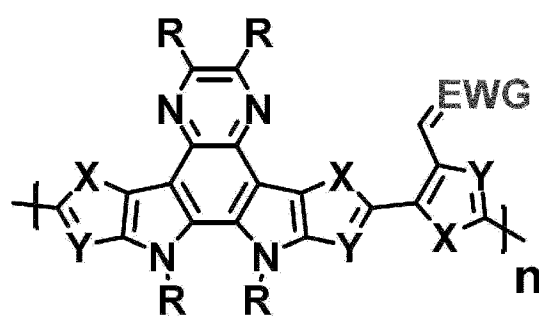
[화학식 5-4]



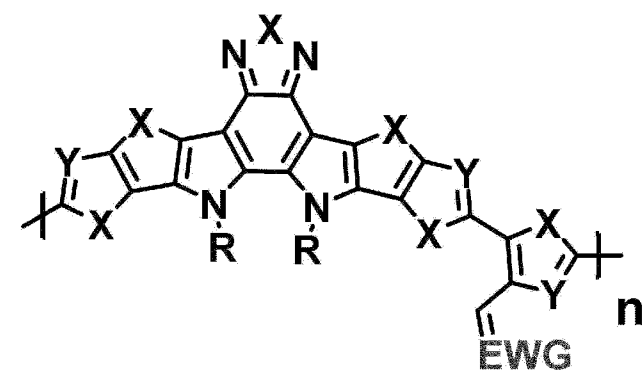
[화학식 5-5]



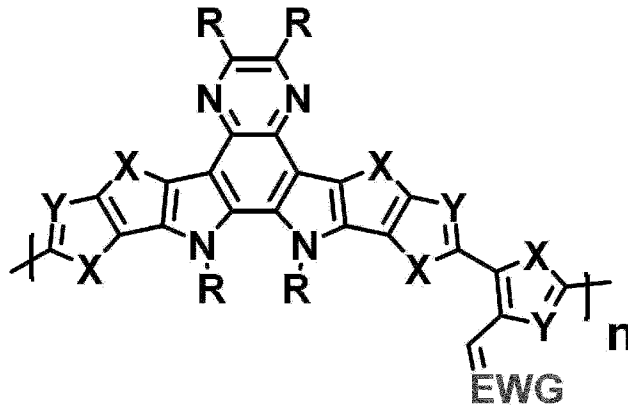
[화학식 5-6]



[화학식 5-7]



[화학식 5-8]



상기 화학식 5-1 내지 5-8에서,

n은 1~10,000의 정수이며,

R, X, Y 및 EWG는 제 1 항에서 정의된 바와 같다.

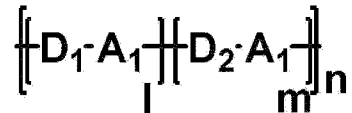
[청구항 7]

하기 화학식 6-1 내지 6-5로 표시되는 화합물 중에서 선택된 것인, 유기 반도체 화합물.

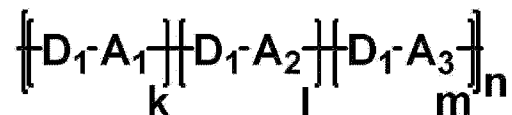
[화학식 6-1]



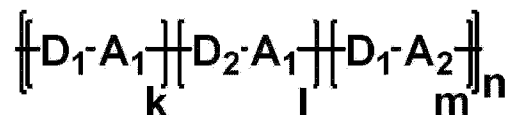
[화학식 6-2]



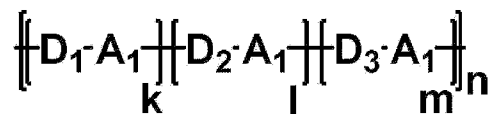
[화학식 6-3]



[화학식 6-4]

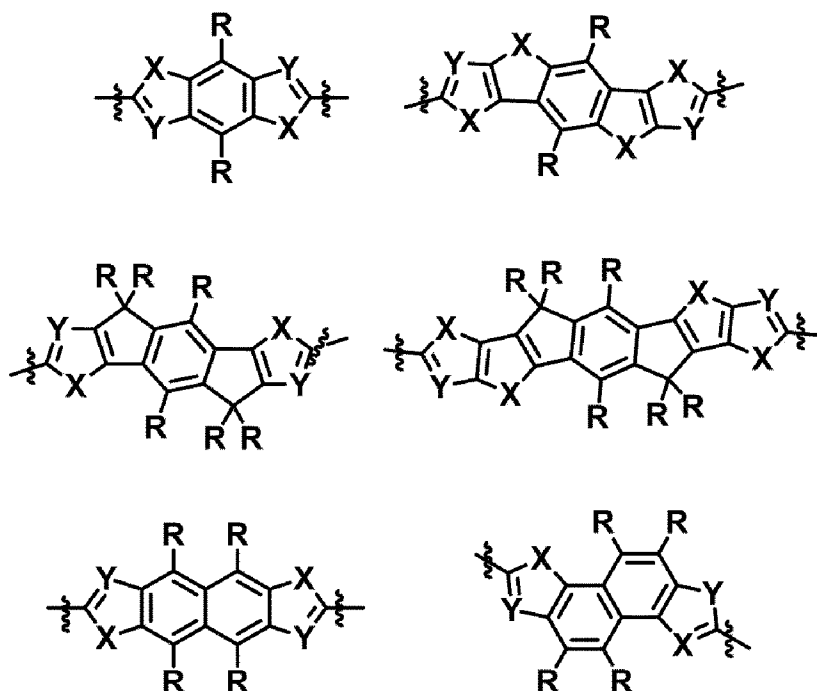


[화학식 6-5]

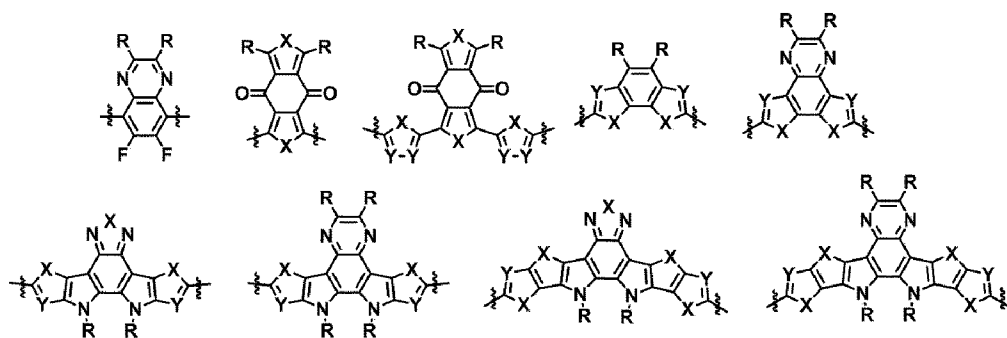


상기 화학식 6-1 내지 6-5에서,

D_1, D_2 및 D_3 는 서로 동일하거나 상이하고, 하기 구조로 나타나는 화합물 중에서 선택된 전자 주개이며,



A_1, A_2 , 및 A_3 서로 동일하거나 상이하고, 이 중 하나 이상은 제 1 항의 화합물인 전자 받개 단위체이고, 나머지는 하기 구조로 나타나는 화합물 중에서 선택된 상대적 전자 받개이며,



상기 구조에서, X 및 Y는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 칼코겐이며, 상기 칼코겐은 N, N-R, C, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택된 것이고,

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 아릴아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 카바졸기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치

환 또는 비치환된 싸이오닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 에스터기; 치환 또는 비치환된 방향족기; 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,

k은 물분율로서, $0 \leq k < 1$ 인 실수이고,

l은 물분율로서, $0 \leq l < 1$ 인 실수이고,

m은 물분율로서, $0 < m \leq 1$ 인 실수이며,

$k+l+m = 1$ 이고,

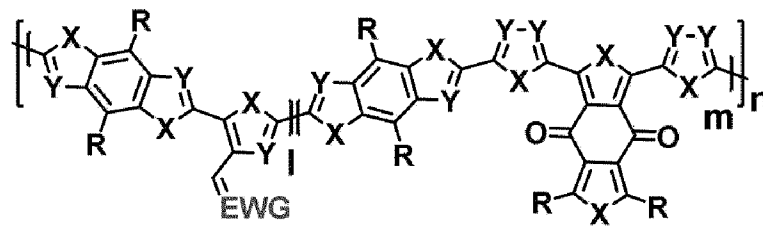
n은 1~10,000의 정수이다.

[청구항 8]

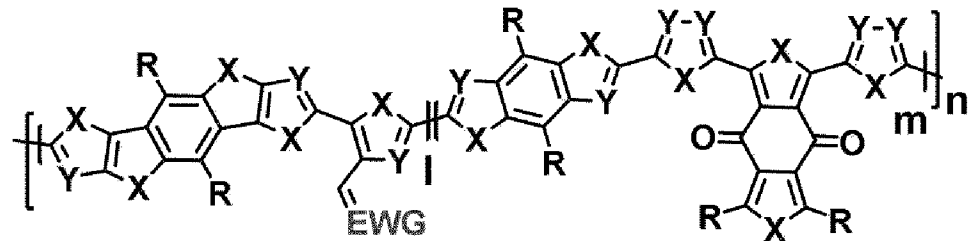
제 7 항에 있어서,

상기 유기 반도체 화합물은 하기 화학식 7-1 내지 7-5로 표시되는 화합물 중에서 선택된 것인, 유기 반도체 화합물:

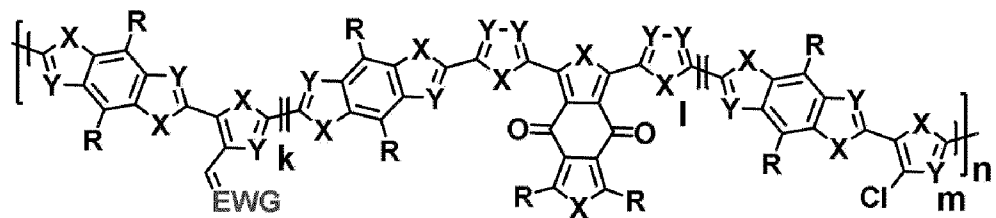
[화학식 7-1]



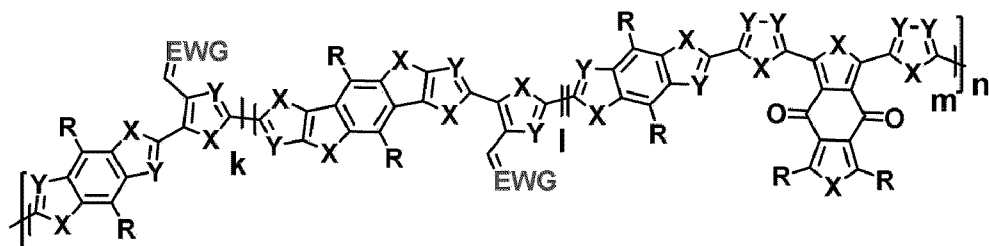
[화학식 7-2]



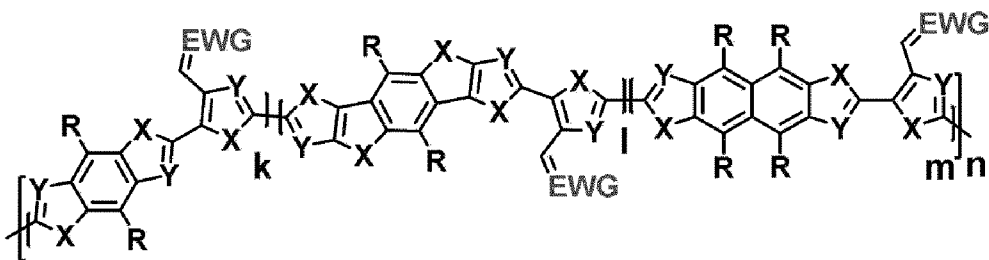
[화학식 7-3]



[화학식 7-4]



[화학식 7-5]



상기 화학식 7-1 내지 7-5에서,

k, l, m 및 n은 제 7 항에서 정의된 바와 같으며,

R, X, Y 및 EWG는 제 1 항에서 정의된 바와 같다.

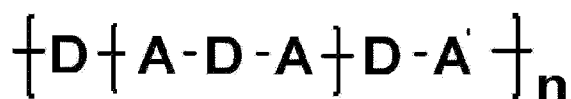
[청구항 9]

하기 화학식 8-1 내지 8-4로 표시되는 화합물 중에서 선택된 것인, 유기 반도체 화합물.

[화학식 8-1]



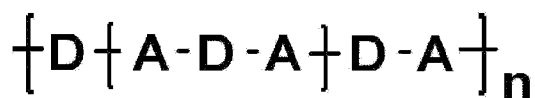
[화학식 8-2]



[화학식 8-3]



[화학식 8-4]

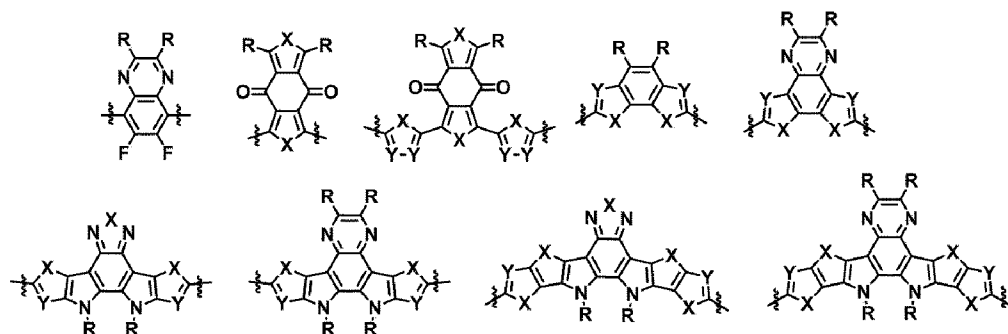


상기 화학식 8-1 내지 8-4에서,

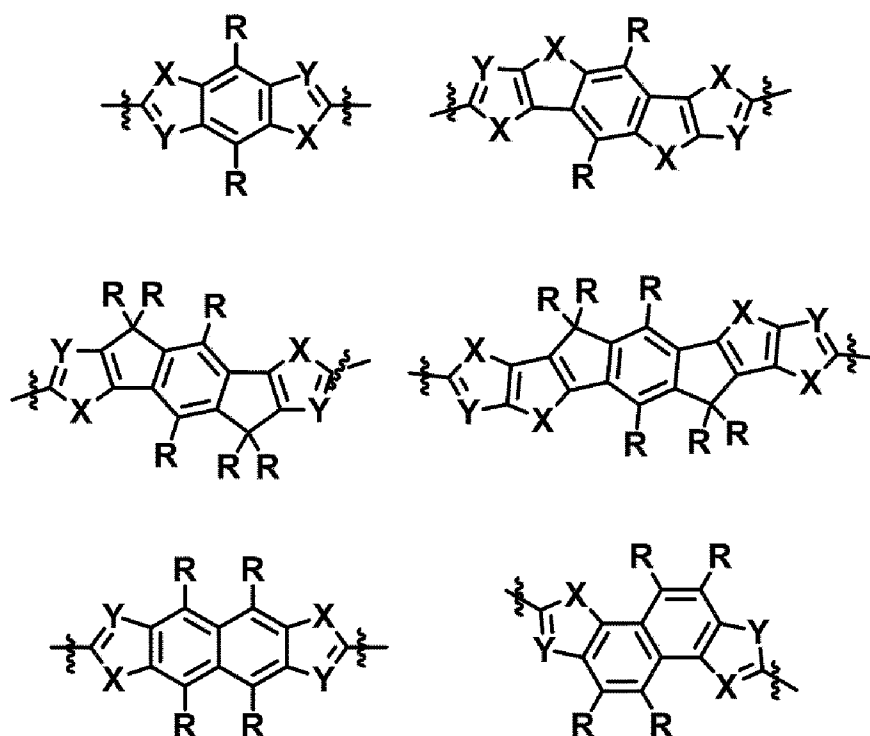
A는 제 1 항의 화합물인 전자 받개 단위체이고,

n은 1~10,000의 정수이며,

A'은 하기 구조로 나타나는 화합물 중에서 선택된 상대적 전자 받개이며,



D는 하기 구조로 나타나는 화합물 중에서 선택된 전자 주개이고,



상기 구조에서 X 및 Y는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 칼코겐이며, 상기 칼코겐은 N, N-R, C, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택된 것이고,

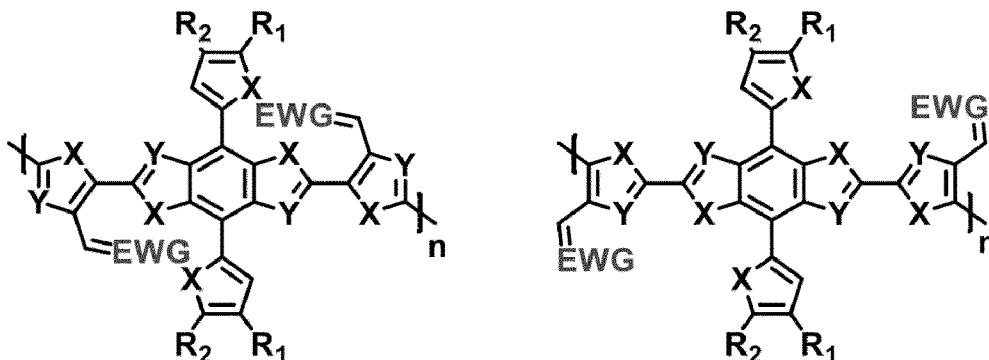
R은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 썬아노기; 할로젠기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폰시기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비치환된 아릴아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 카바줄기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 싸이오닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 에스터기; 치환 또는 비치환된 방향족기; 및 N, O, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소를 포

합하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택되거나 인접한 2개의 치환기는 축합고리를 형성할 수 있다.

[청구항 10]

제 9 항에 있어서,

상기 화학식 8-1로 표시되는 화합물은 하기 구조의 화합물 중에서 선택된 것인, 유기 반도체 화합물:

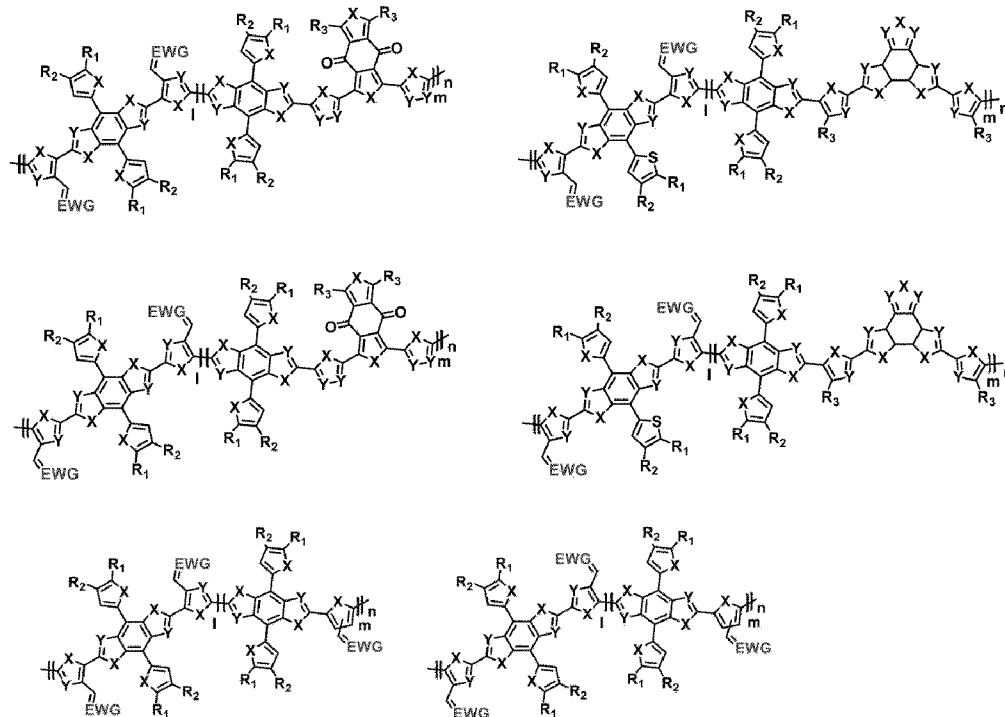


상기 구조에서, R₁, R₂, X, Y 및 EWG는 제 1 항에서 정의된 바와 같다.

[청구항 11]

제 9 항에 있어서,

상기 화학식 8-2로 표시되는 화합물은 하기 구조의 화합물 중에서 선택된 것인, 유기 반도체 화합물:



상기 구조에서, l, m 및 n은 제 7 항에서 정의된 바와 같으며, R₁, R₂, R₃, X, Y 및 EWG는 제 1 항에서 정의된 바와 같다.

[청구항 12]

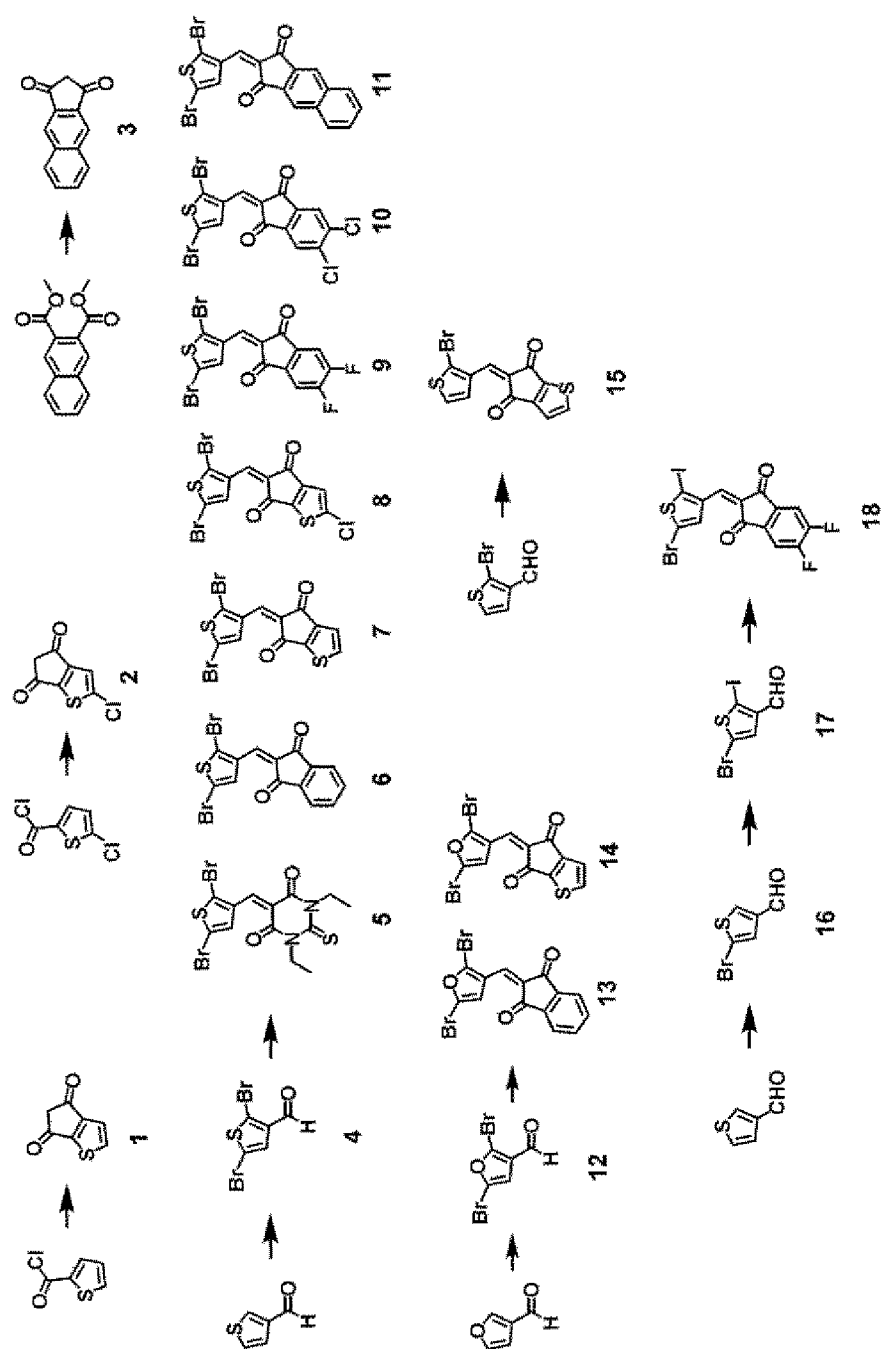
제 3 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 유기 반도체 화합물을 포함하는 유기태양전지.

[청구항 13] 제 3 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 유기 반도체 화합물을 포함하는 유기 전자소자.

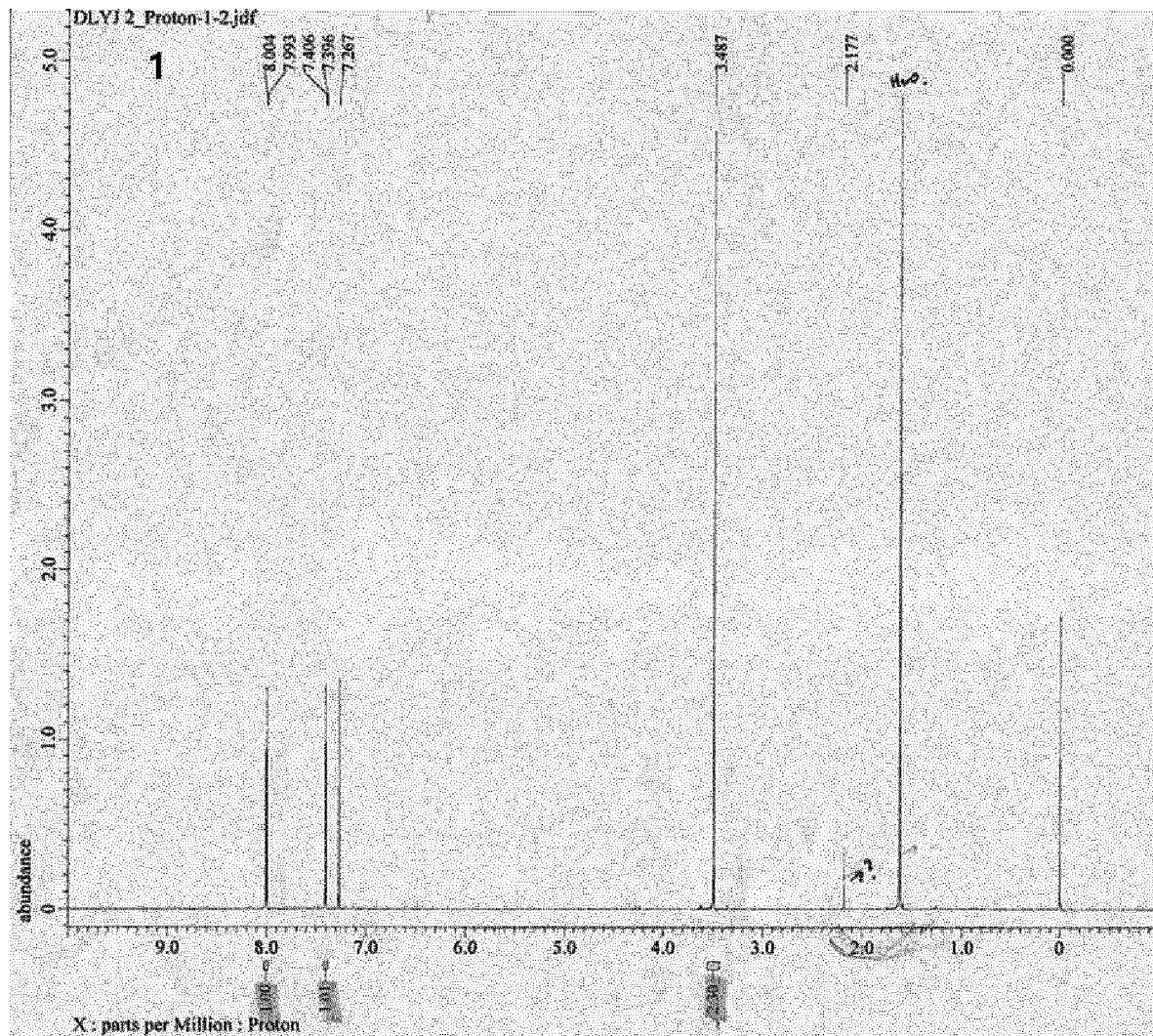
요약서

본 발명은 가시광 영역에서 고투과도를 갖는 유기 반도체 화합물 및 이의 용도에 관한 것이다.

[51]



[도2]

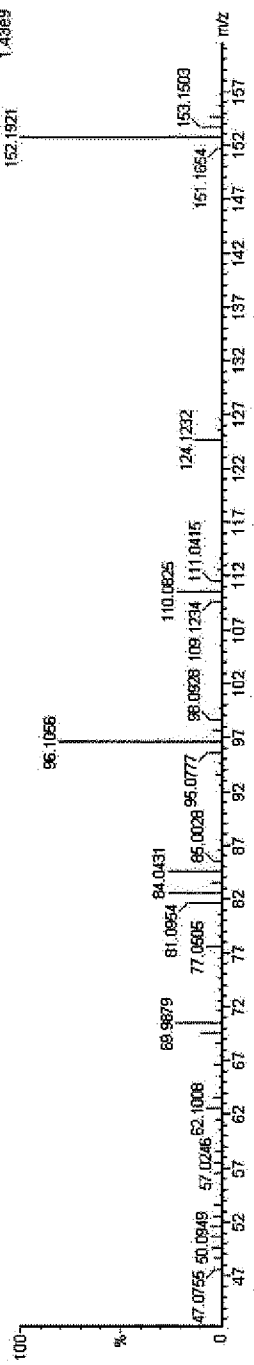


[53]

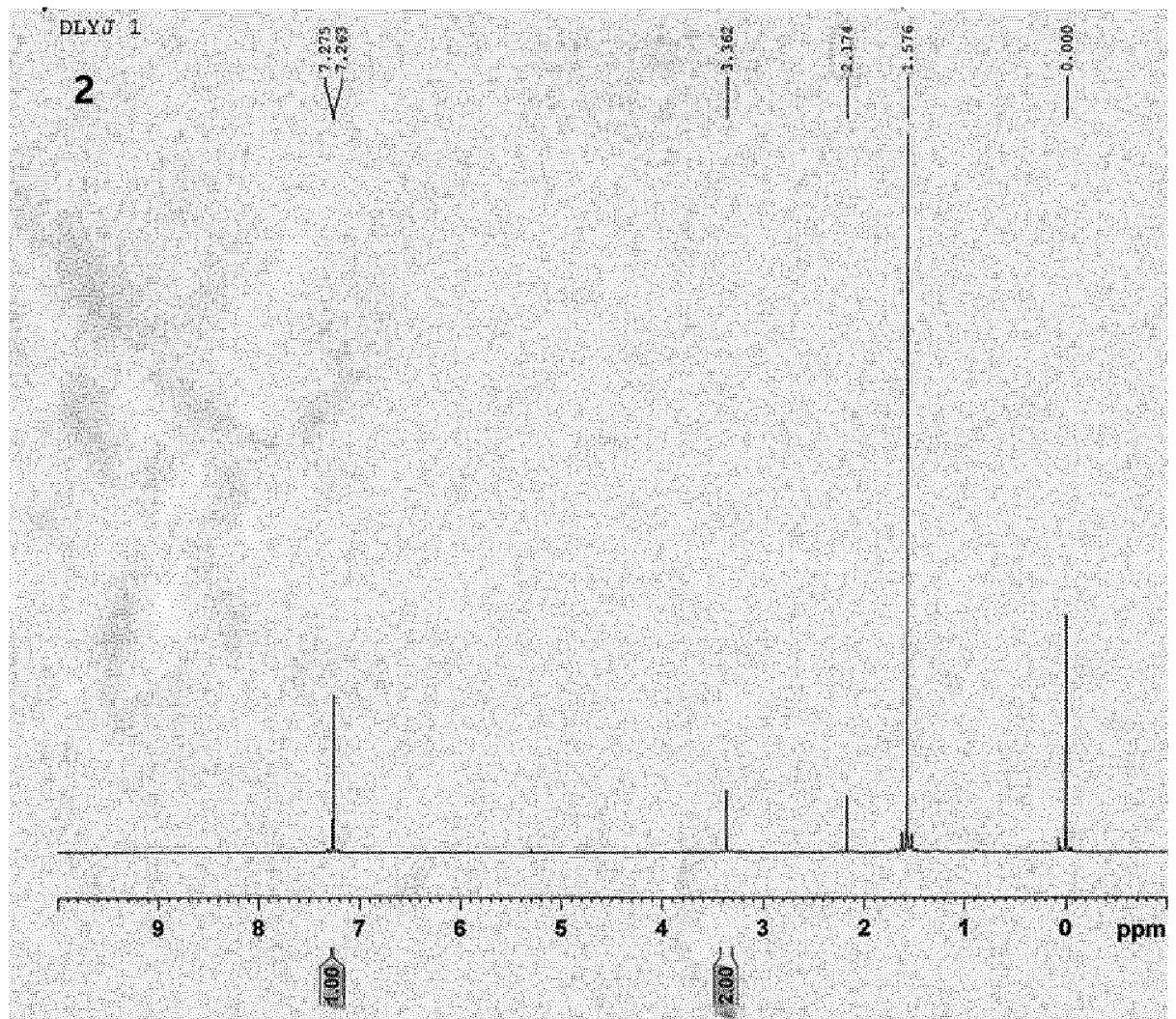
08-Jul-2021 + 21:53:28

Scan E1+
1.48e9

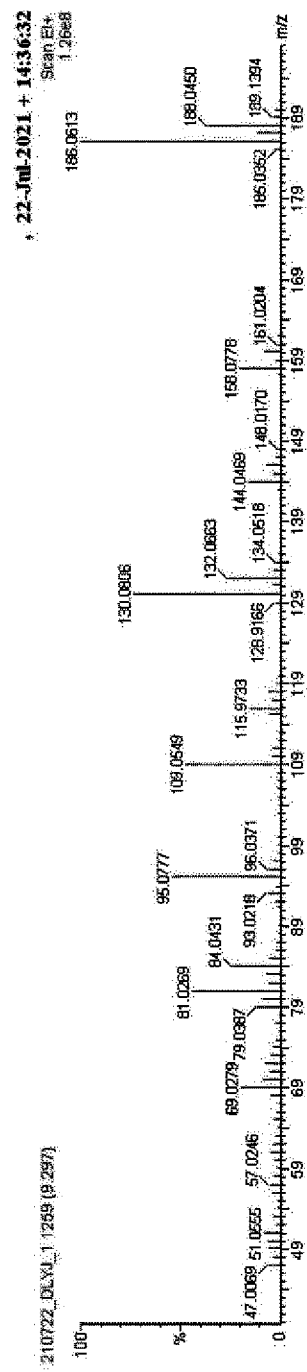
20210706_DLX_C2_1176 (8.882)



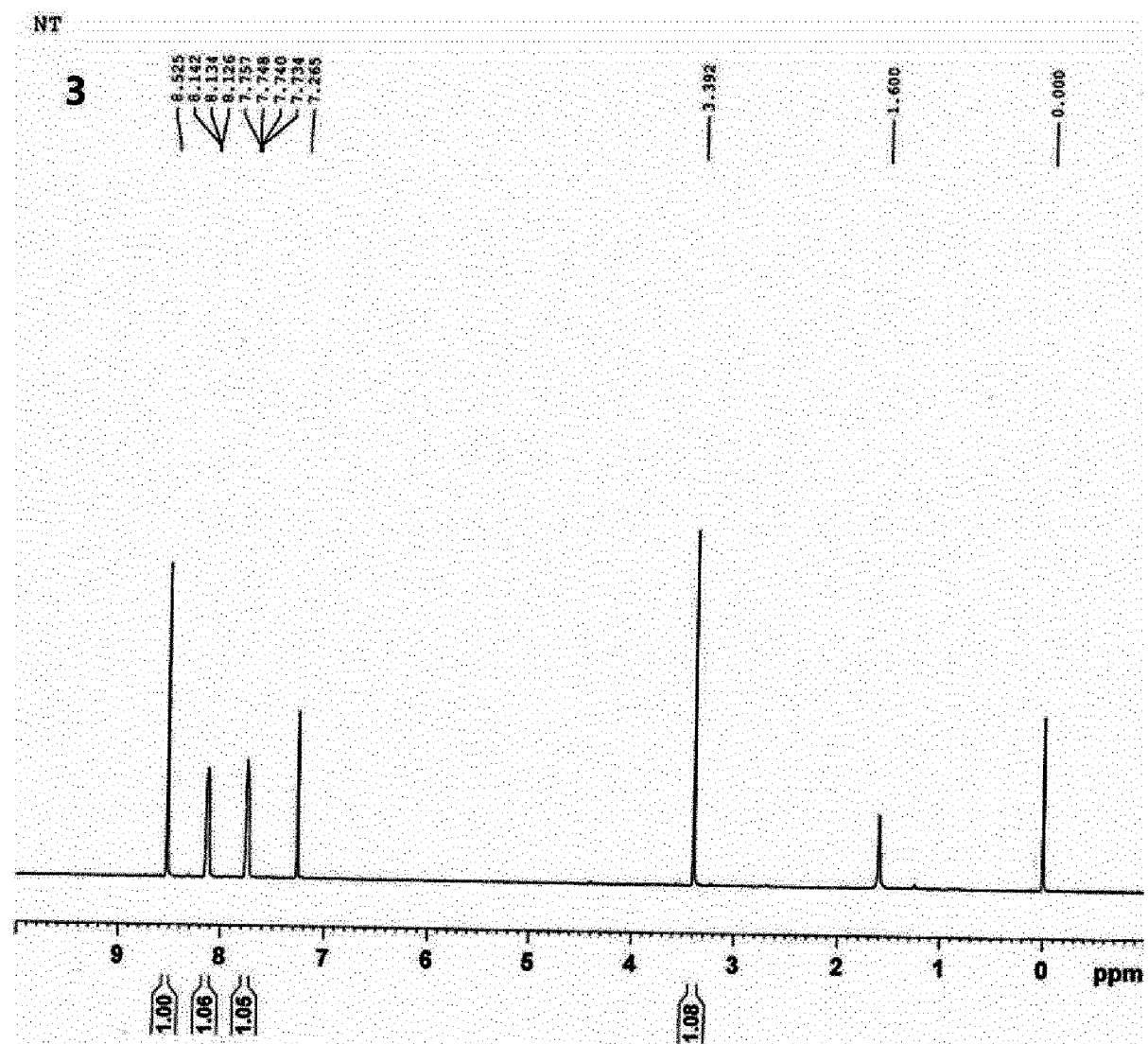
[도4]



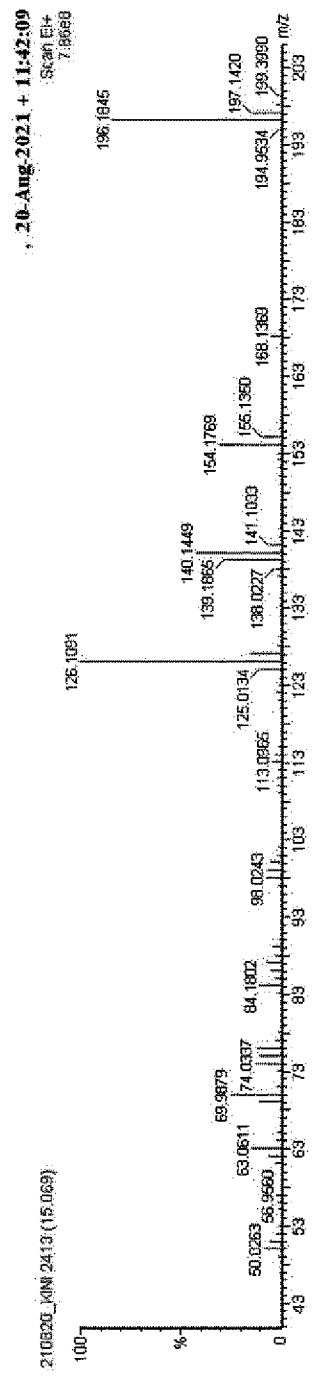
[도5]



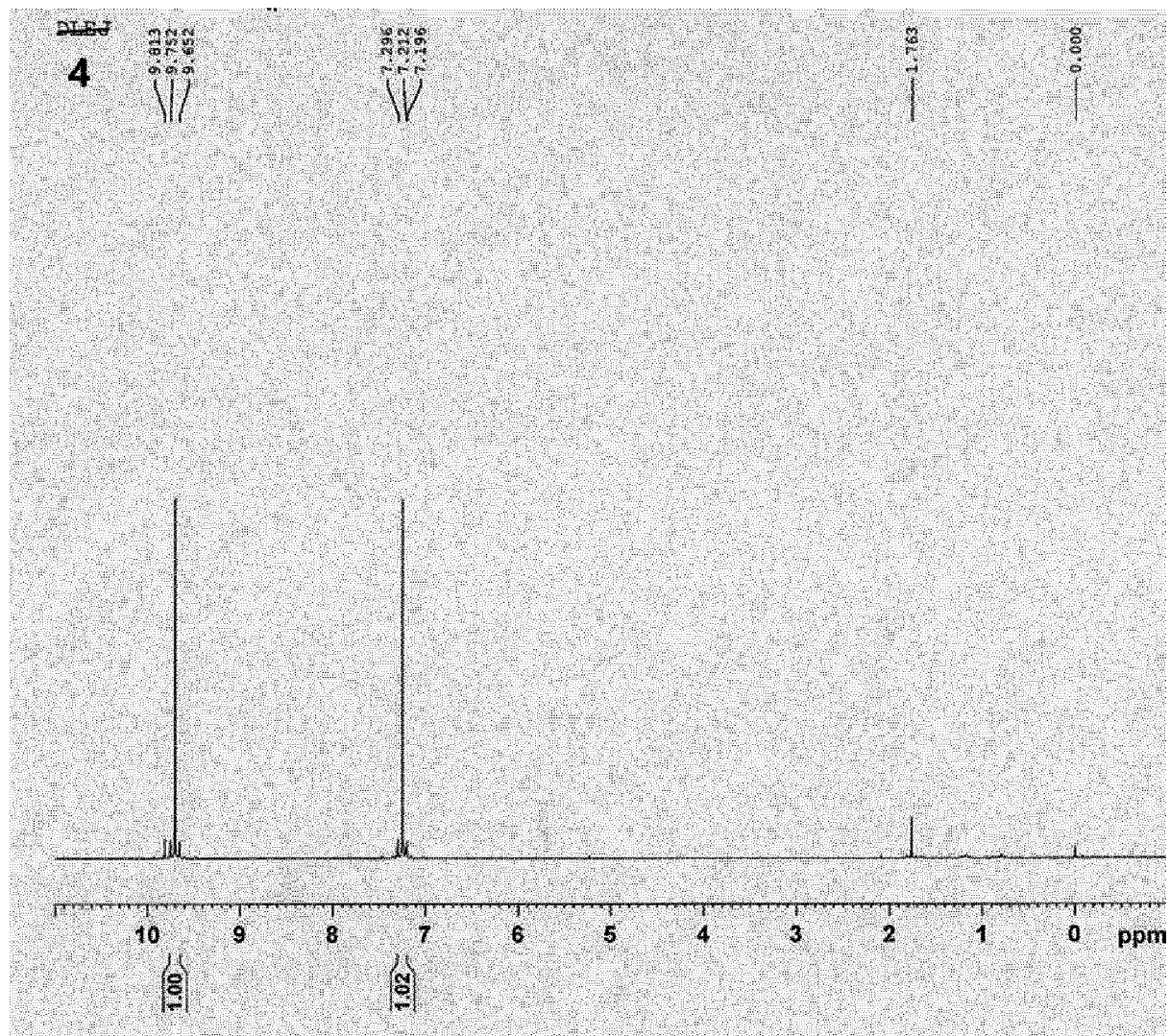
[도6]



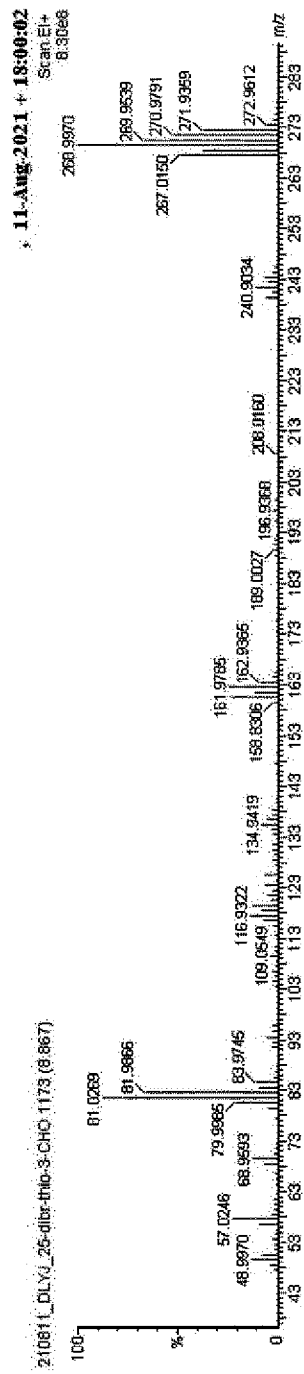
[도7]



[도8]



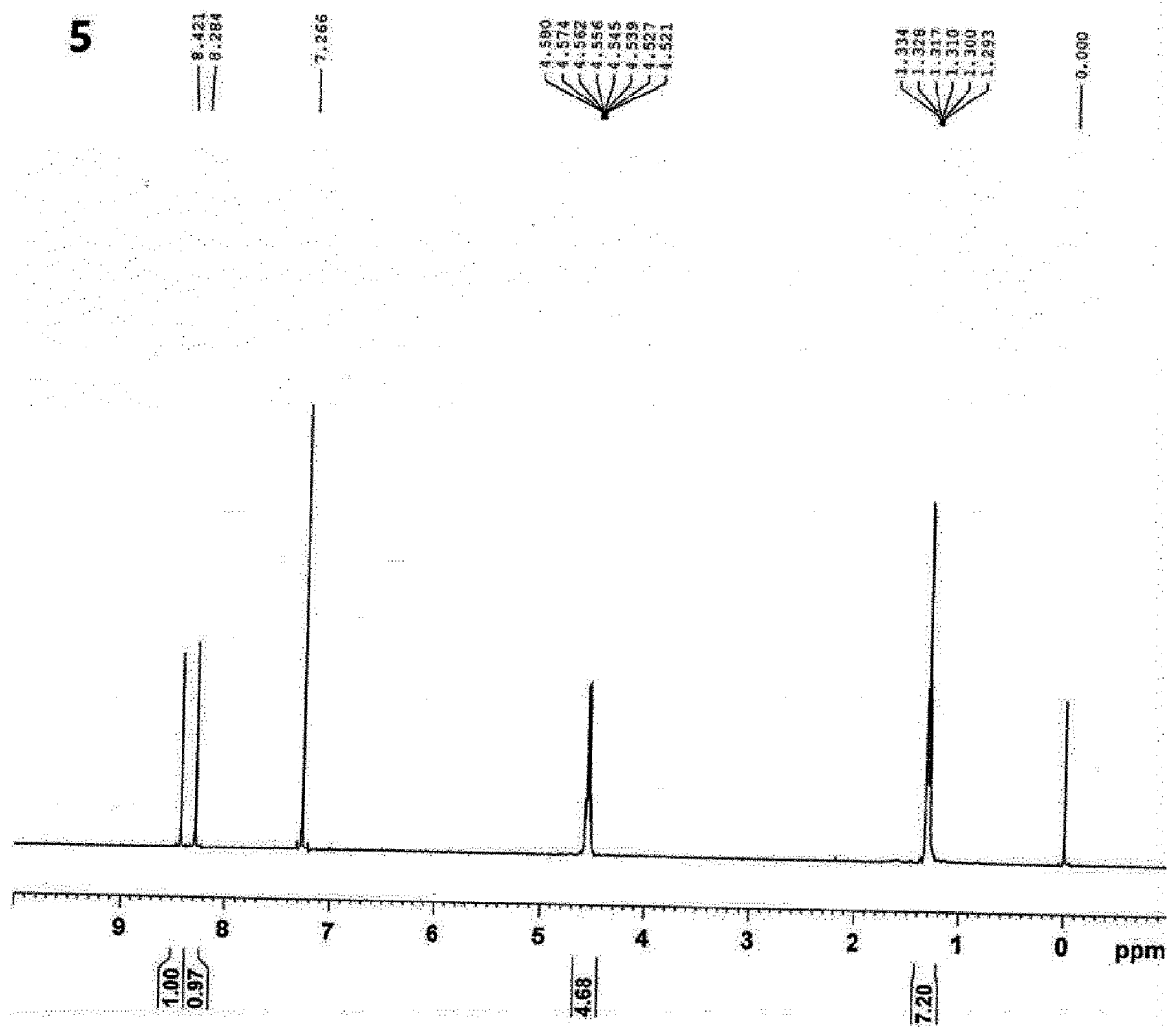
[도9]



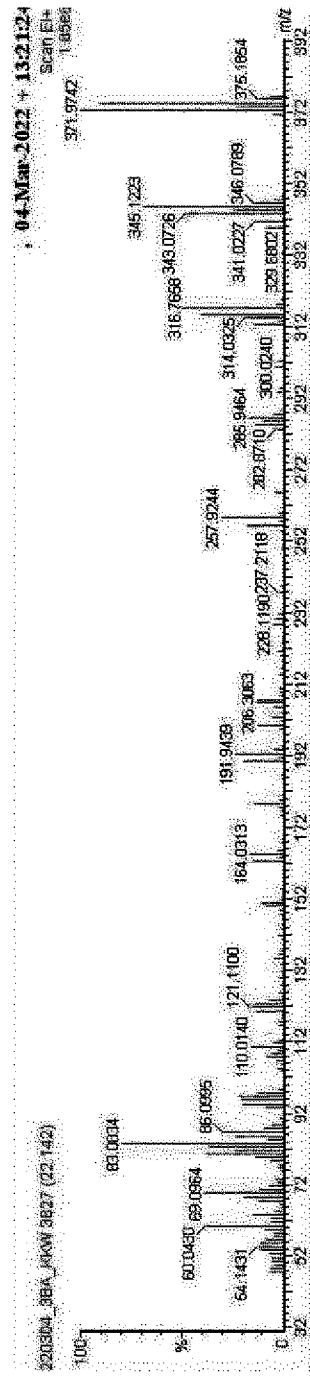
[도 10]

3Th-BA

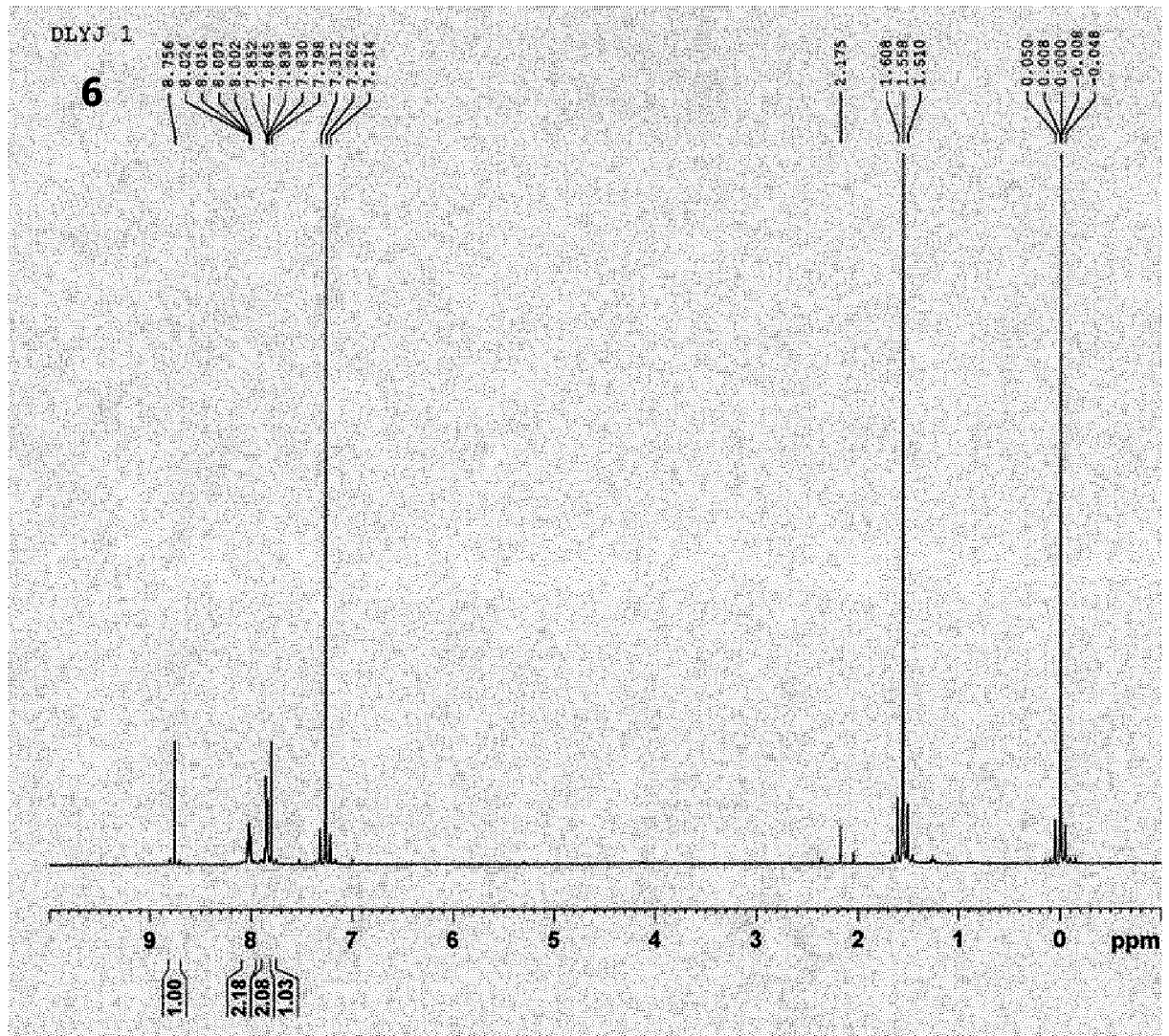
5



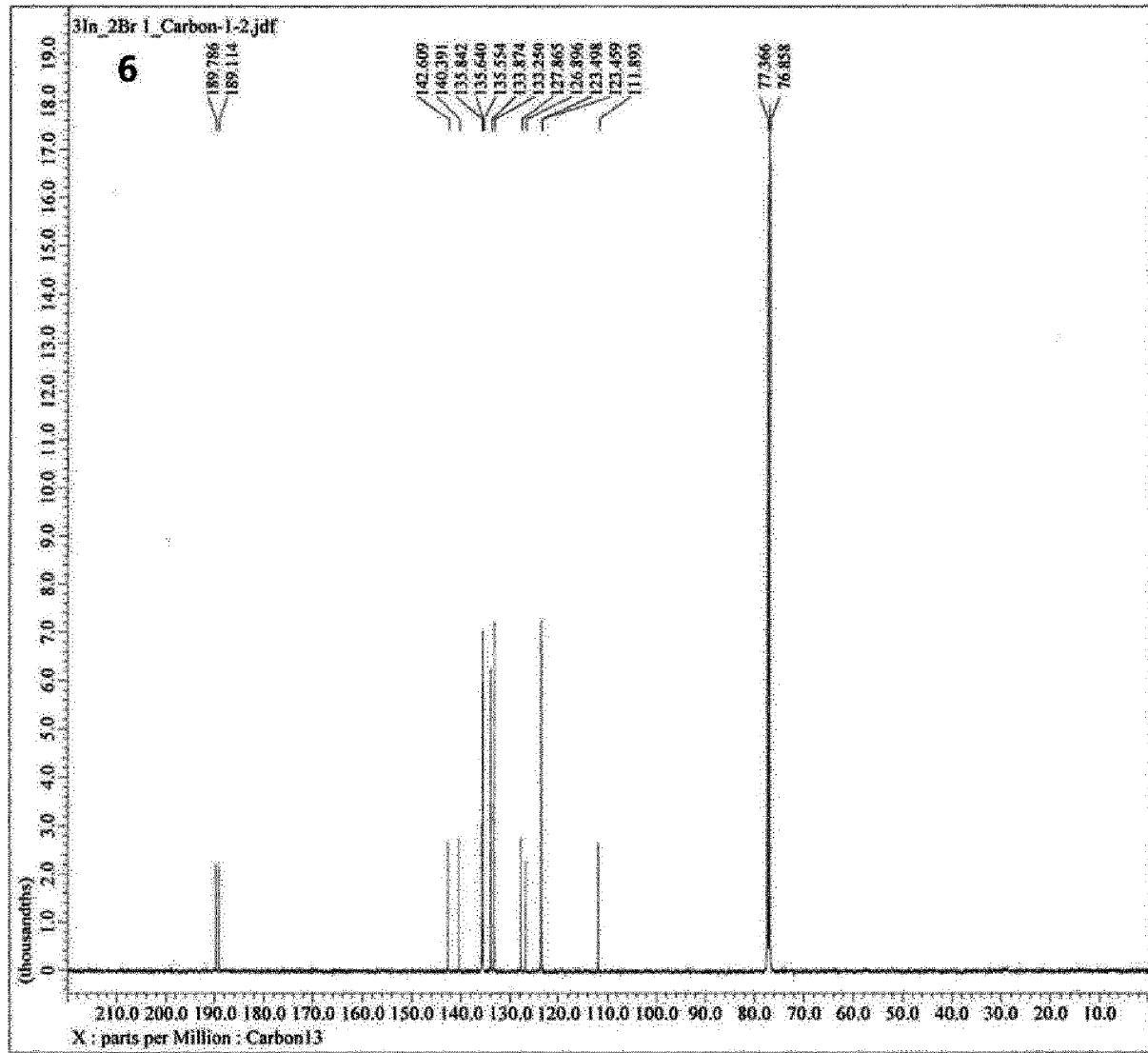
[511]



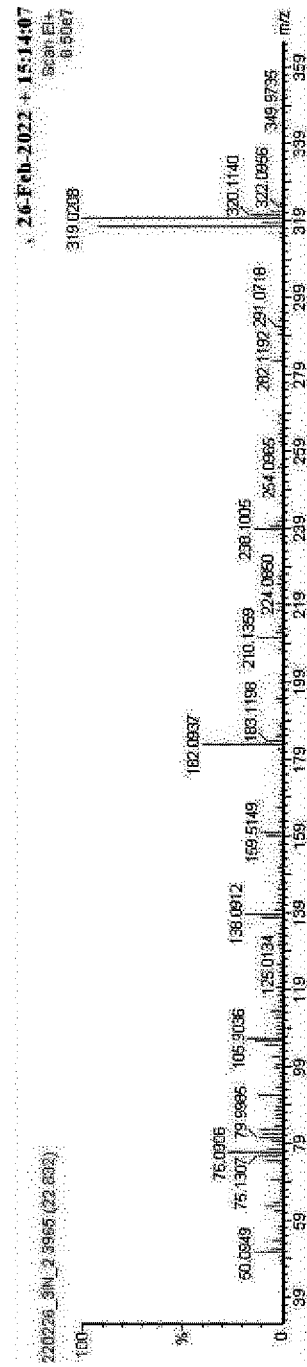
[도12]



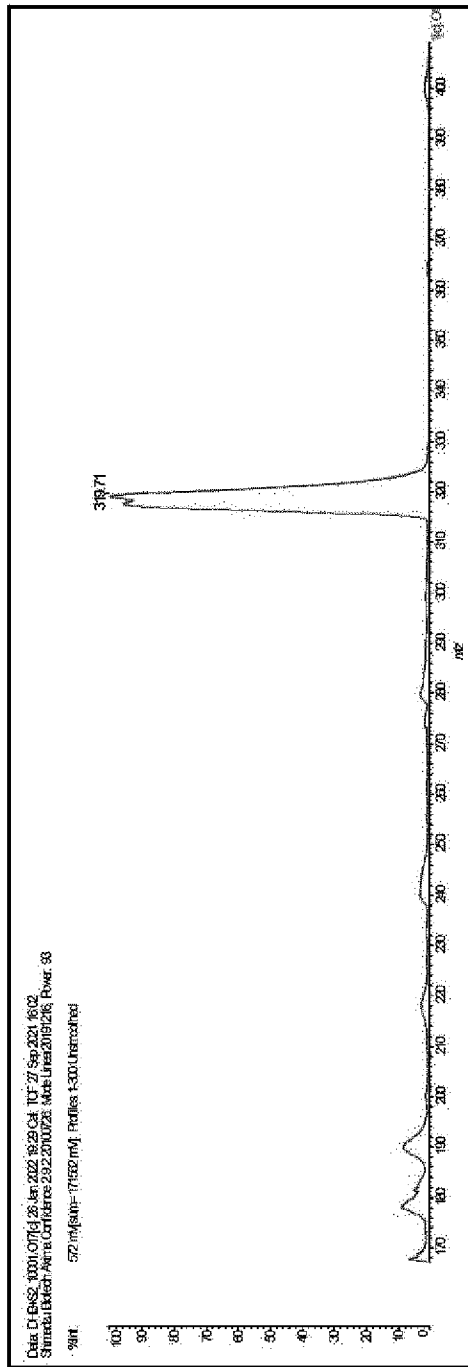
[도 13]



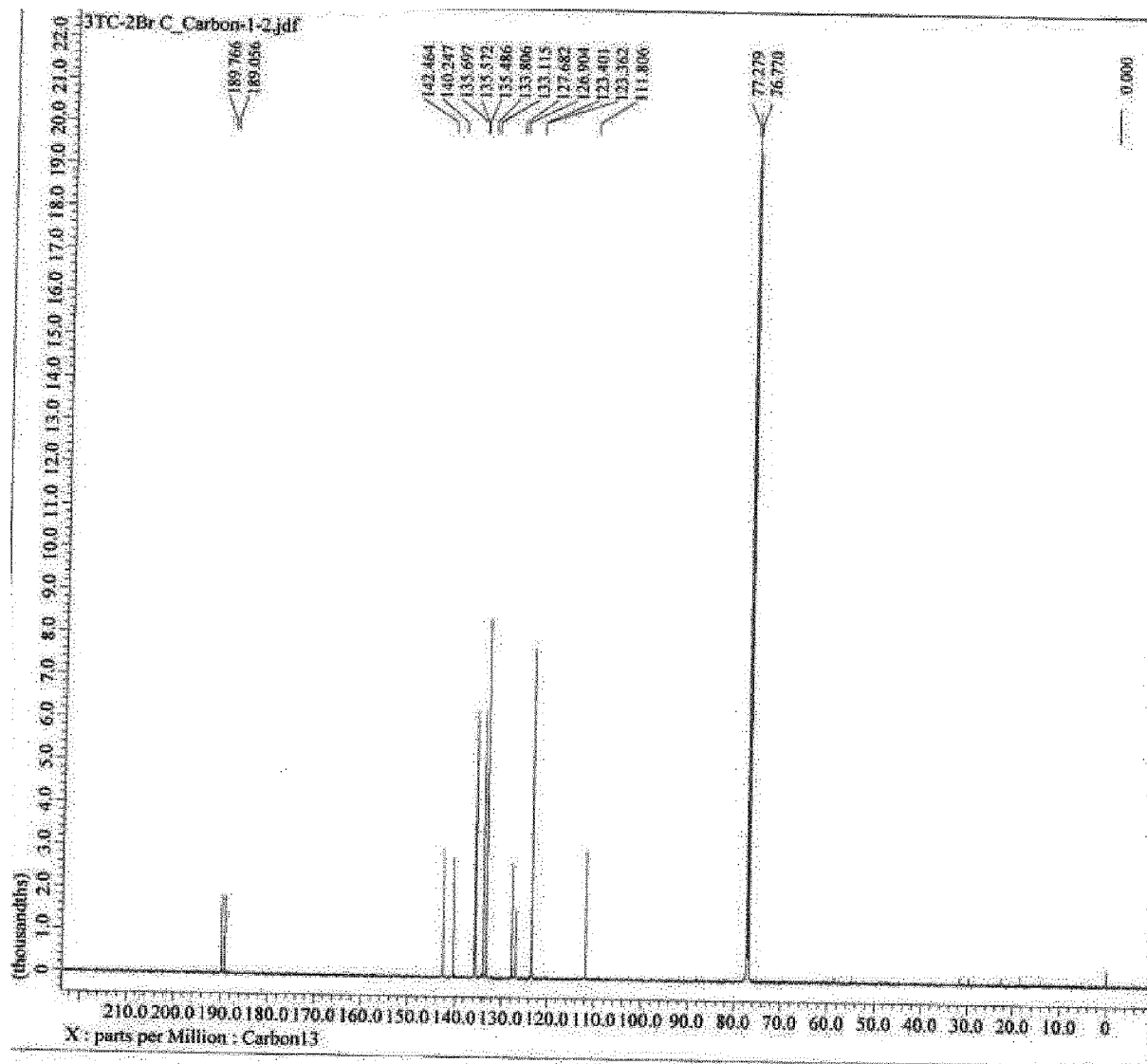
[도 14]



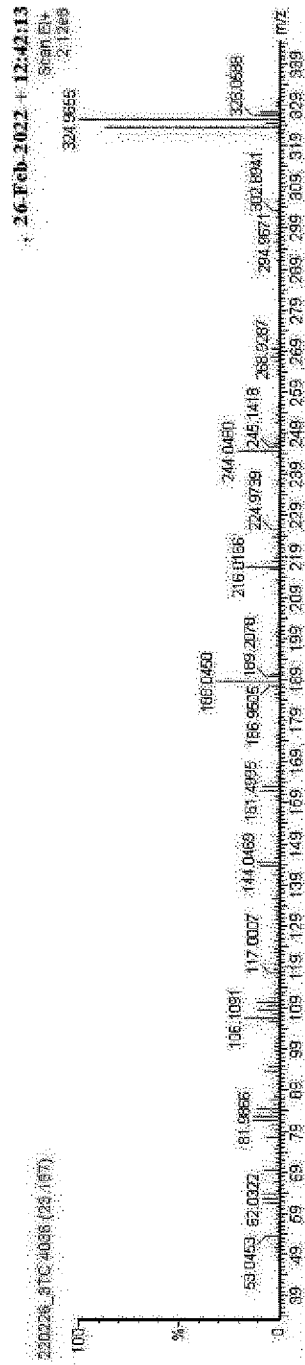
[도15]



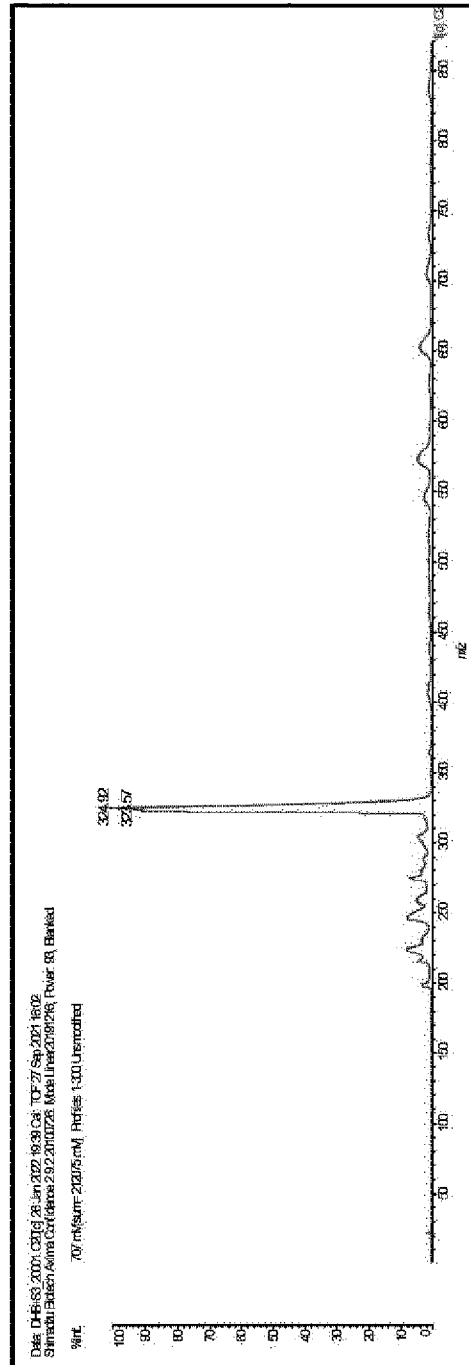
[도17]



[도 18]



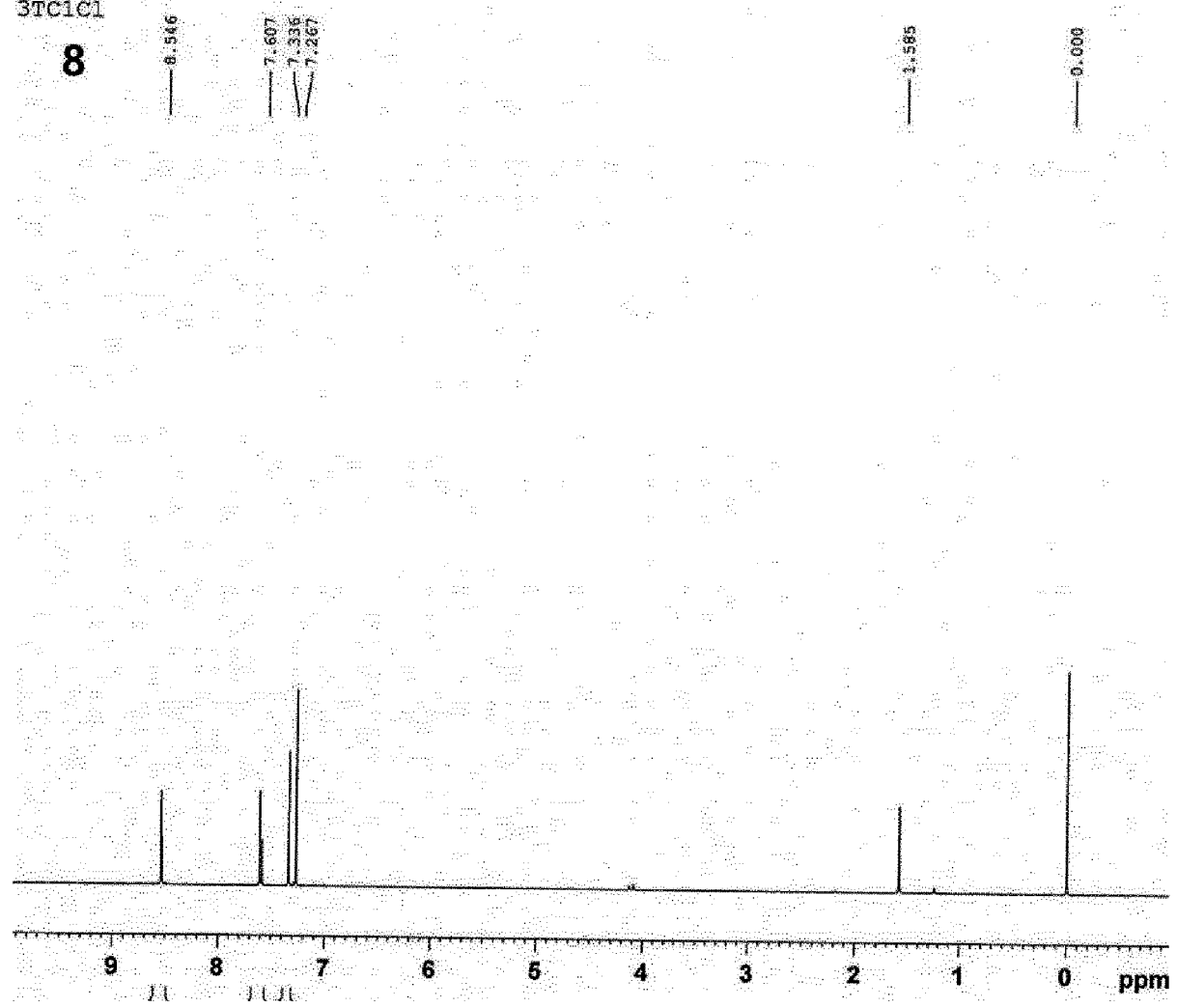
[도 19]



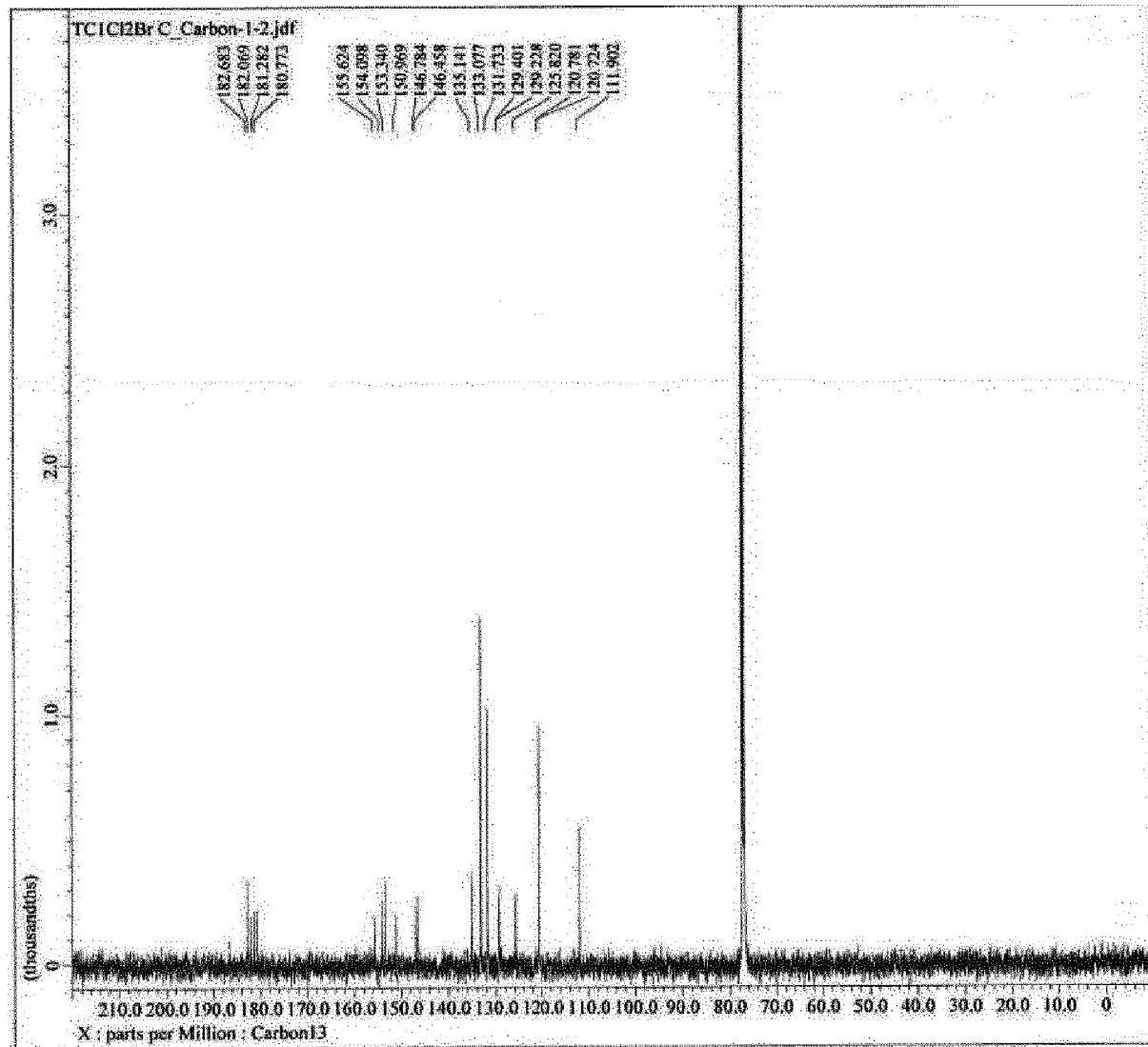
[도20]

3TC1C1

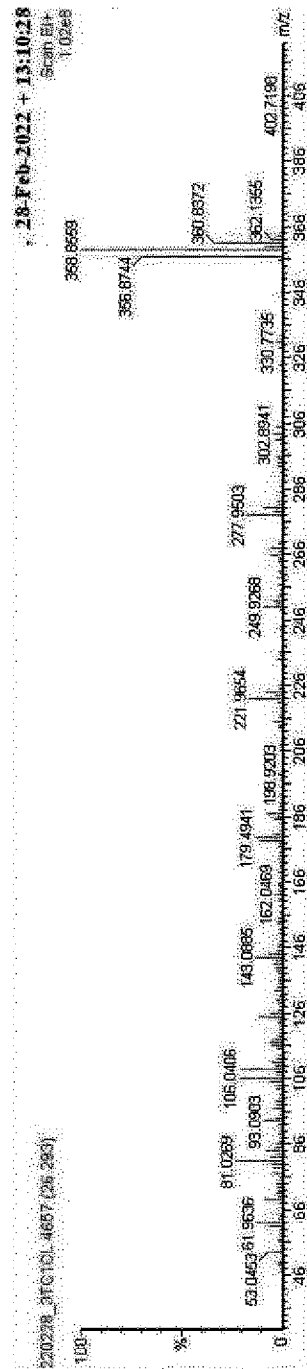
8



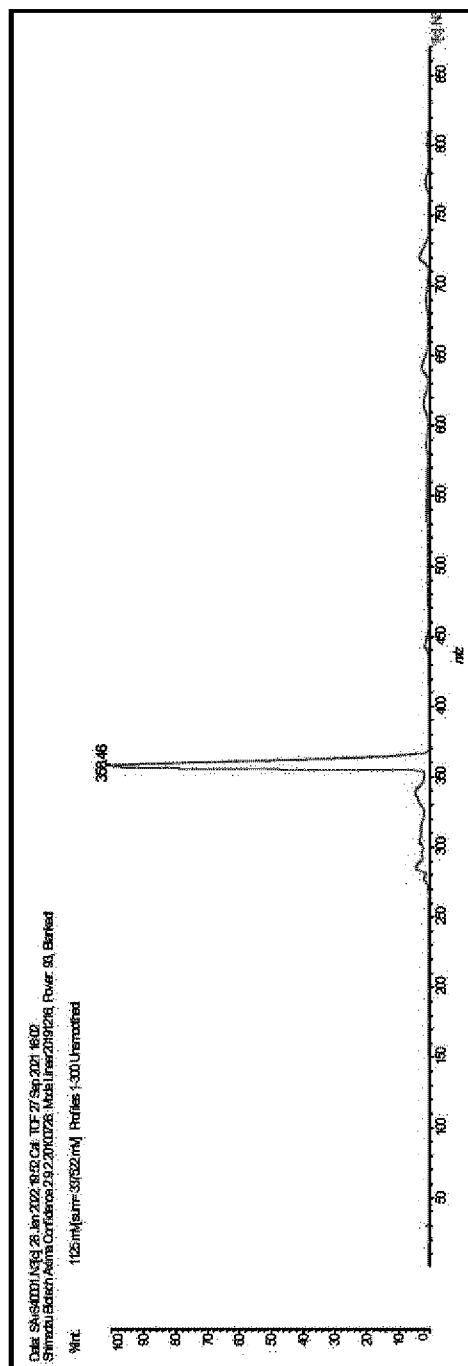
[도21]



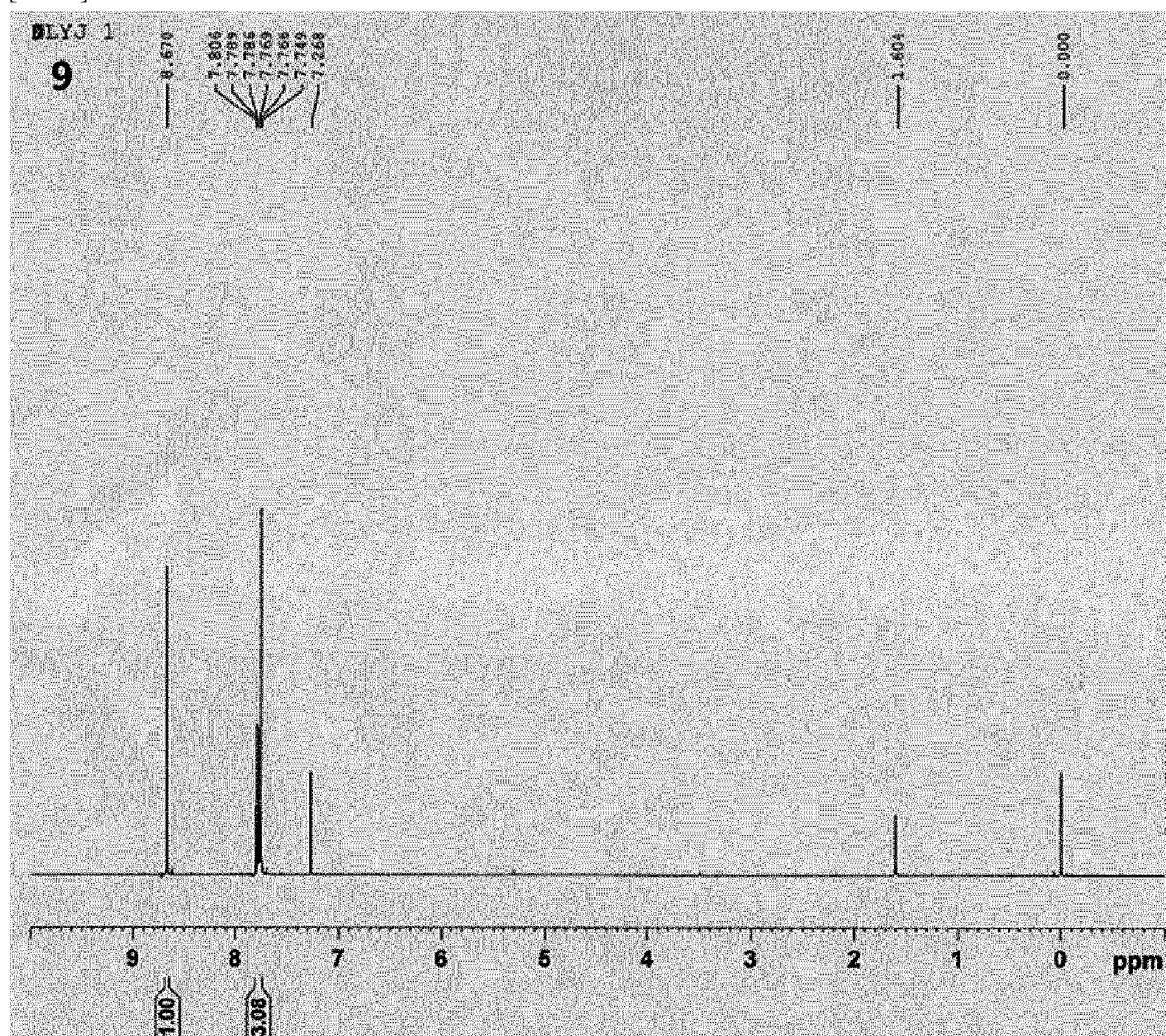
[도22]



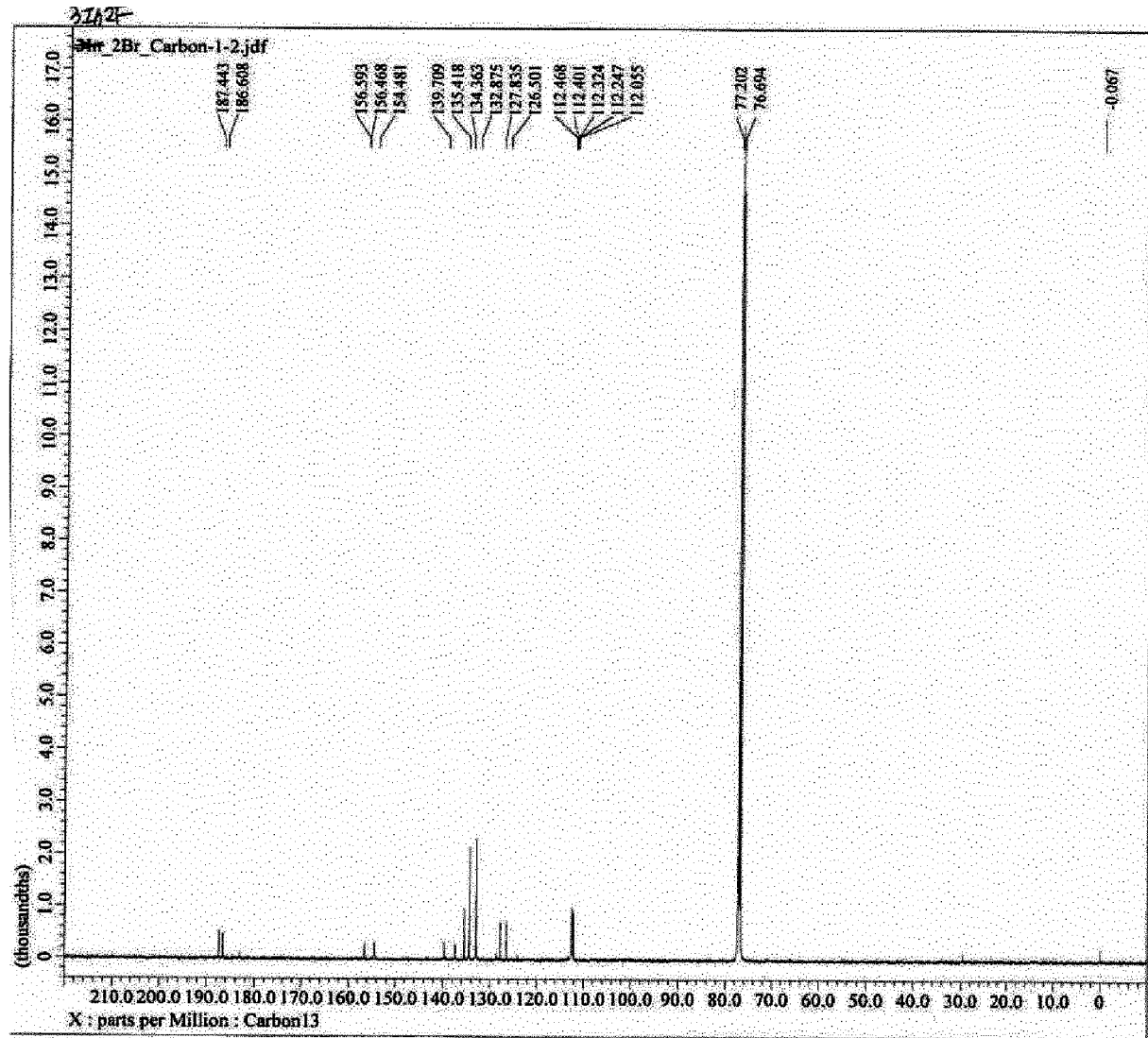
[도23]



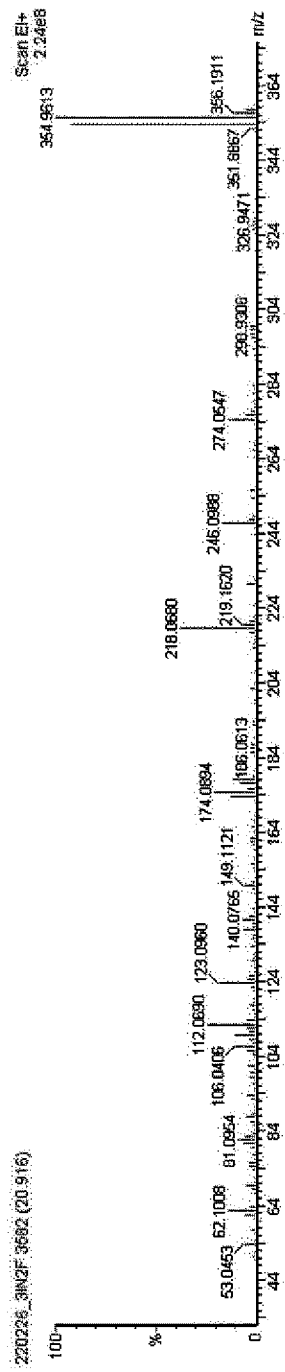
[도24]



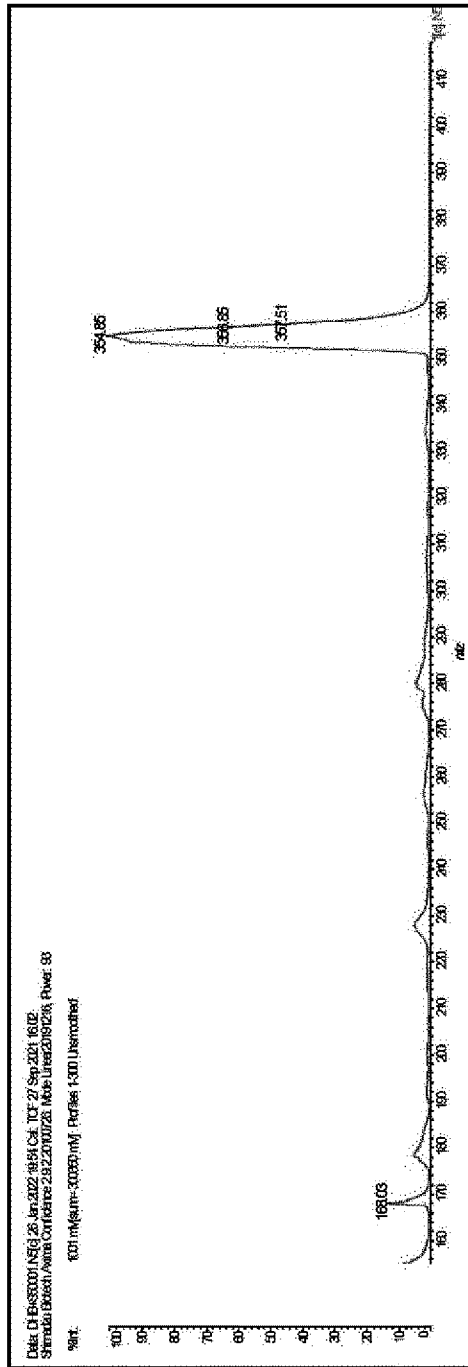
[도25]



[도26]



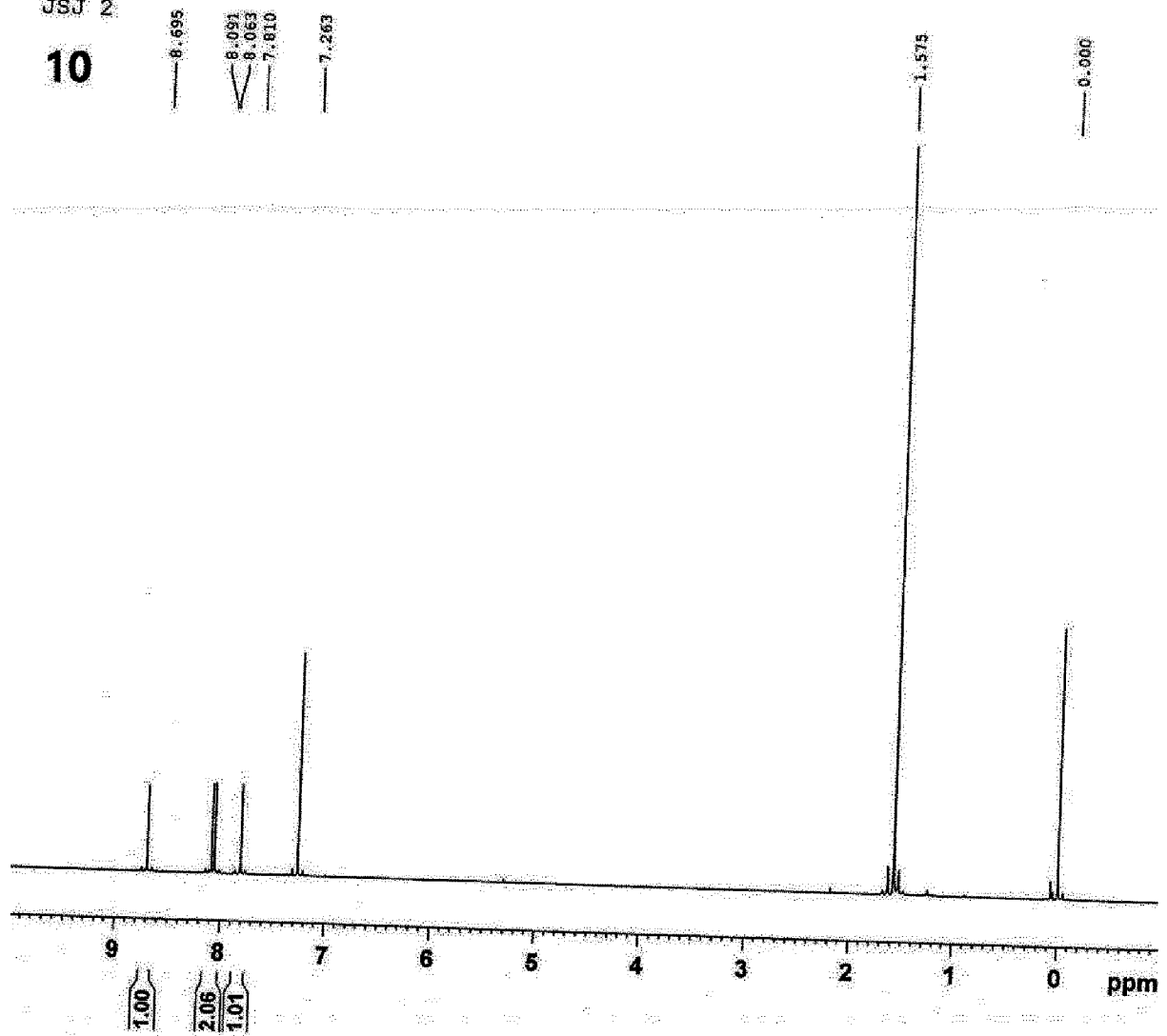
[도27]



[도28]

JST 2

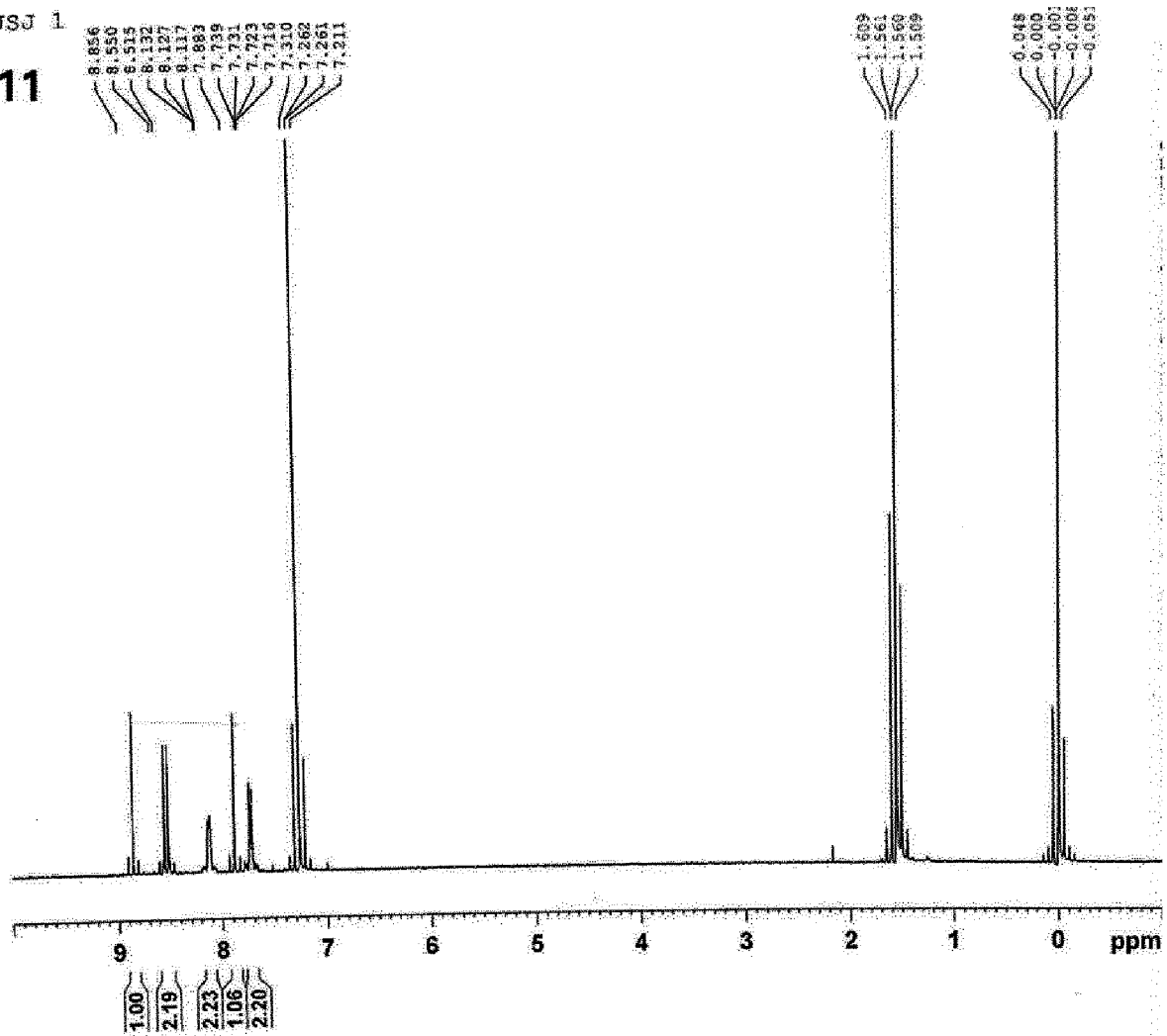
10



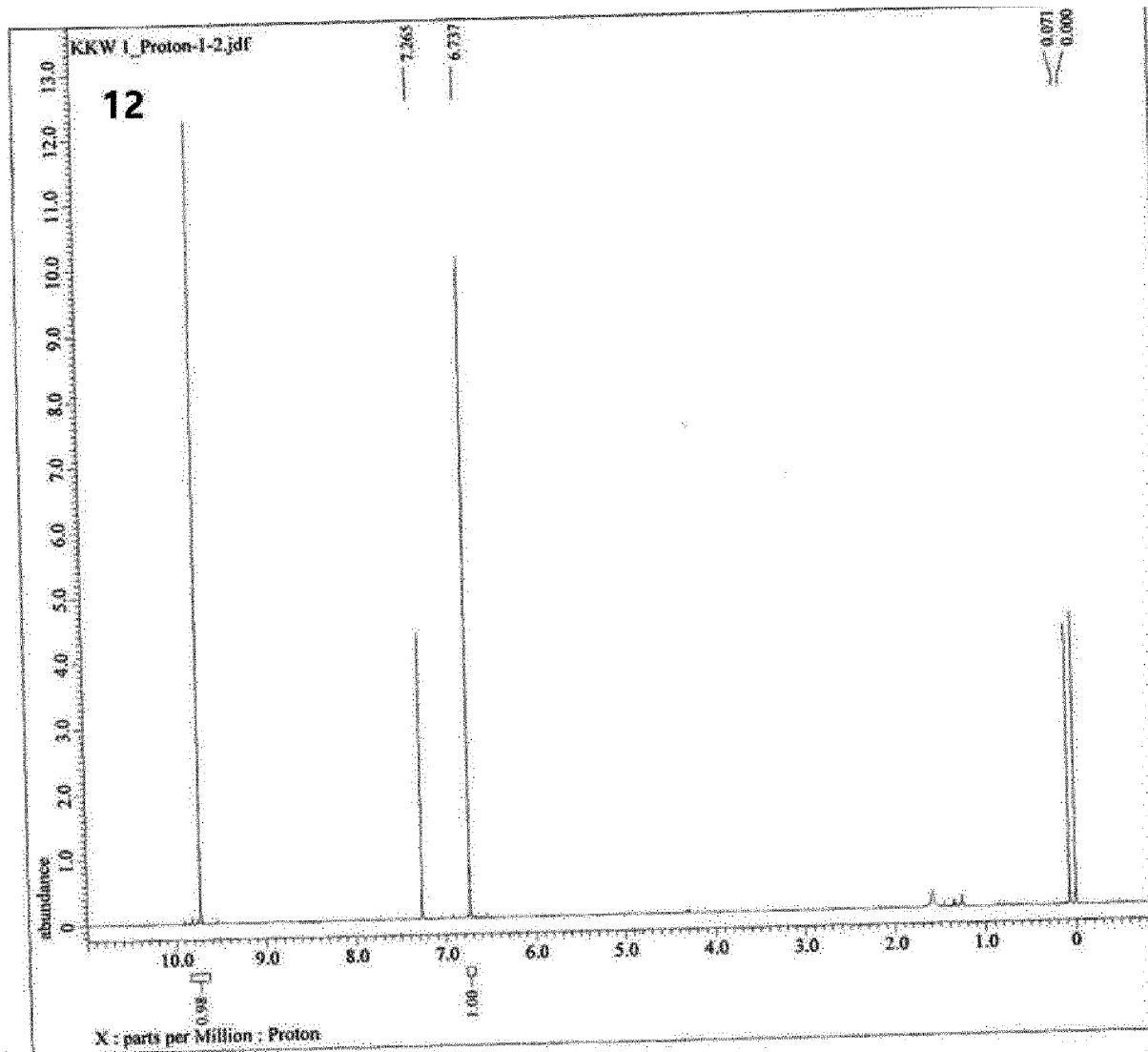
[도29]

JSJ 1

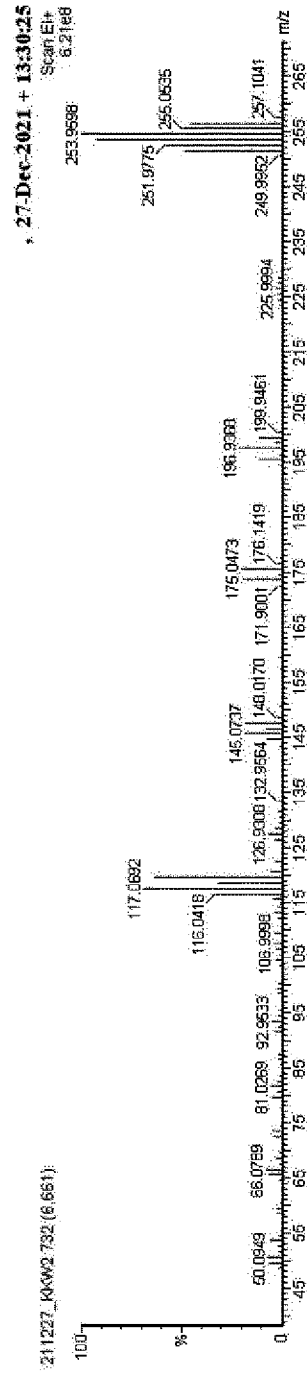
11



[도30]

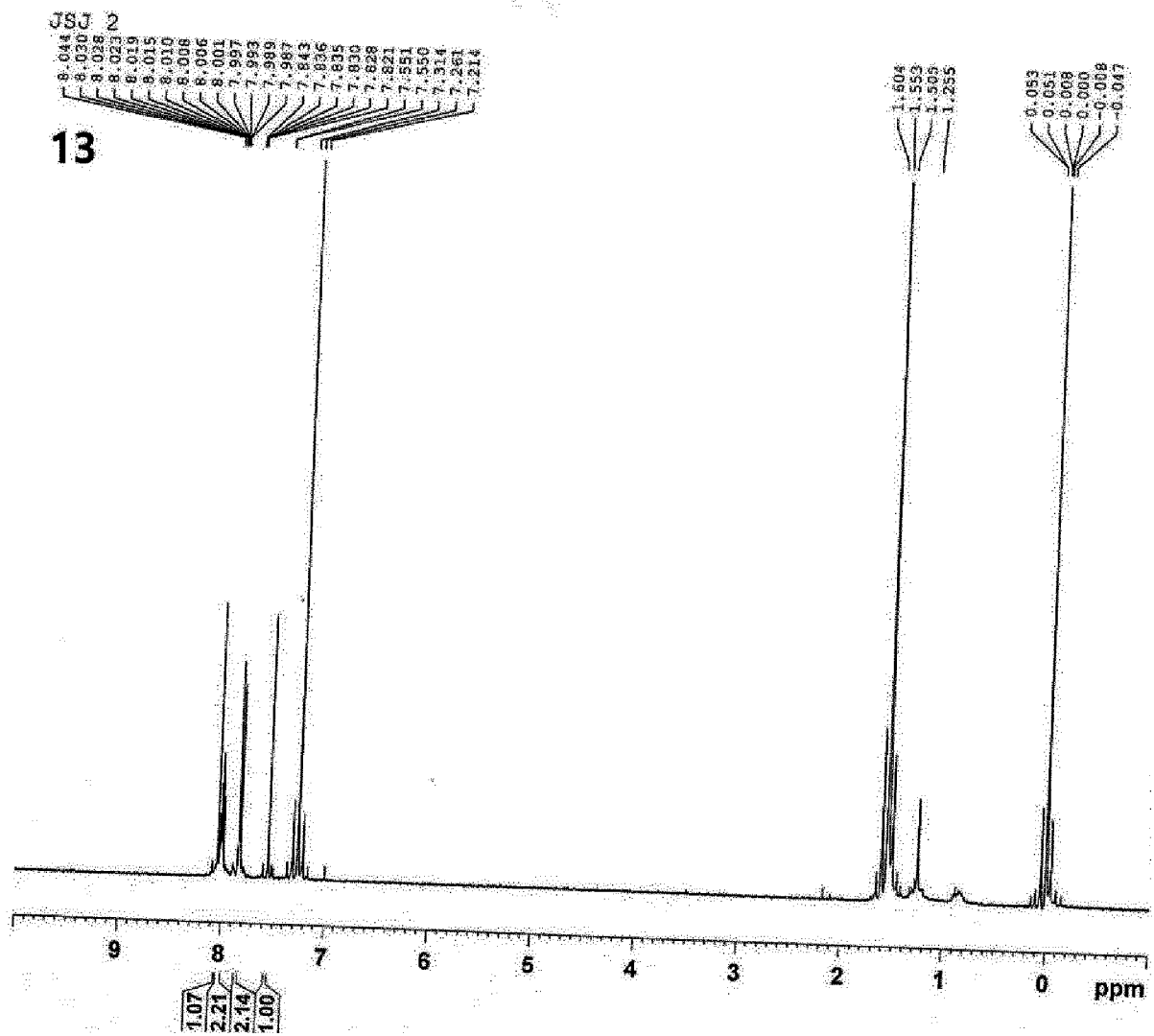


[도 31]



[도32]

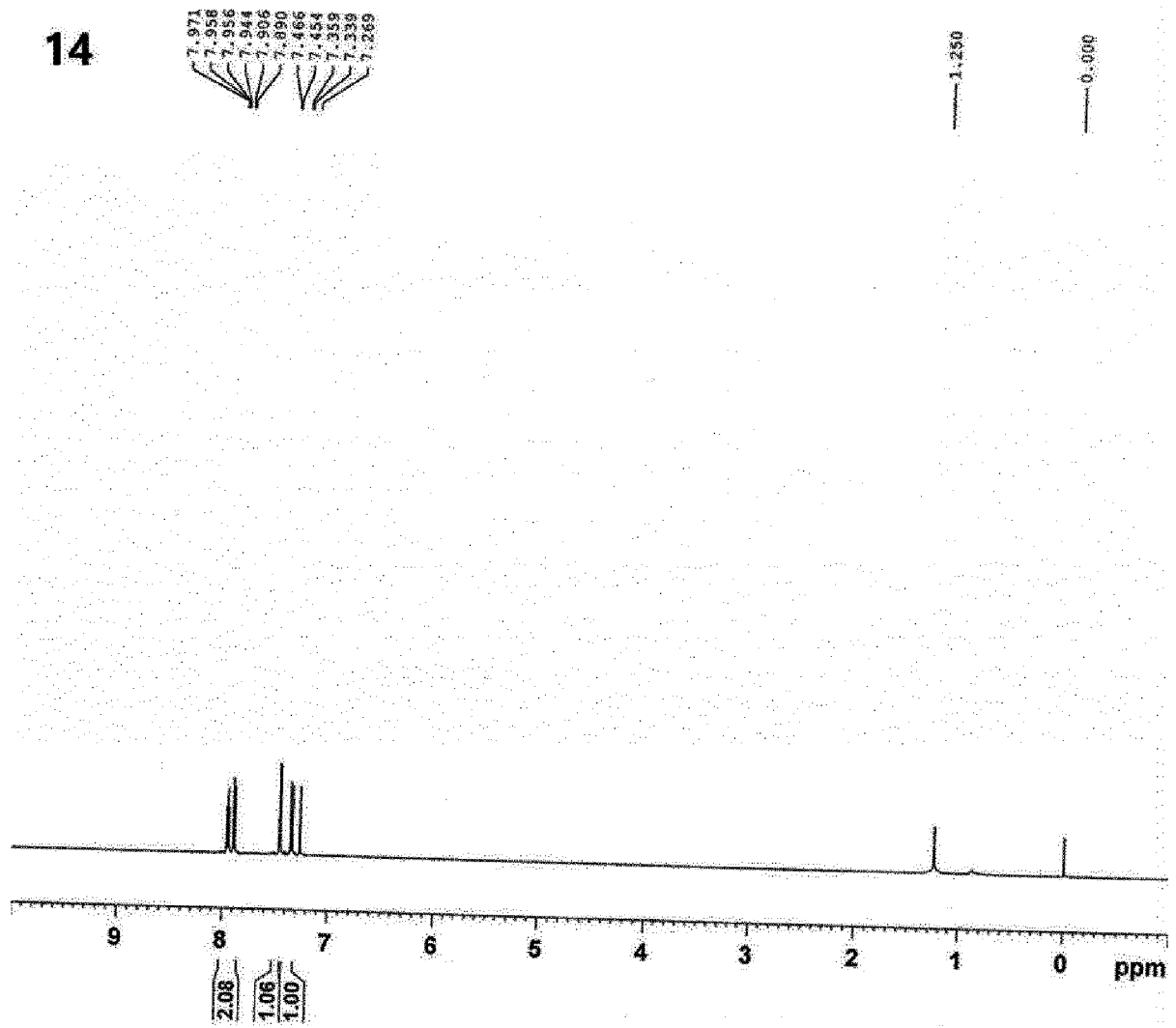
Fu-3-IN-28 (28%)



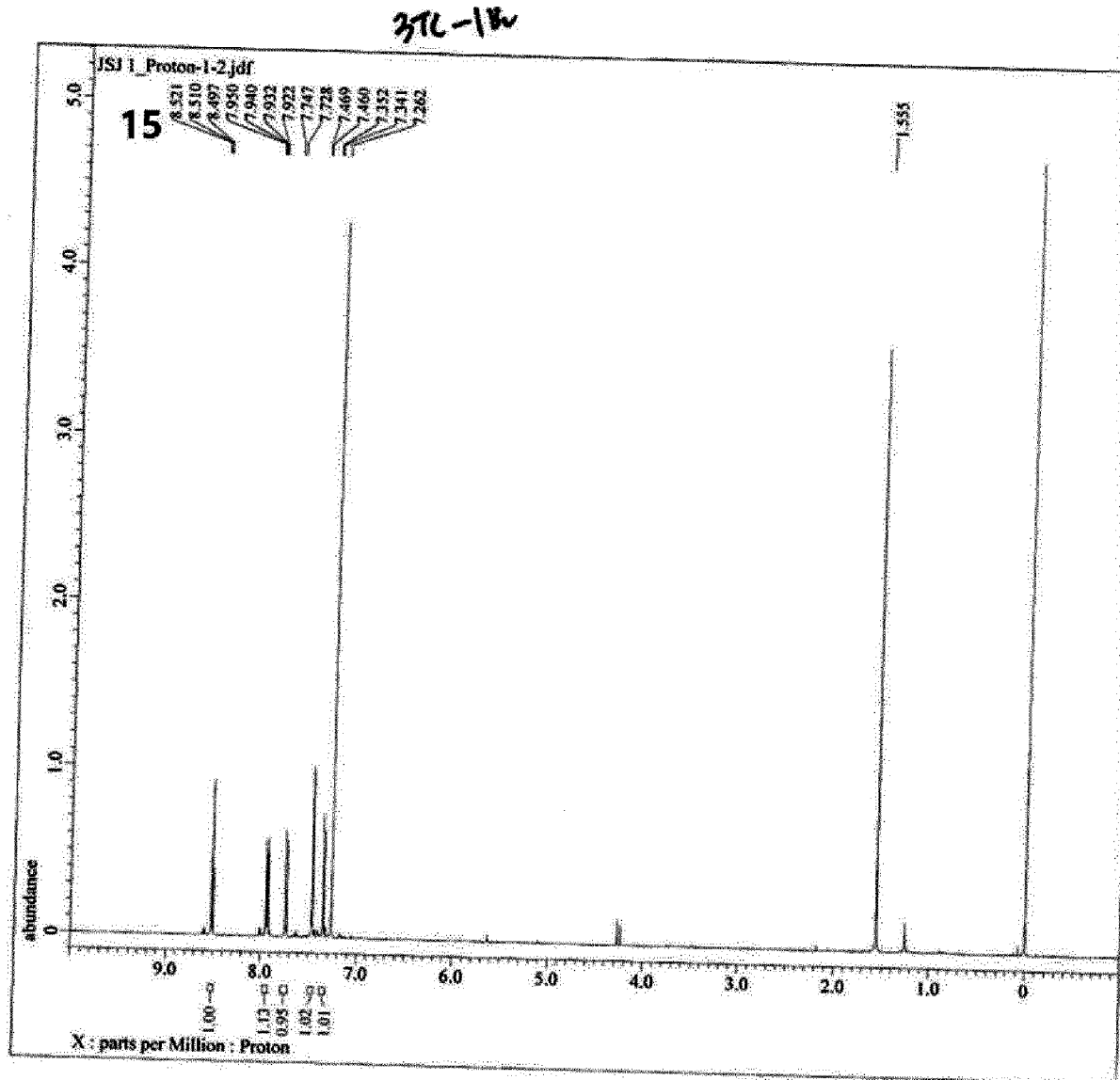
[도33]

Fu3TC

14

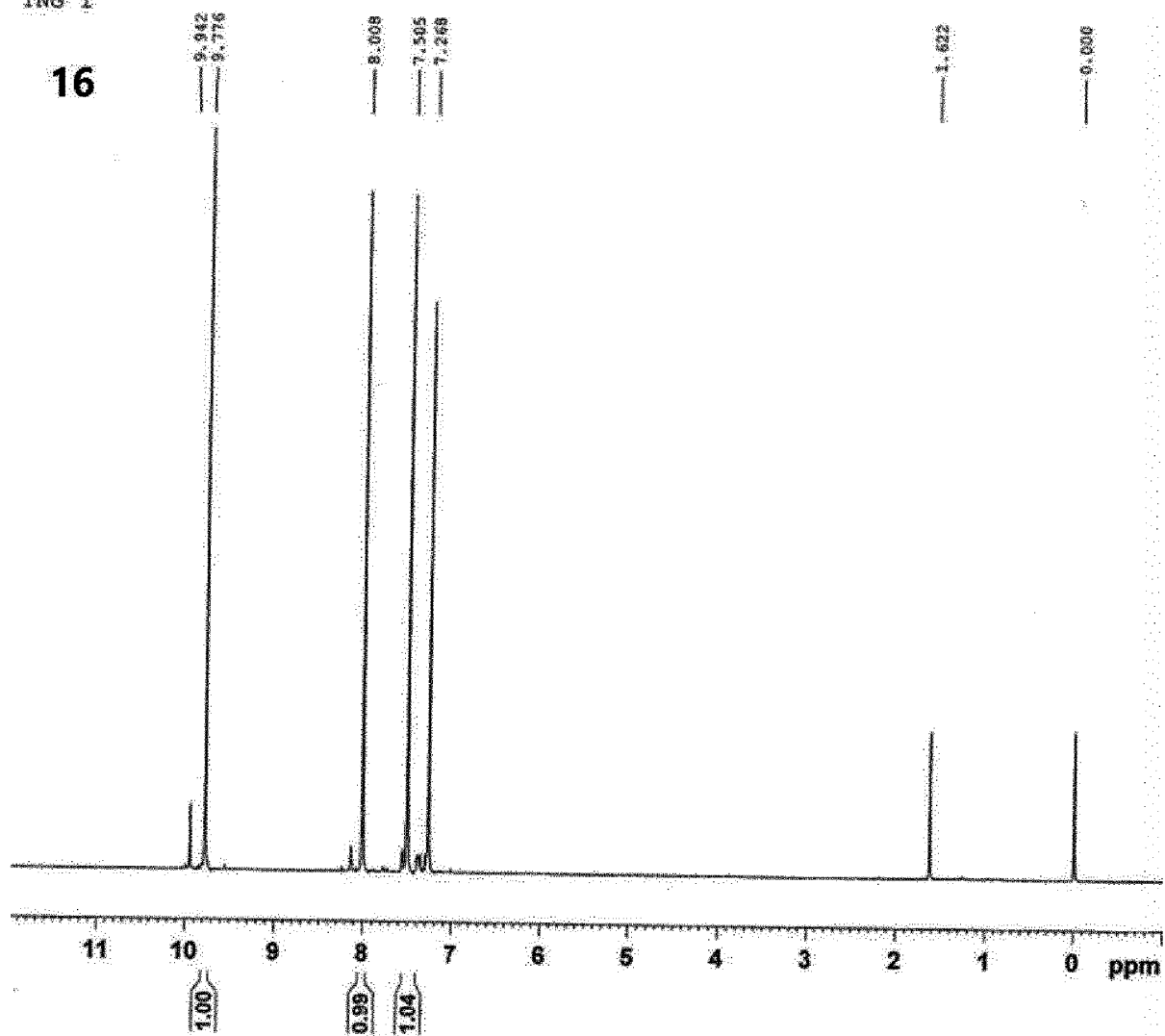


[도34]

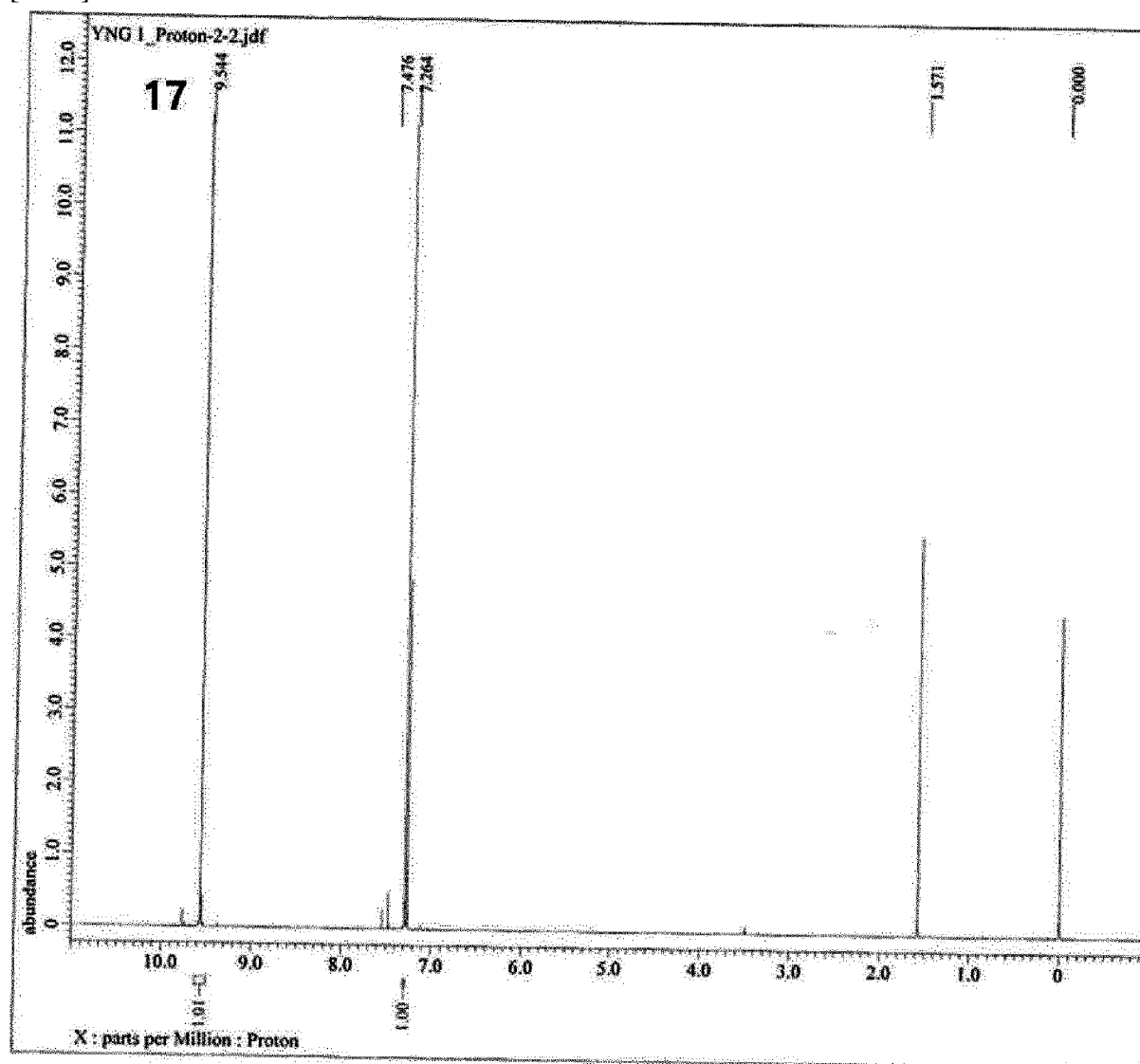


[도35]

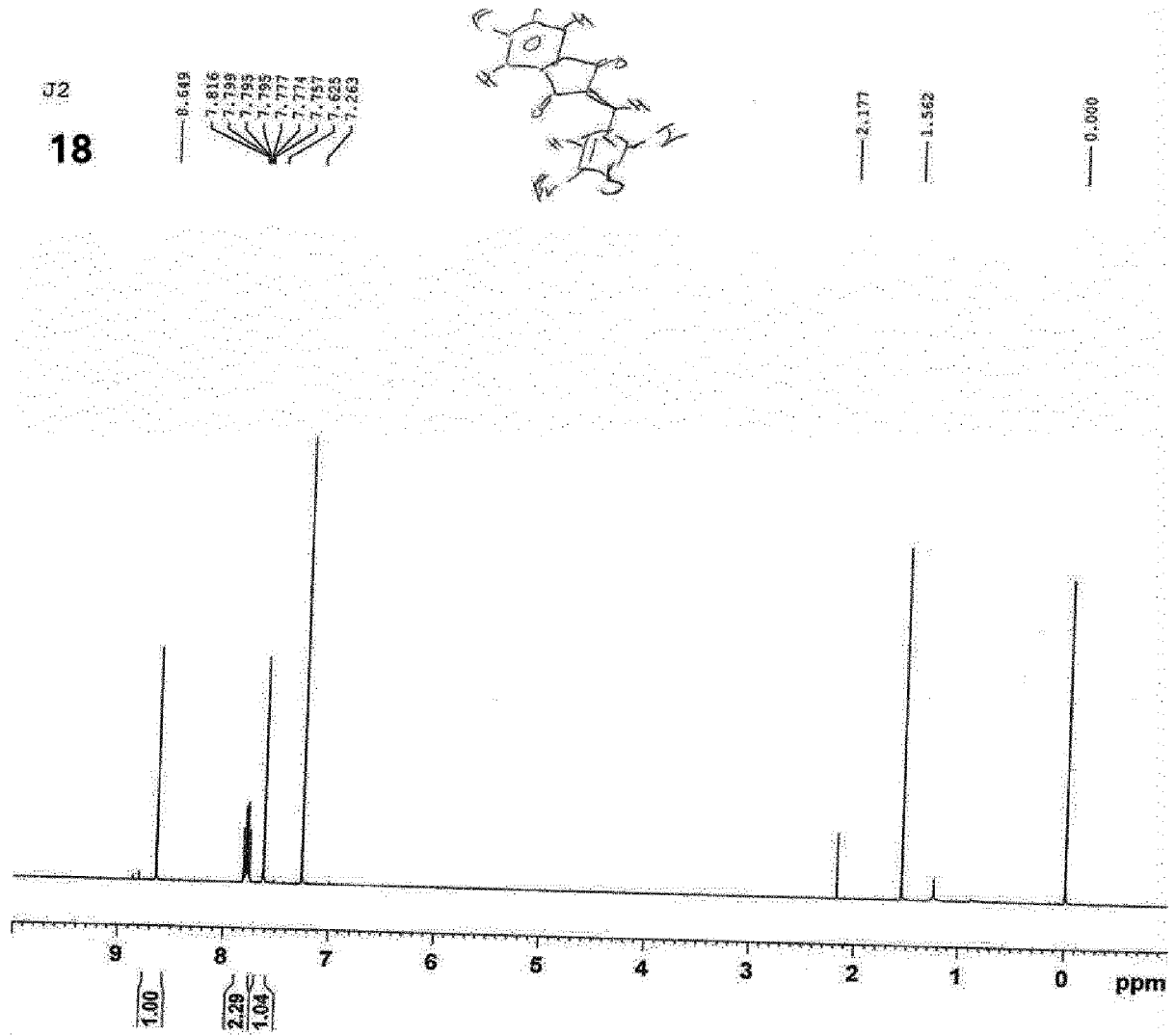
YNG 1



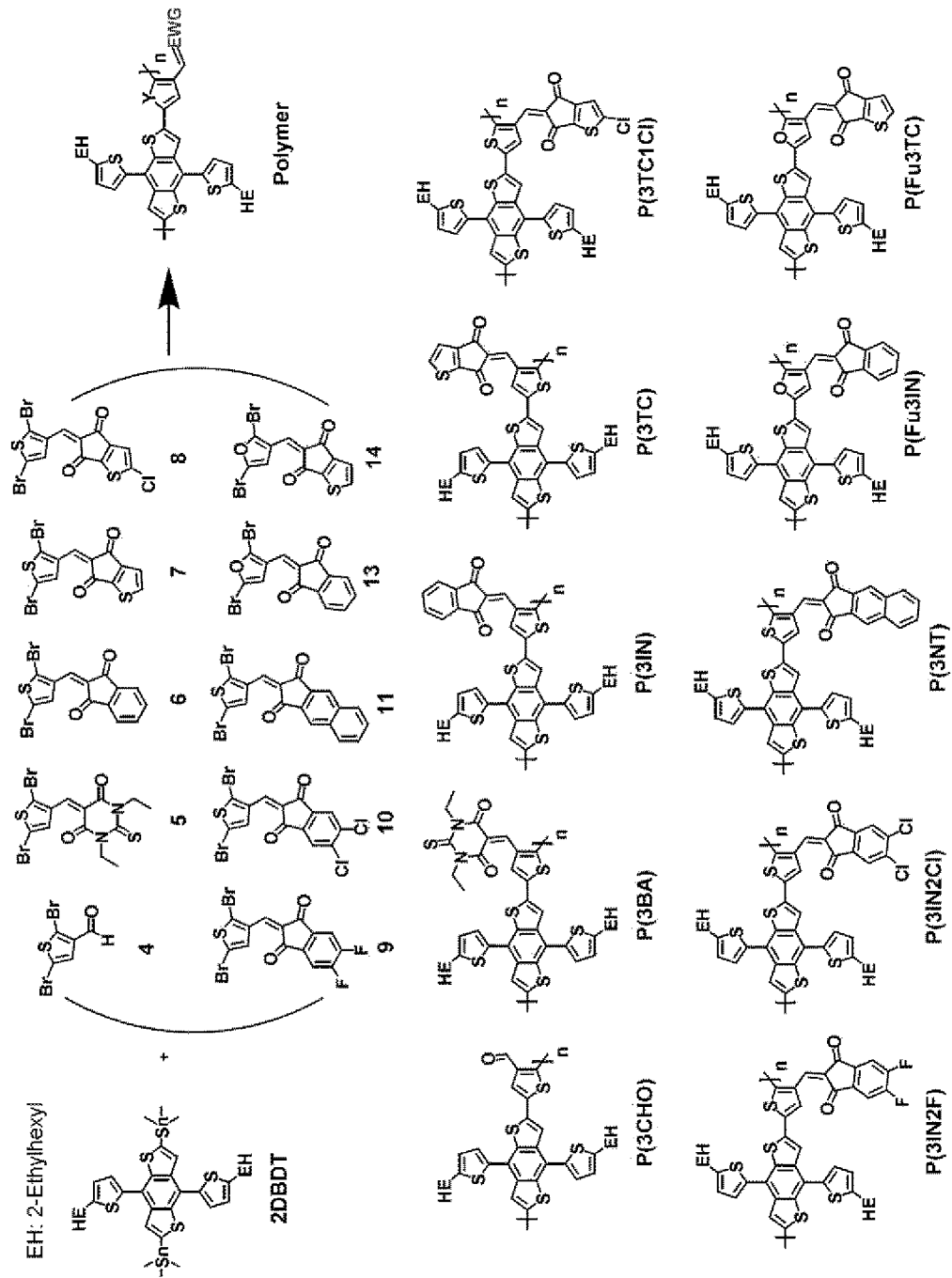
[도36]



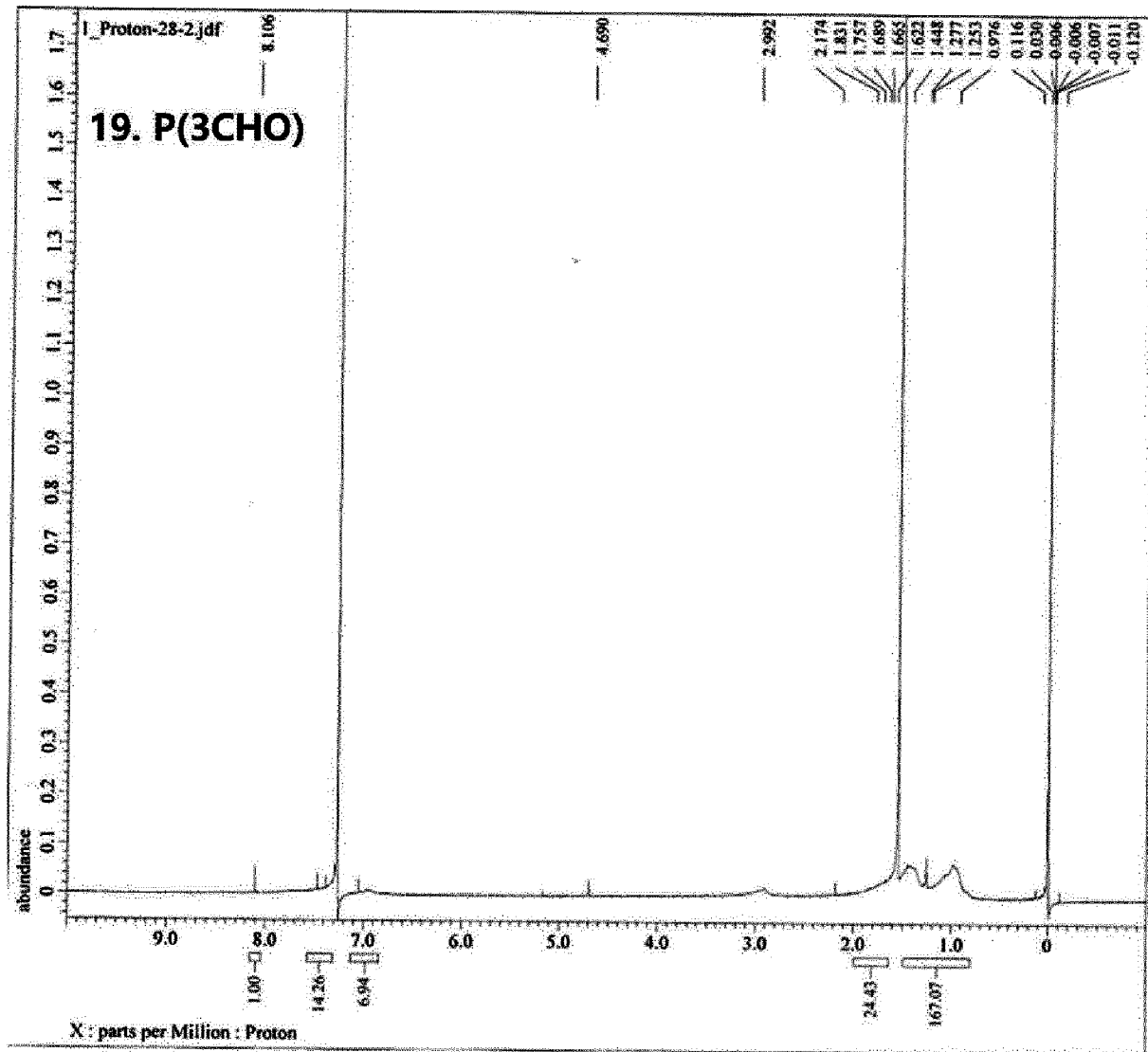
[도37]



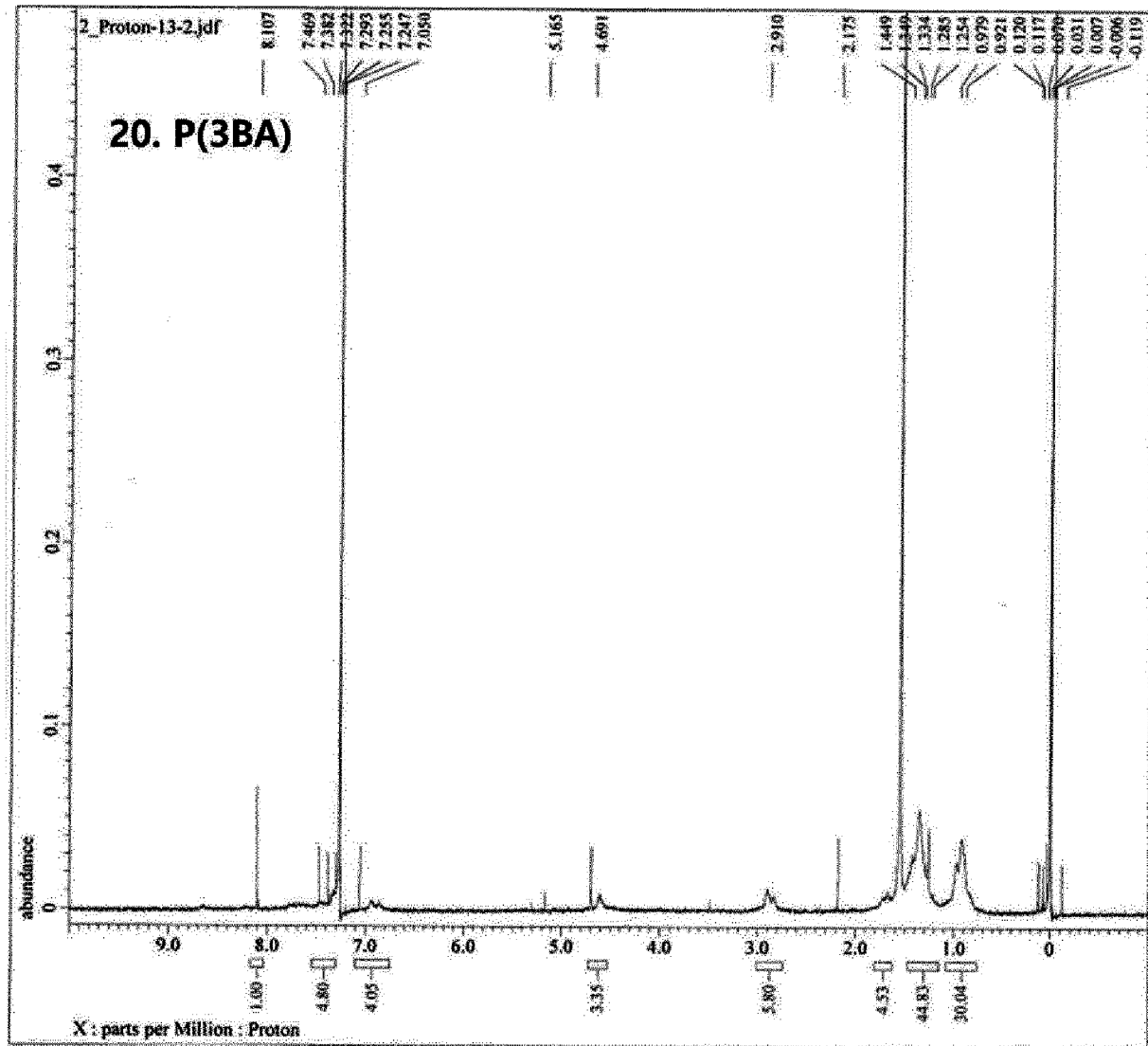
[도38]



[도39]

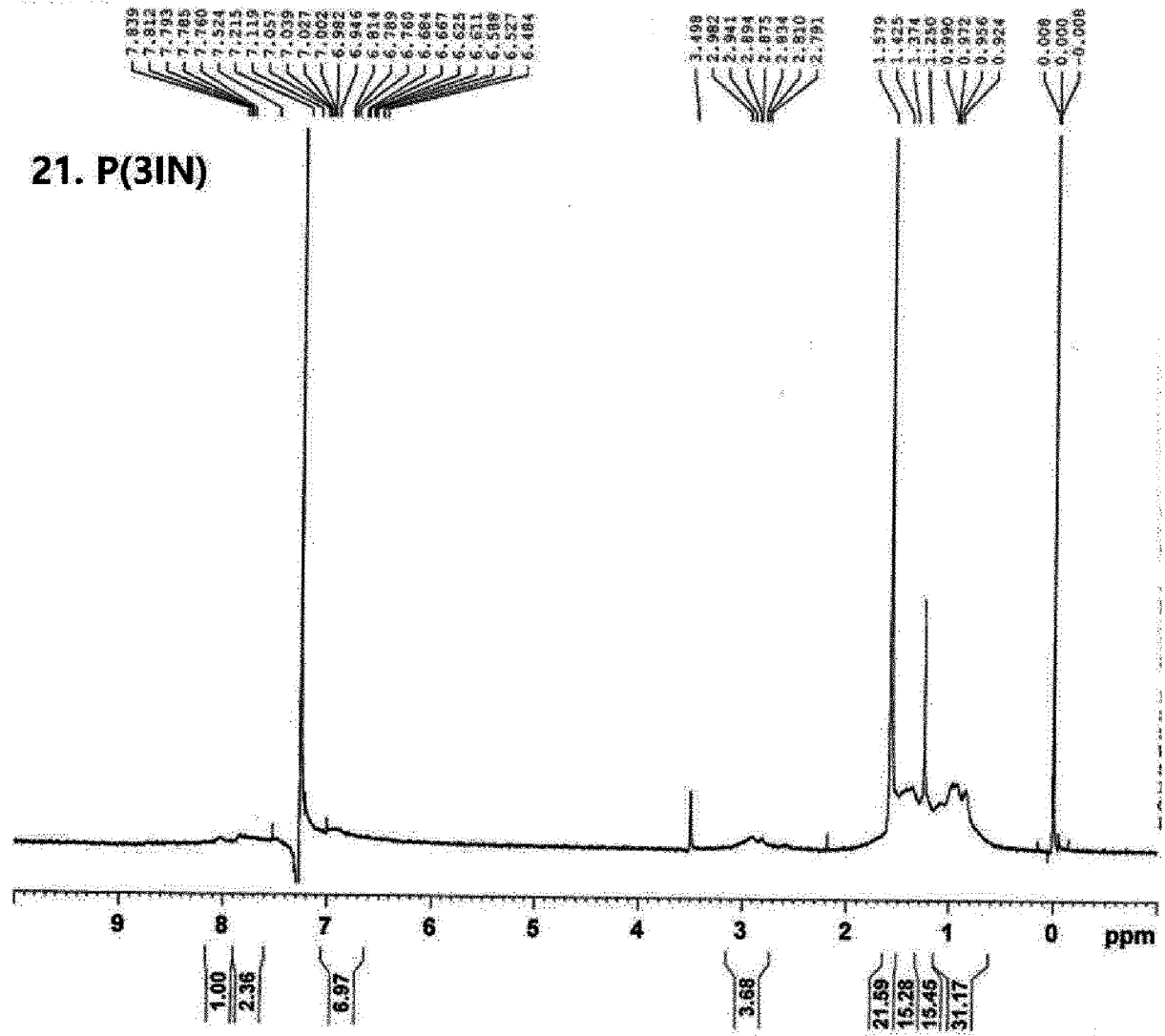


[도40]

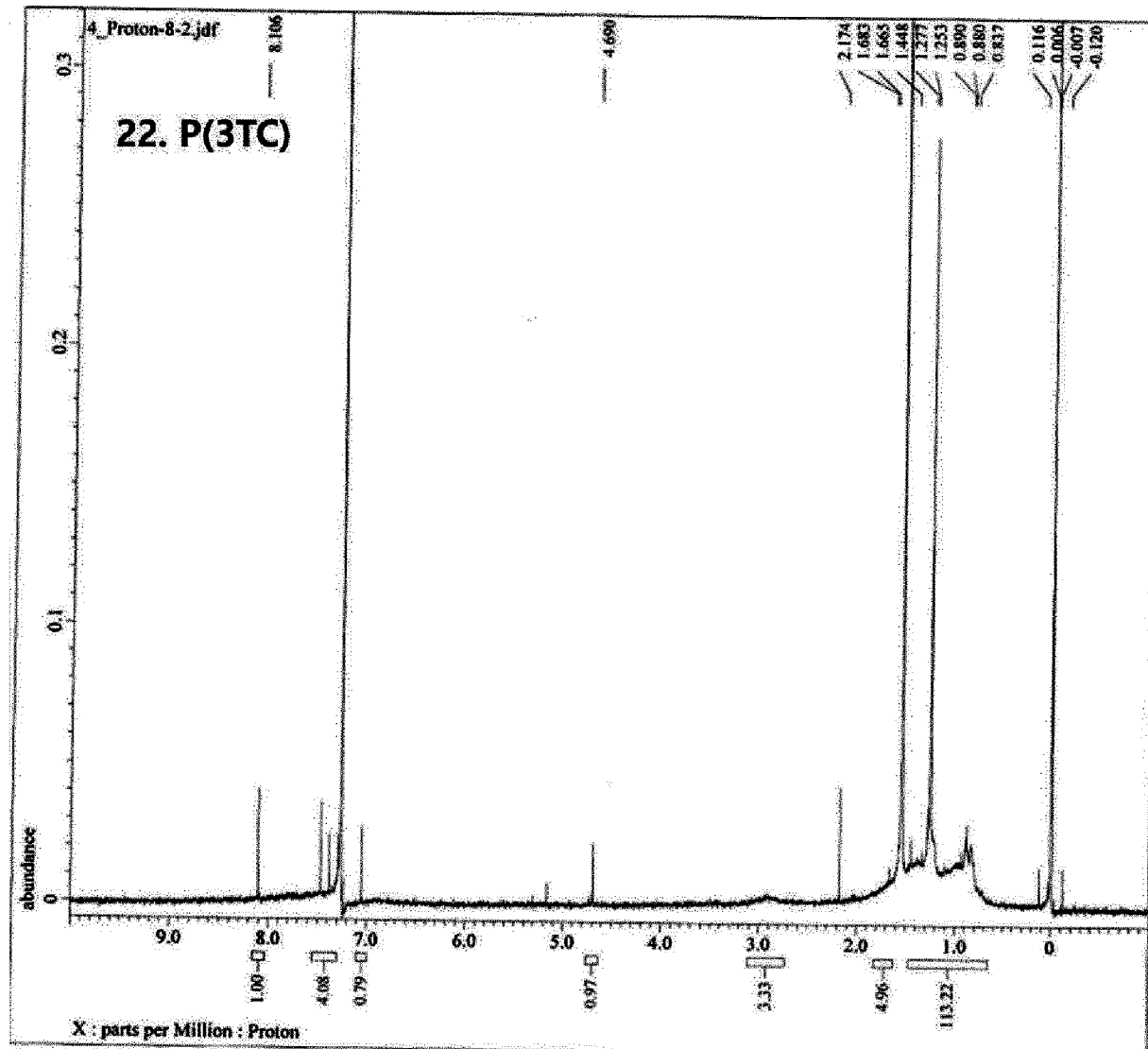


[도41]

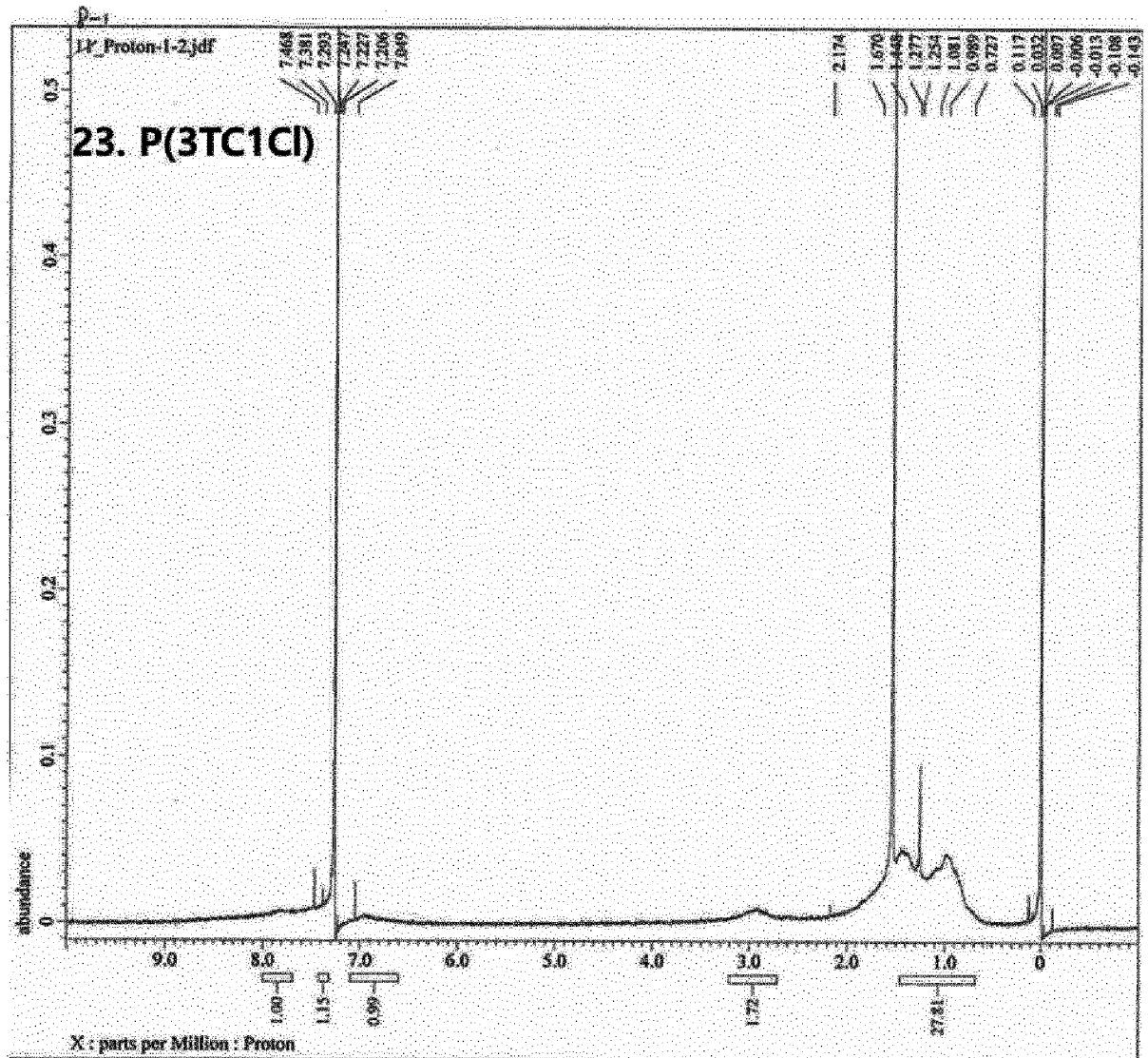
P(3IN)



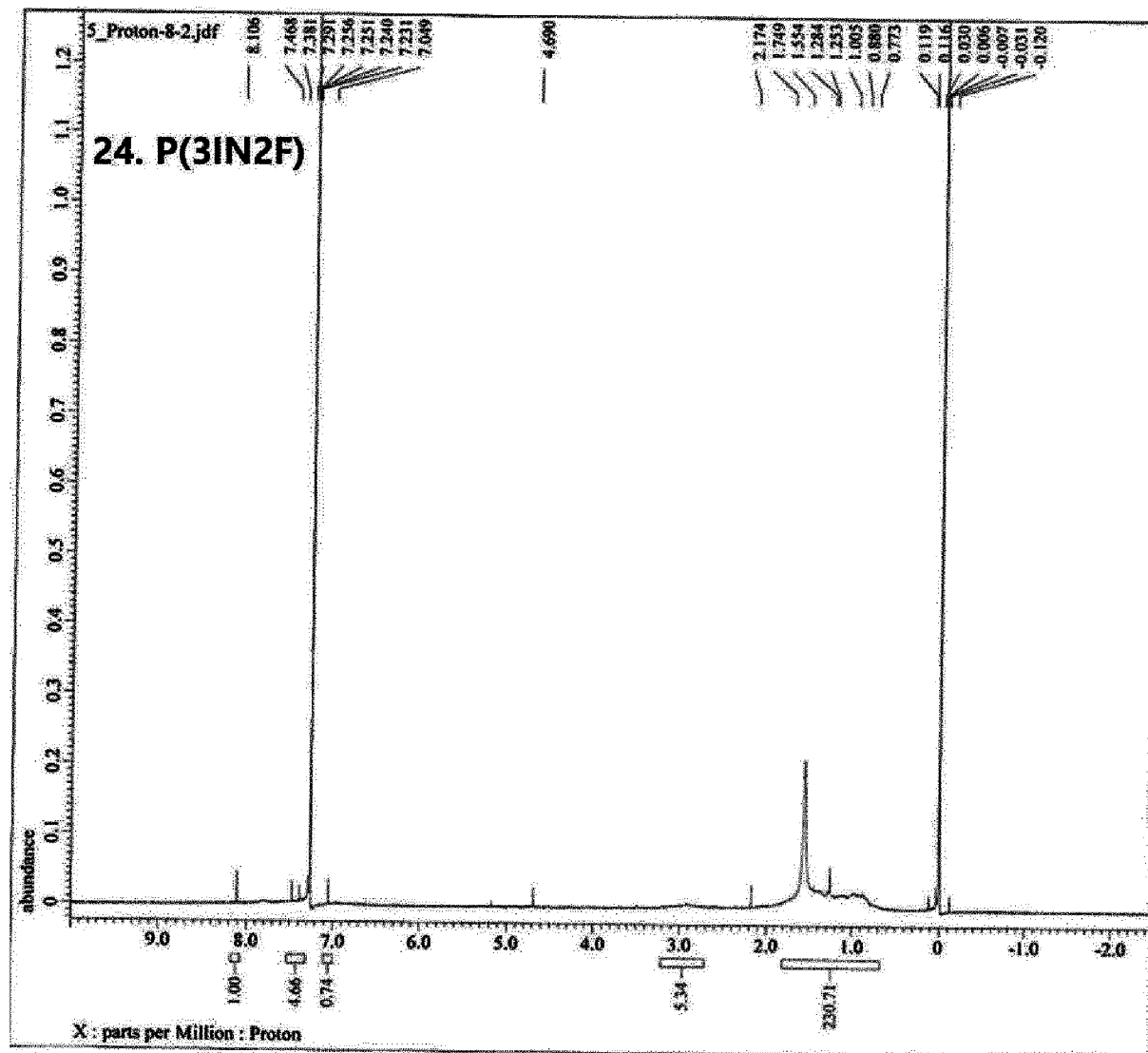
[도42]



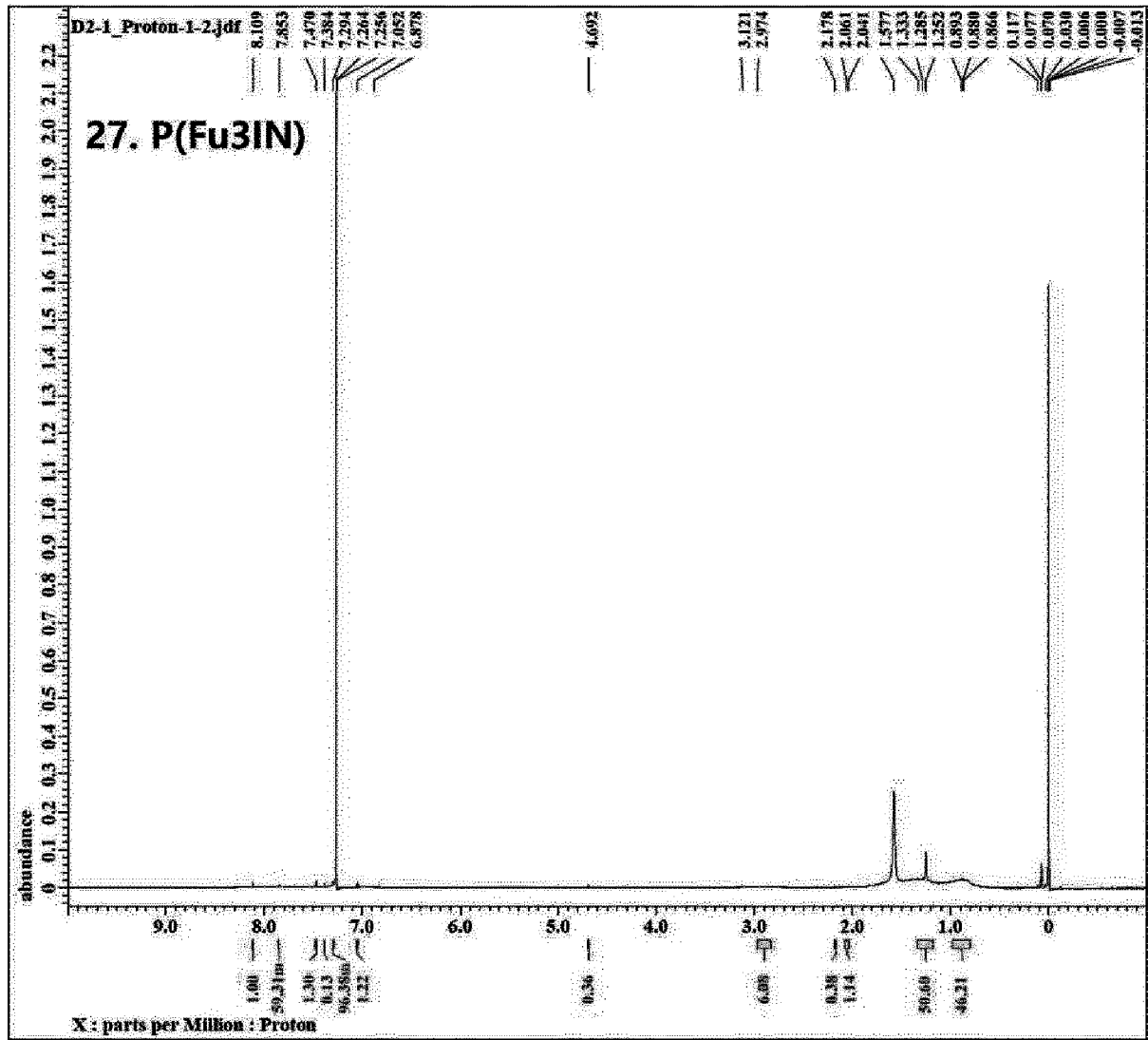
[도43]



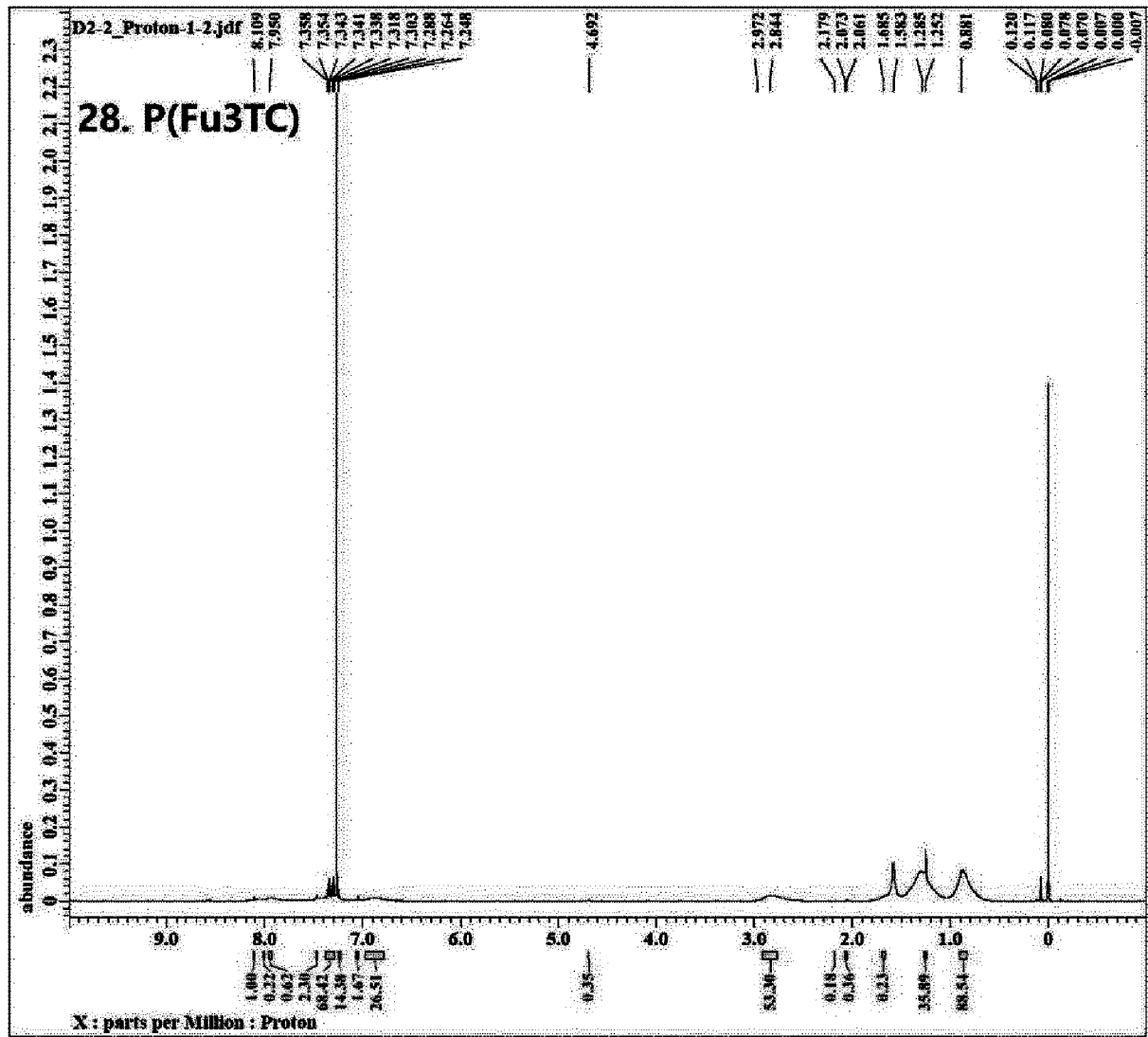
[도44]



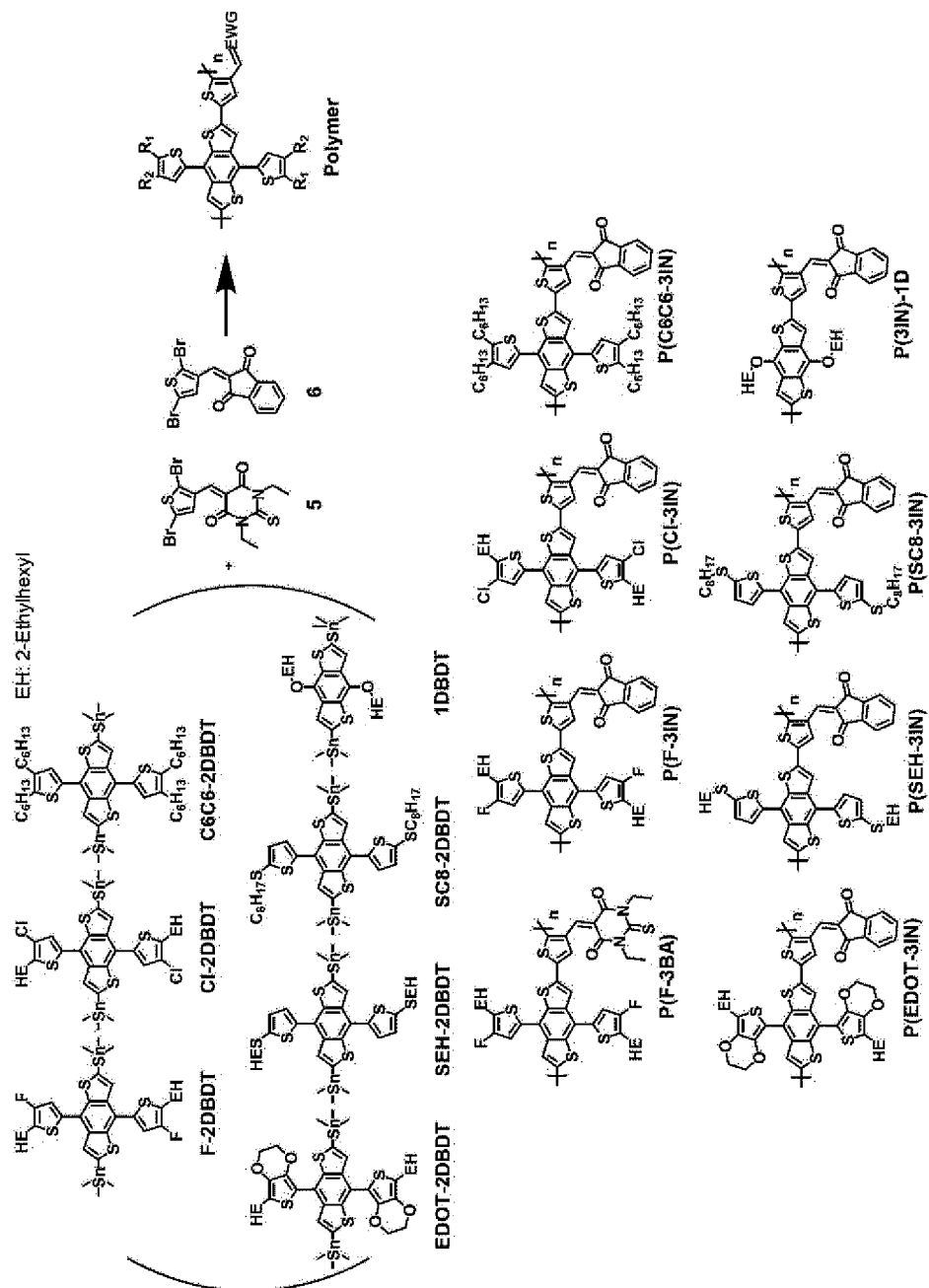
[도45]



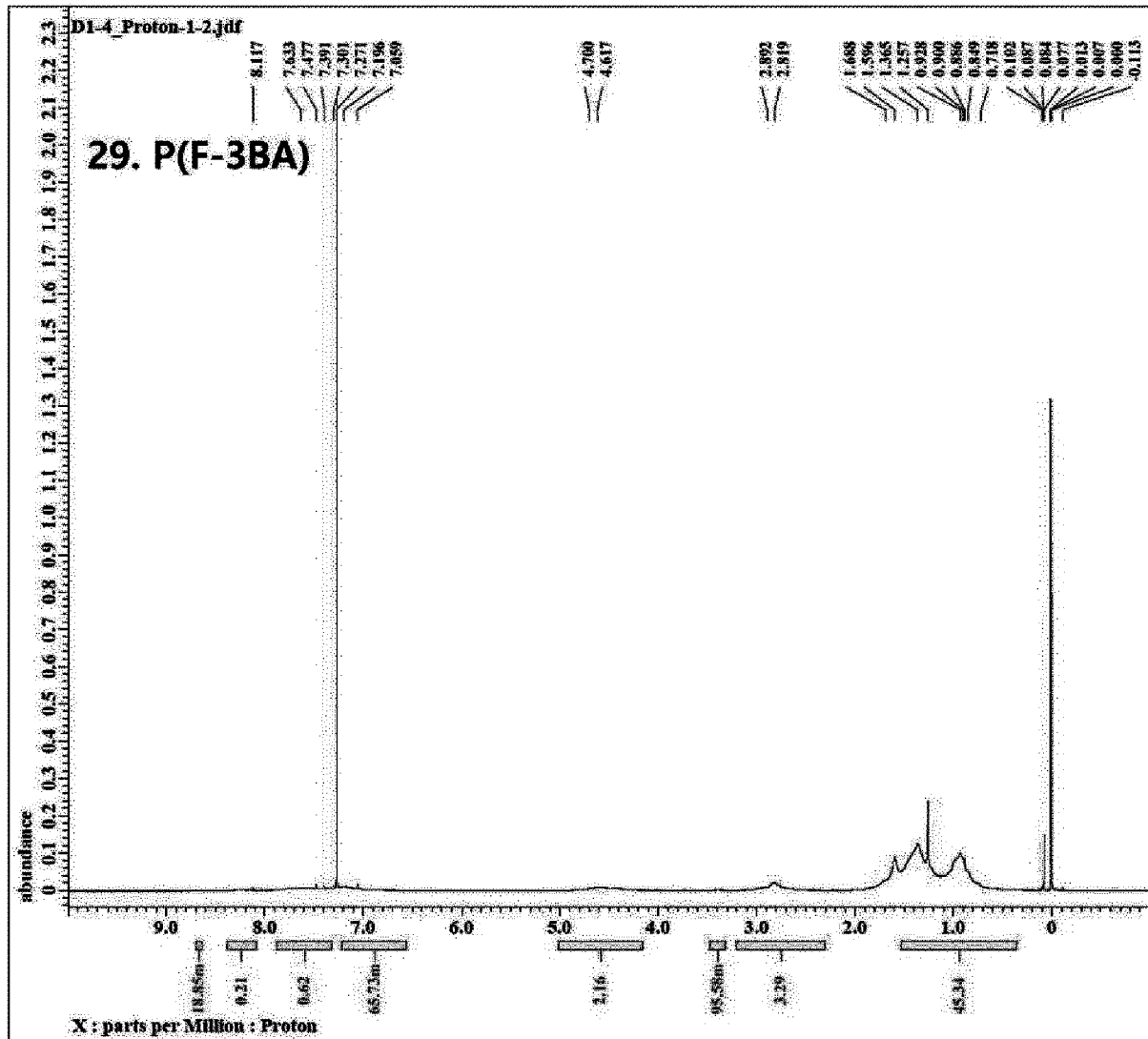
[도46]



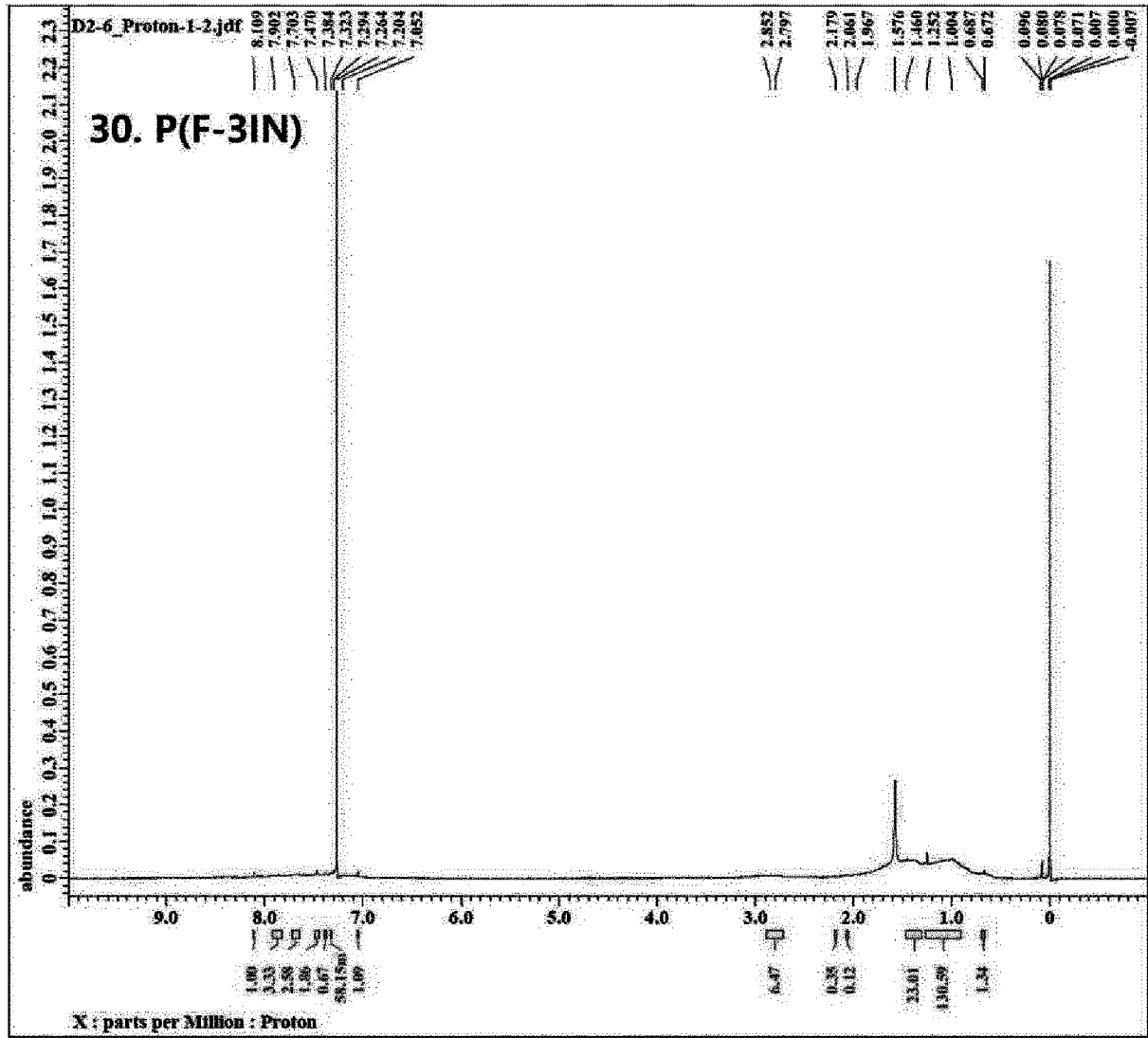
[547]



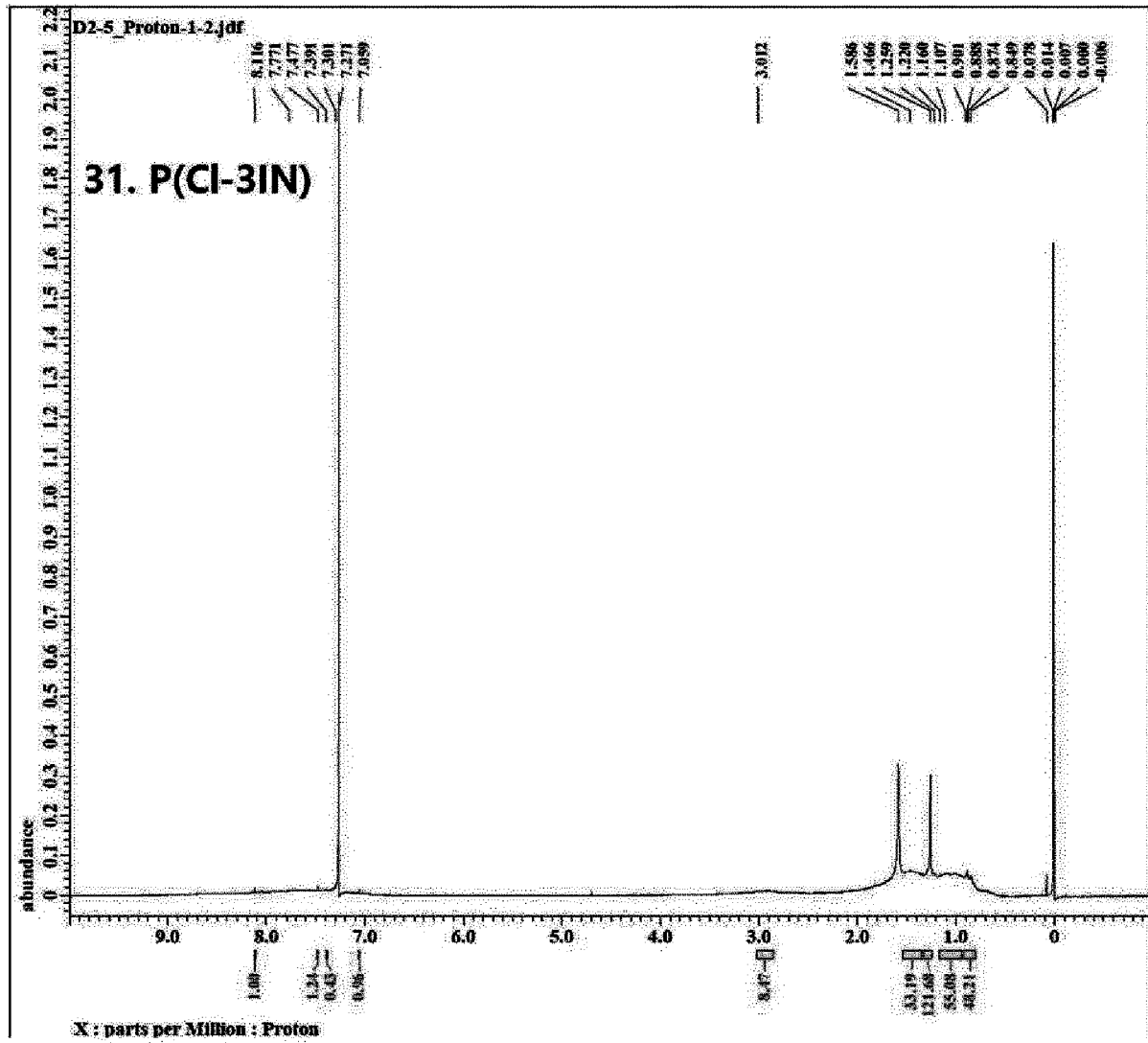
[도48]



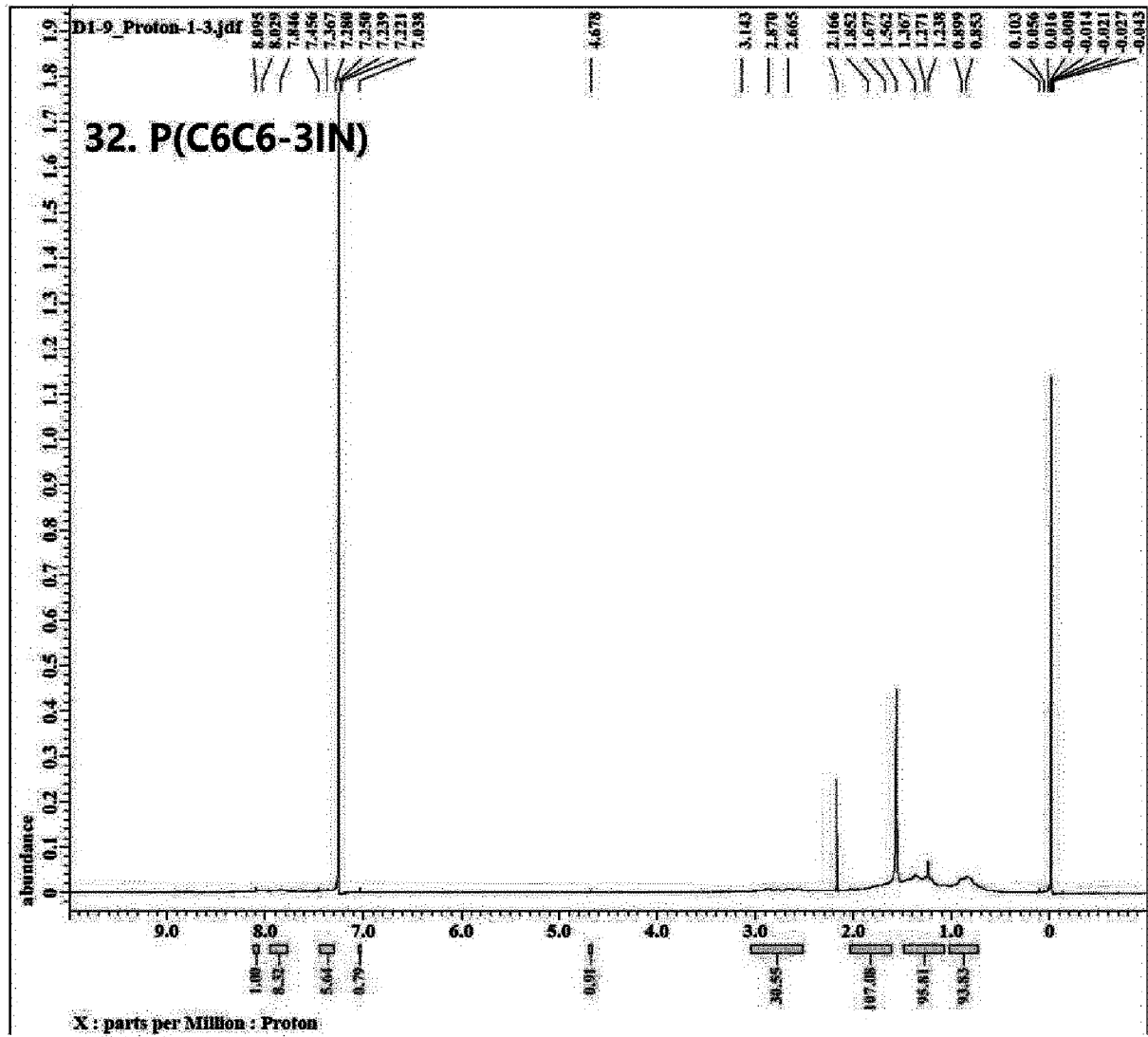
[도49]



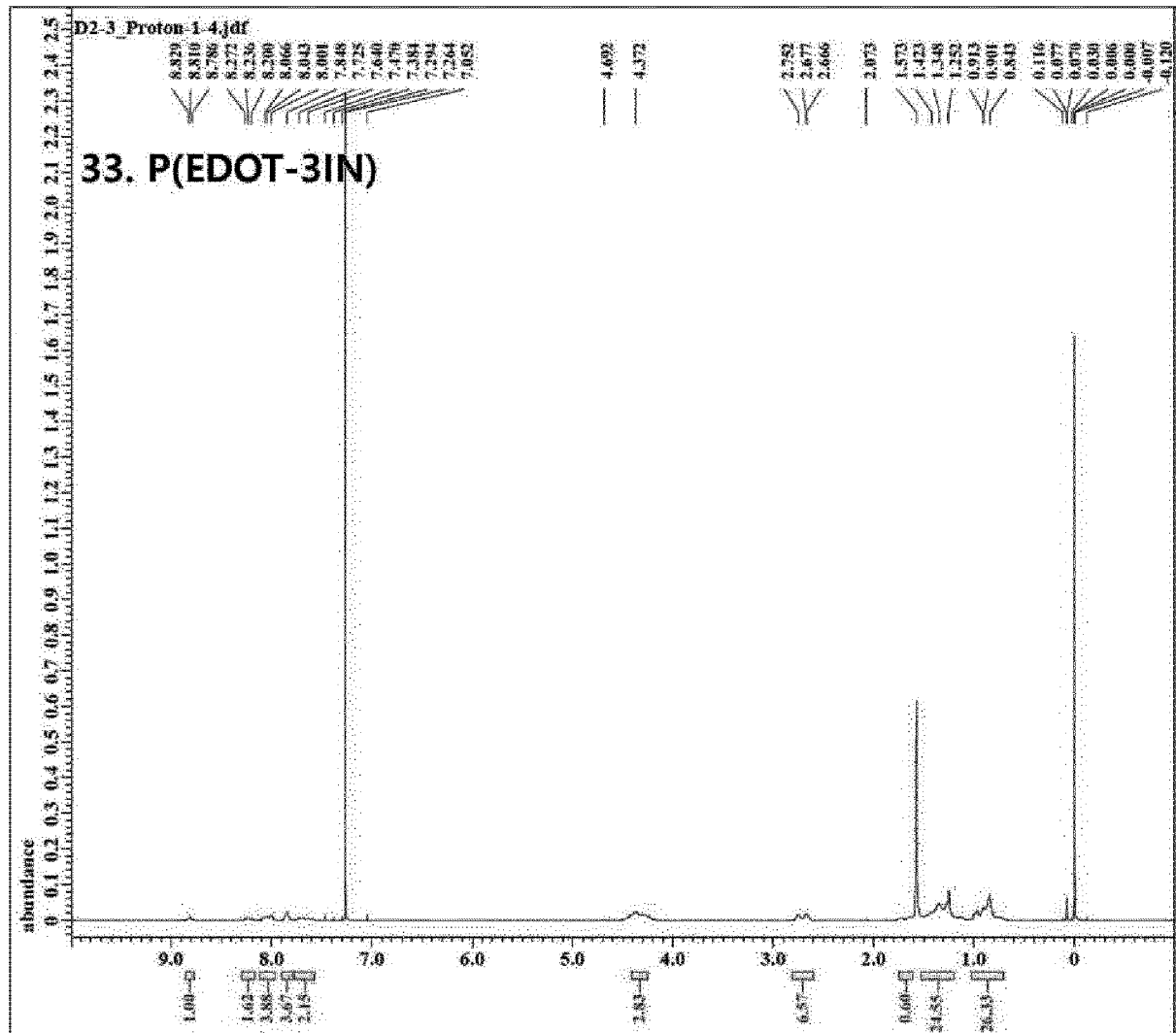
[도50]



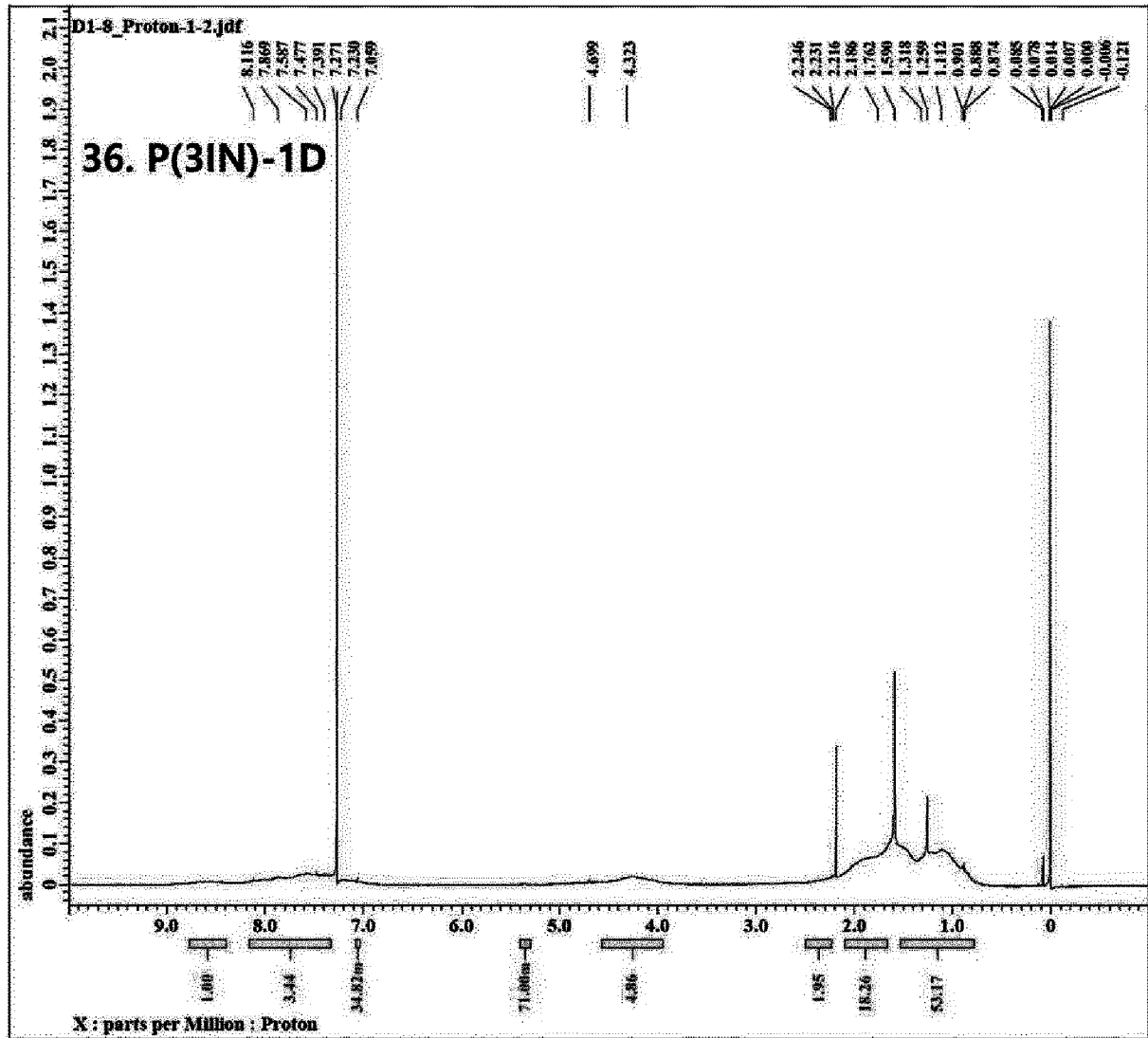
[도51]



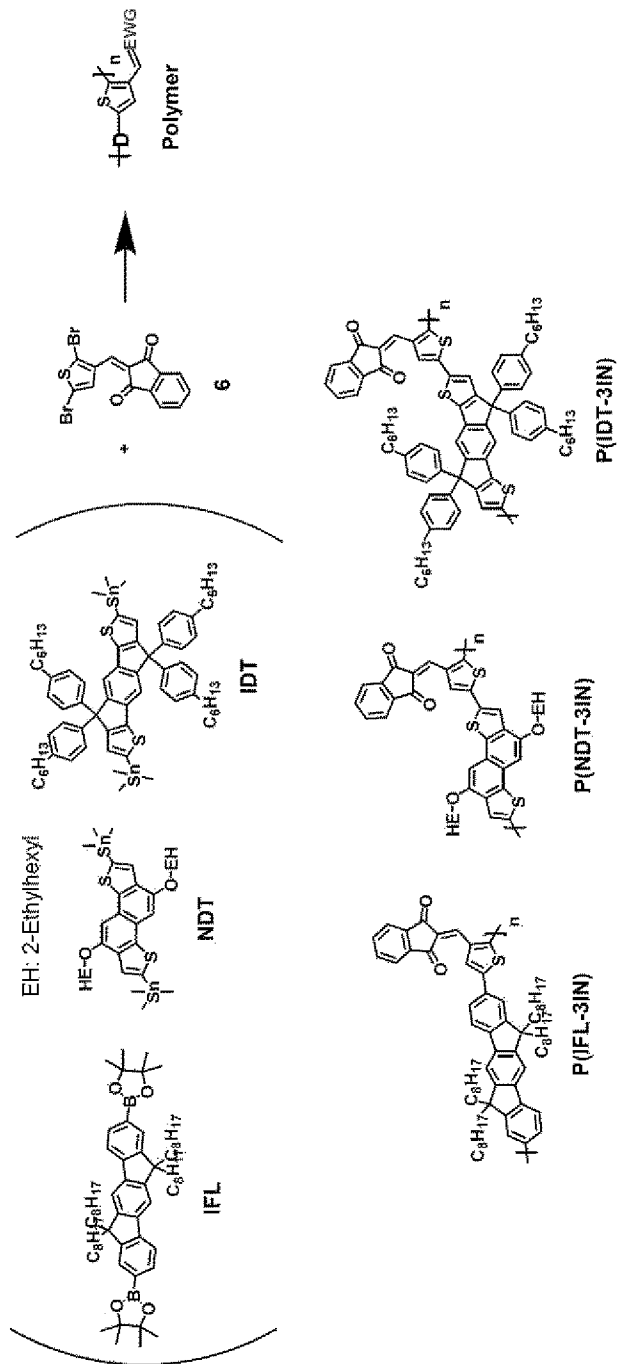
[도52]



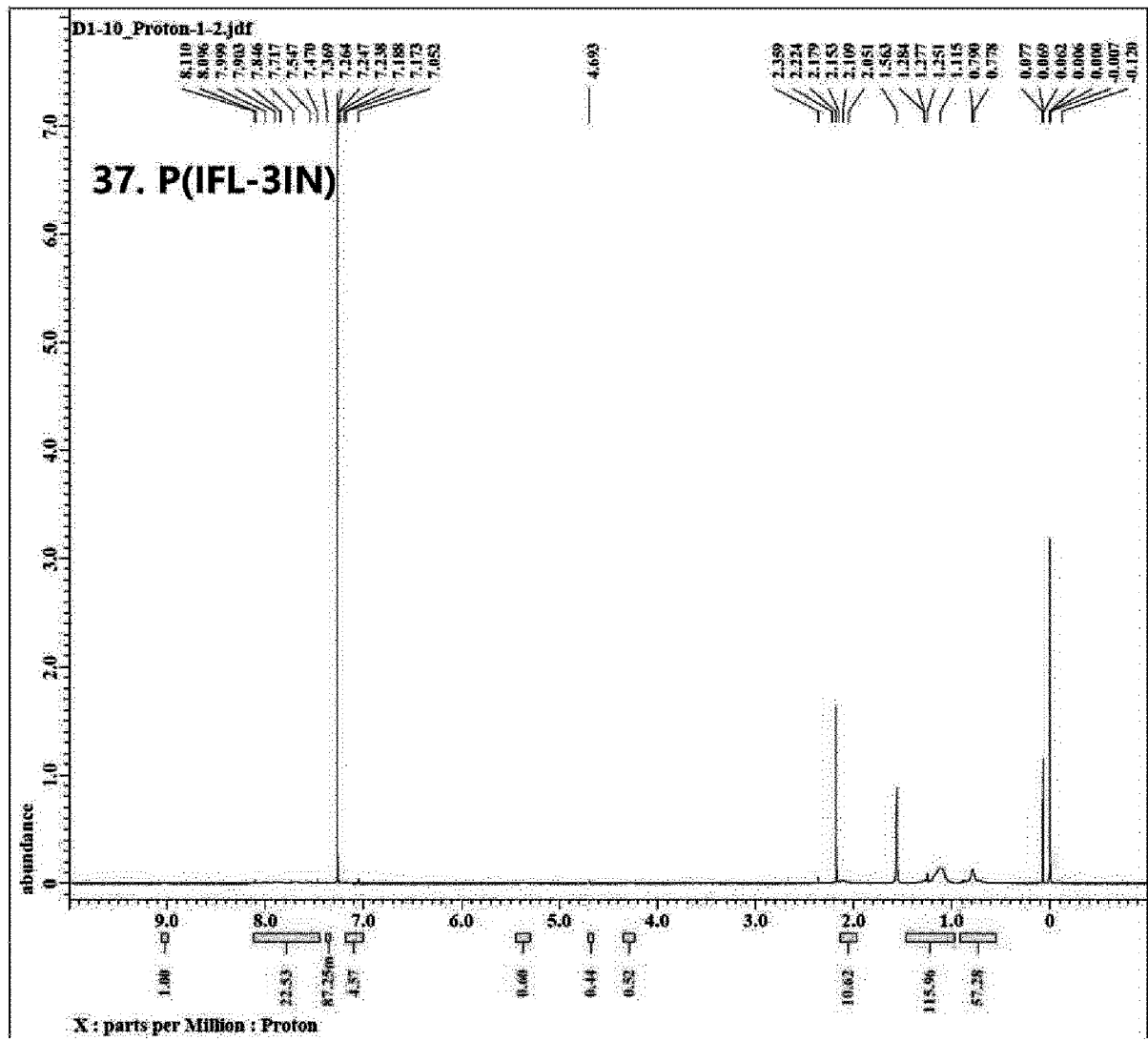
[도53]



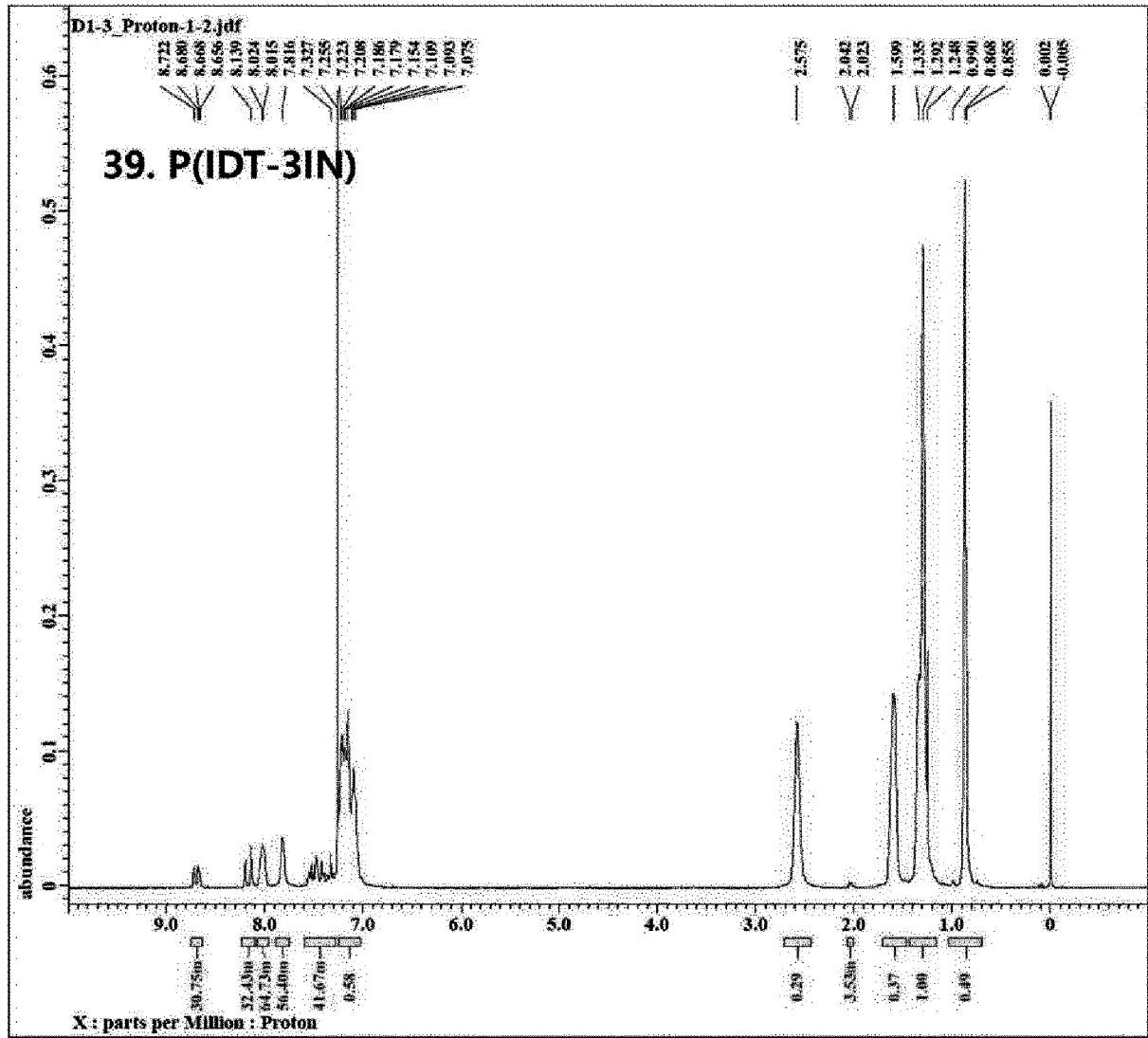
[도54]



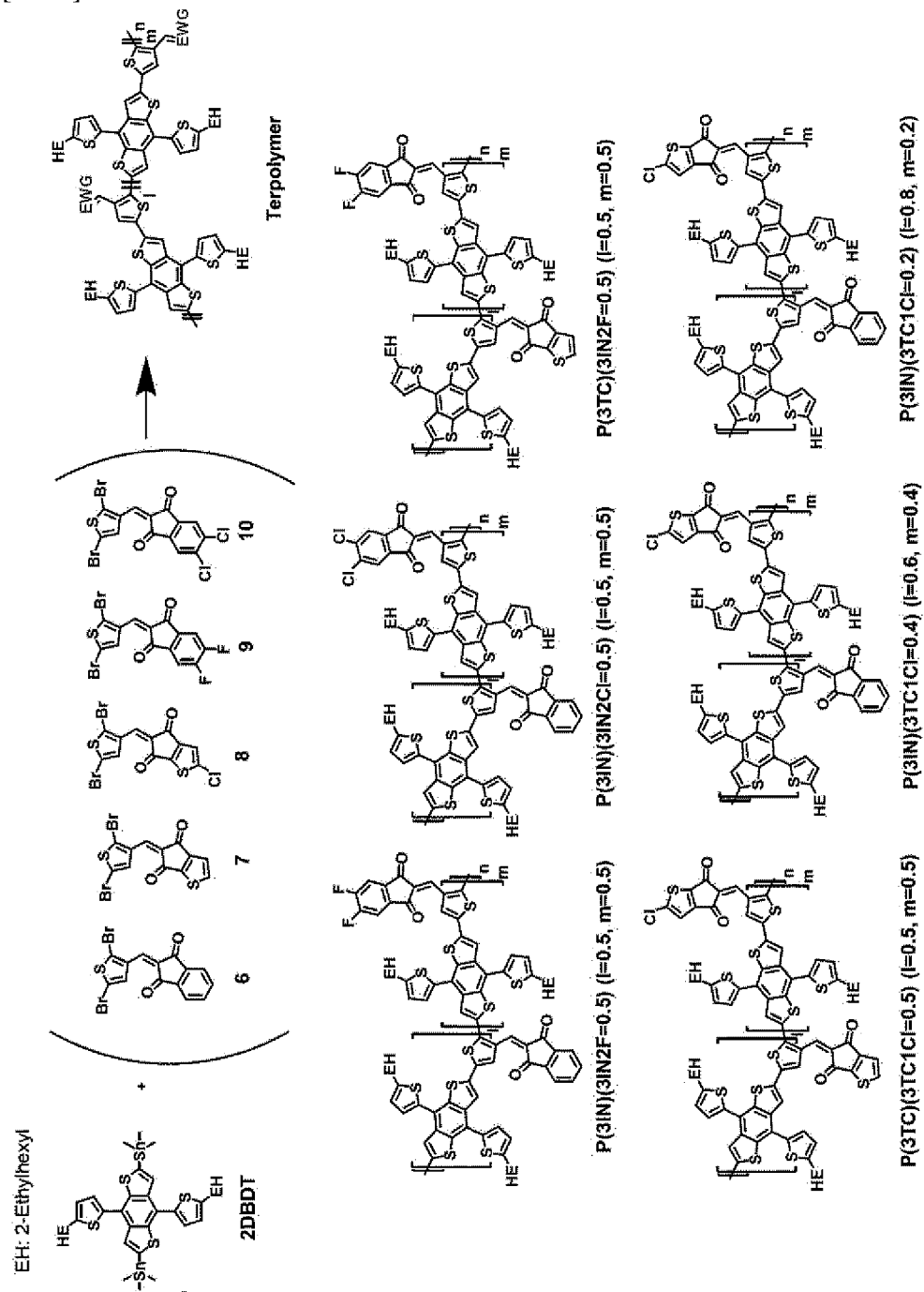
[도55]



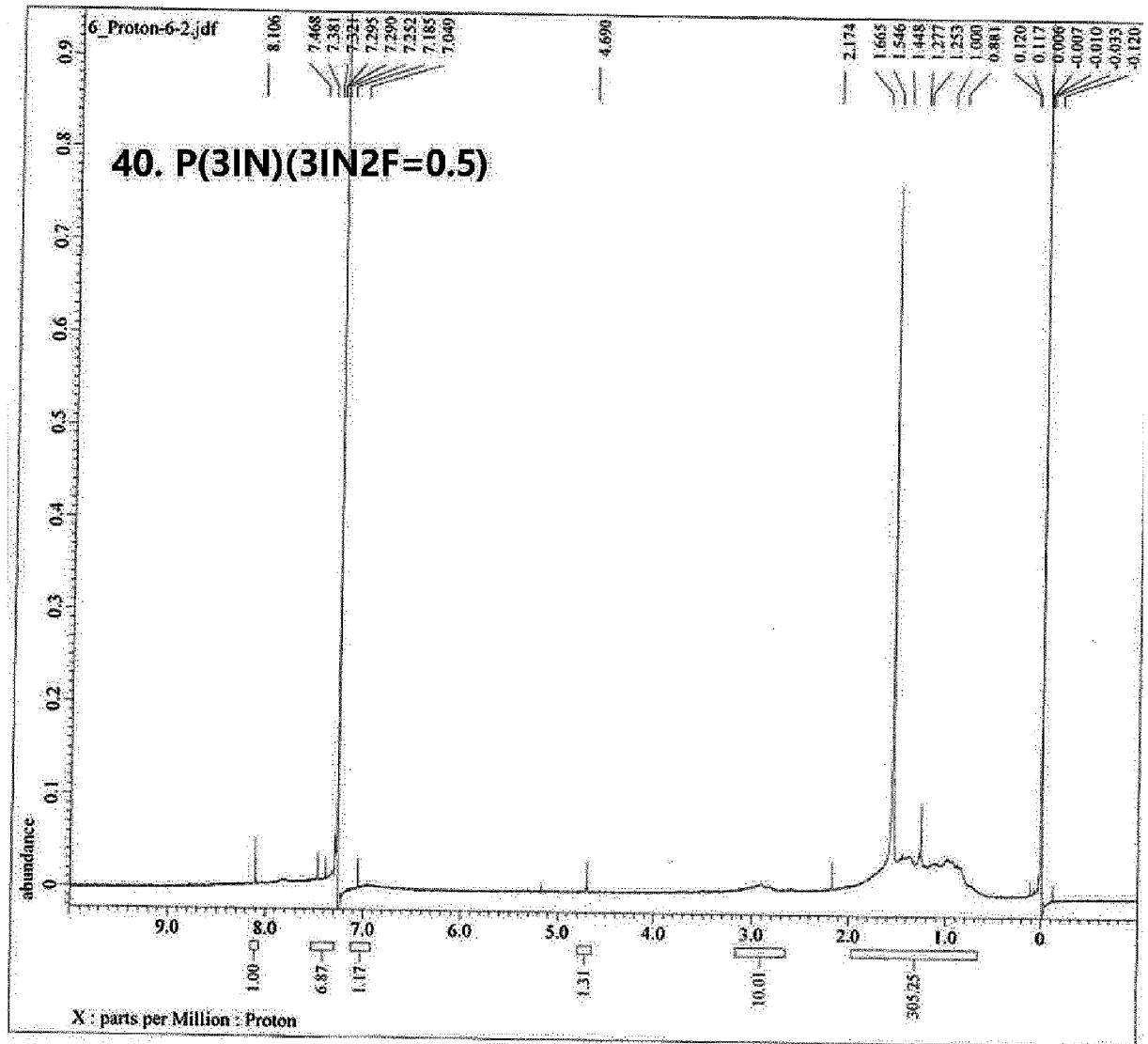
[도56]



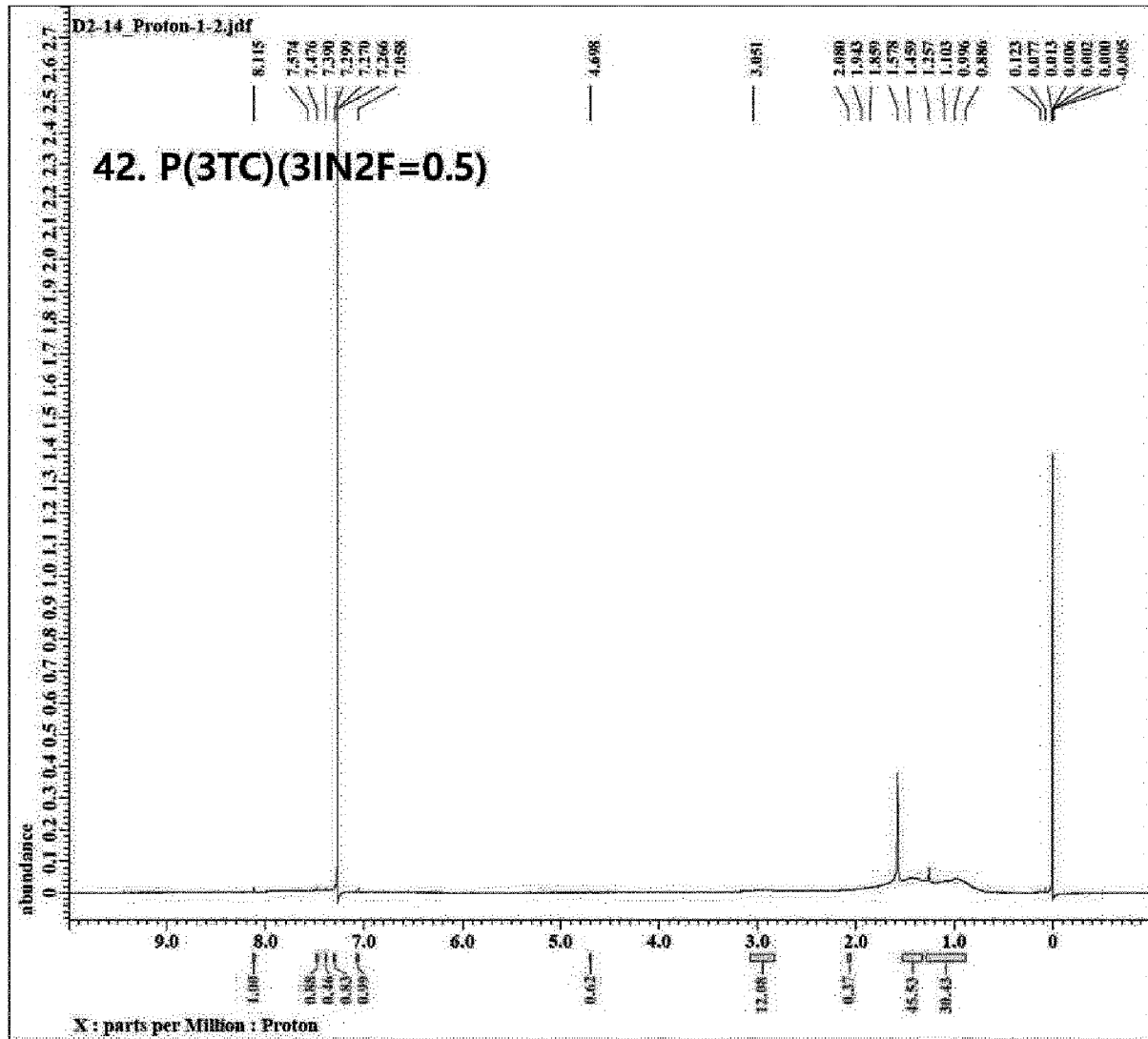
[도57]



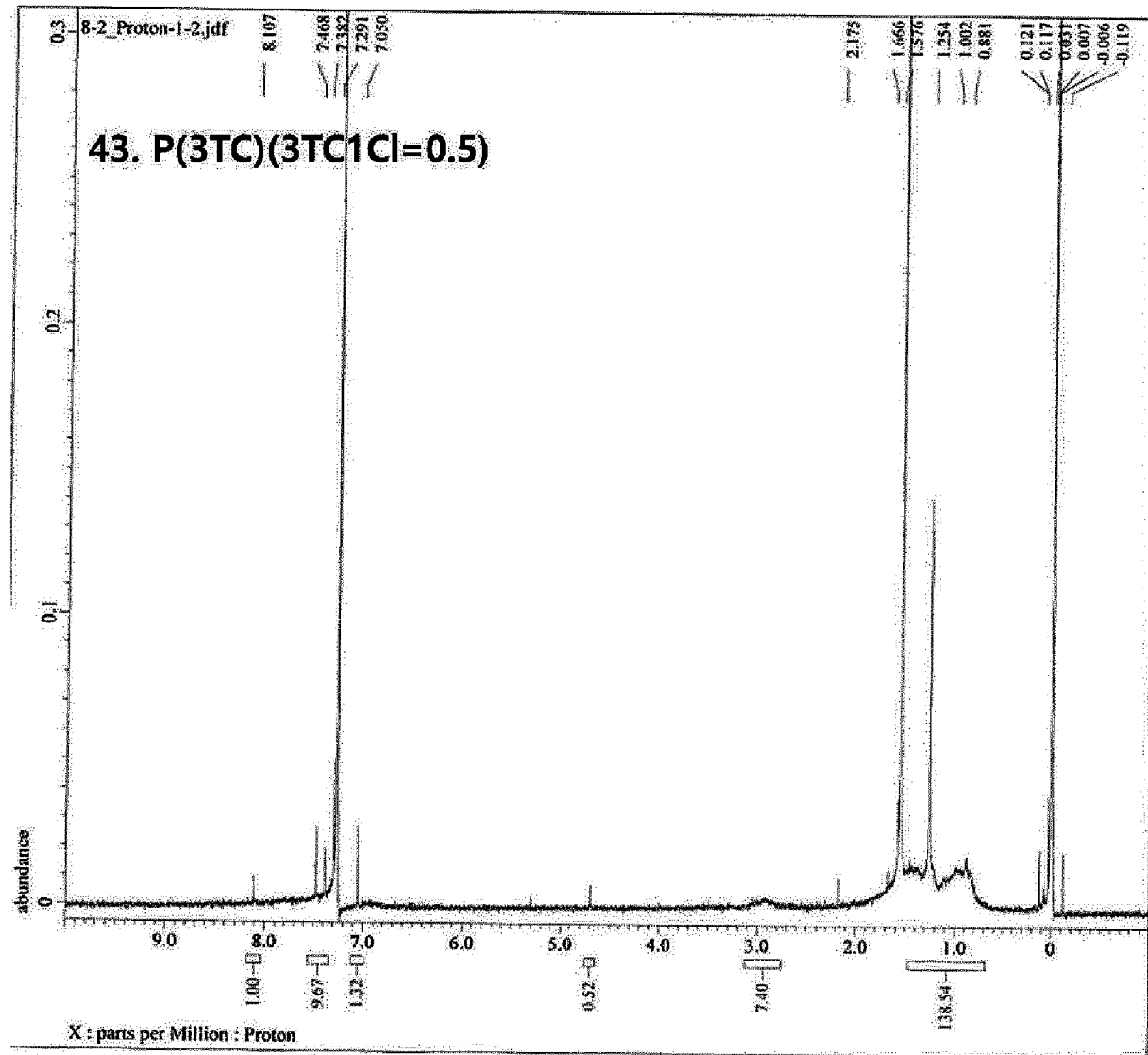
[도58]



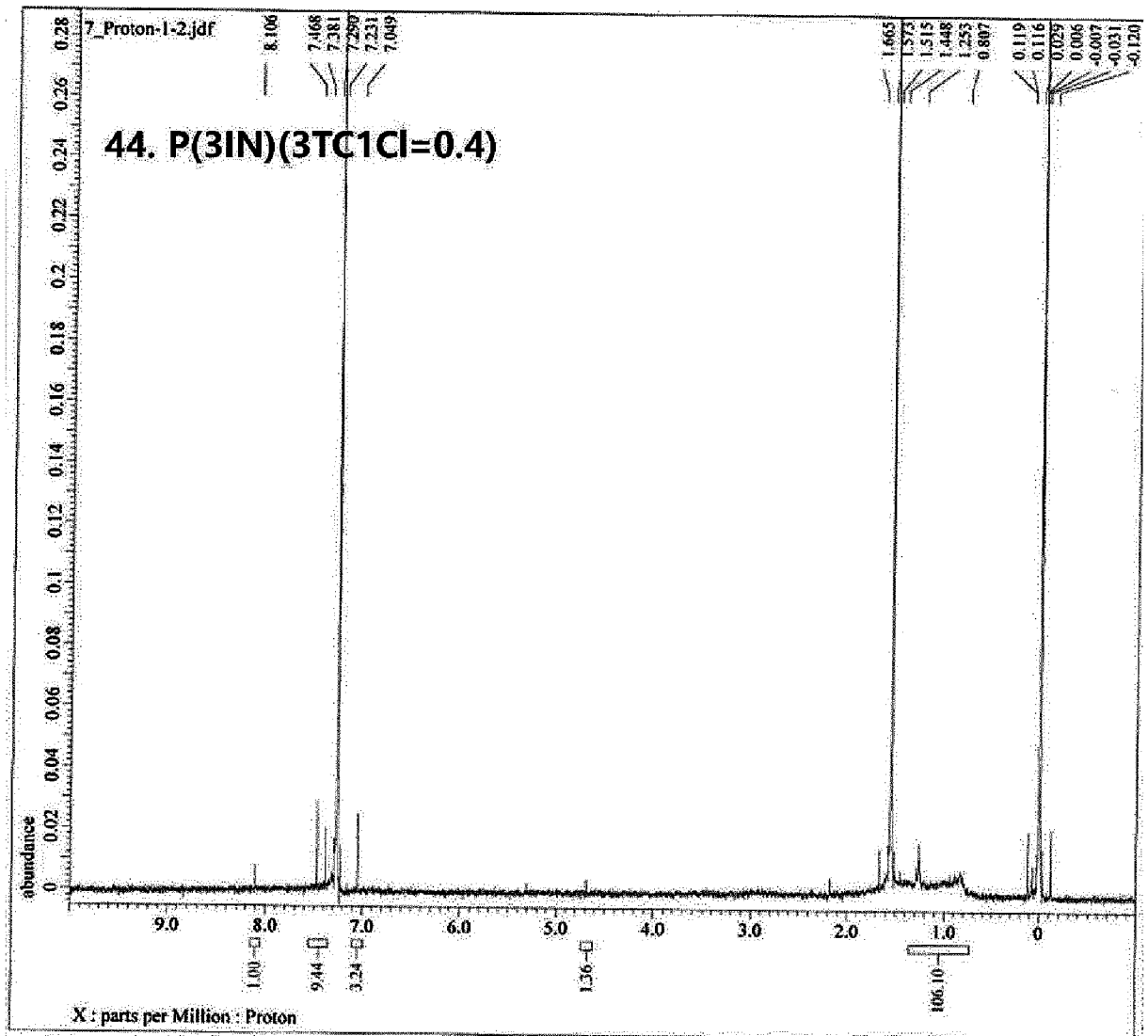
[도59]



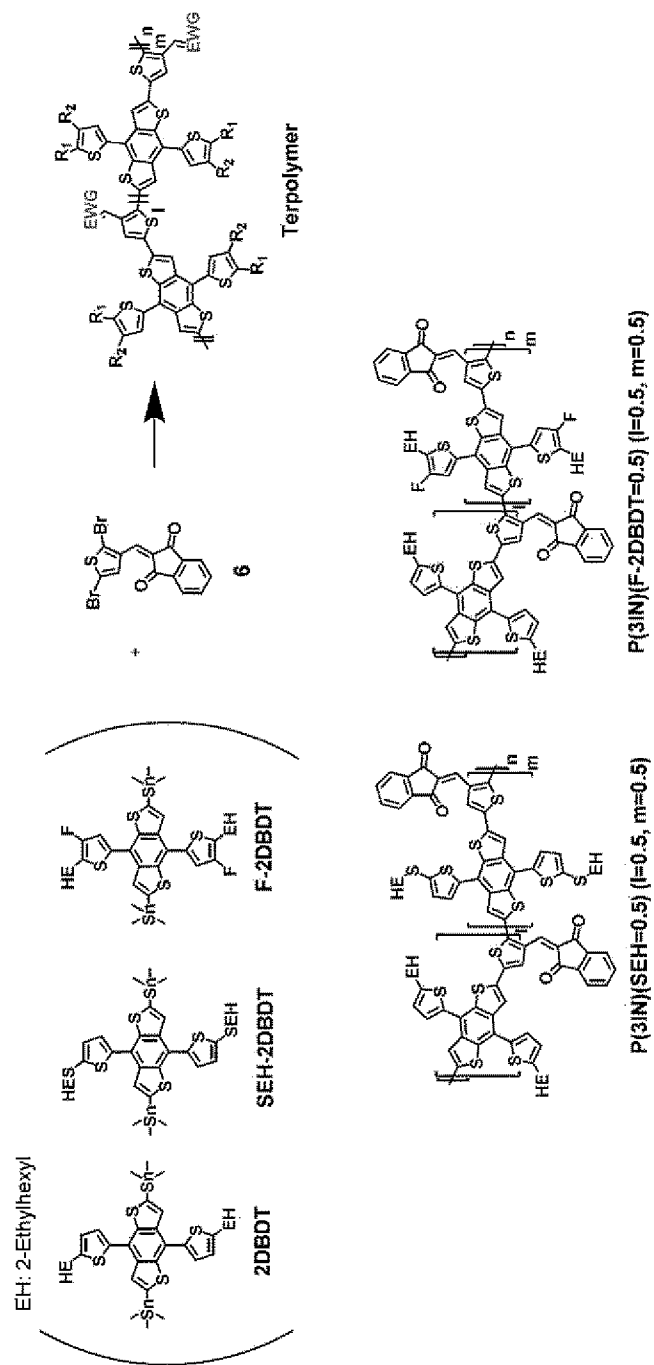
[도 60]



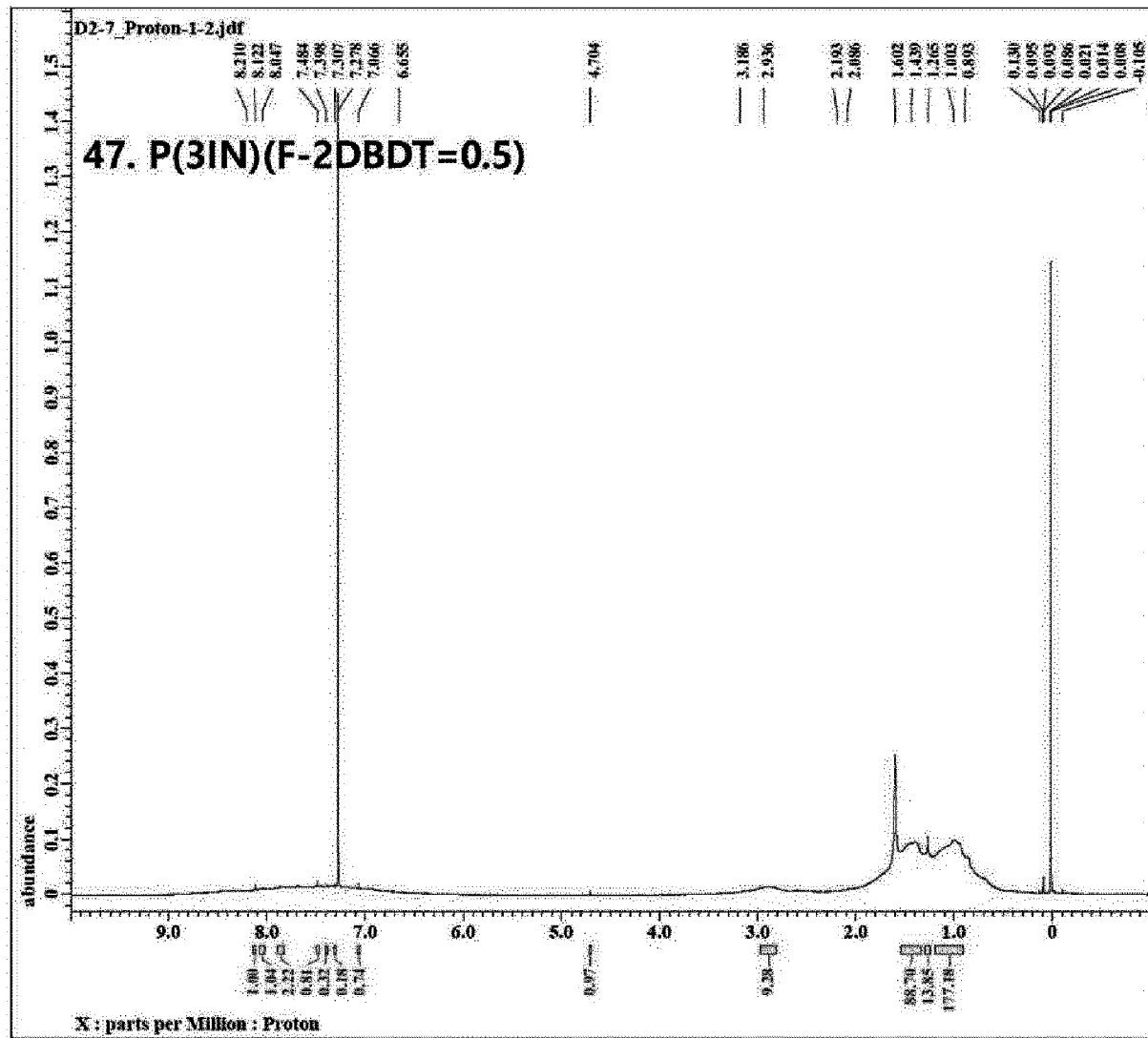
[도61]



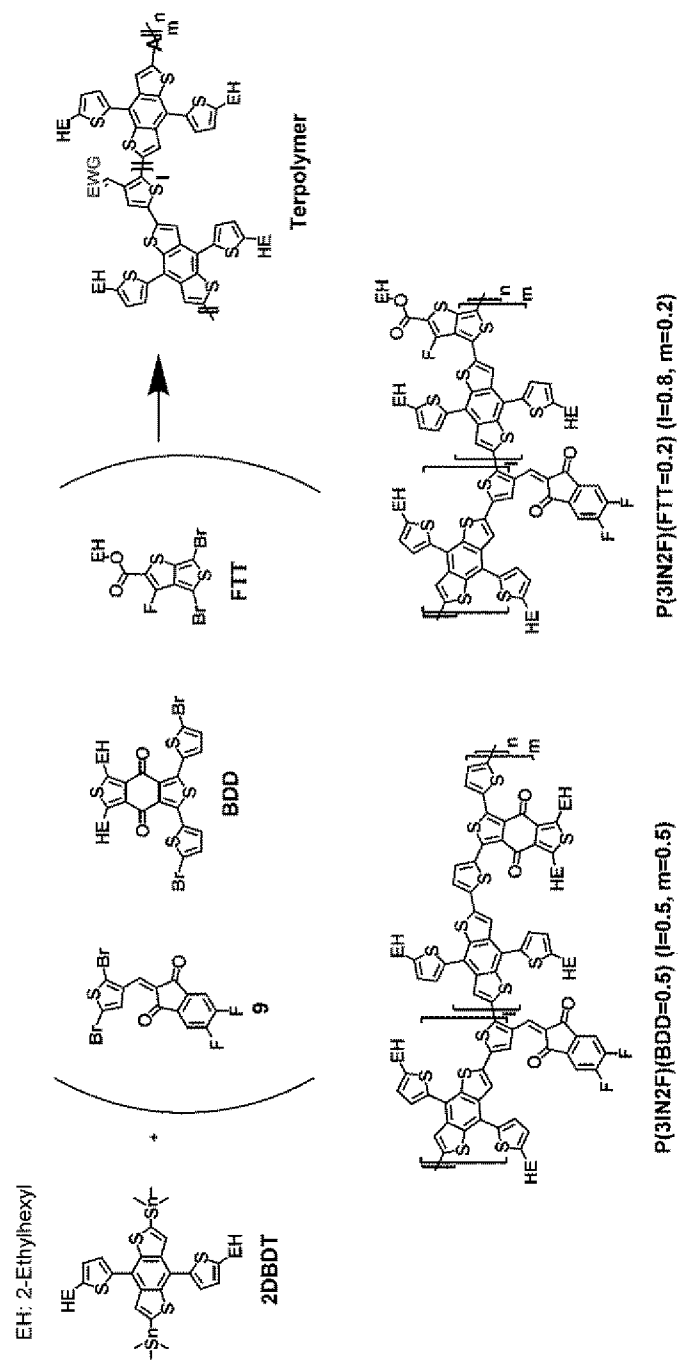
[도62]



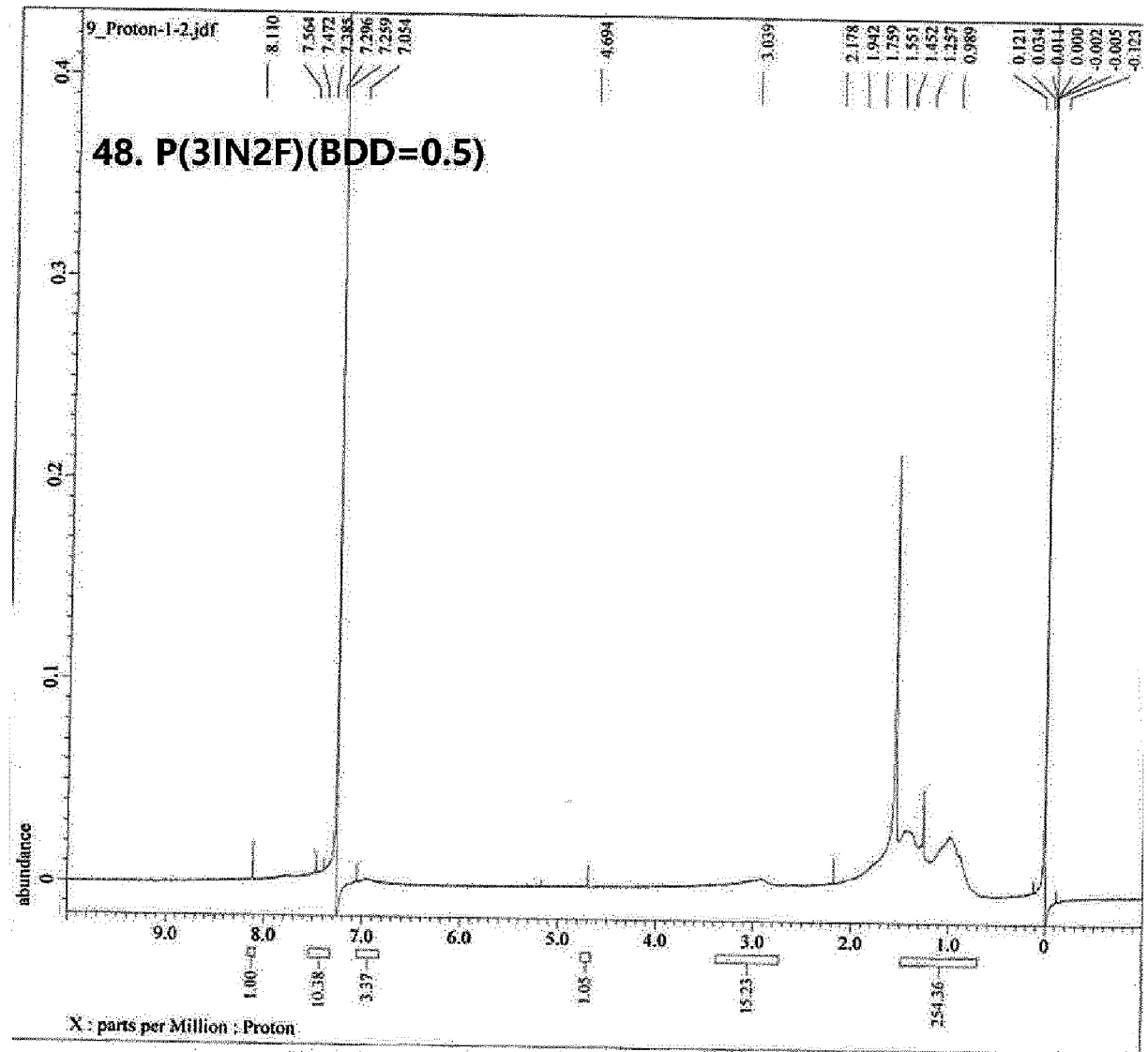
[도63]



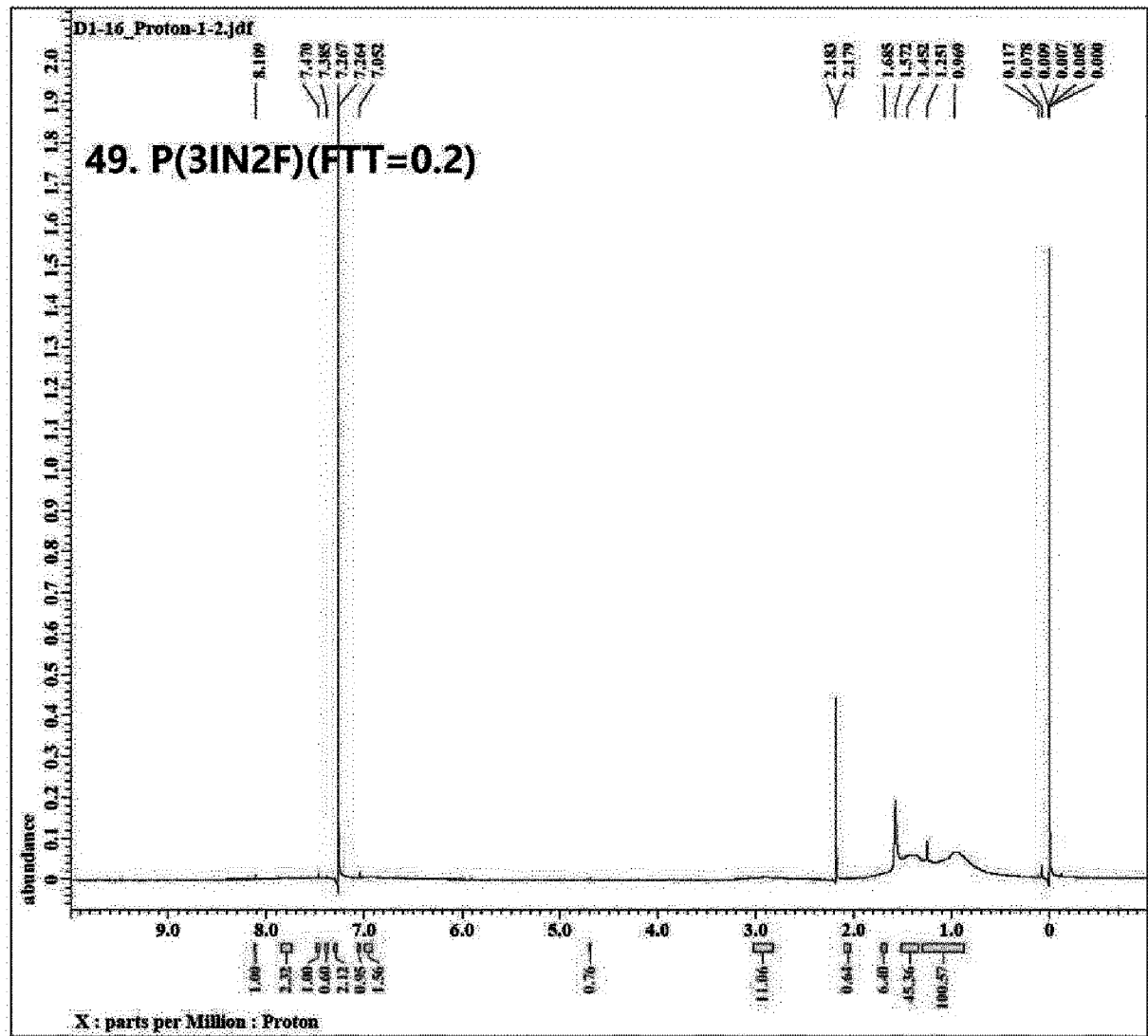
[도64]



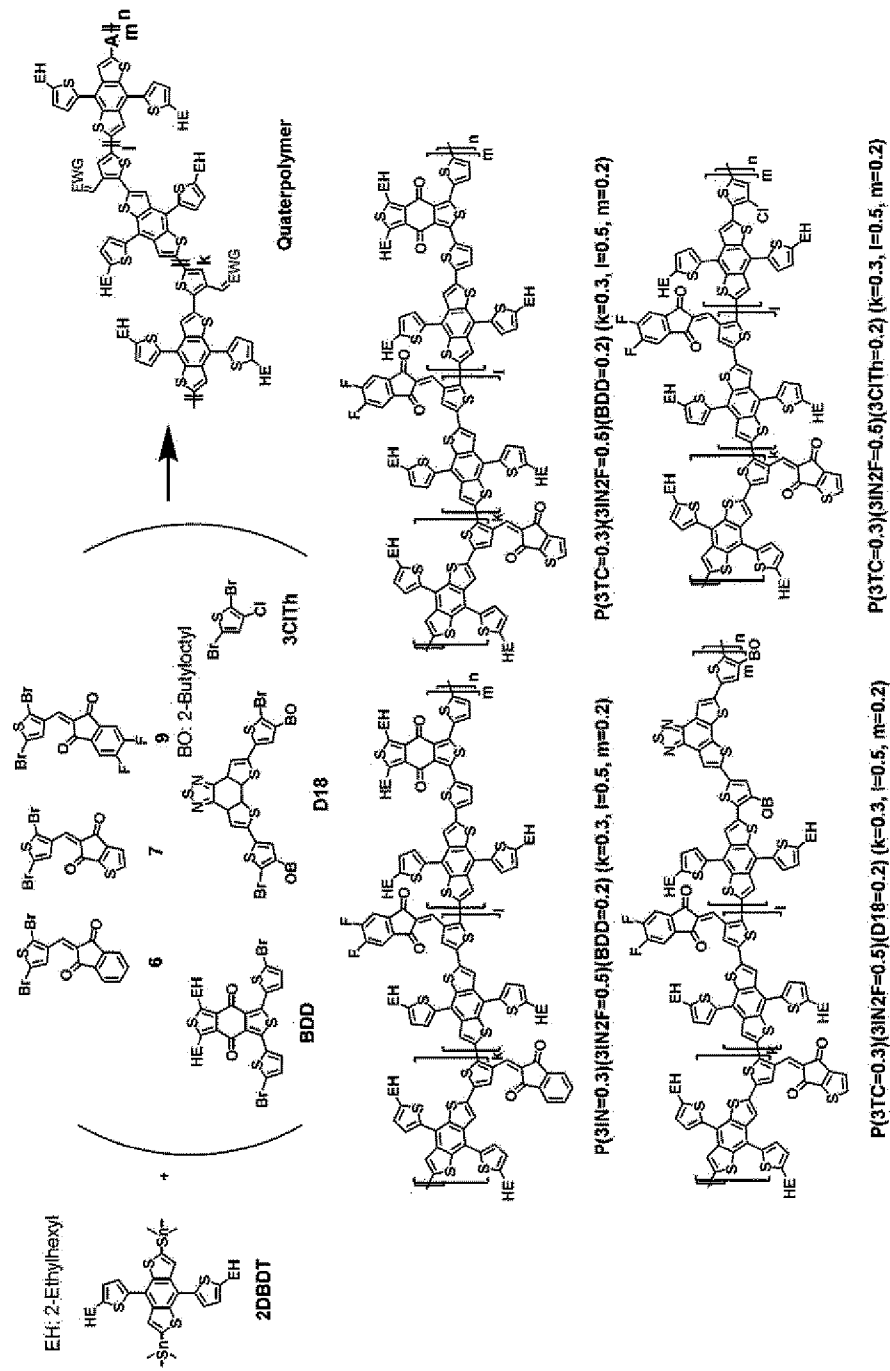
[도 65]



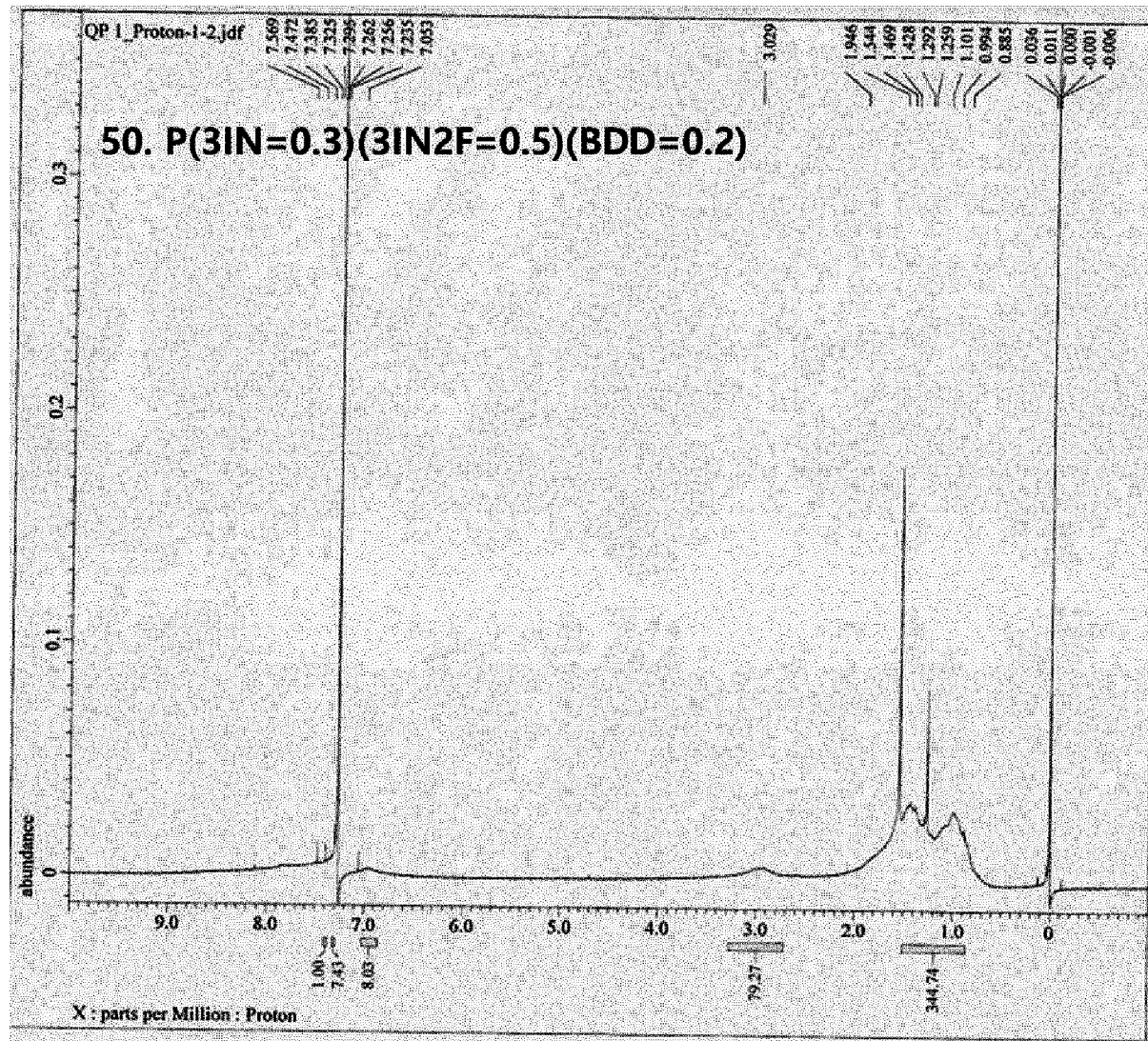
[도66]



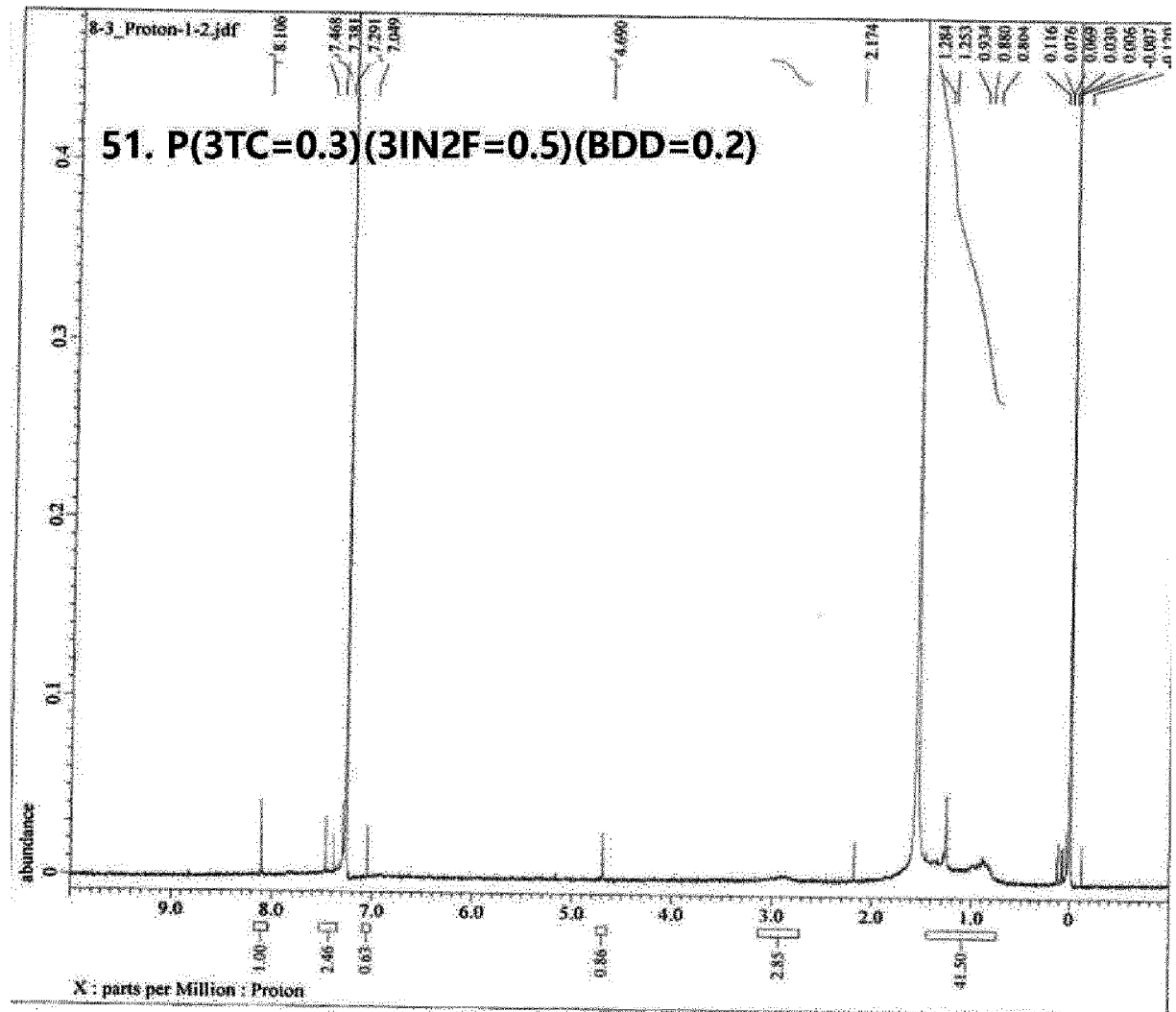
[도67]



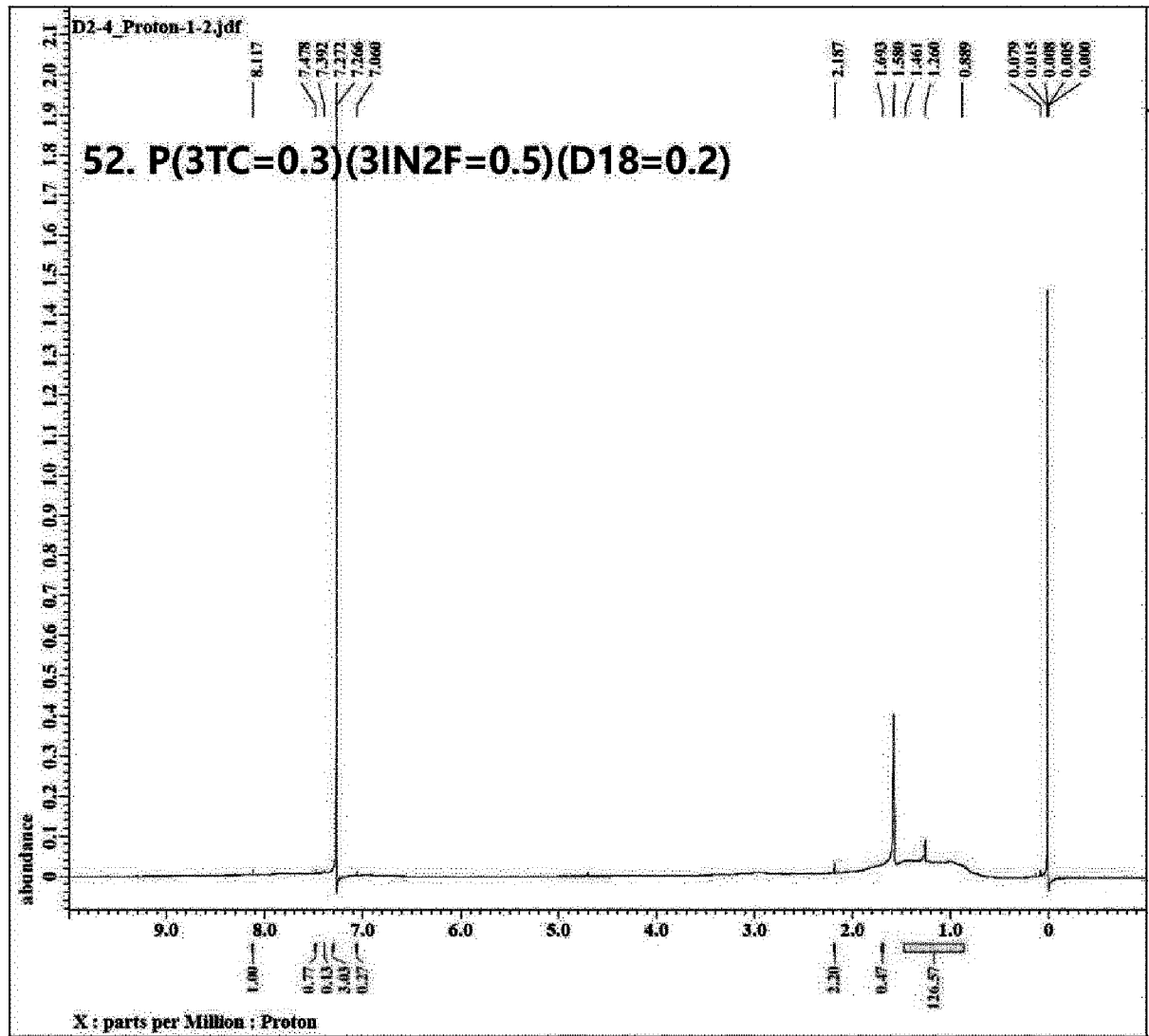
[도68]



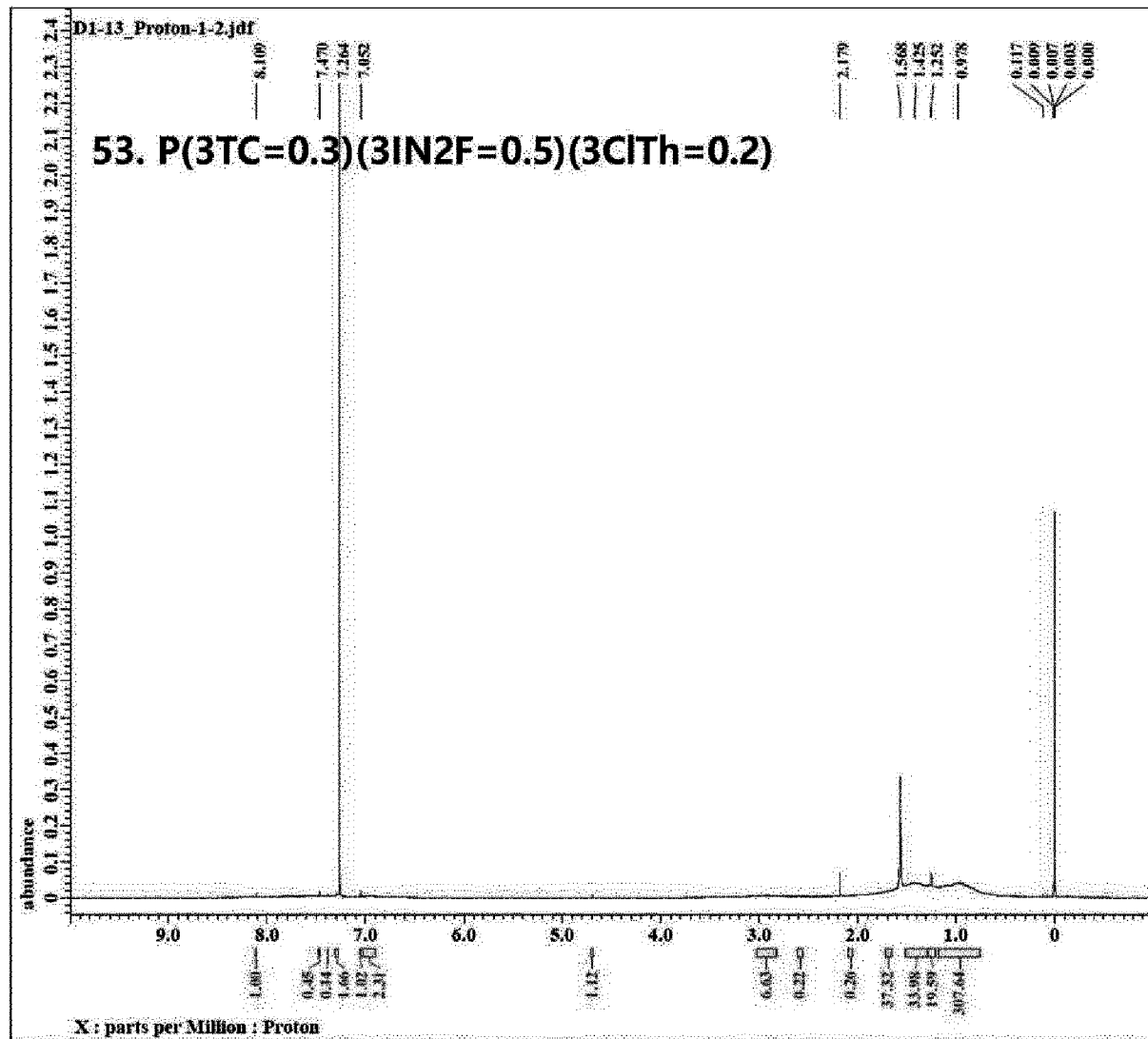
[도 69]



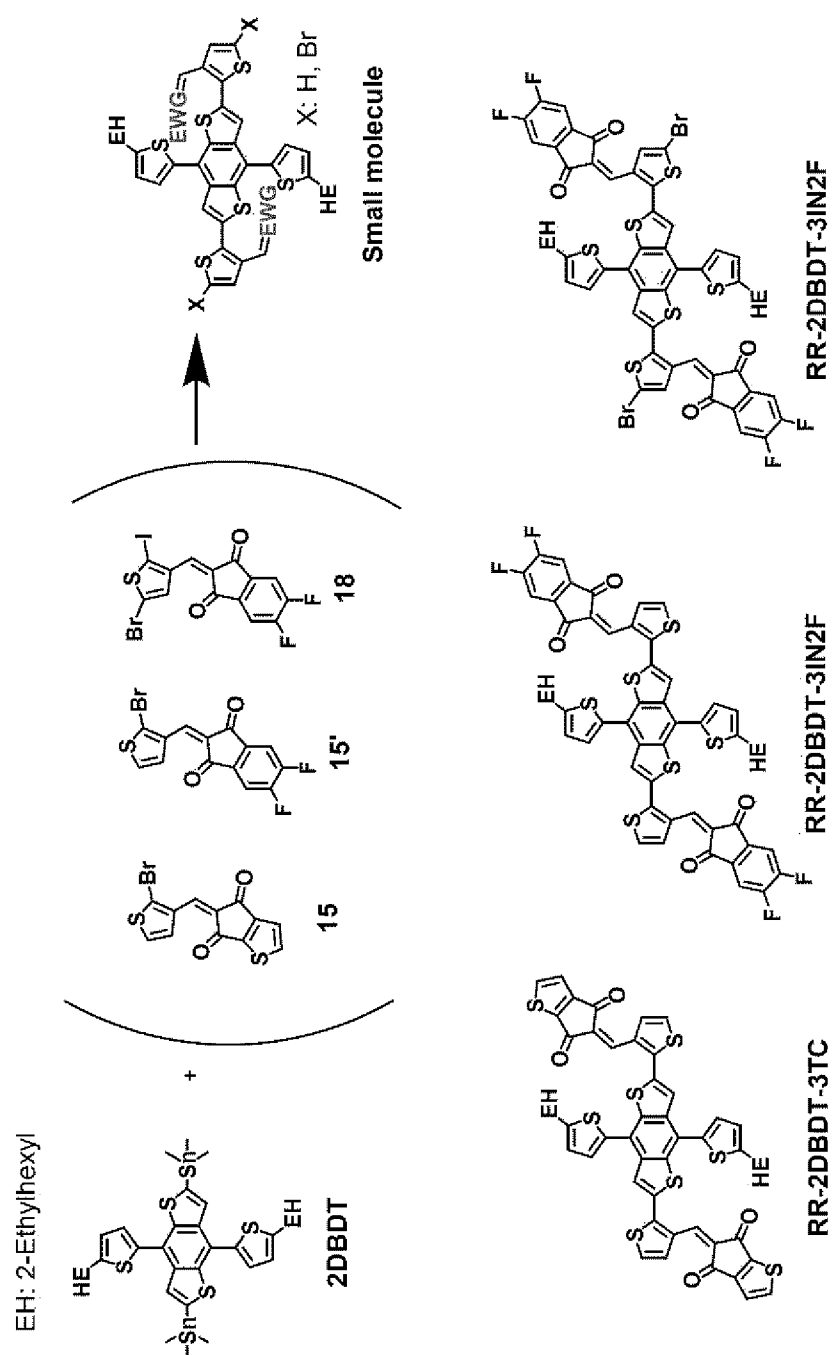
[도70]



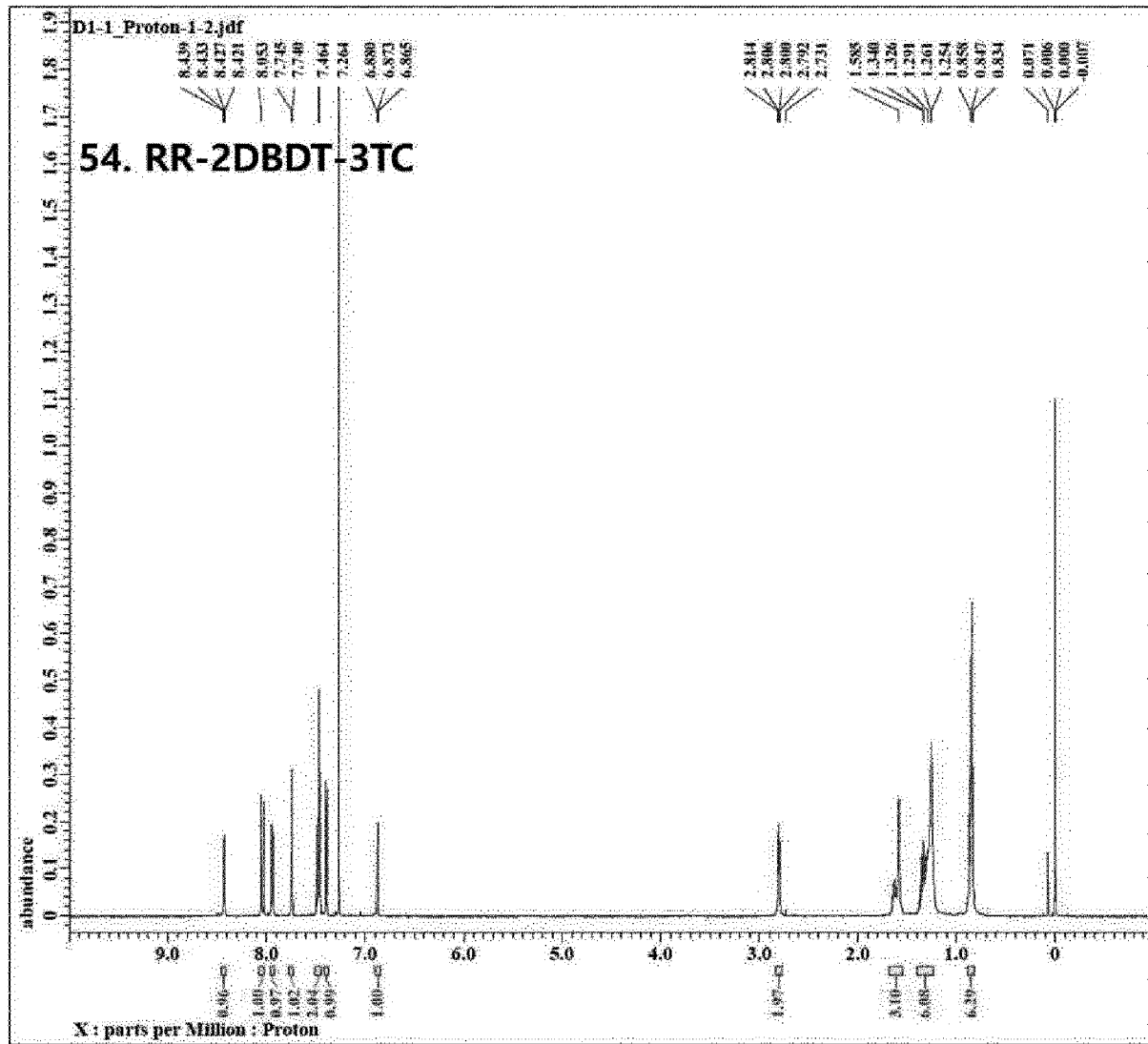
[도71]



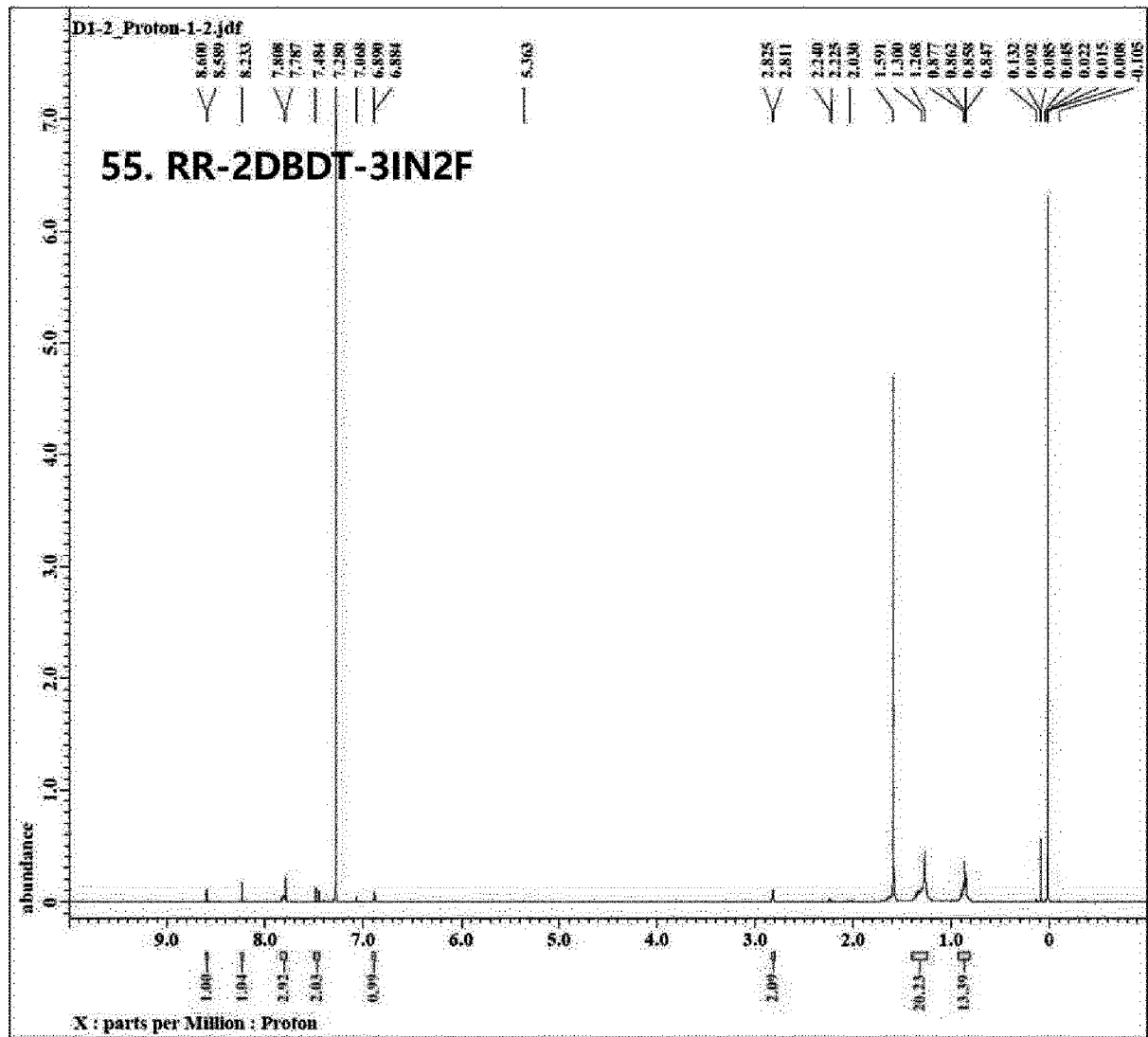
[572]



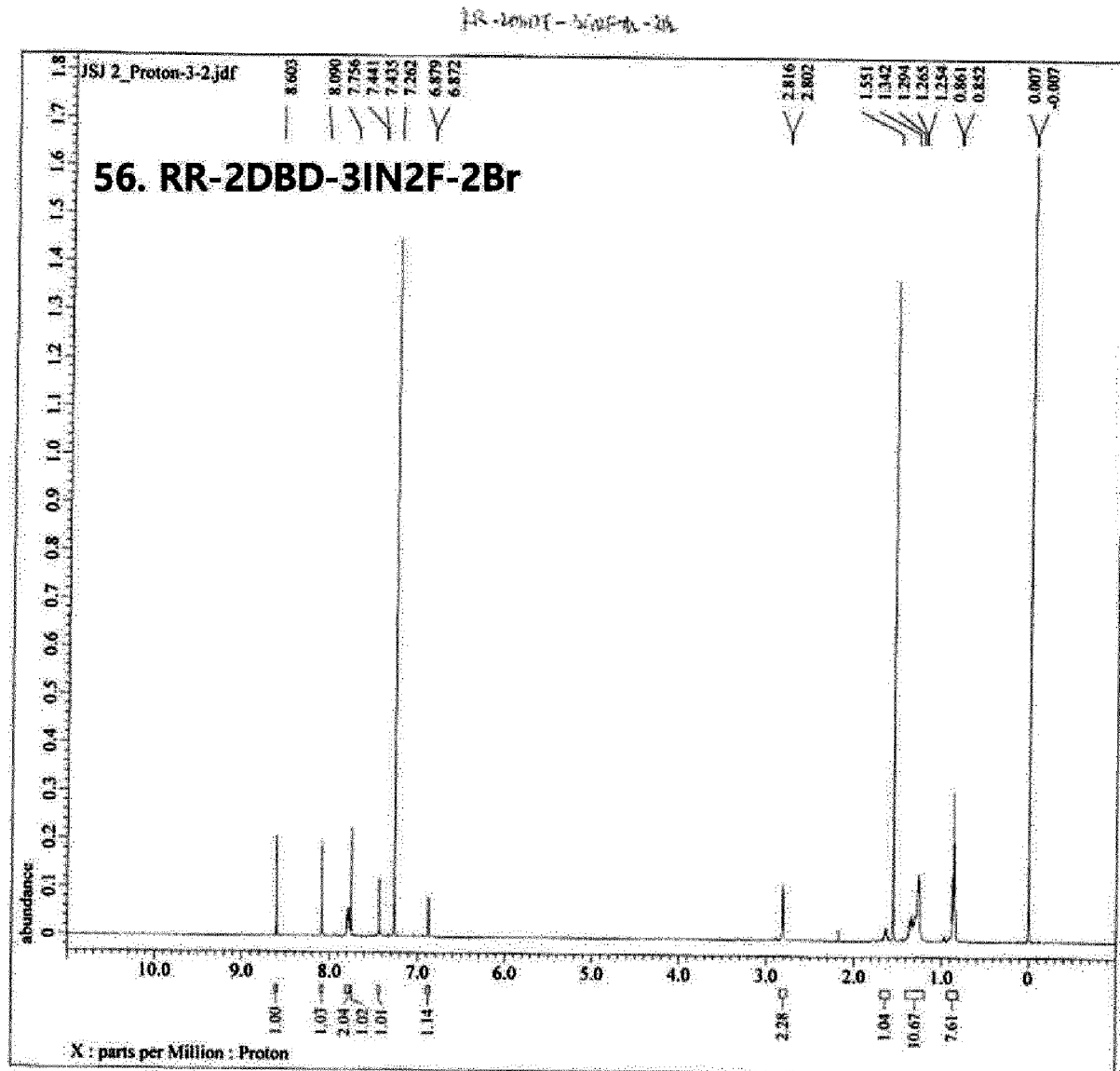
[도73]



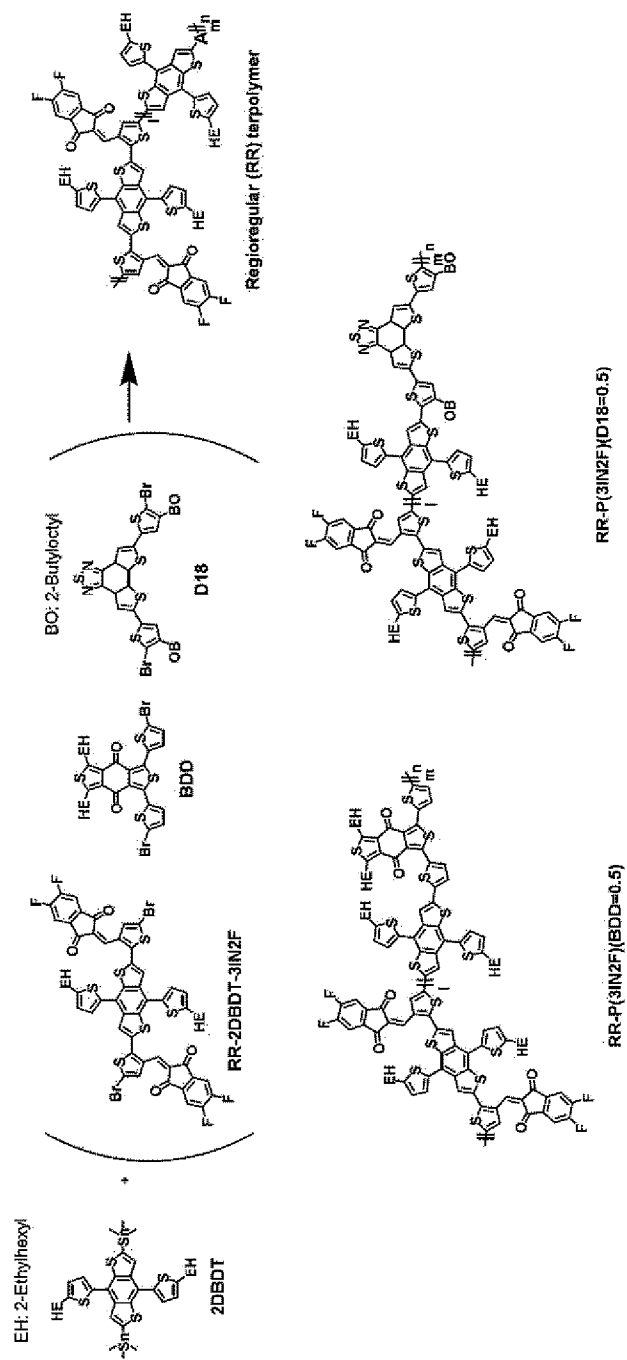
[도74]



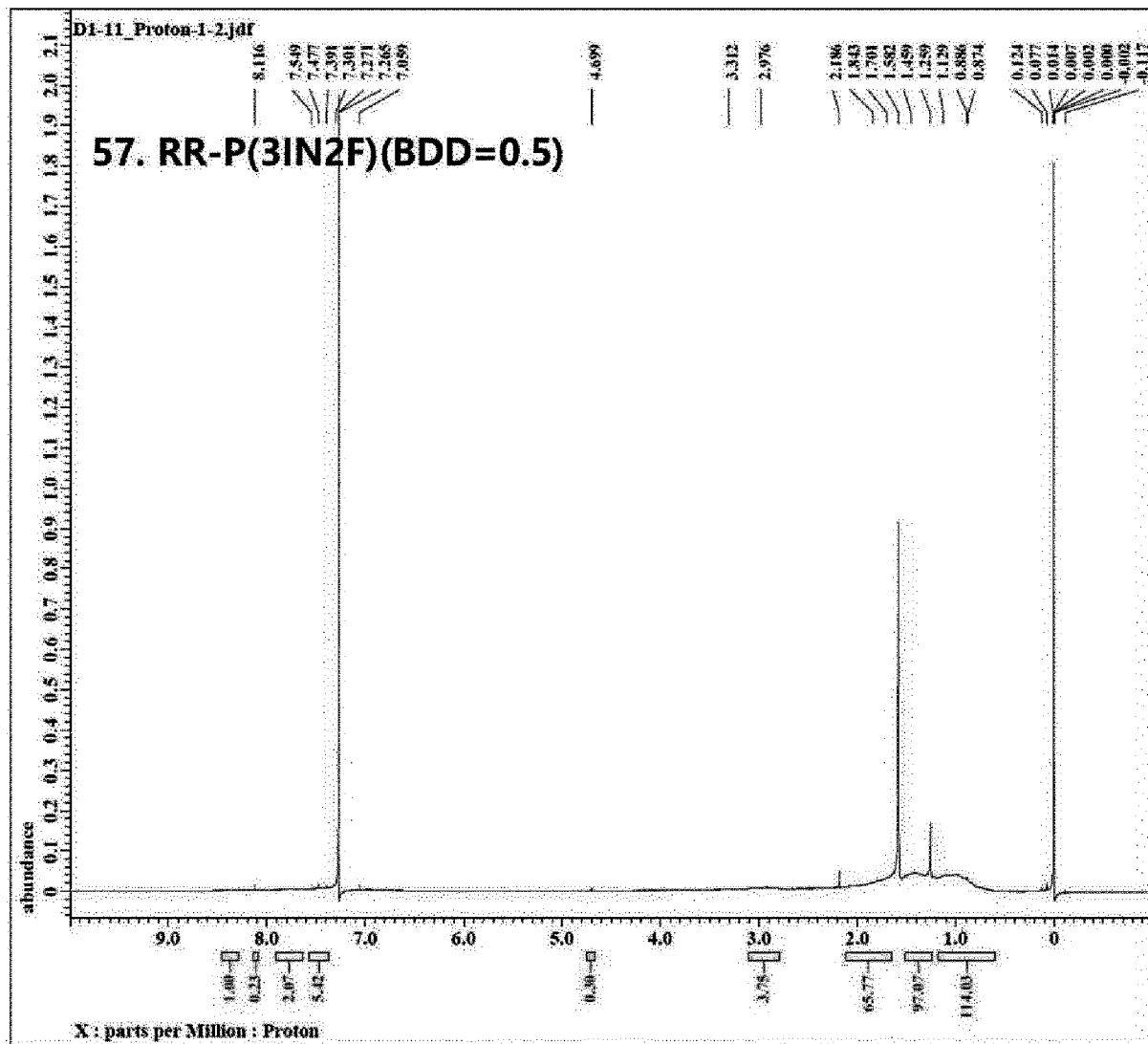
[도75]



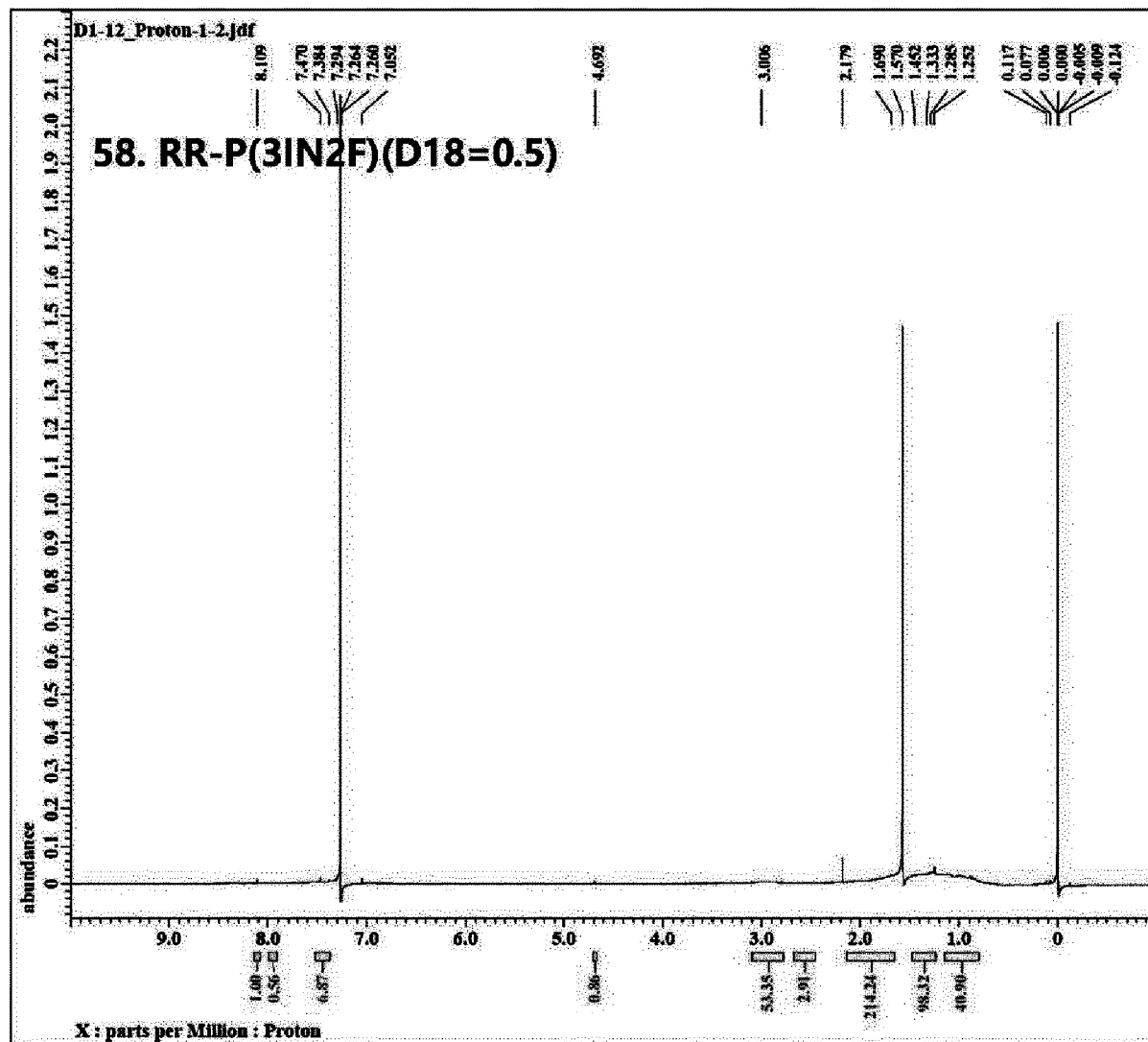
[도76]



[577]

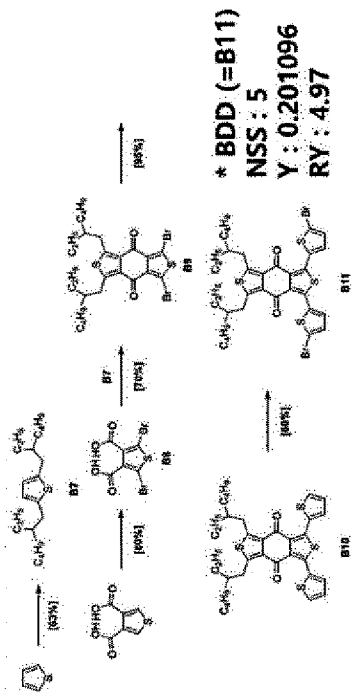


[도78]

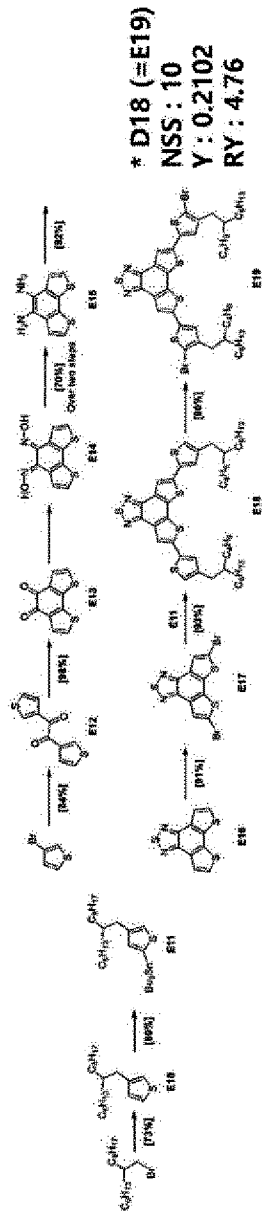


[도 79]

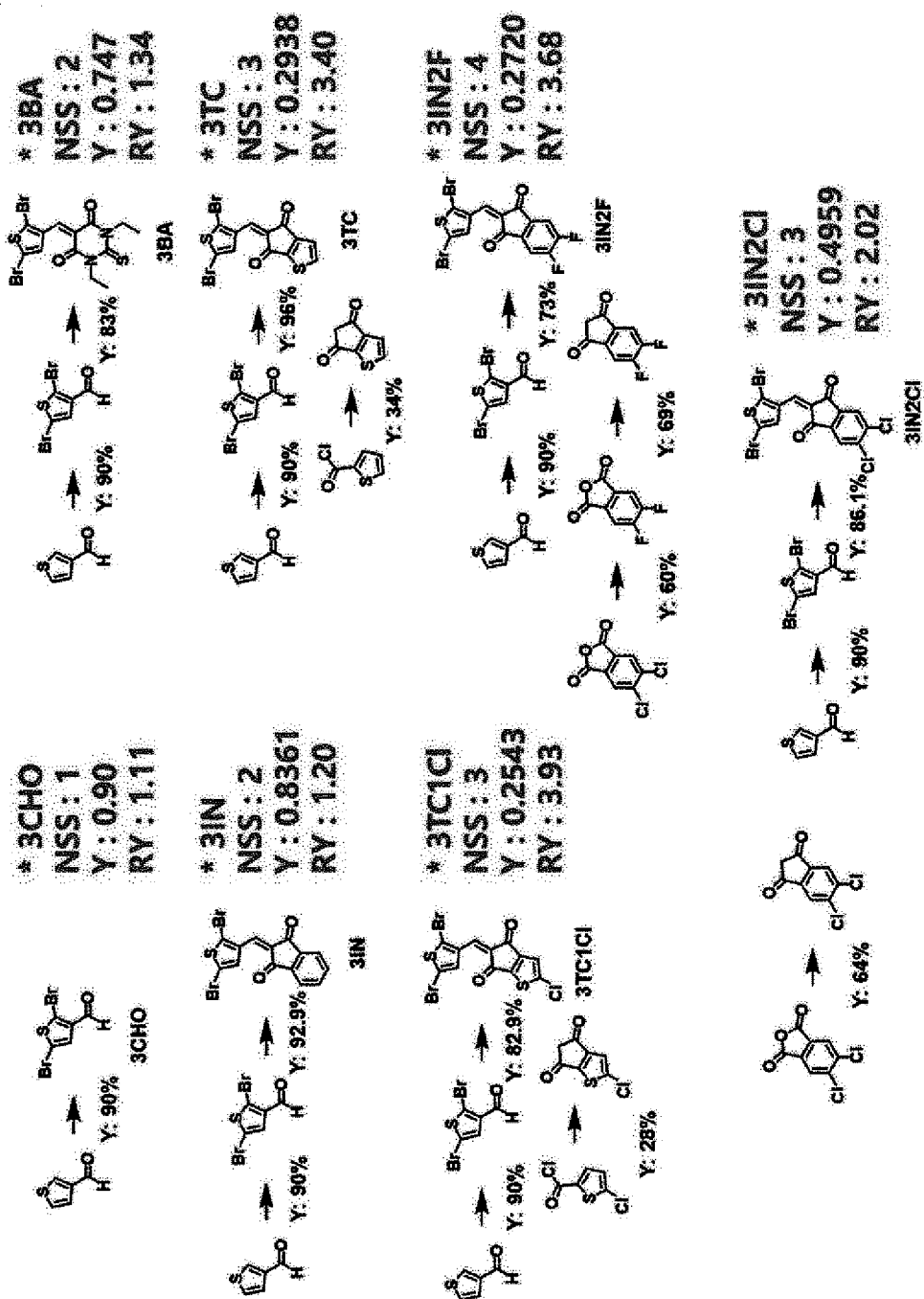
Ref.) 고효율 고분자 PM6/7의 엑셀터 단위체, BDD(=B11)의 총 합성 수(NSS) 및 전체 수율(RY)



Ref.) 고효율 고분자 D18의 엑셀터 단위체, D18(=E19)의 총 합성 수(NSS) 및 전체 수율(RY)

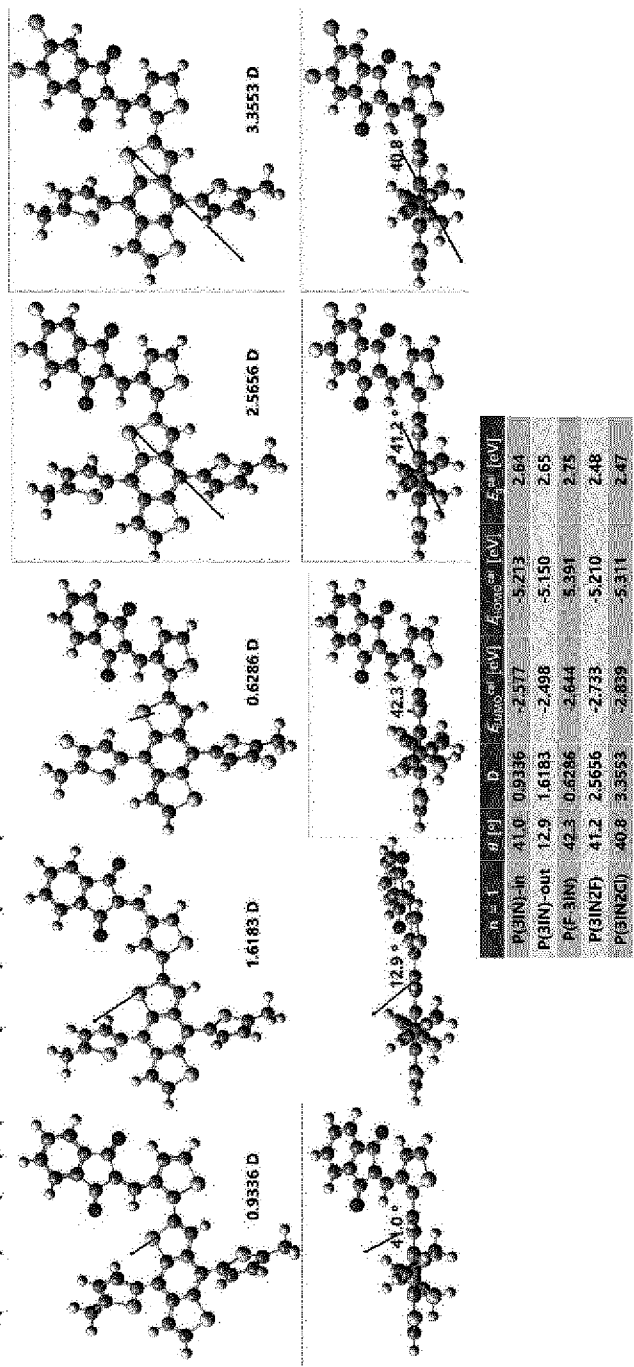


[도80]



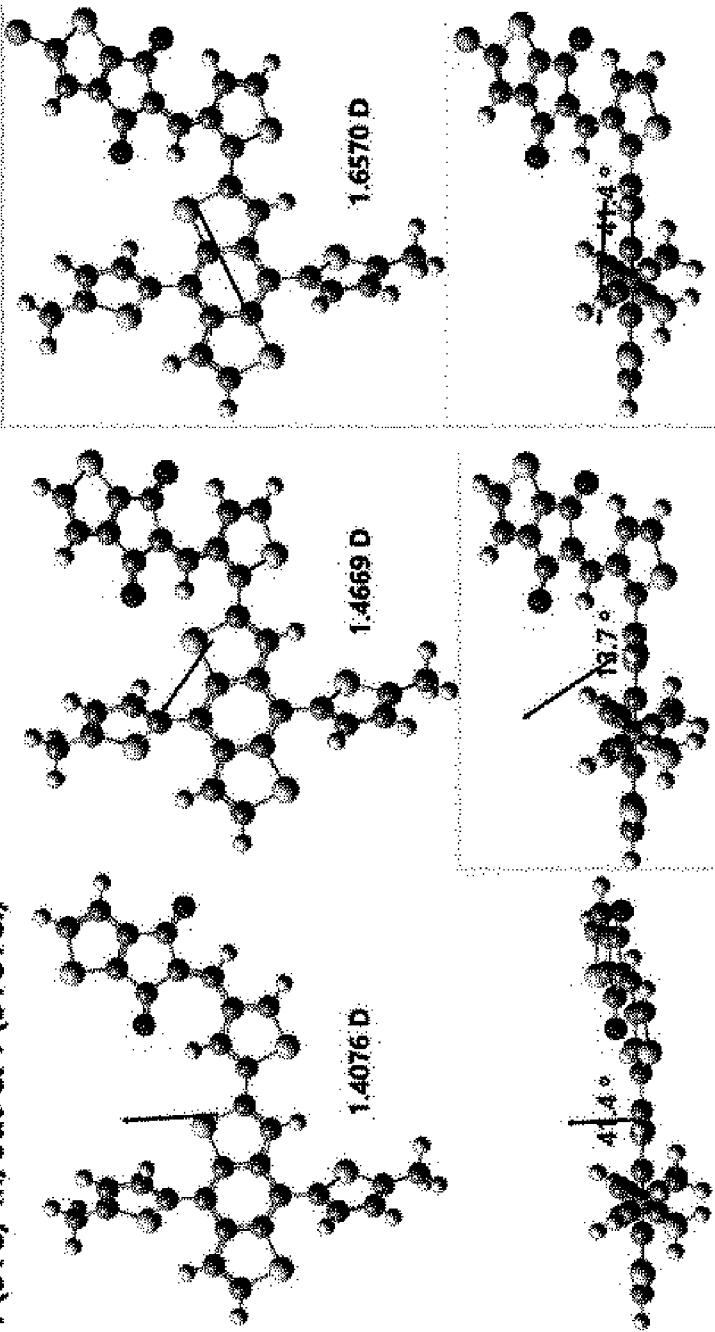
[도81]

P(F-3IN) & P(3IN)-in/out & P(3IN2F) & P(3IN2Cl)



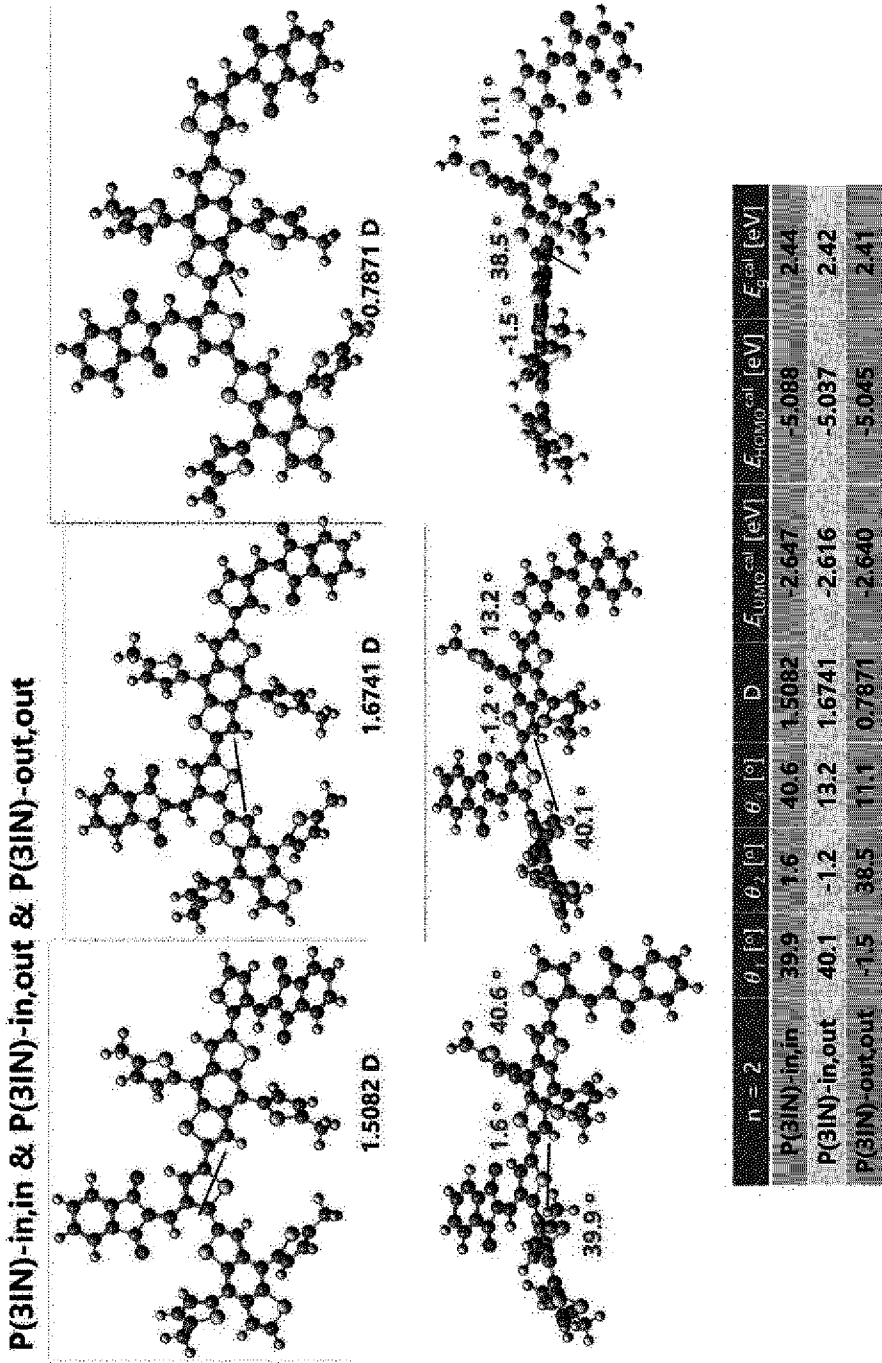
[도82]

P(3TC)-in/out & P(3TC1Cl)

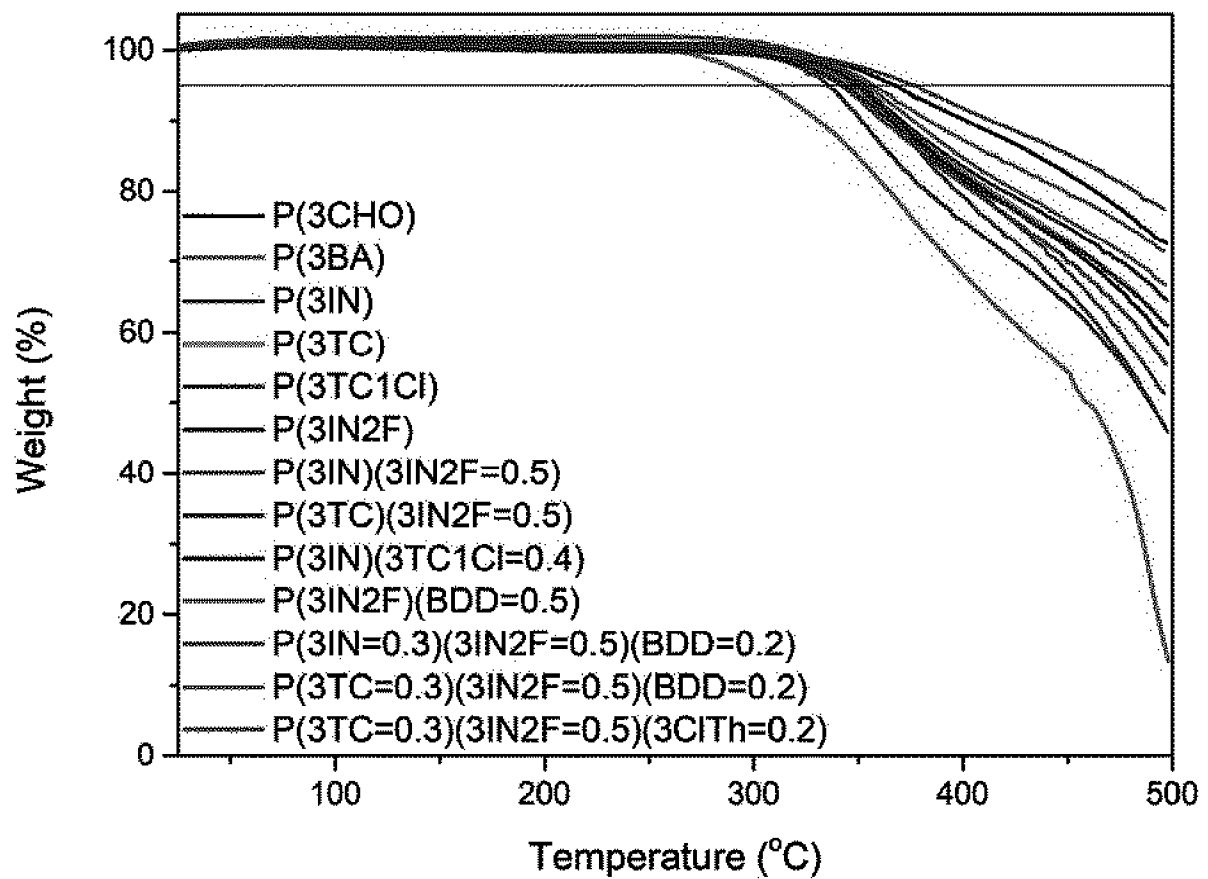


n = 1	θ [°]	D	$E_{\text{HOMO}}^{\text{cal}}$ [eV]	$E_{\text{HOMO}}^{\text{cal}}$ [eV]	E_g^{cal} [eV]
P(3TC)-in	41.4	1.4669	-2.477	-5.207	2.73
P(3TC)-out	13.7	1.4076	-2.431	-5.137	2.71
P(3TC1Cl)	41.4	1.6570	-2.606	-5.251	2.64

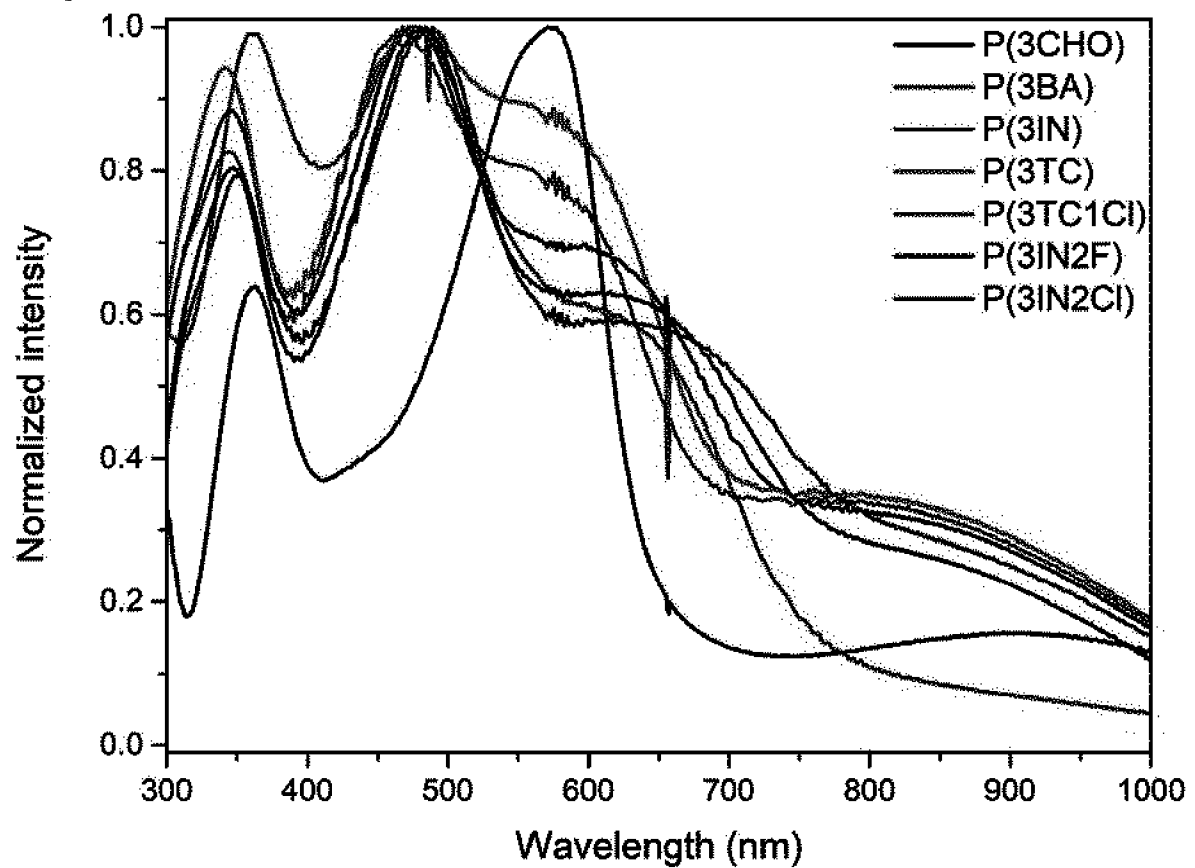
[도83]



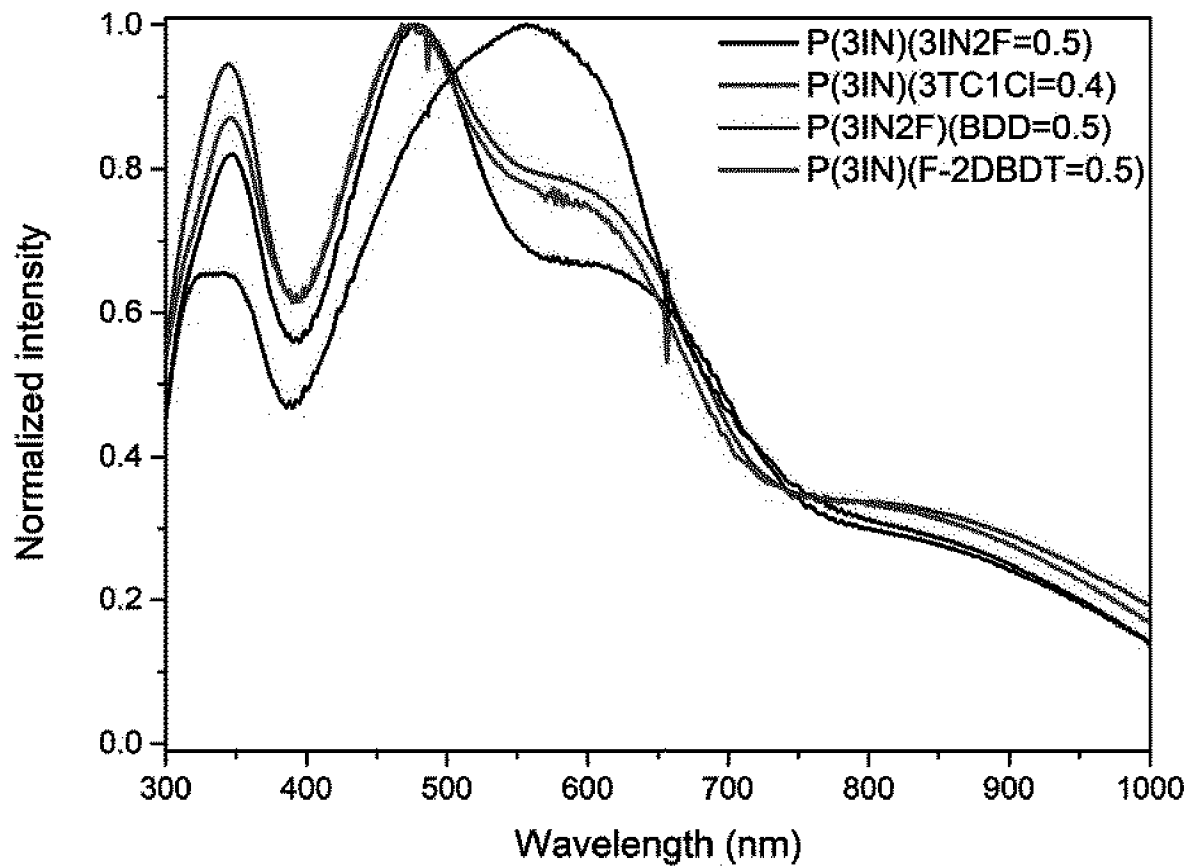
[도84]



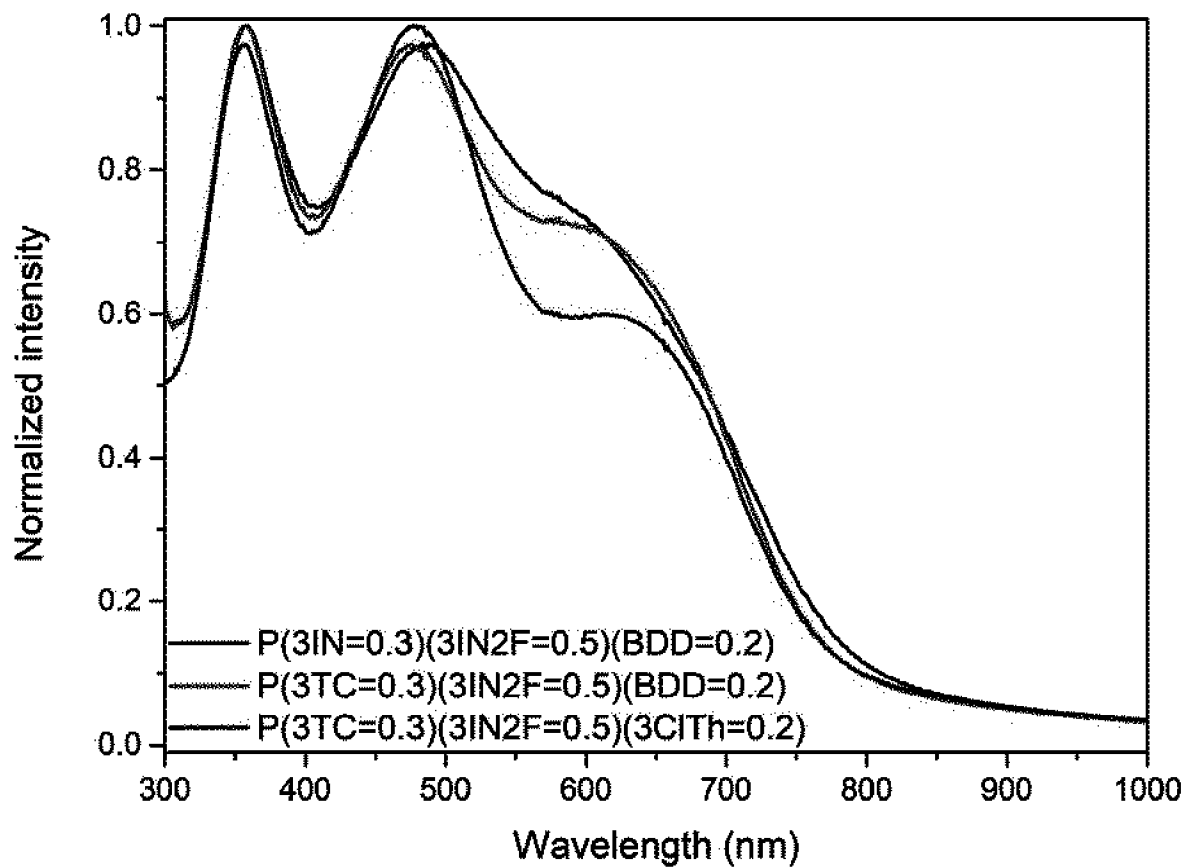
[도85]



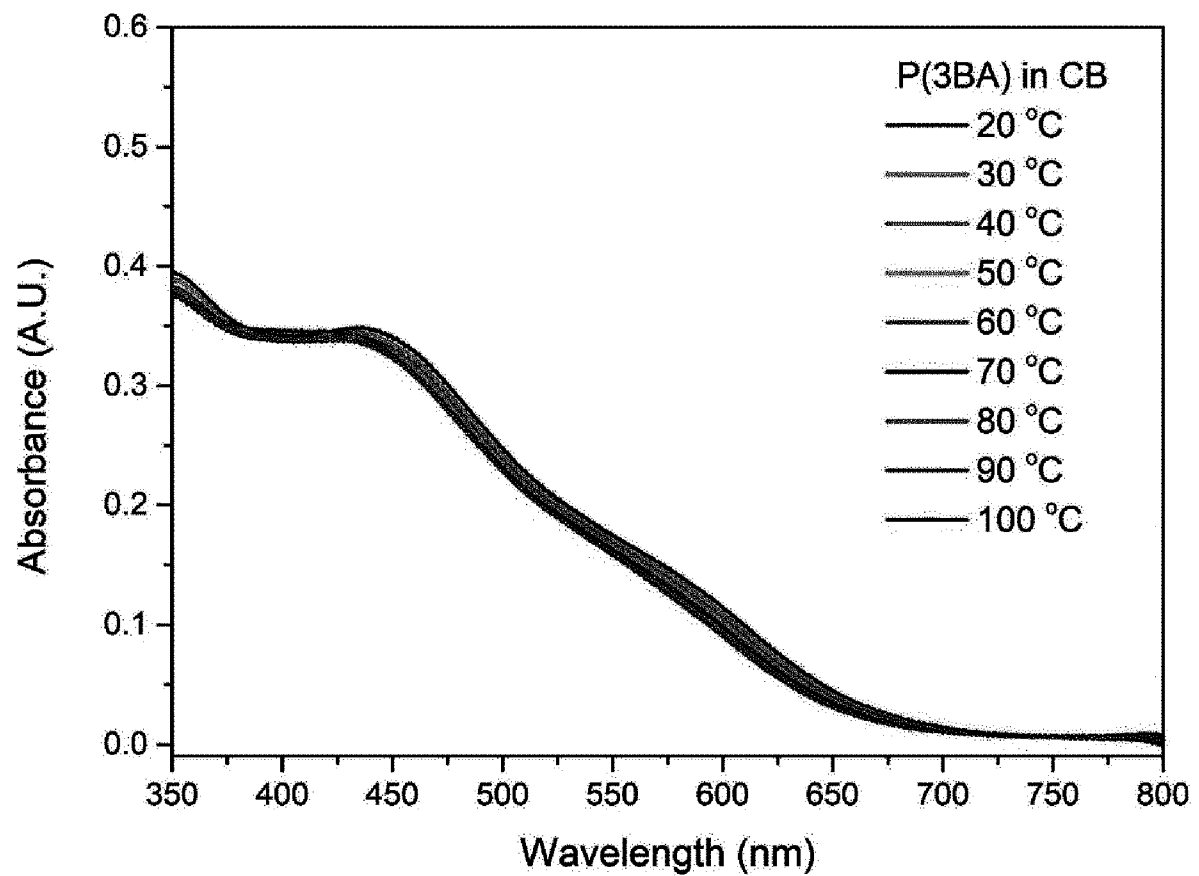
[도86]



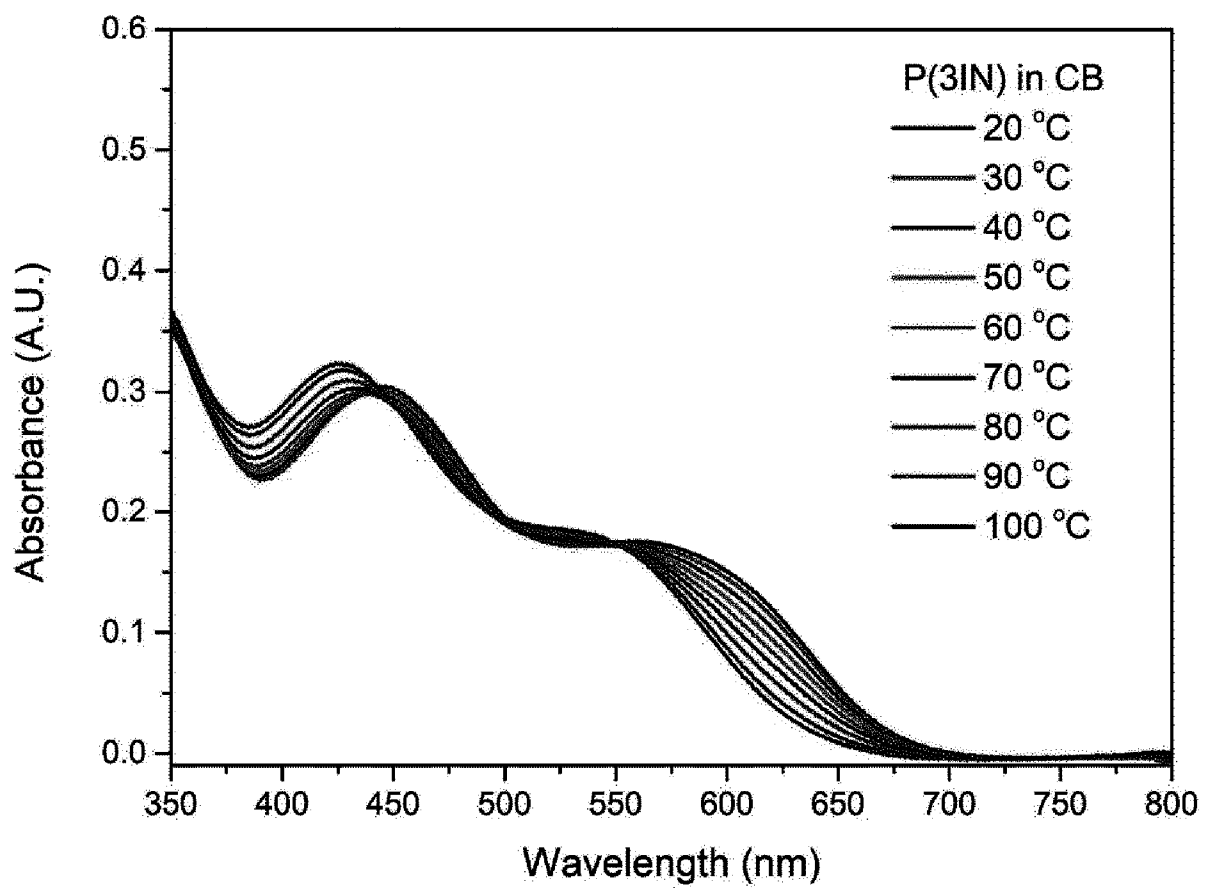
[도87]



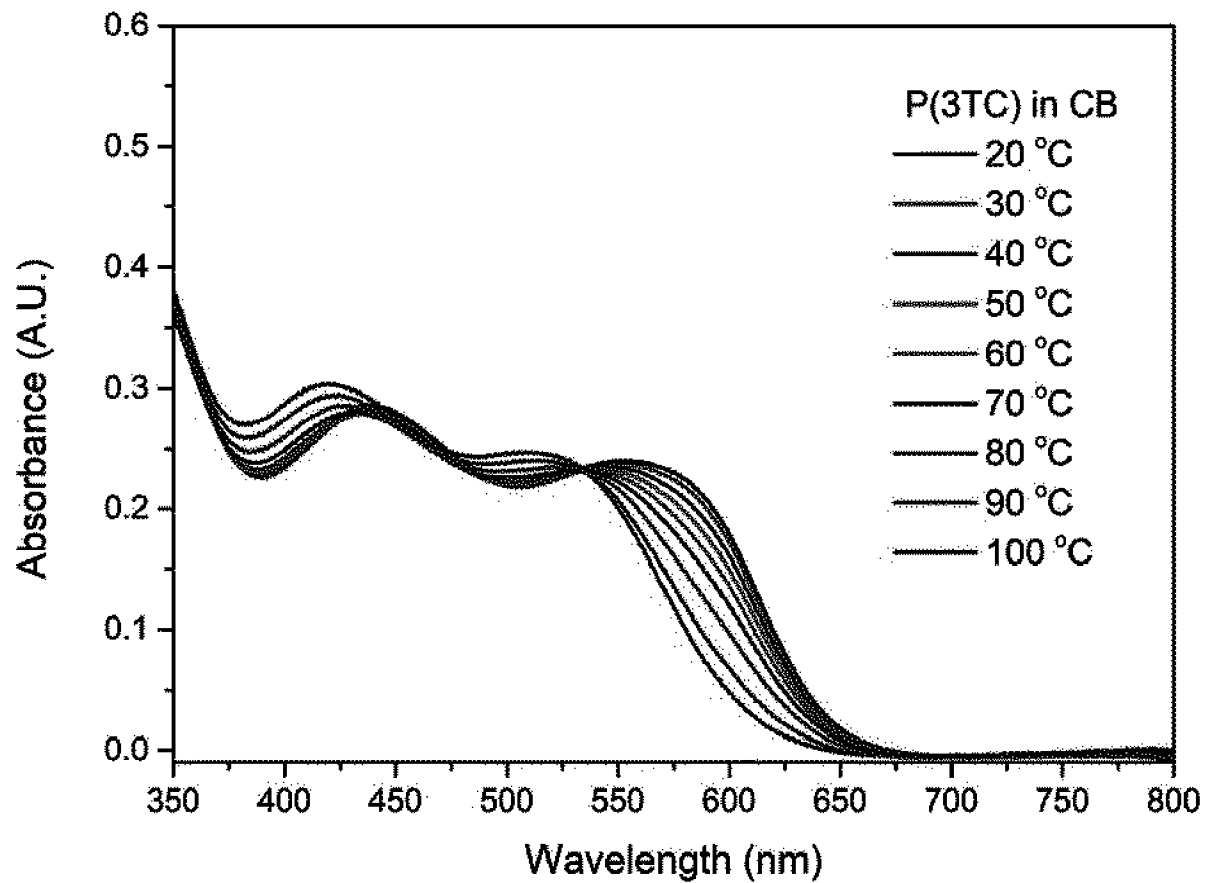
[도90]



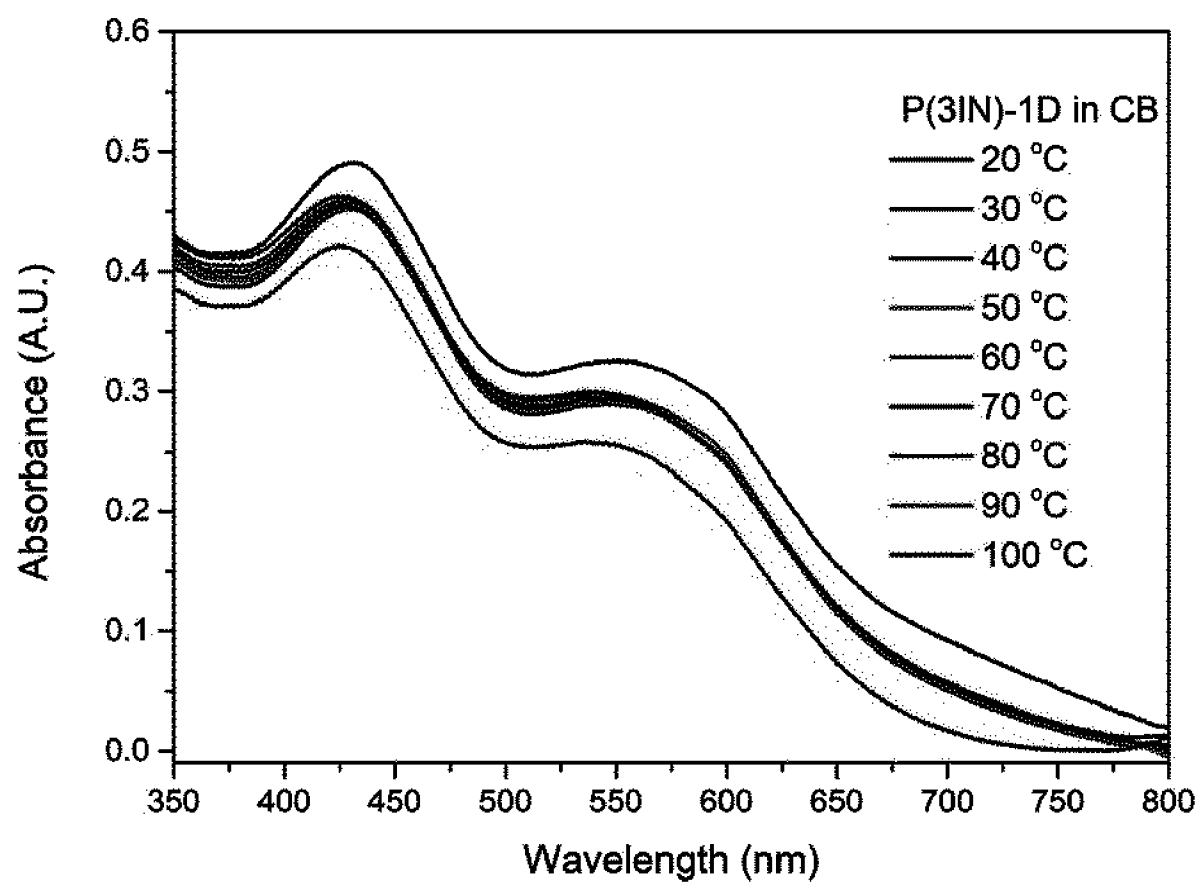
[도91]



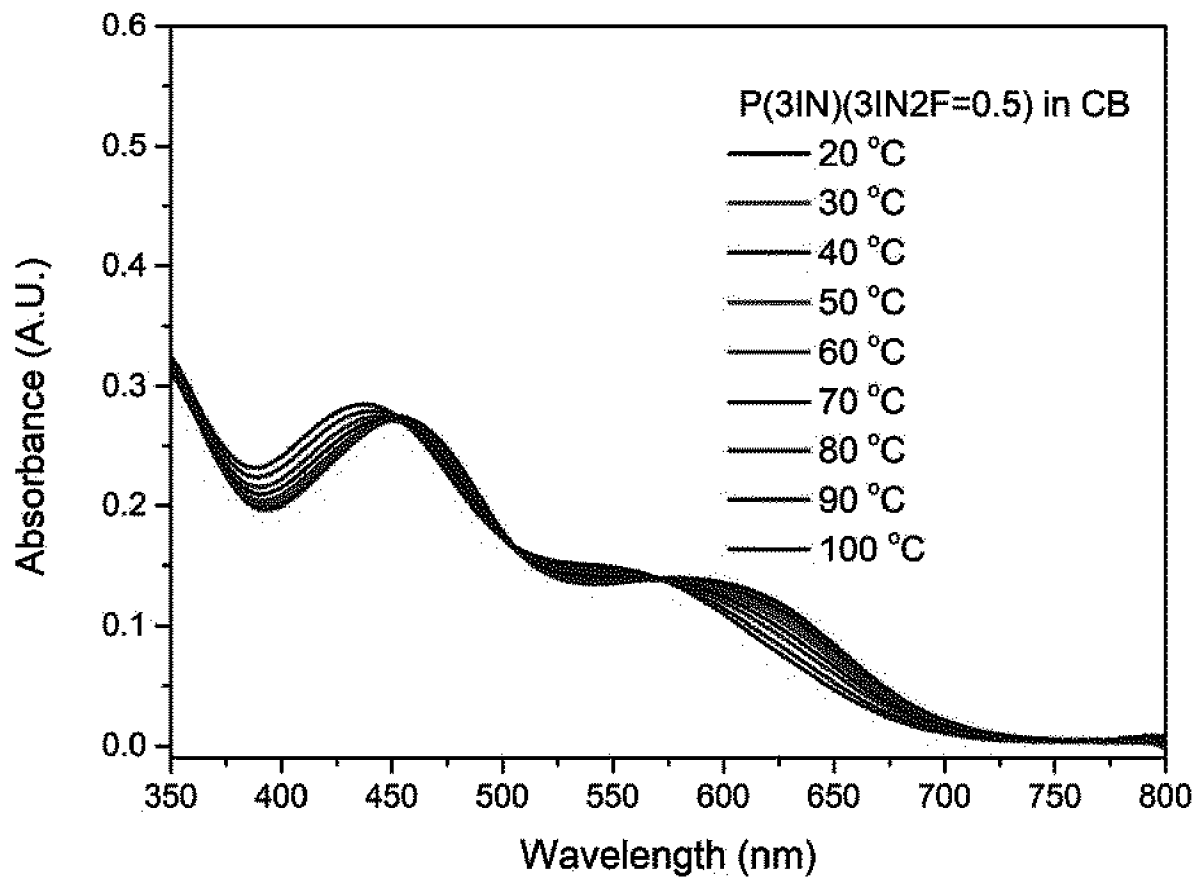
[도92]



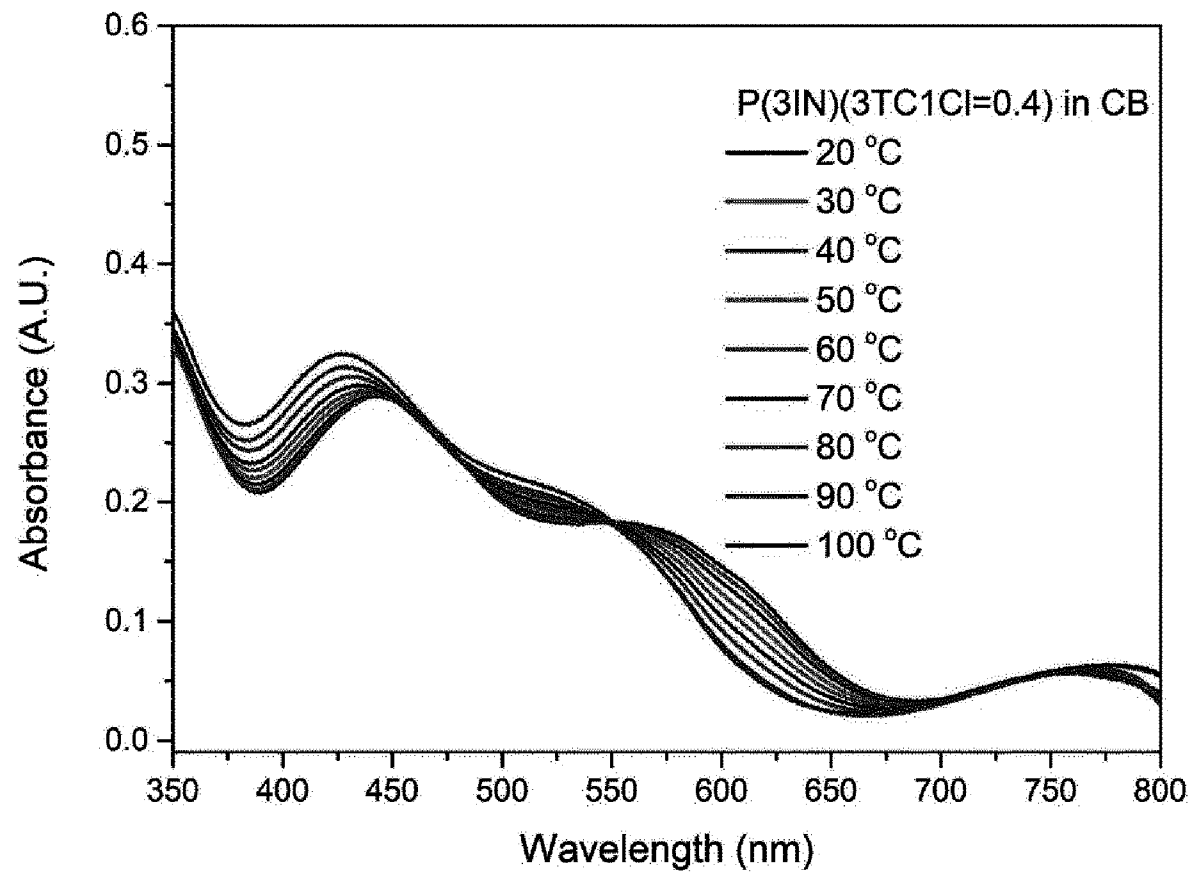
[도93]



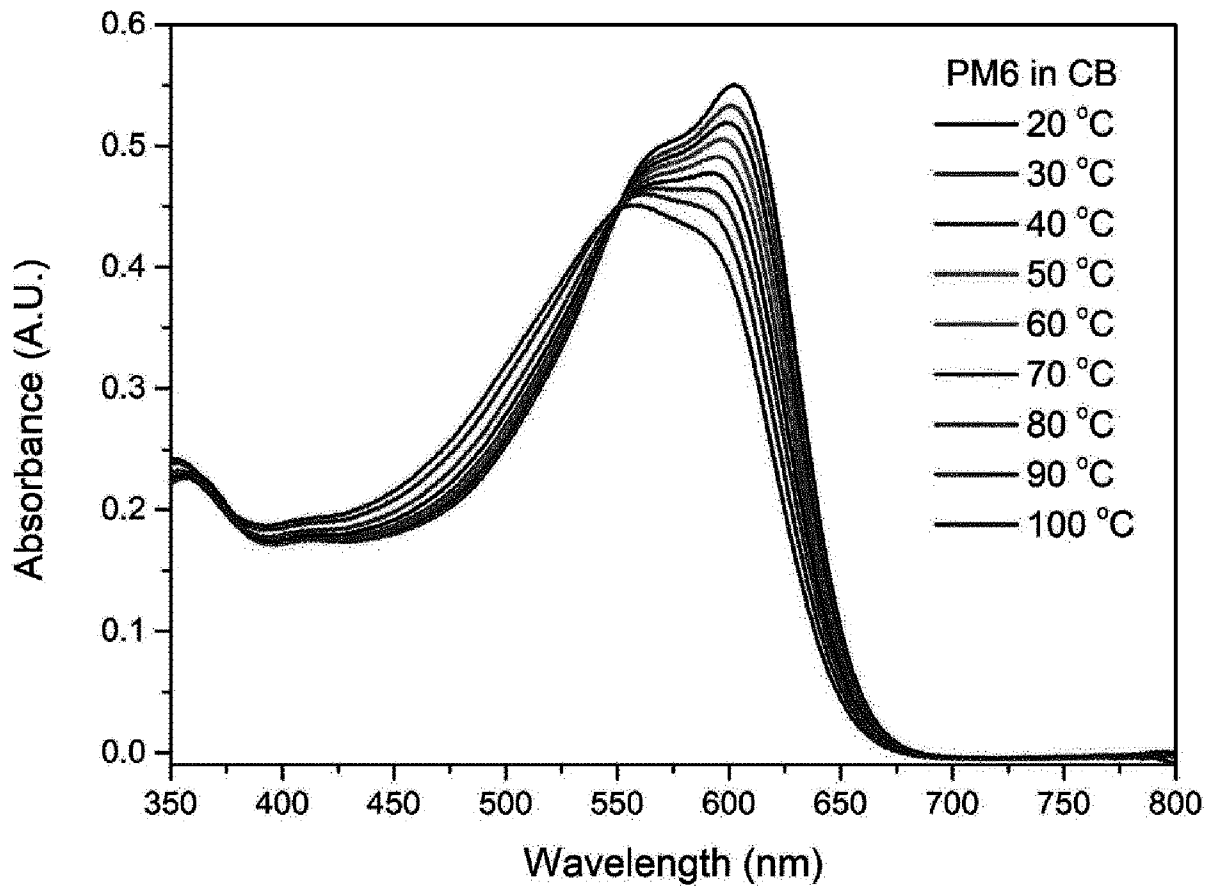
[도94]



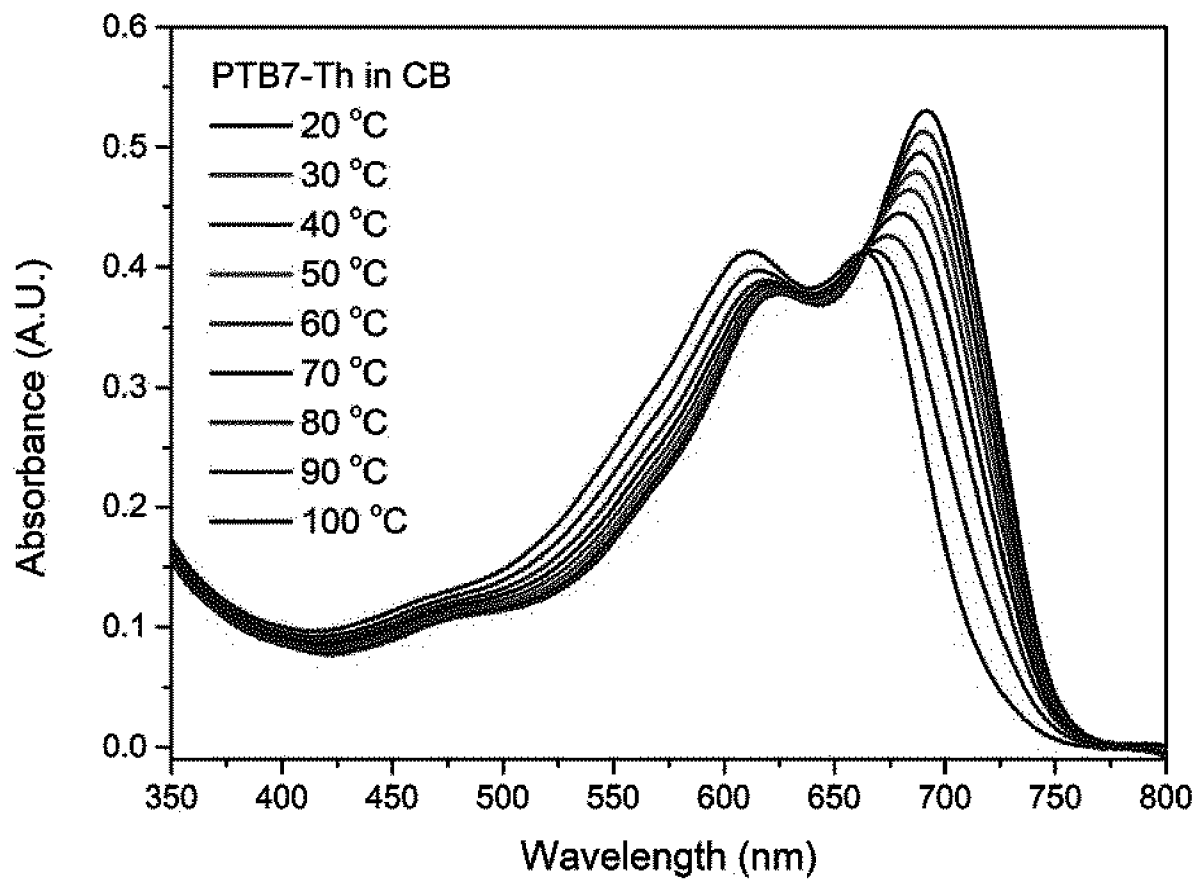
[도95]



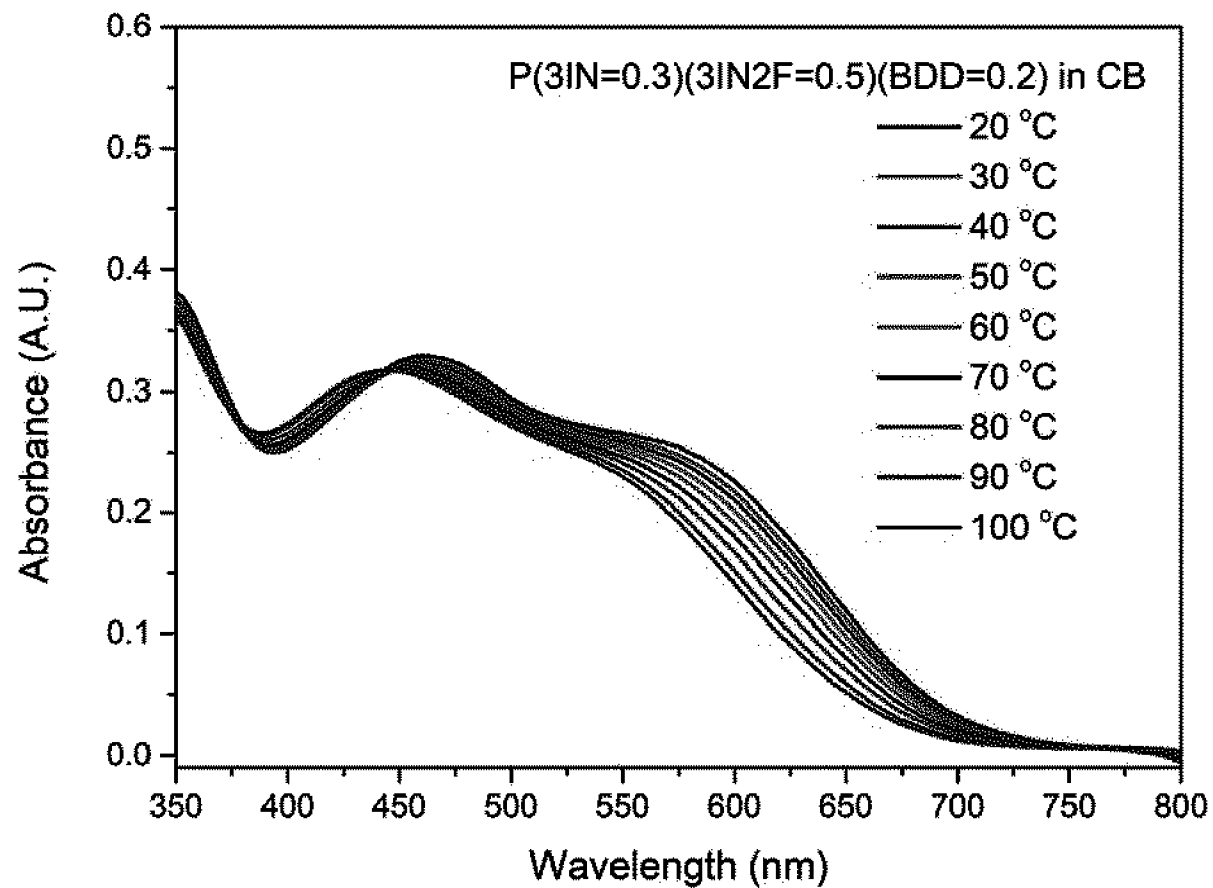
[도96]



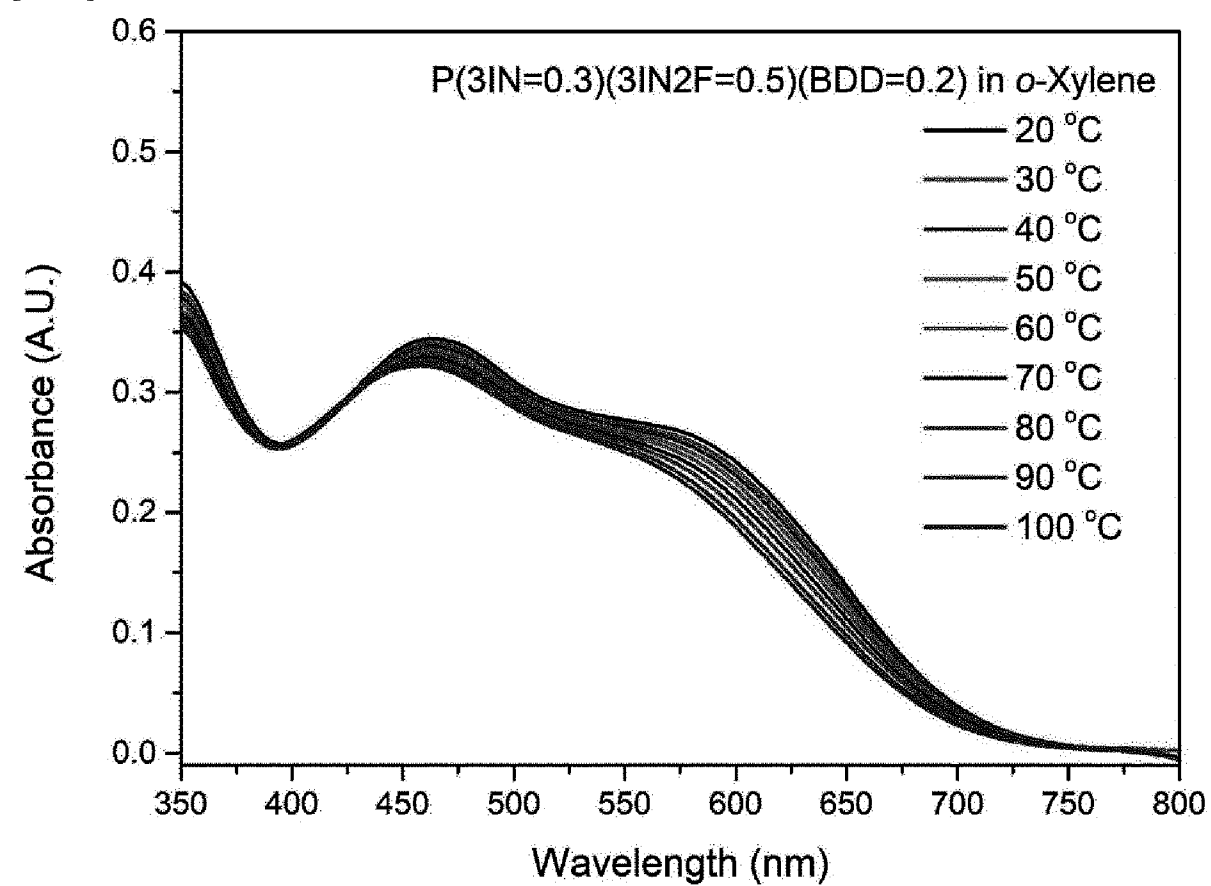
[도97]



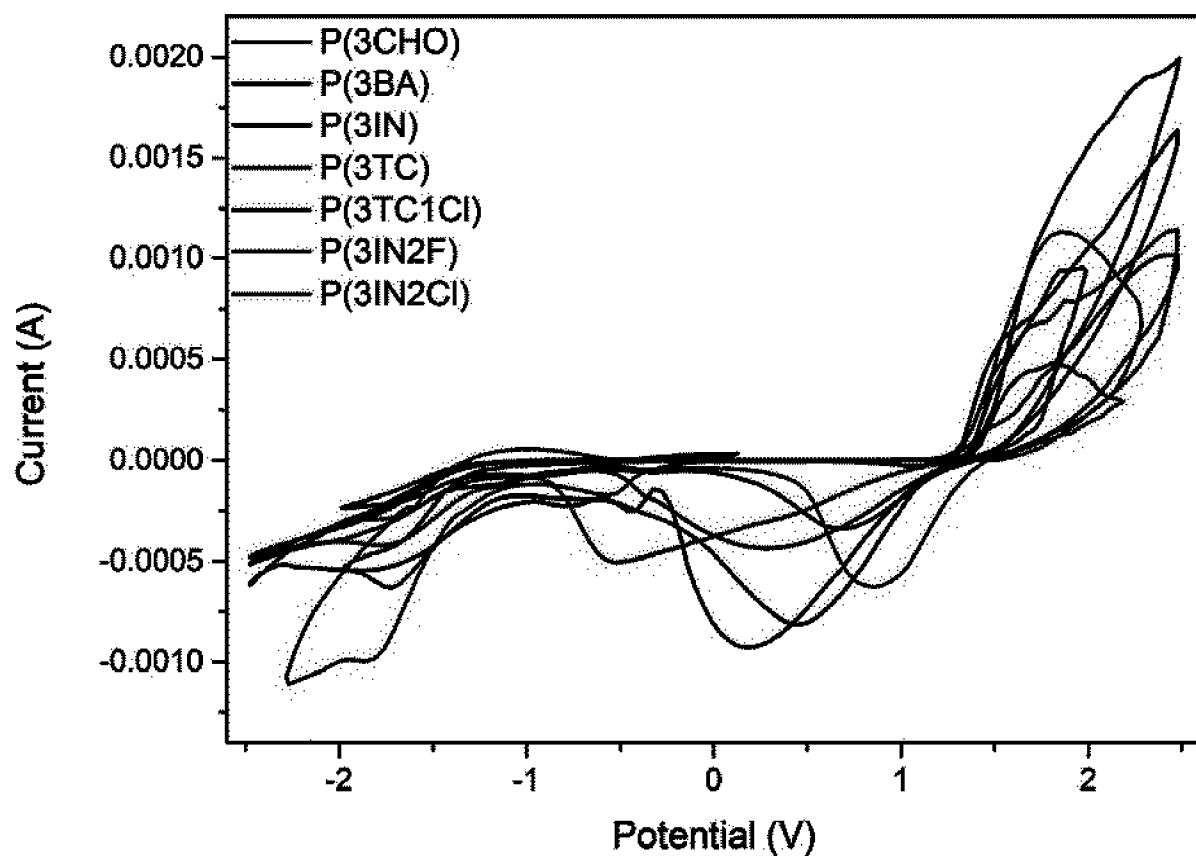
[도98]



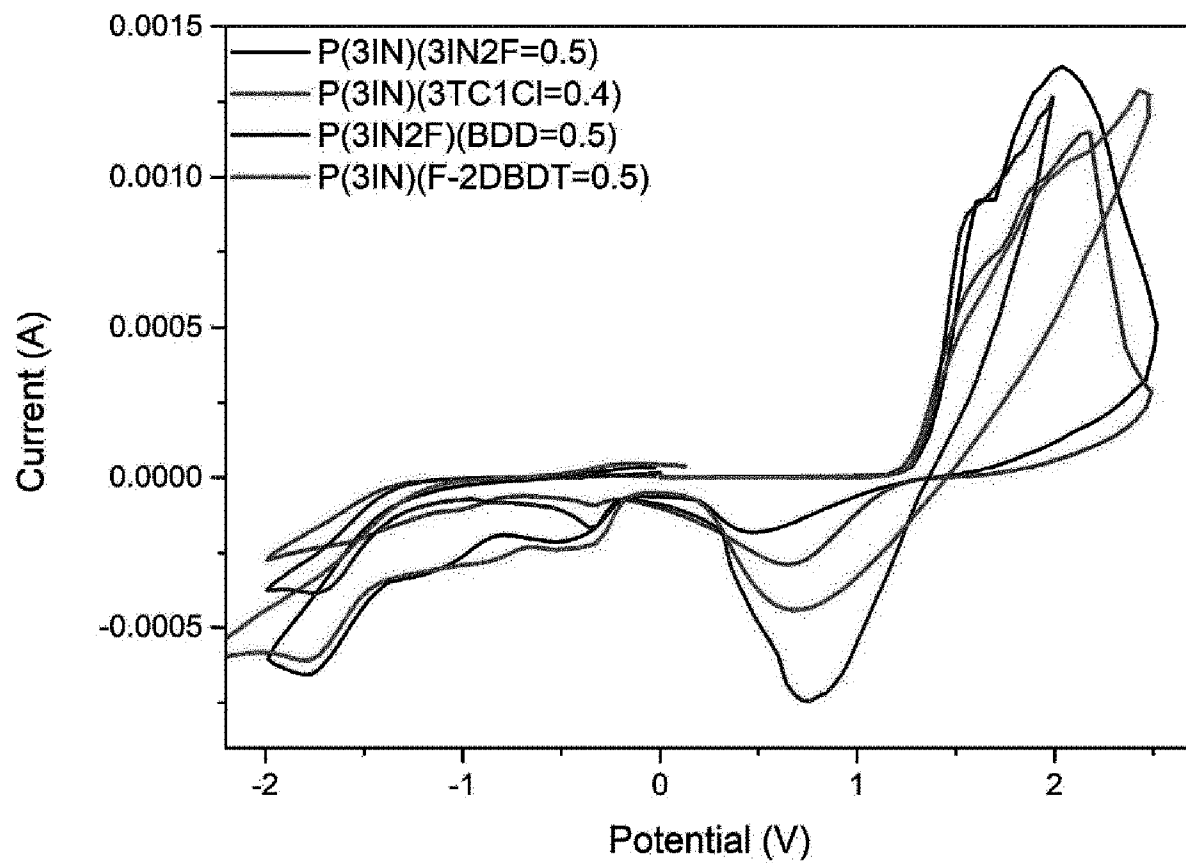
[도99]



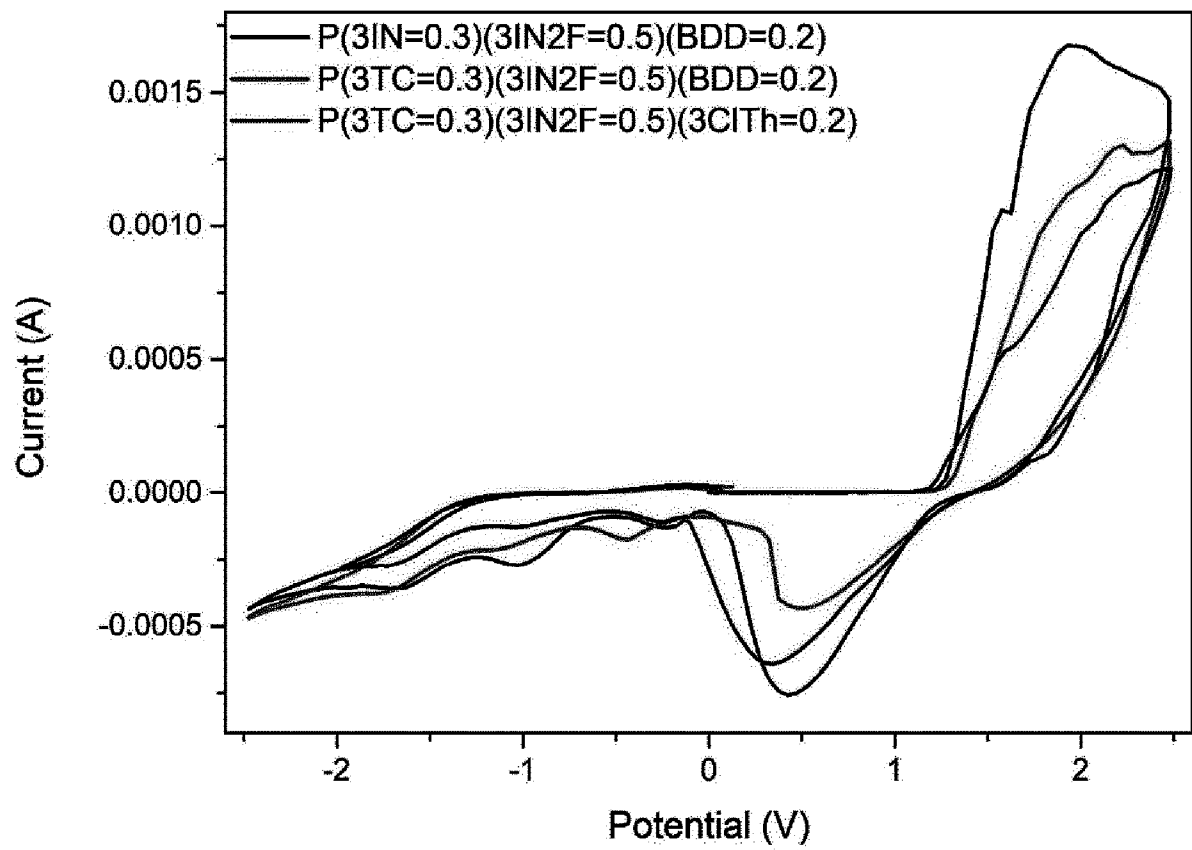
[도100]



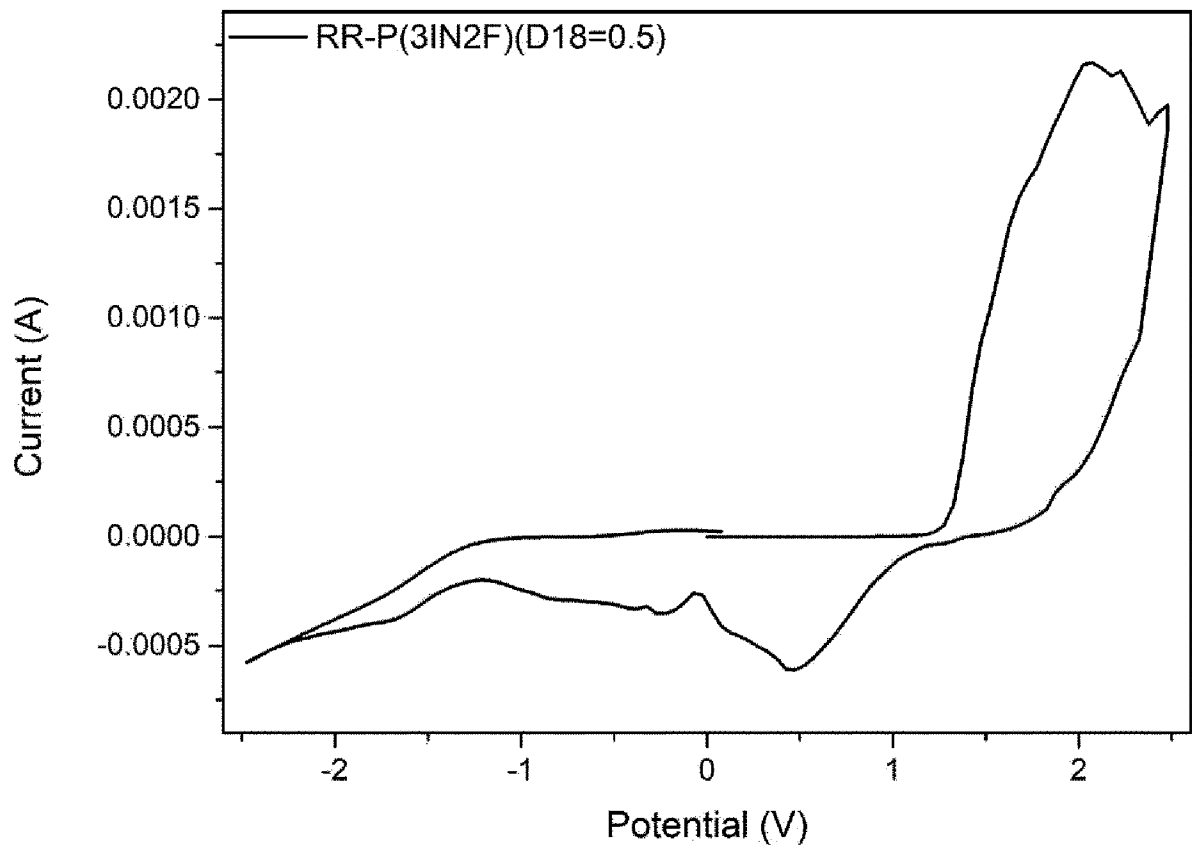
[도101]



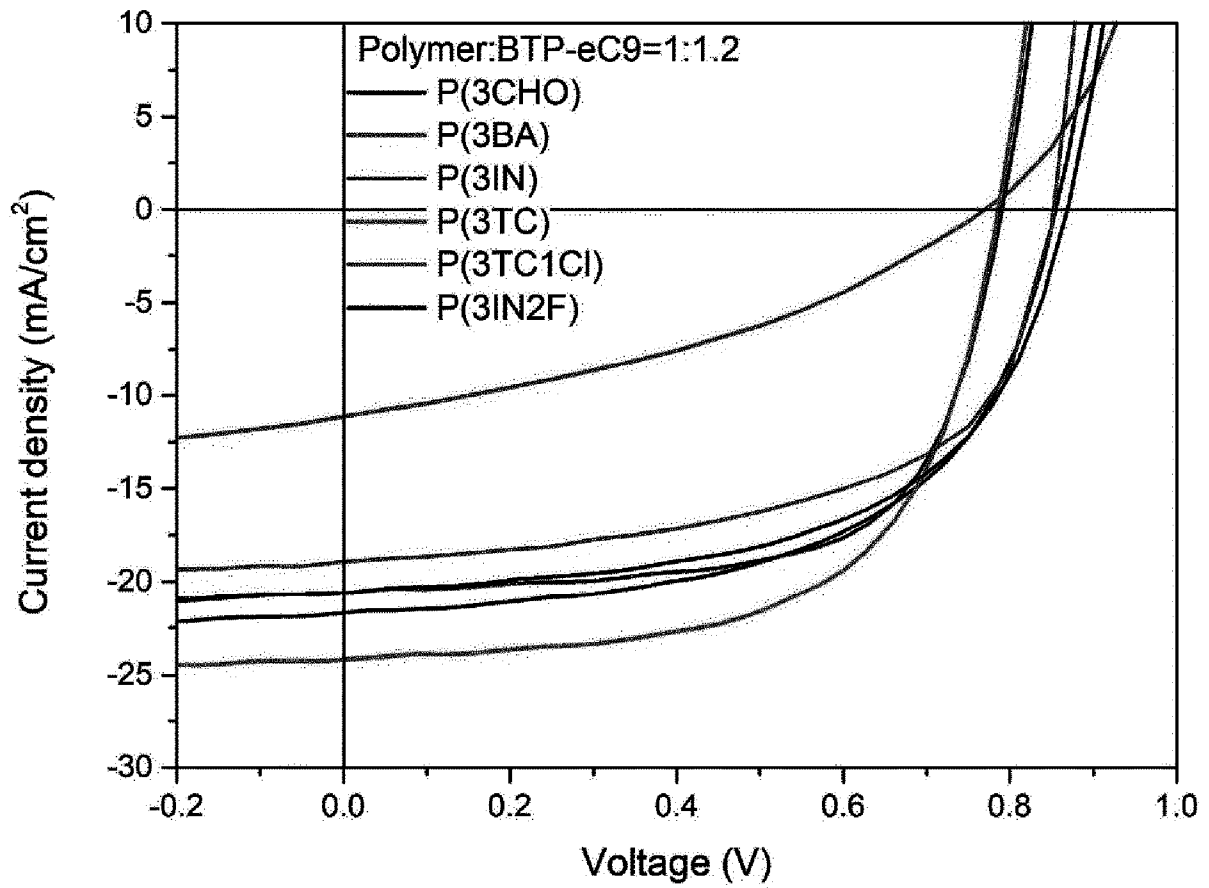
[도102]



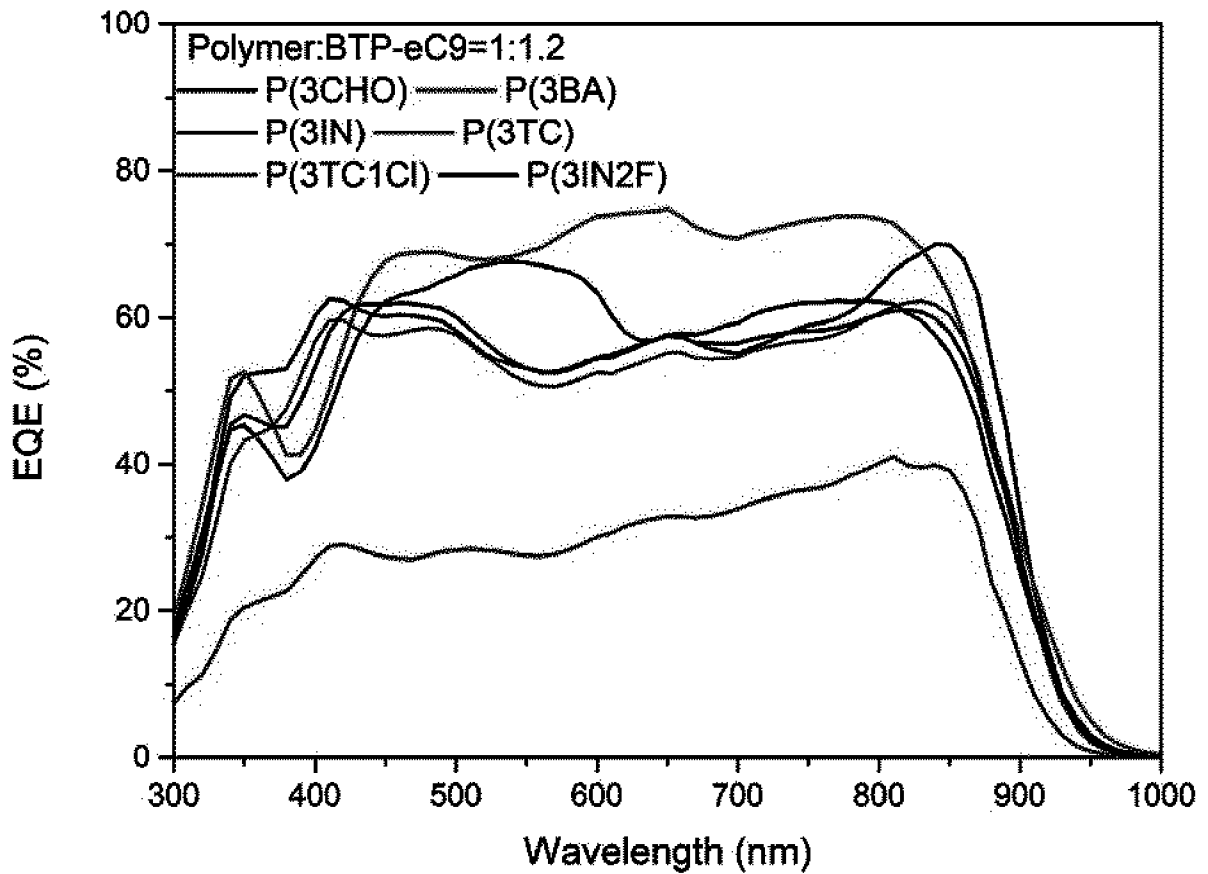
[도103]



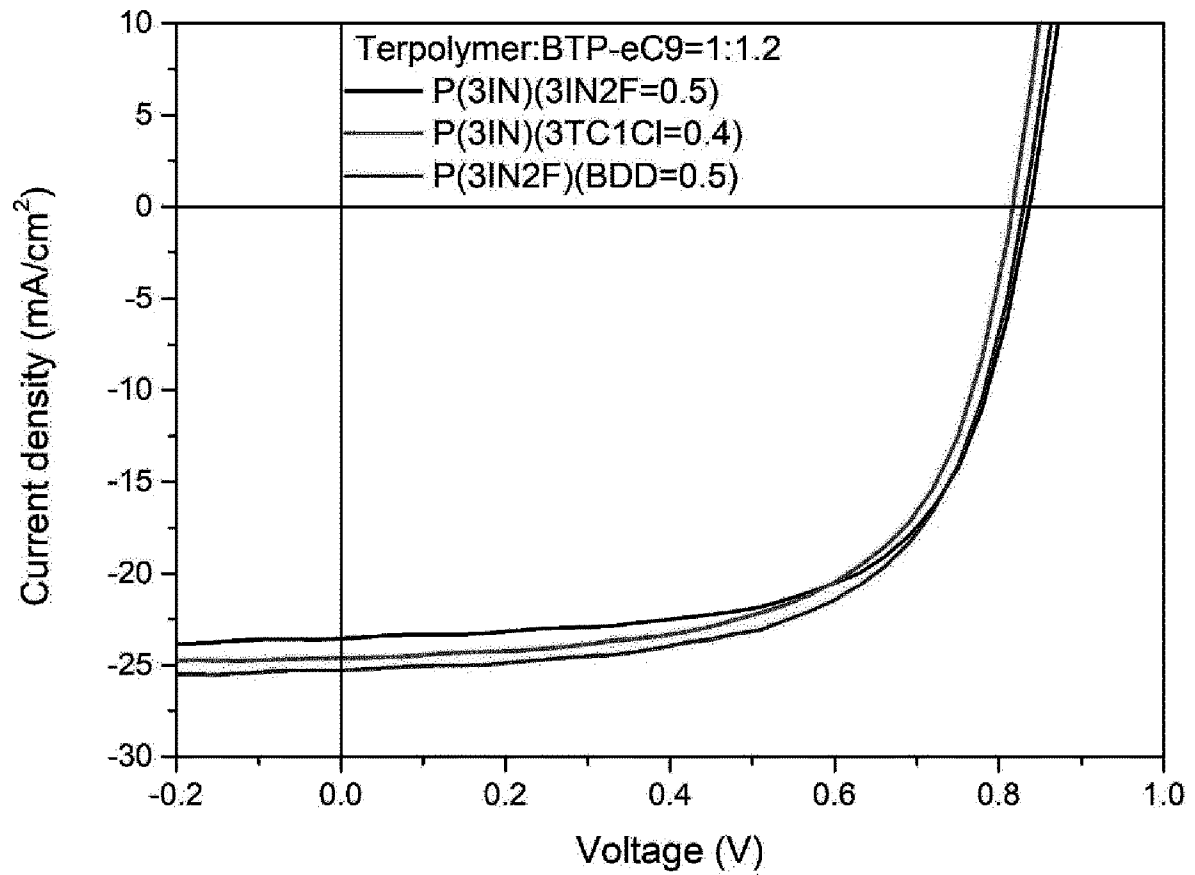
[도104]



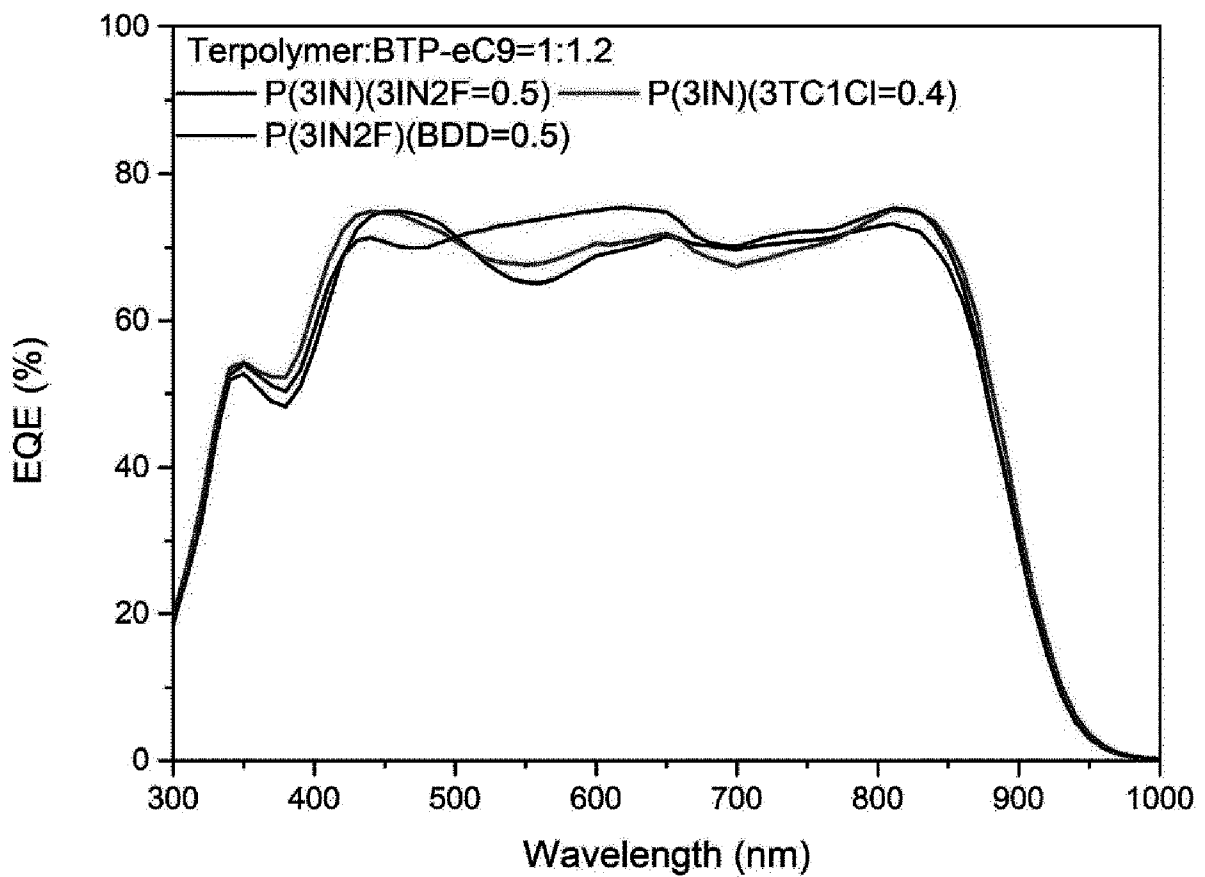
[도105]



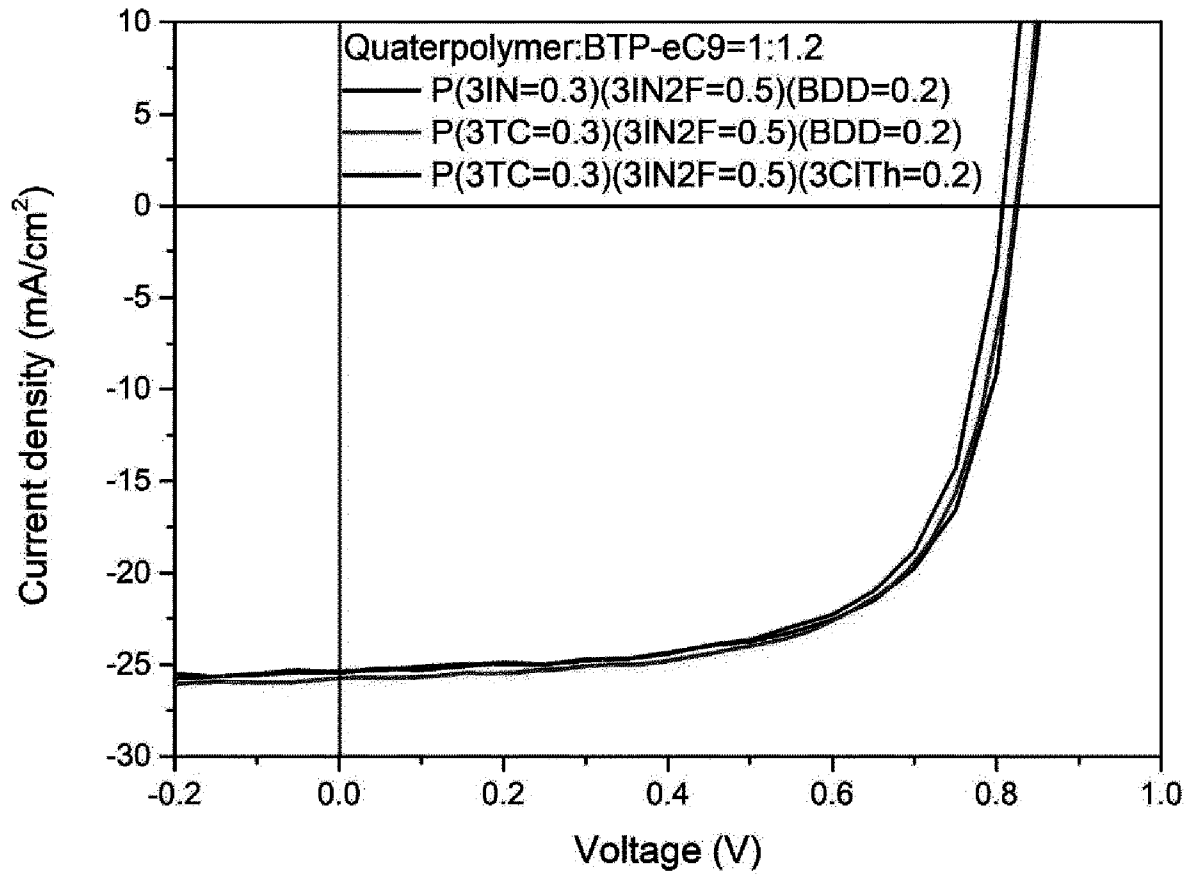
[도106]



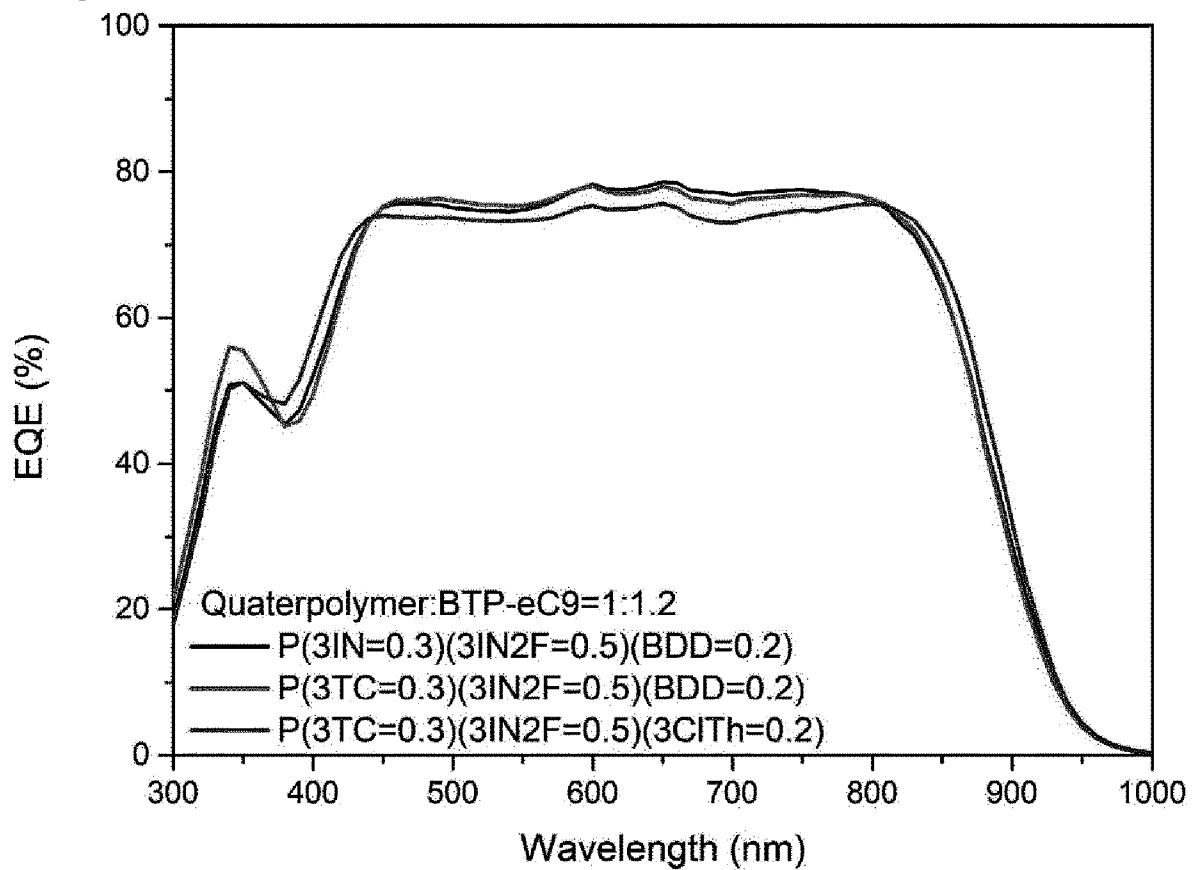
[도107]



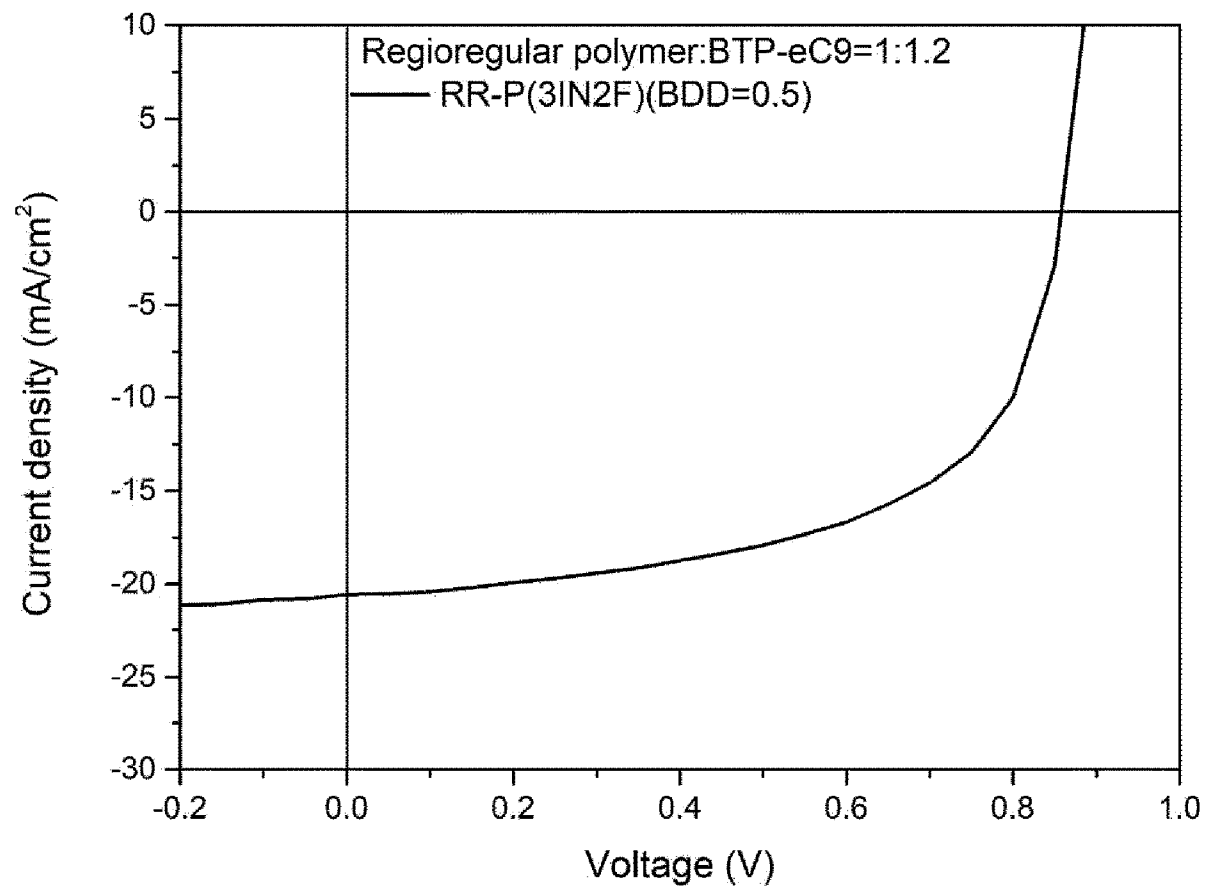
[도108]



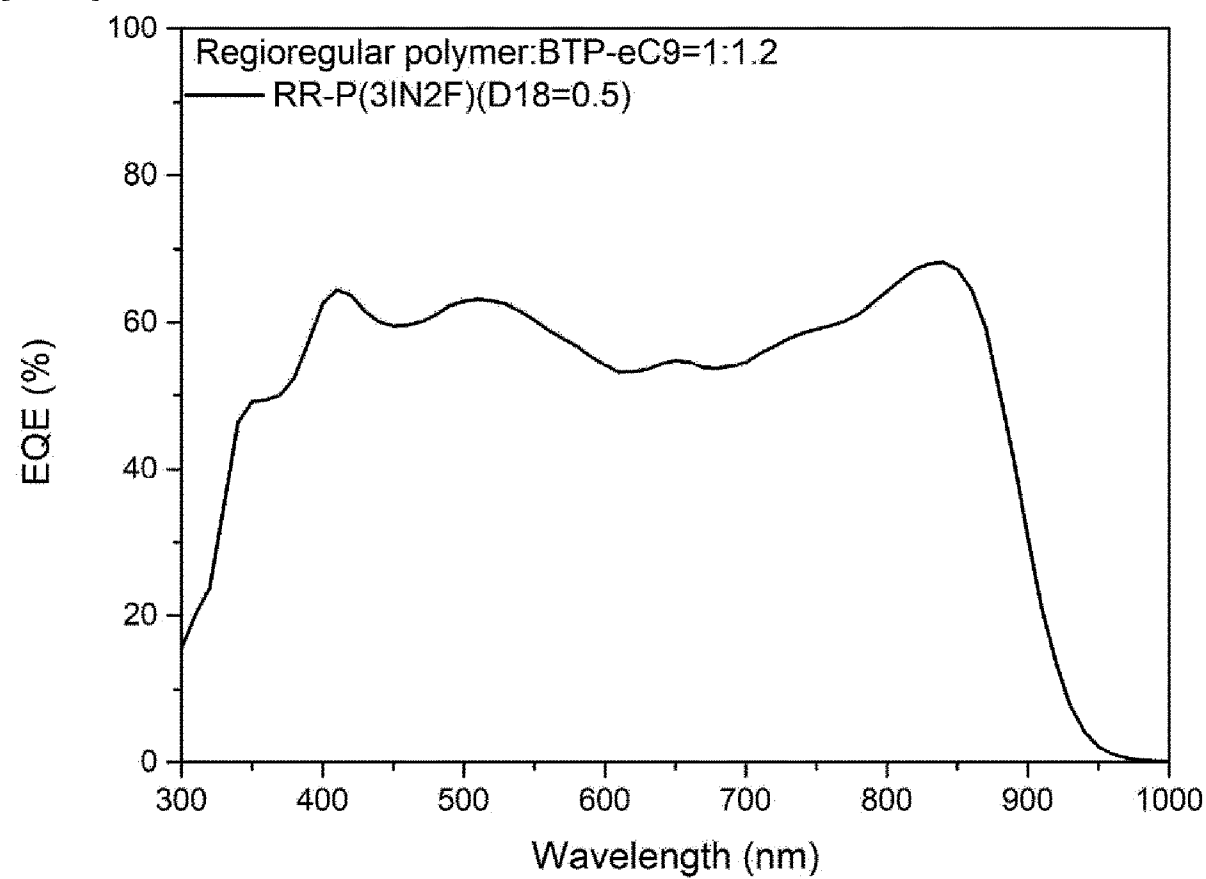
[도109]



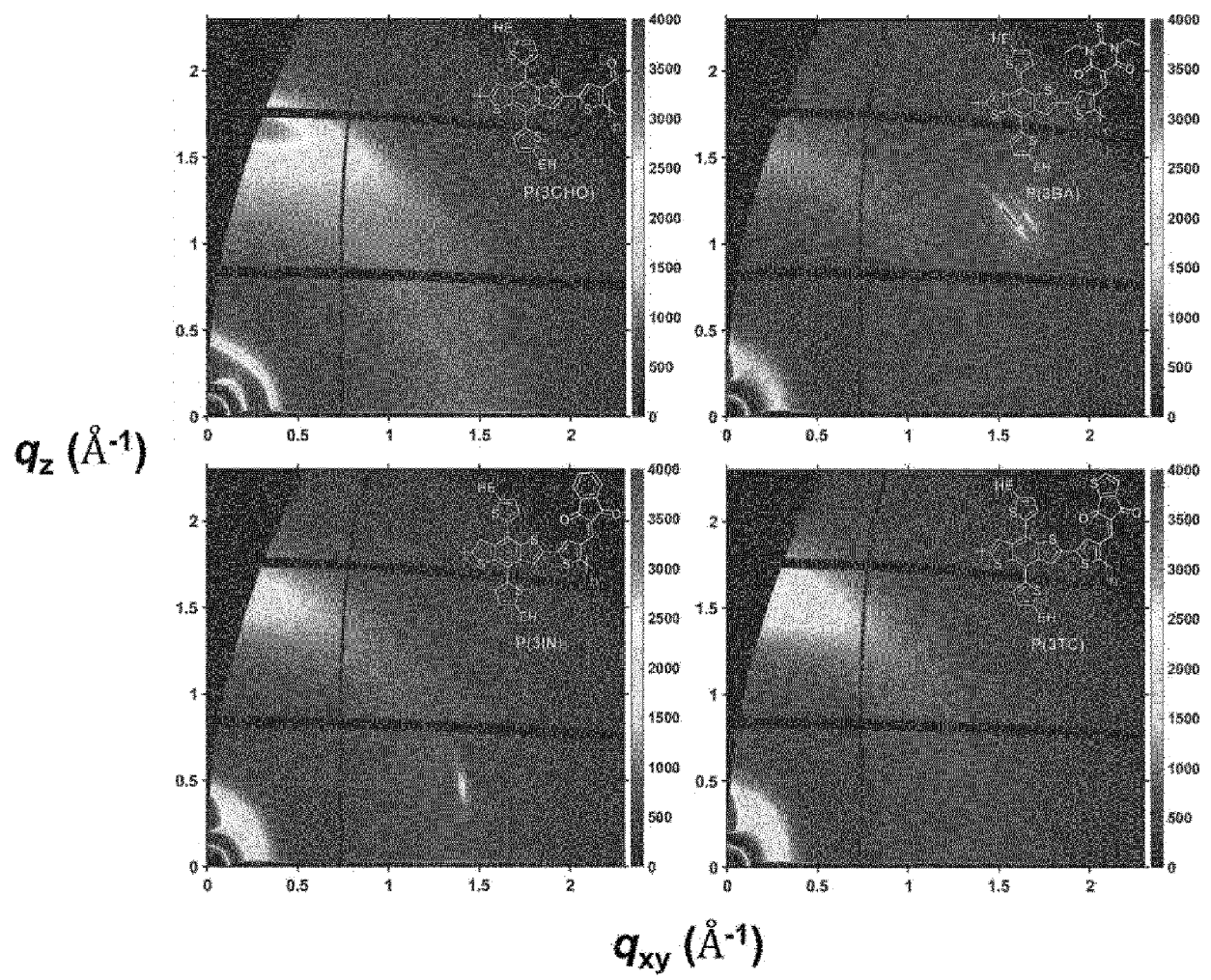
[도110]



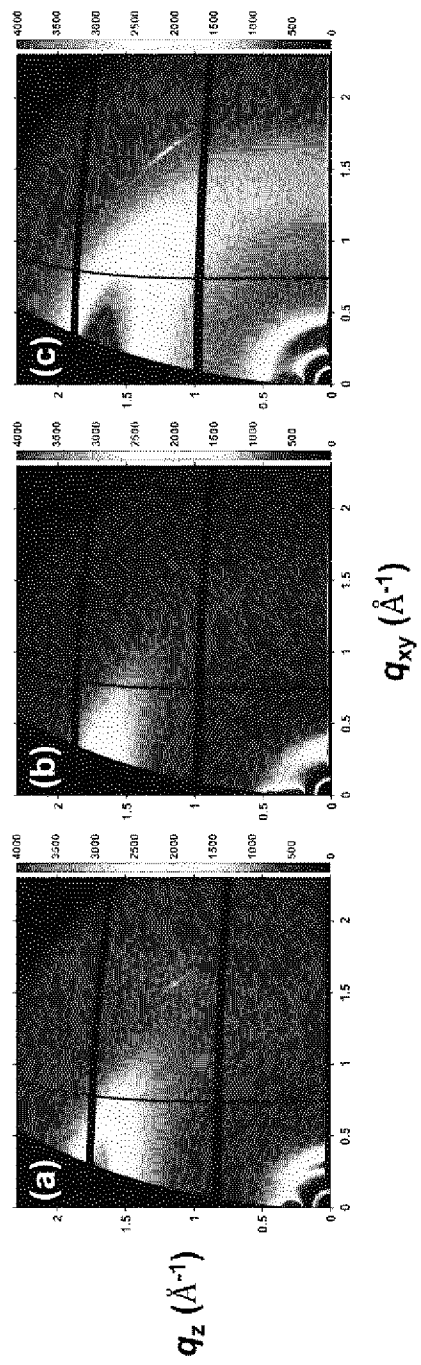
[도111]



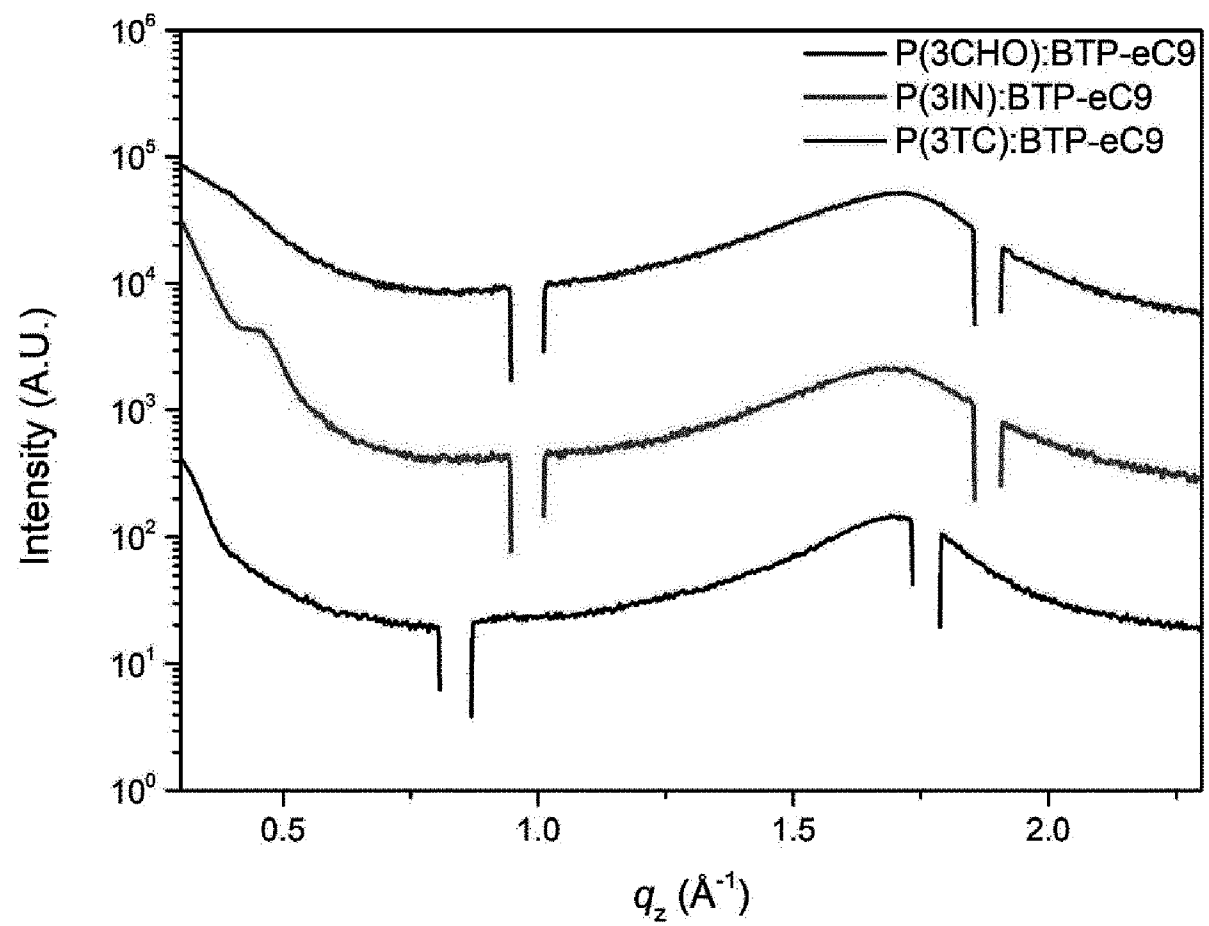
[도112]



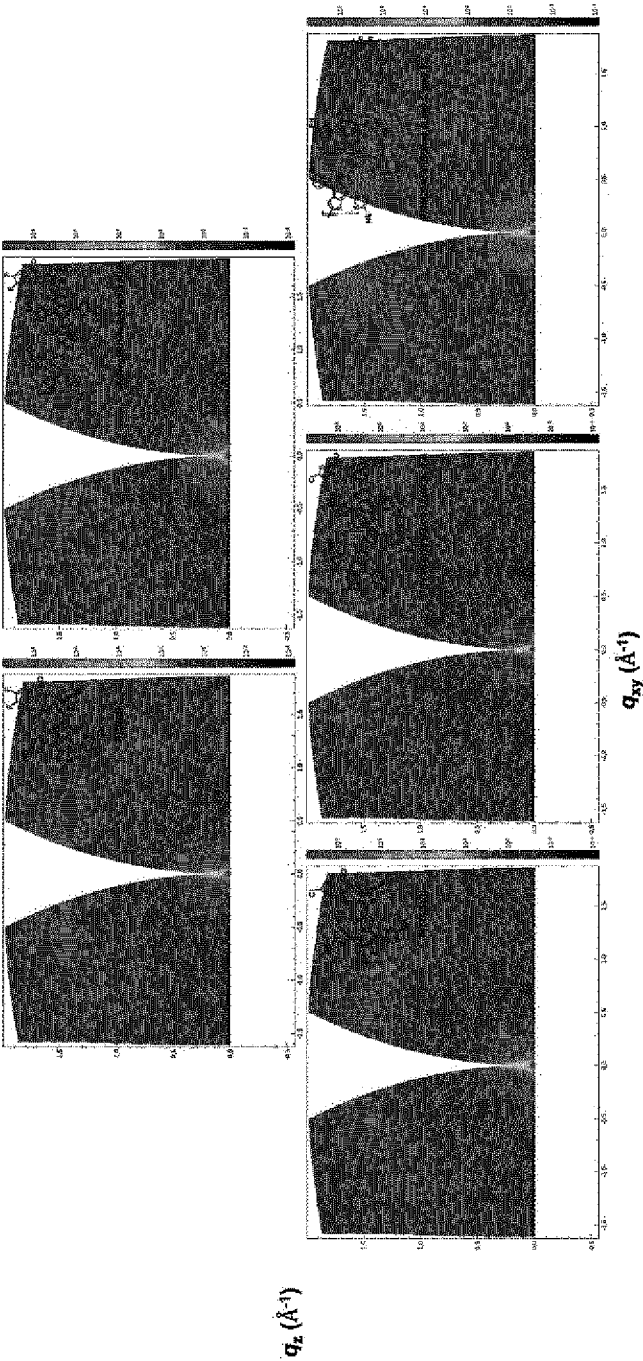
[도 113]



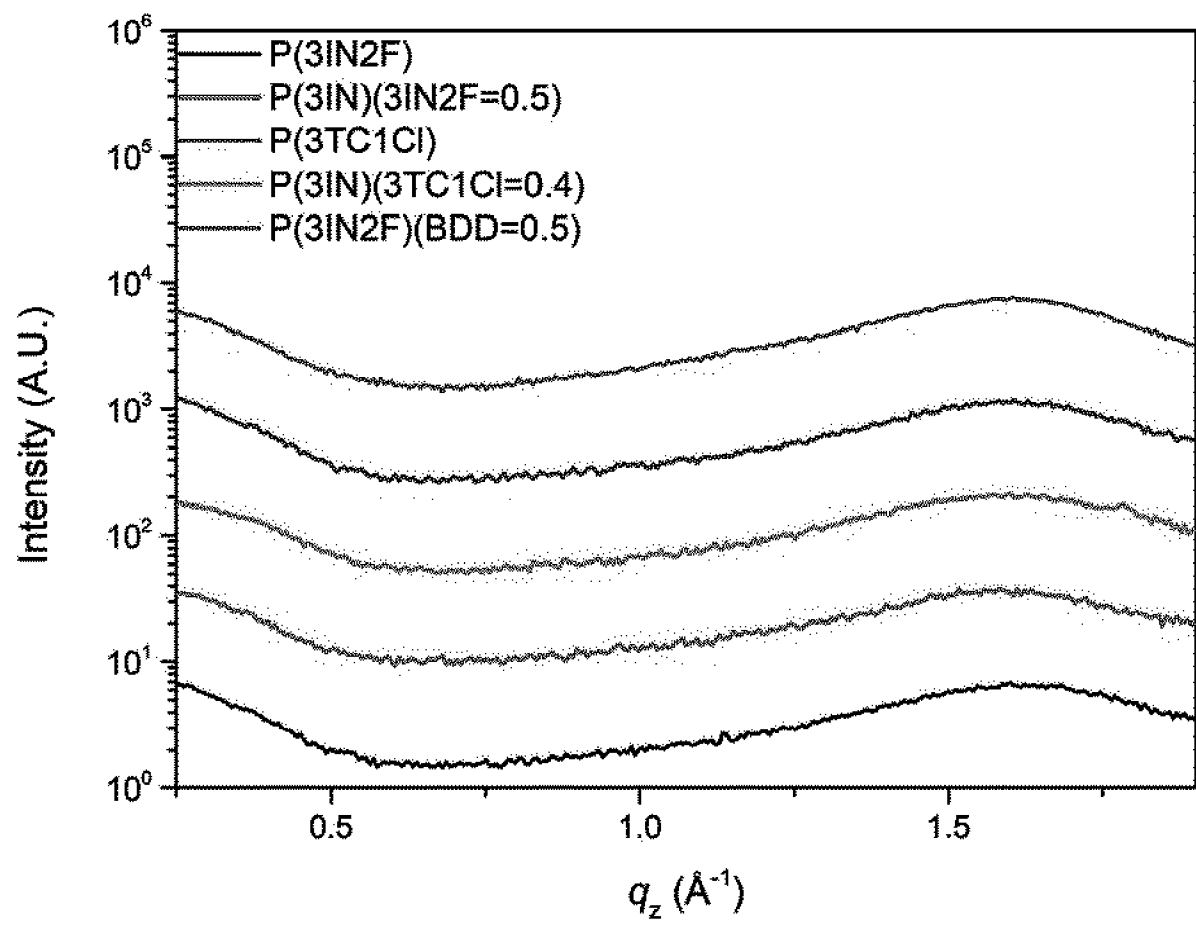
[도114]



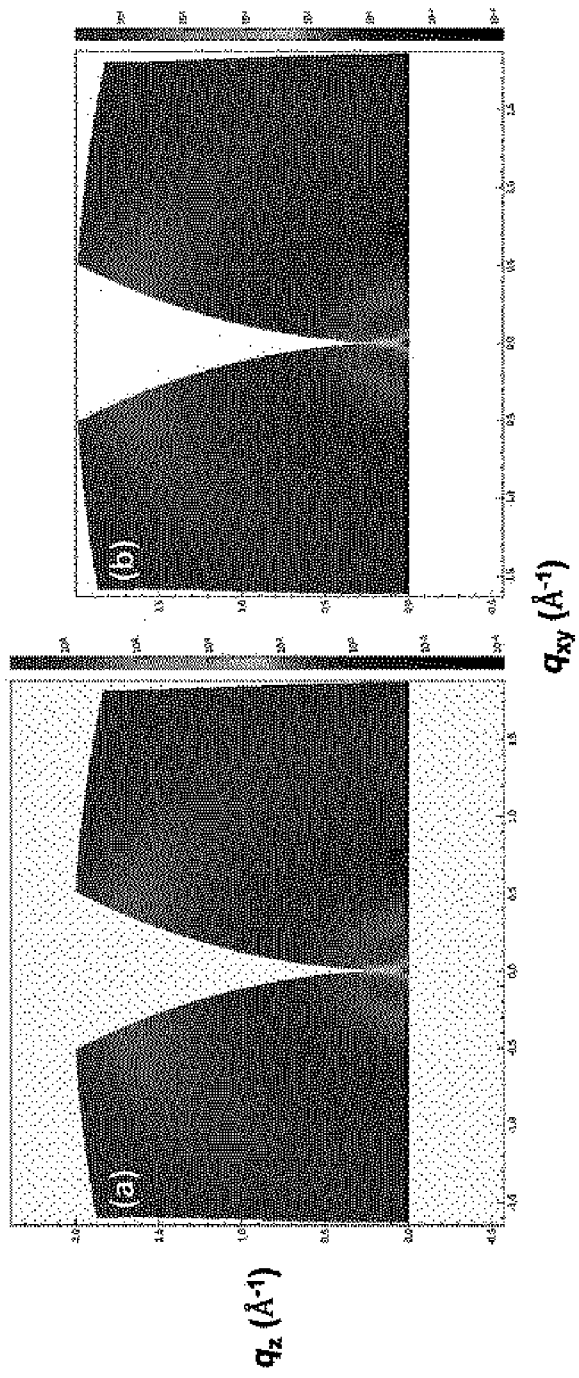
[도115]



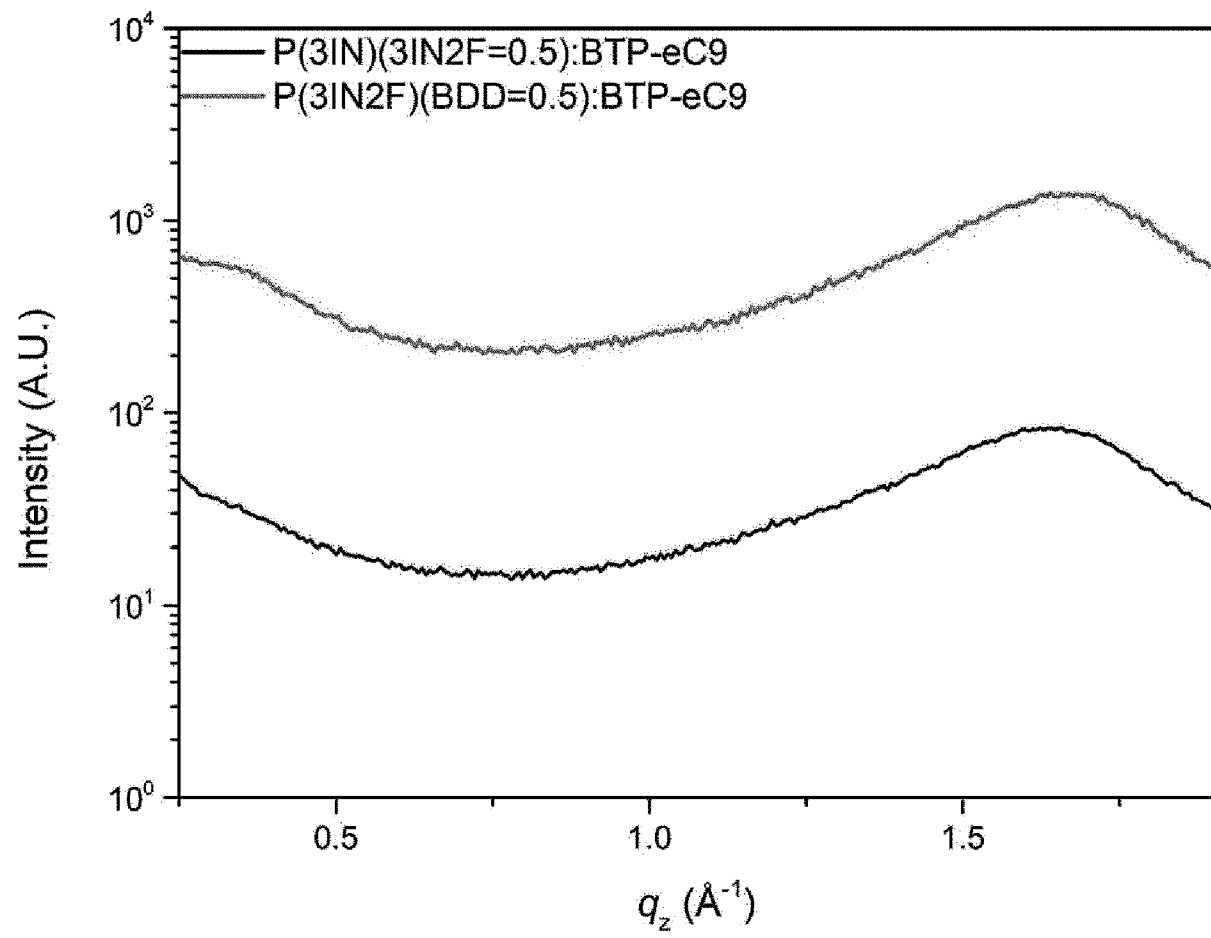
[도116]



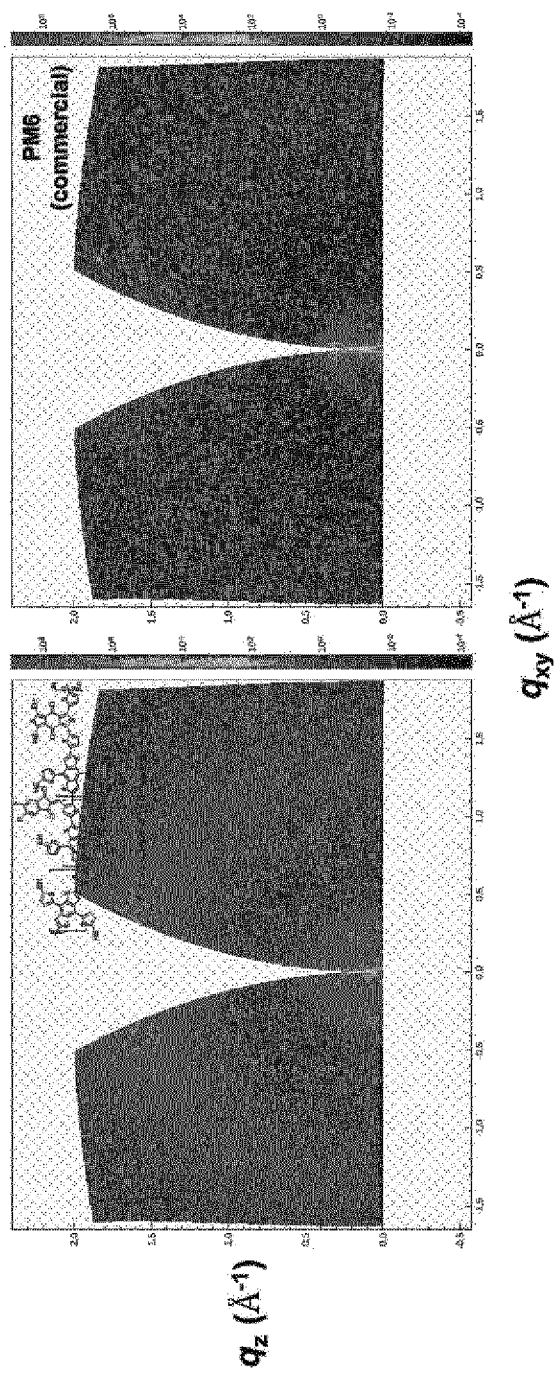
[도117]



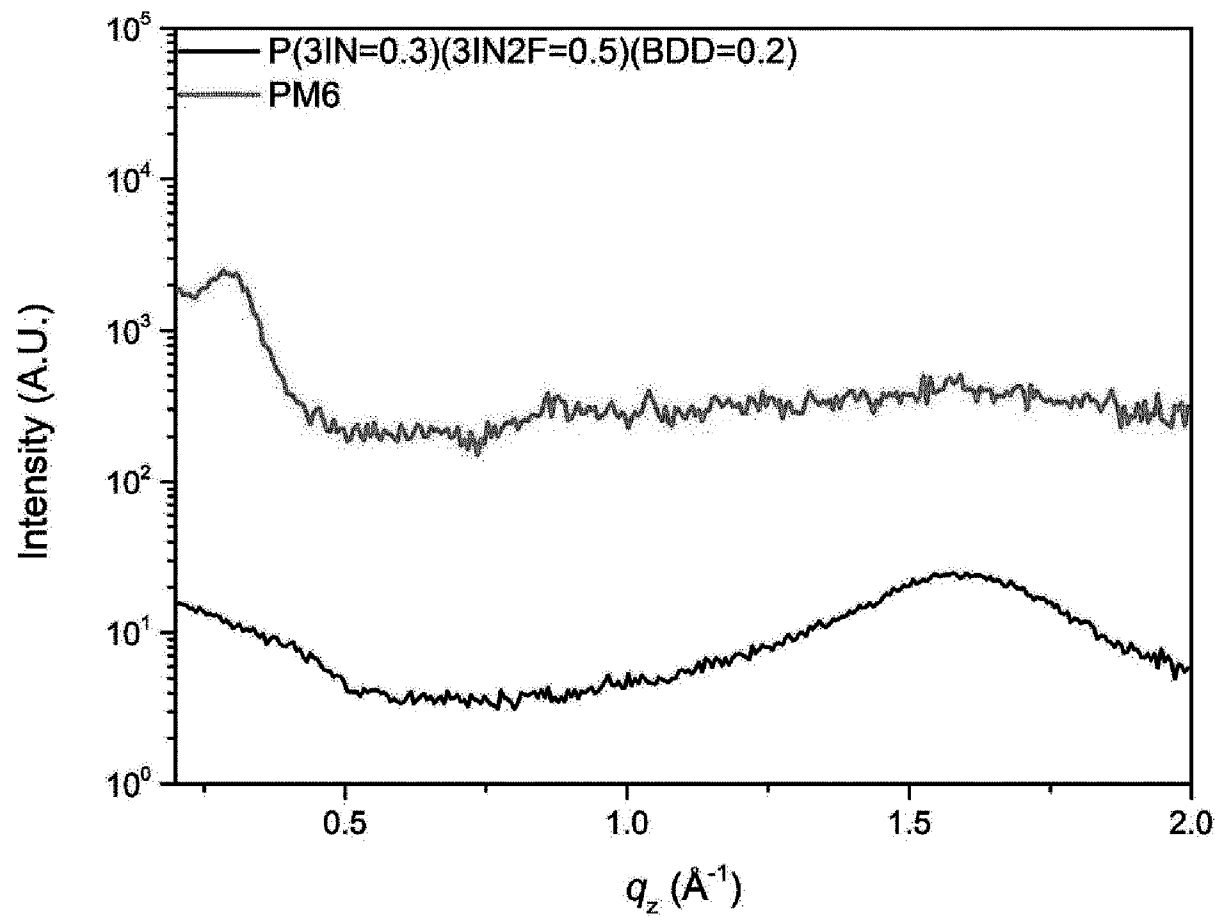
[도118]



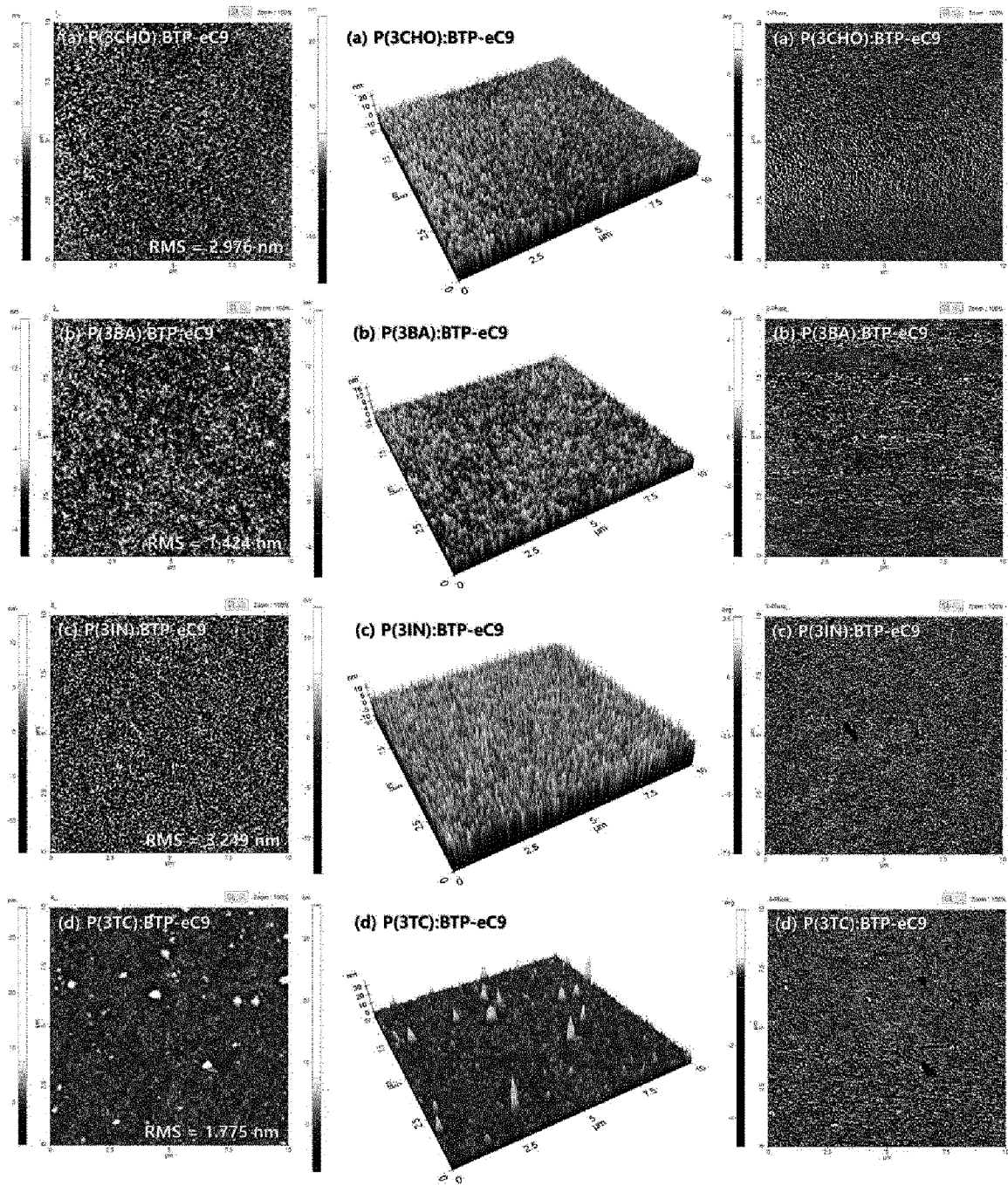
[도119]



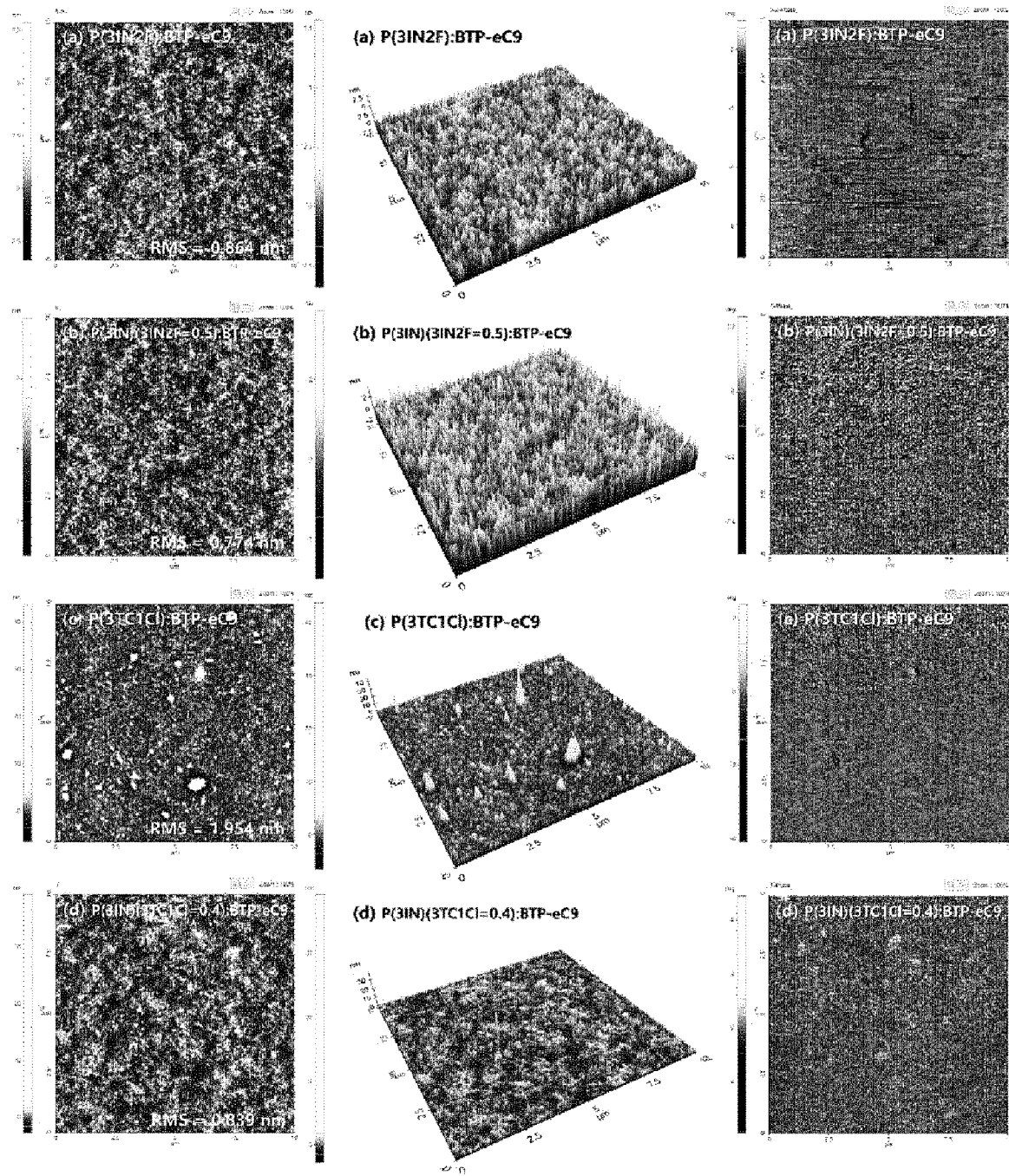
[도 120]



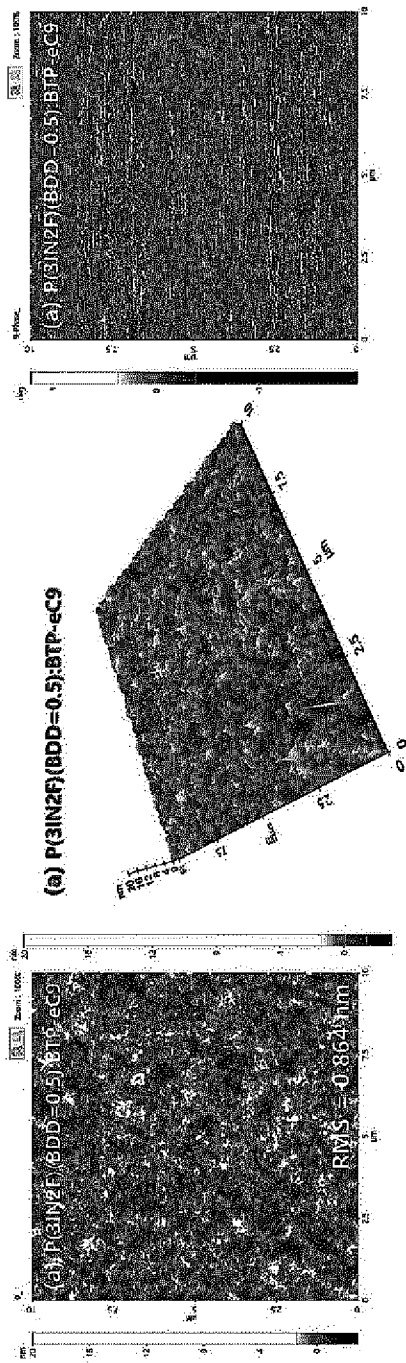
[도 121]



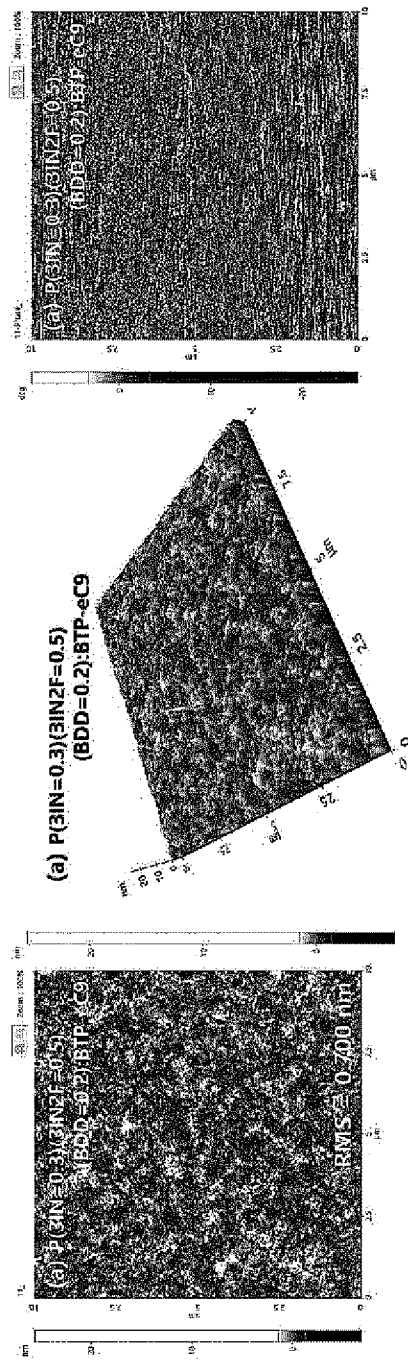
[도 122]



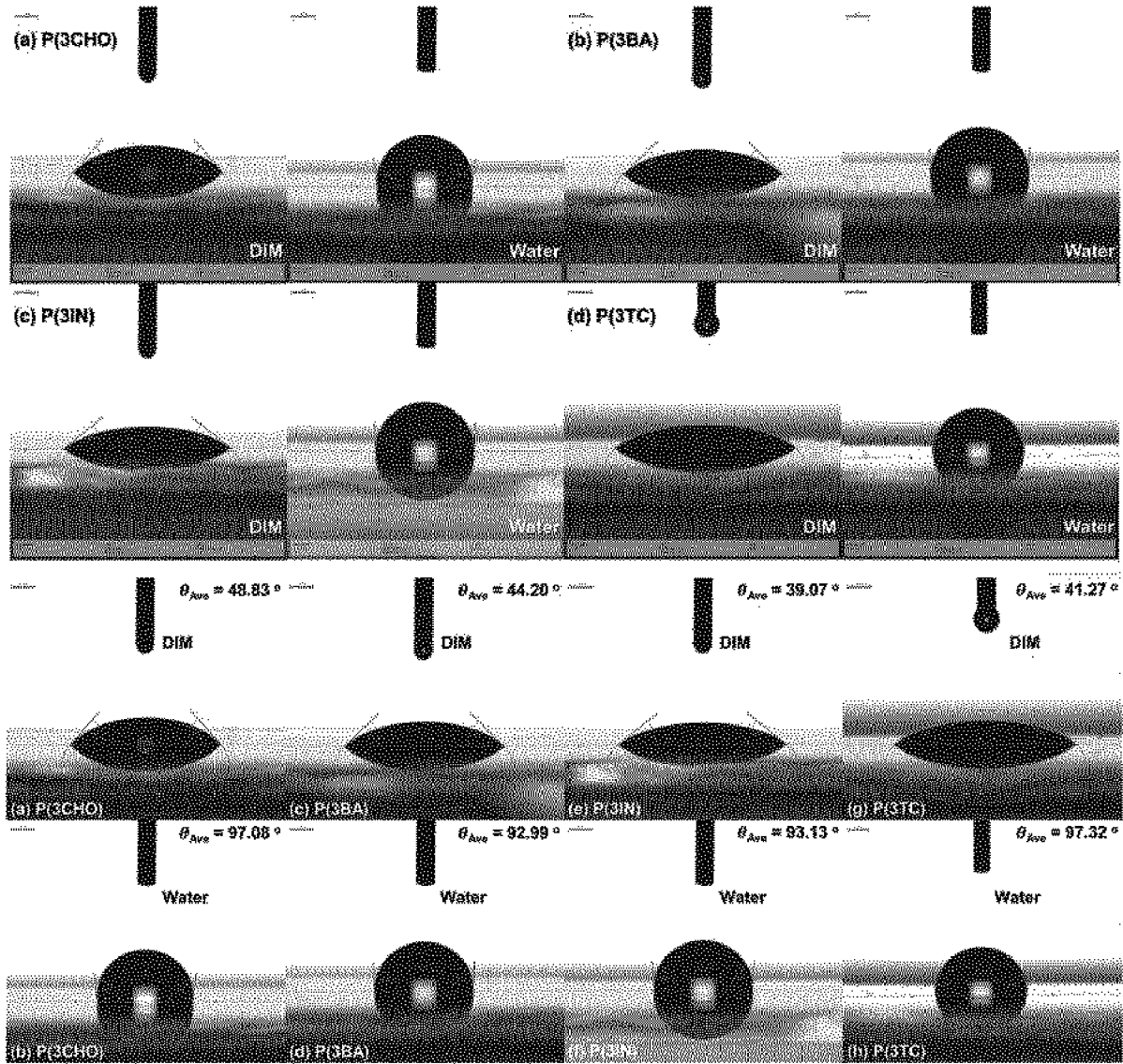
[도 123]



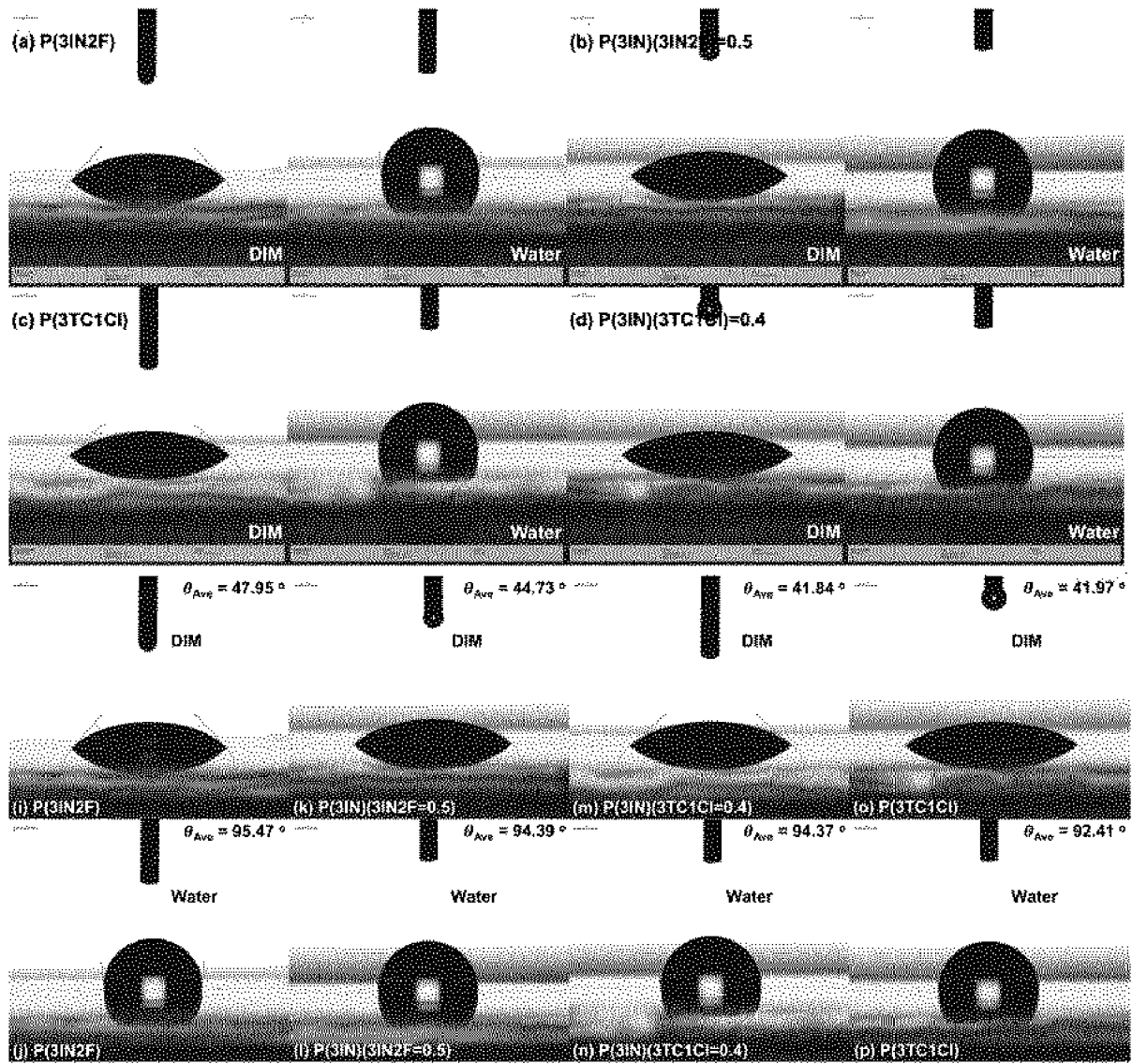
[도 124]



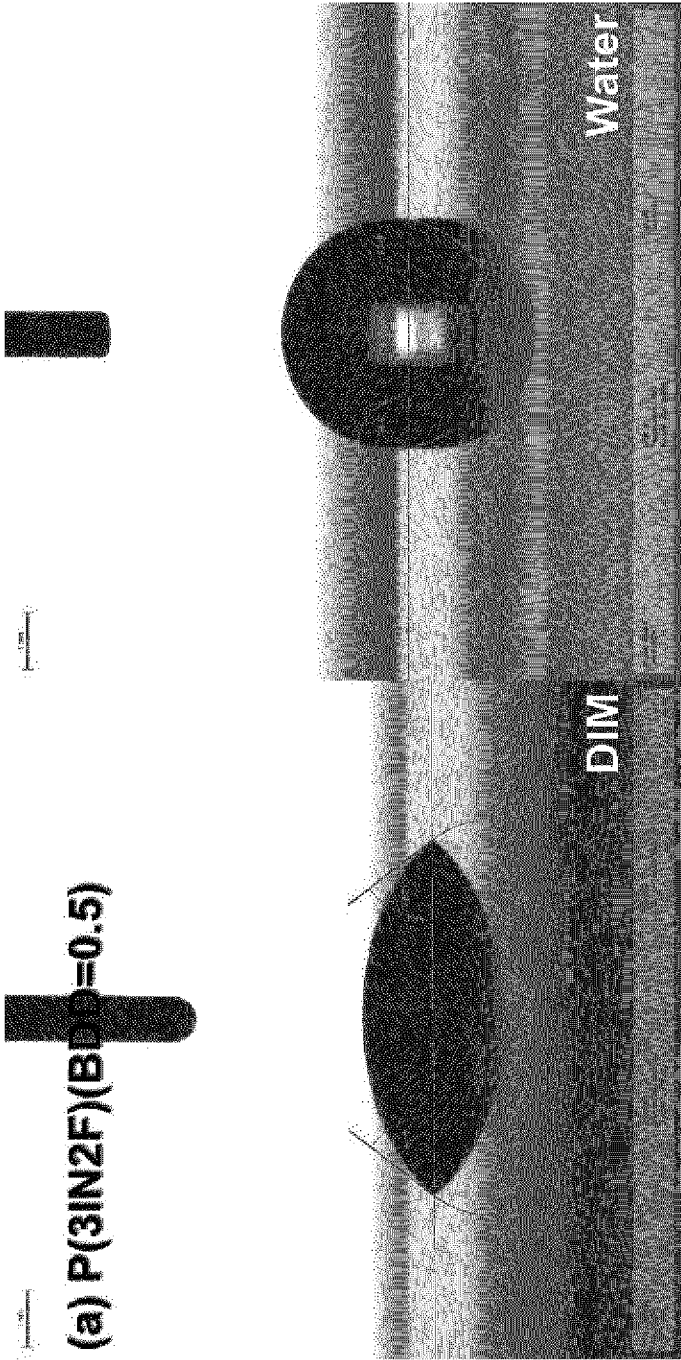
[도 125]



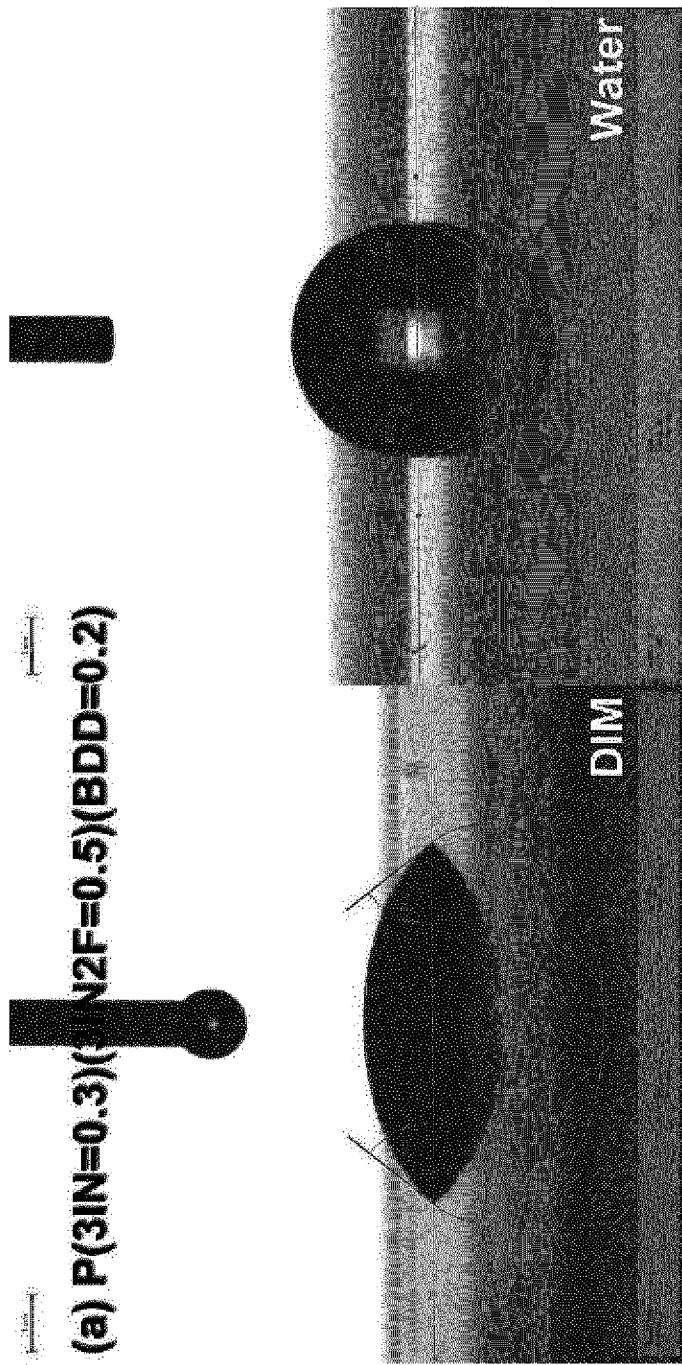
[도 126]



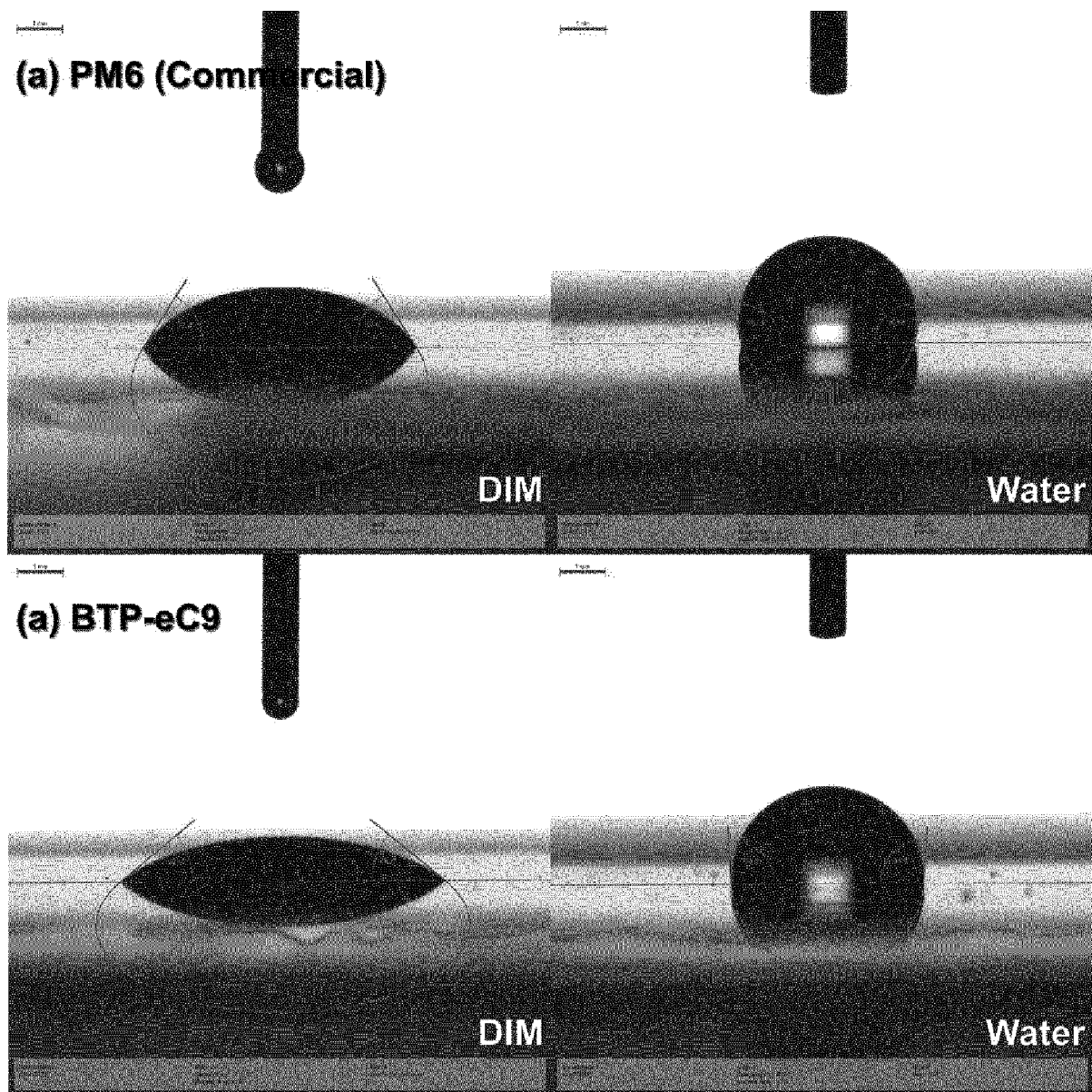
[도127]



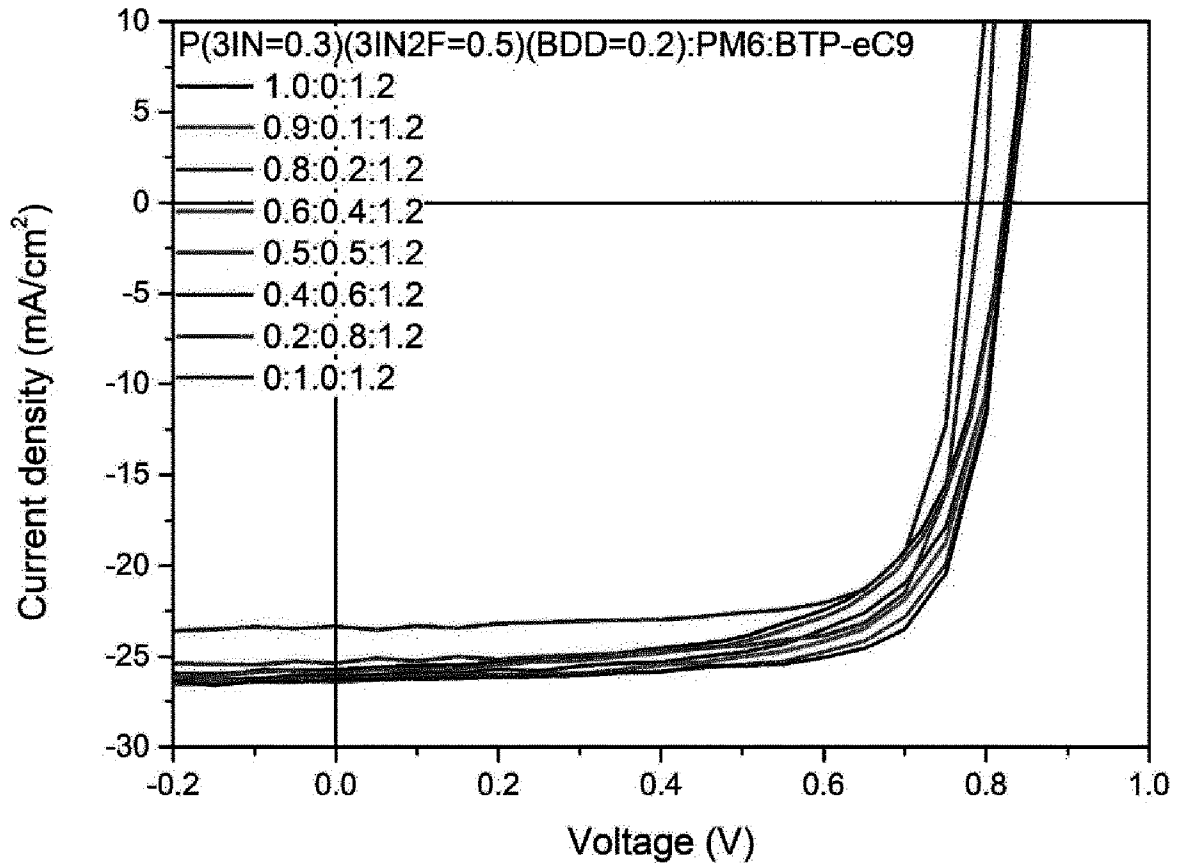
[도128]



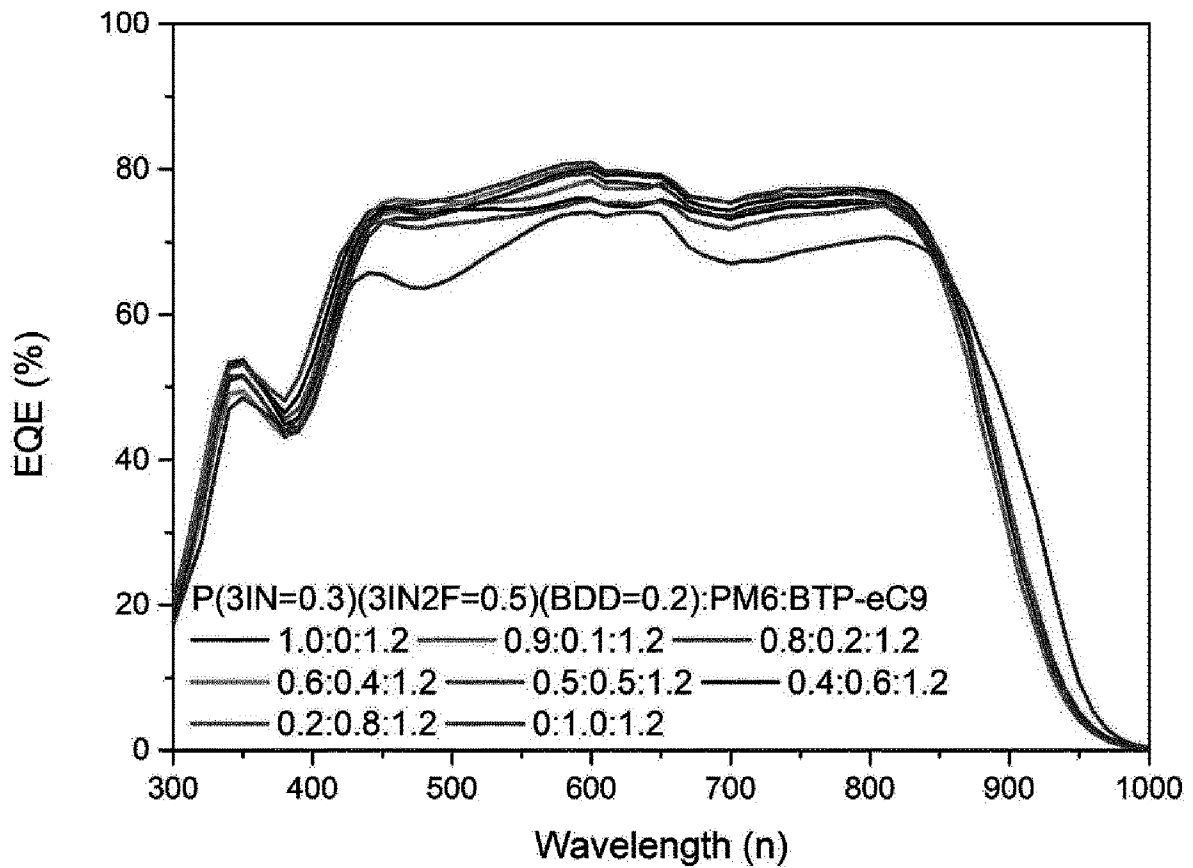
[도 129]



[도130]



[도131]



[도132a]

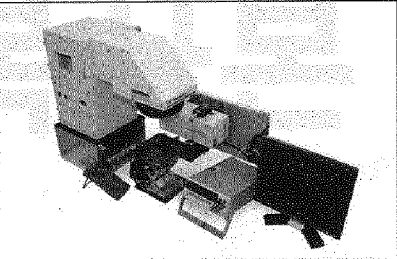
 DAEGU TECHNOPARK Nano Convergence Practical Application Center		TEST REPORT					
46-17, Seongsongongdan-ro, Dalseo-gu, Daegu, Korea (Tel: +82 53 602 1860 Fax: +82 53 602 1872) www.npac.or.kr		Report No. : TP-NC-22S-0396 Page(1) / (6) Pages					
1. Client • Name : KONKUK University • Address : 120 Neungdong-ro, Gwangjin-gu, Seoul, KOREA • Tel : 010-9024-7073 (e-mail) ybhs@naver.com							
2. Sample Description : KU8-2							
3. Date of Test : 08.03.2022							
4. Test method used : Refer to attachment							
5. Test Results :							
<table border="1"> <tr> <td>- Test equipment : Solar Cell Test System (Sun simulator-1kW)</td> </tr> <tr> <td>- Manufacturer : Newport Stratford</td> </tr> <tr> <td>- Model : #91192 1KW</td> </tr> <tr> <td>- Attachment : report on test result</td> </tr> </table>				- Test equipment : Solar Cell Test System (Sun simulator-1kW)	- Manufacturer : Newport Stratford	- Model : #91192 1KW	- Attachment : report on test result
- Test equipment : Solar Cell Test System (Sun simulator-1kW)							
- Manufacturer : Newport Stratford							
- Model : #91192 1KW							
- Attachment : report on test result							
☐ The results shown in this test report refer only to the sample(s) tested unless otherwise stated. ☐ This report is not related to KS Q ISO and KOLAS.							
Affirmation		Technical Manager					
Tested by Name : Minji Kim (Signature)		Name : kyeong su Jeon (Signature)					
08. 03. 2022							
Daegu Technopark Nano Convergence Practical Application Center (Signature)							
							
Check Certificate of Authenticity : +82 53 602 1860							

NPAC-QP-15-T-01(01)

(재)대구테크노파크 나노융합실용화센터

A4(210 × 297)

[도132b]

 DREGU TECHNOLOGY Nano Convergence Practical Application Center		TEST REPORT							
46-17, Seongsosongdan-ro, Dalseo-gu, Daegu, Korea (Tel: +82 53 602 1860 Fax: +82 53 602 1872) www.npac.or.kr		Report No. : TP-NC-22S-0396 Page(2)/(6)Pages							
• Test equipment									
		Solar Cell Test System(#91192 1KW)							
• Test result - Sample area : 0.04 cm ²									
Test result	Sample name	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	$I_{0, max}$ (mA)	V_{max} (V)	P_{max} (mW)	Eff. (%)
	KU8-2-1	0.828	1.068	26.709	74.885	0.941	0.704	0.663	16.564
	KU8-2-2	0.830	1.068	26.707	74.430	0.950	0.695	0.660	16.506
	KU8-2-3	0.830	1.066	26.645	74.678	0.951	0.695	0.661	16.516
	KU8-2-4	0.829	1.059	26.467	74.282	0.938	0.695	0.652	16.290
	Aaverage Efficiency (%)								16.469
Check Certificate of Authenticity : +82 53 602 1860									

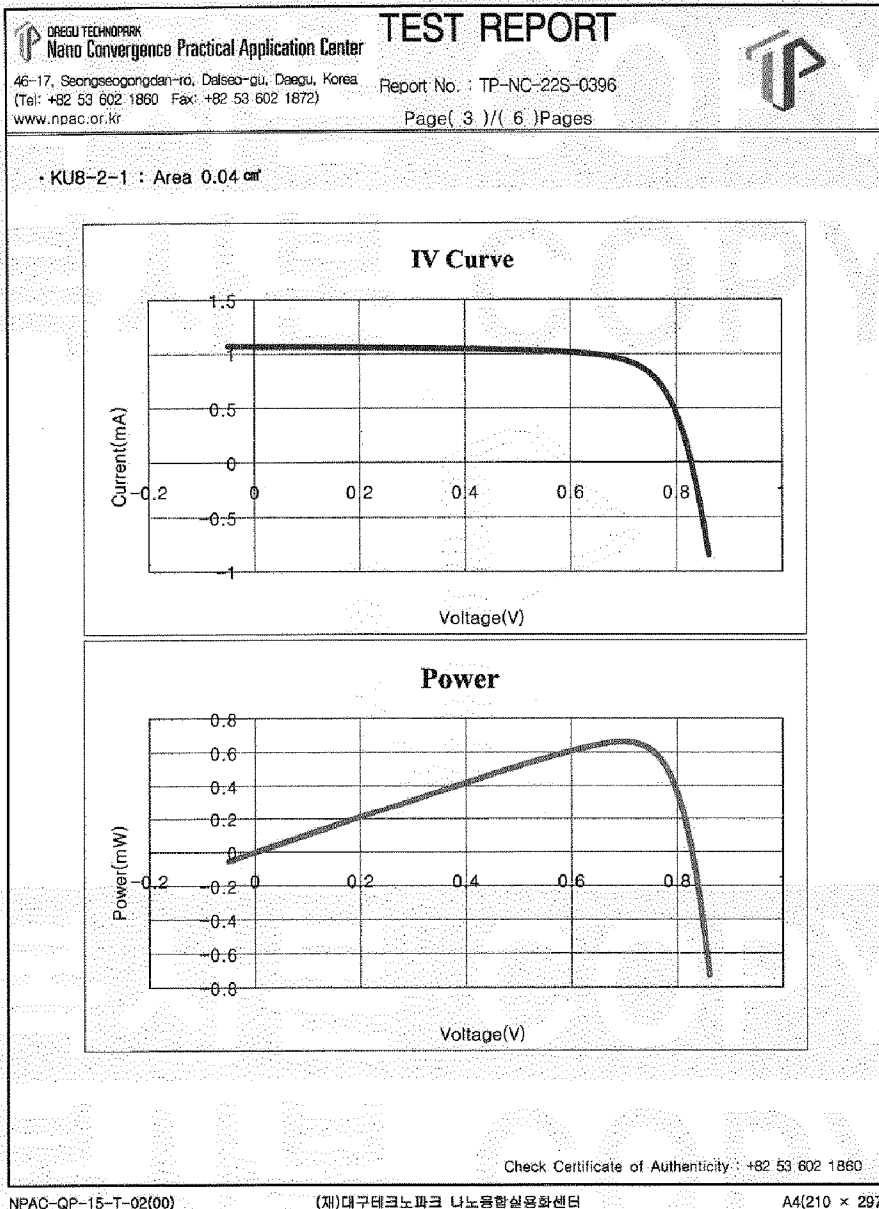
NPAC-QP-15-T-02(00)

(재)대구테크노파크 나노융합실용화센터

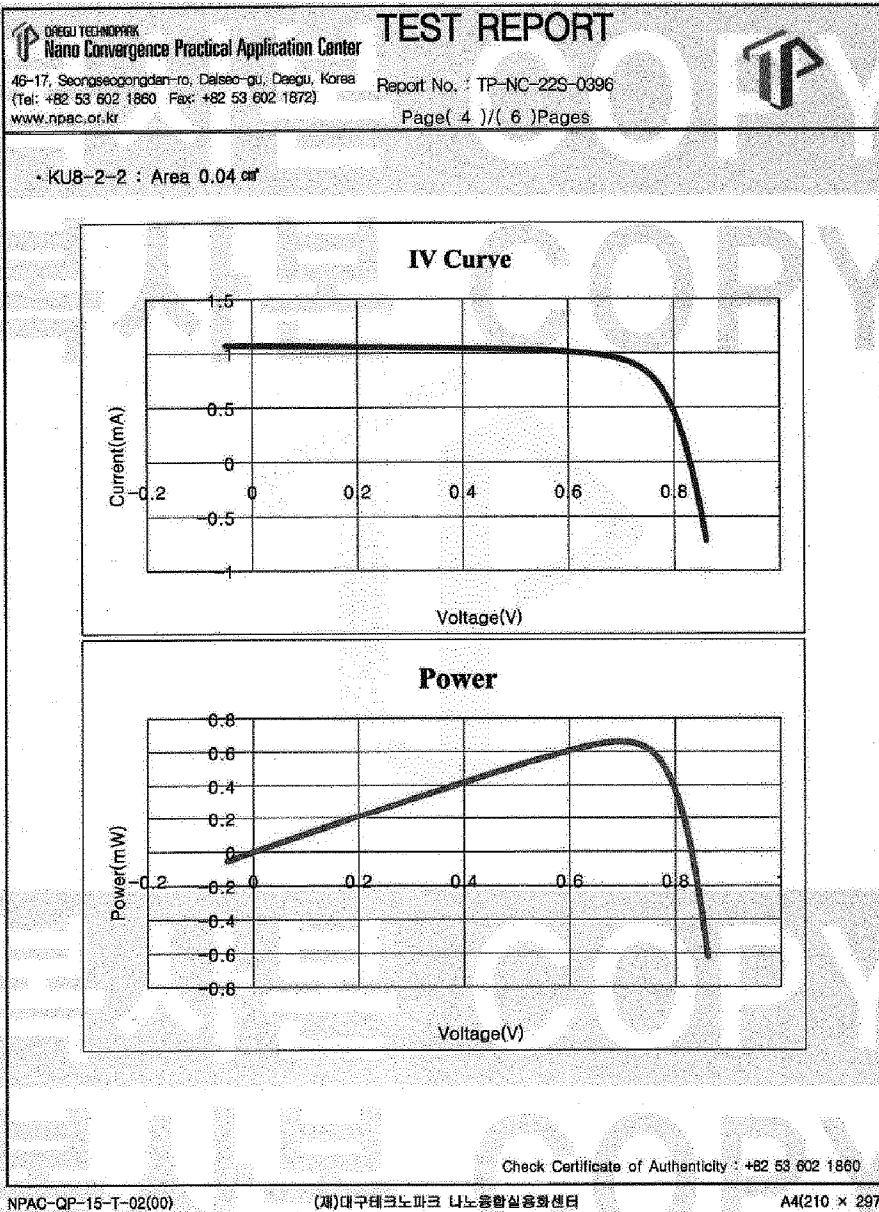
A4(210 × 297)

(재)대구테크노파크 나노융합실용화센터

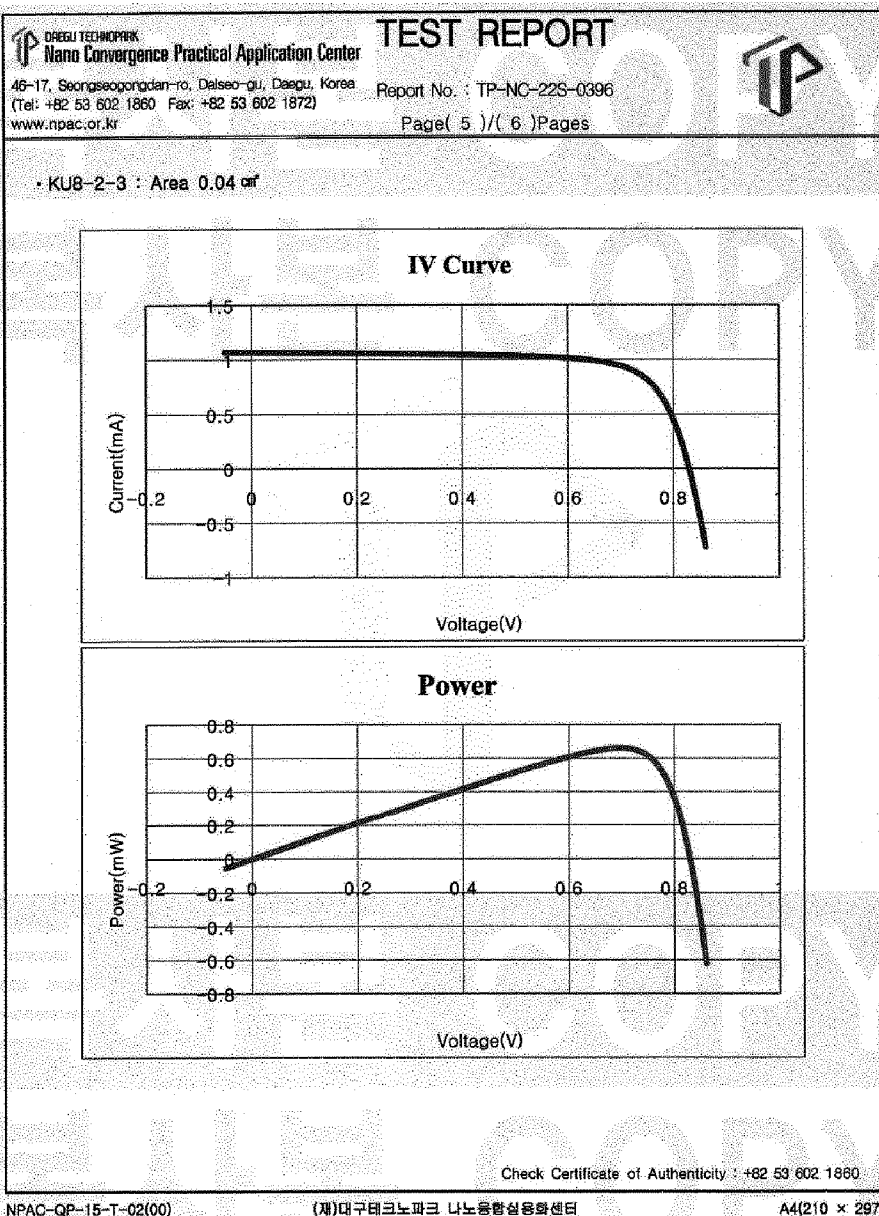
[도132c]



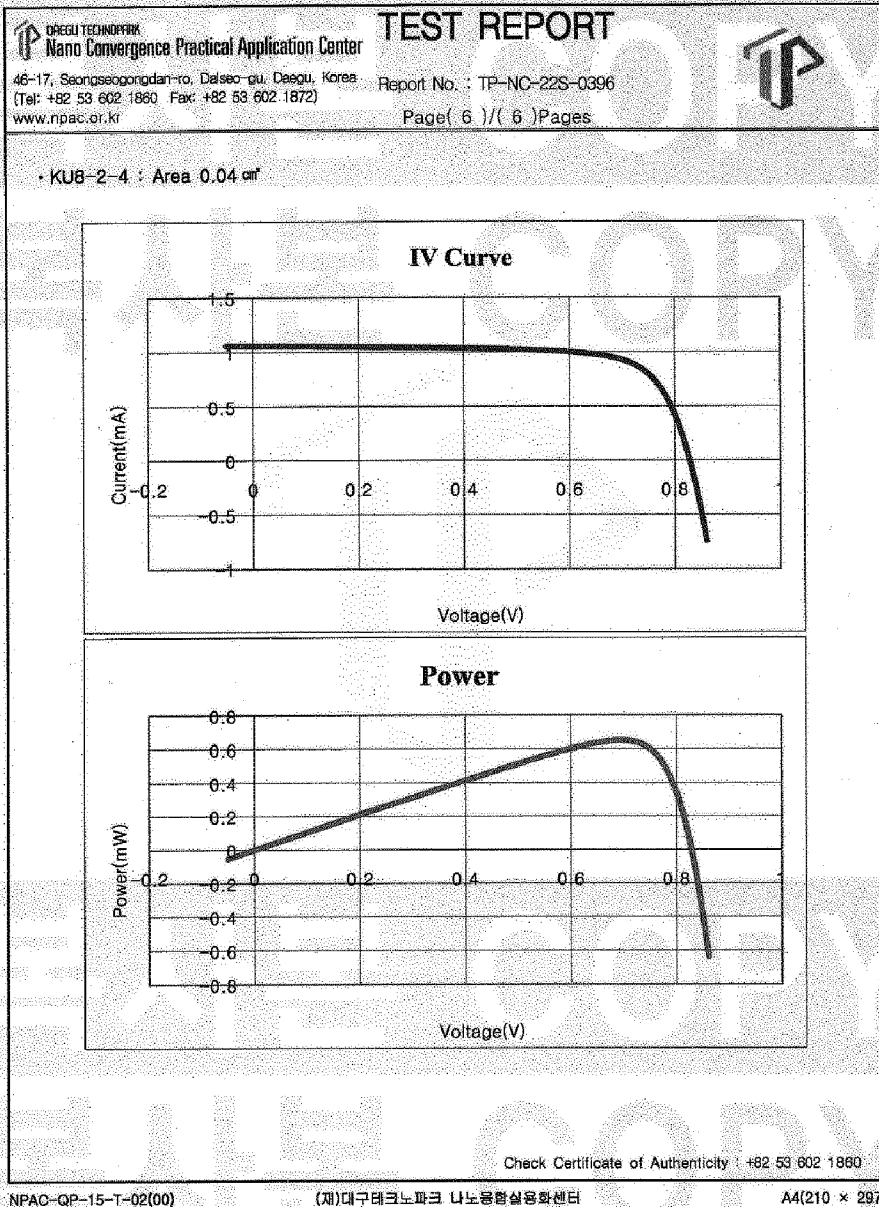
[도132d]



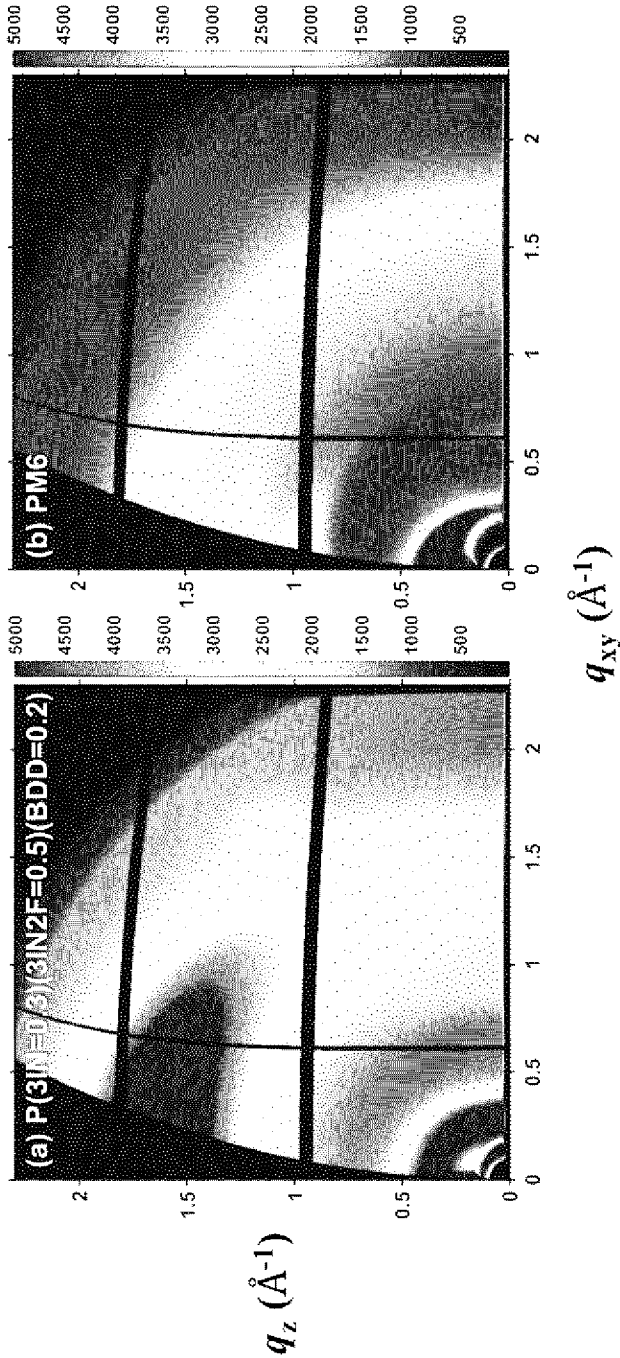
[도132e]



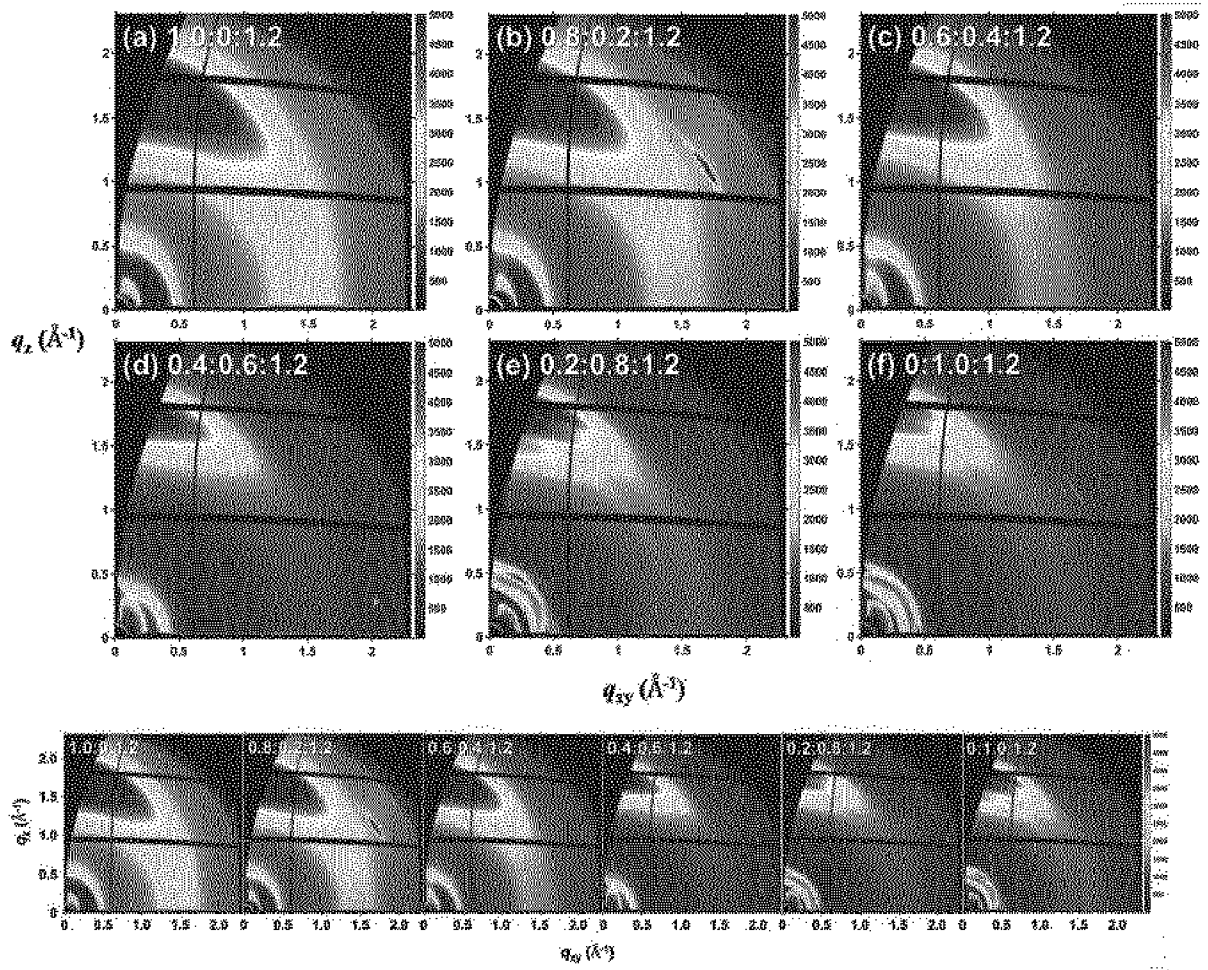
[도132f]



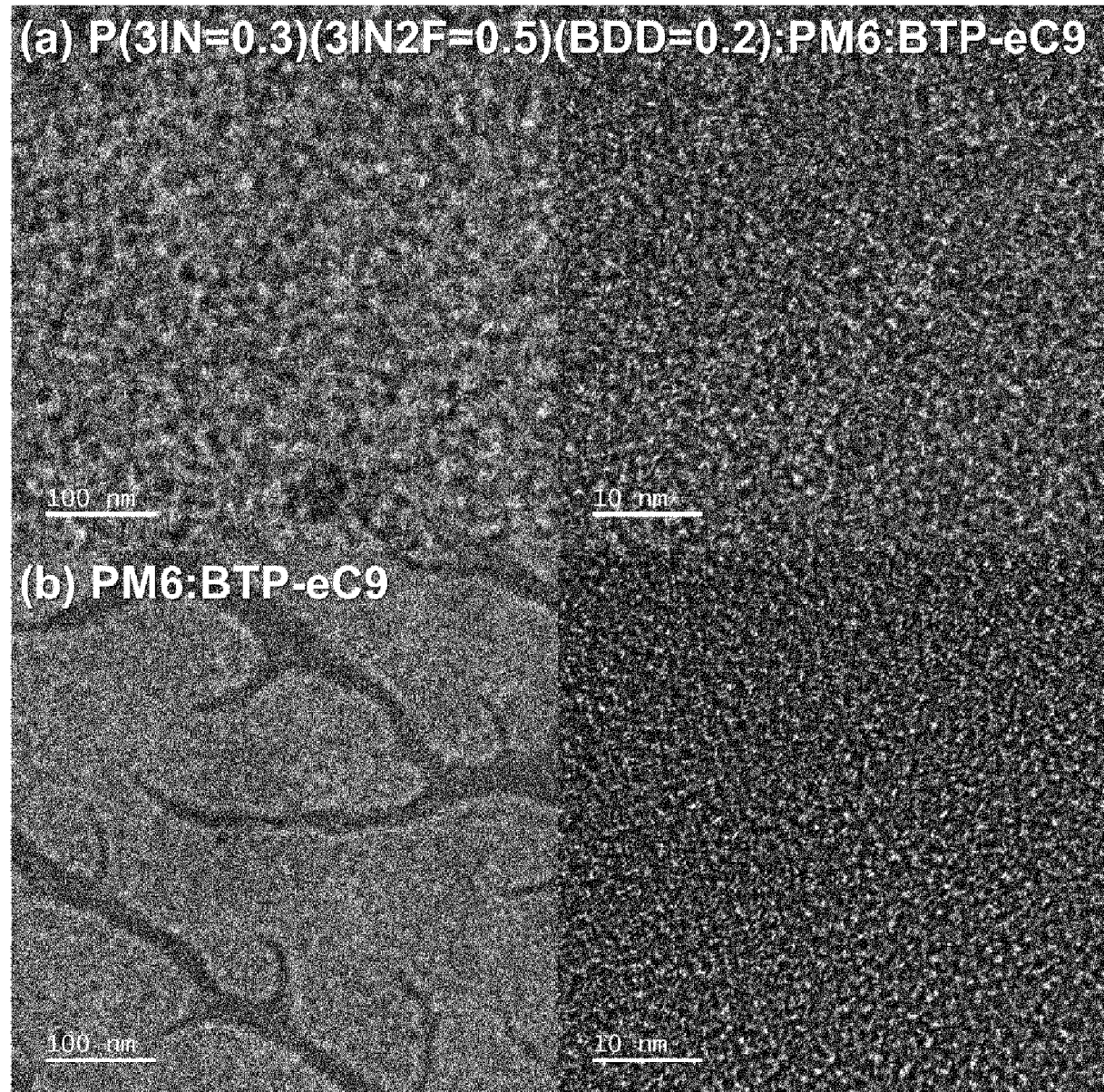
[도133]



[도 134]

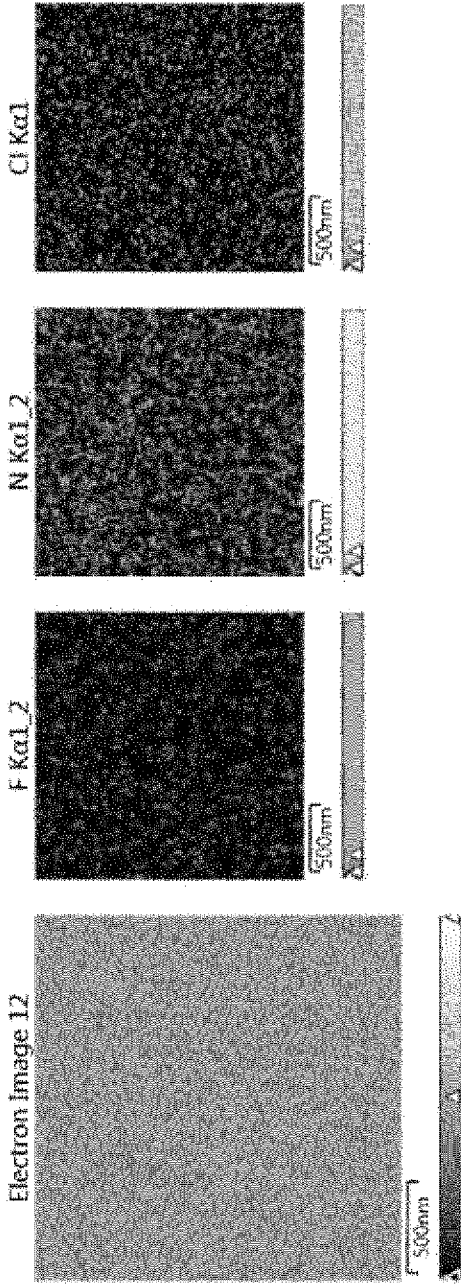


[도 135]

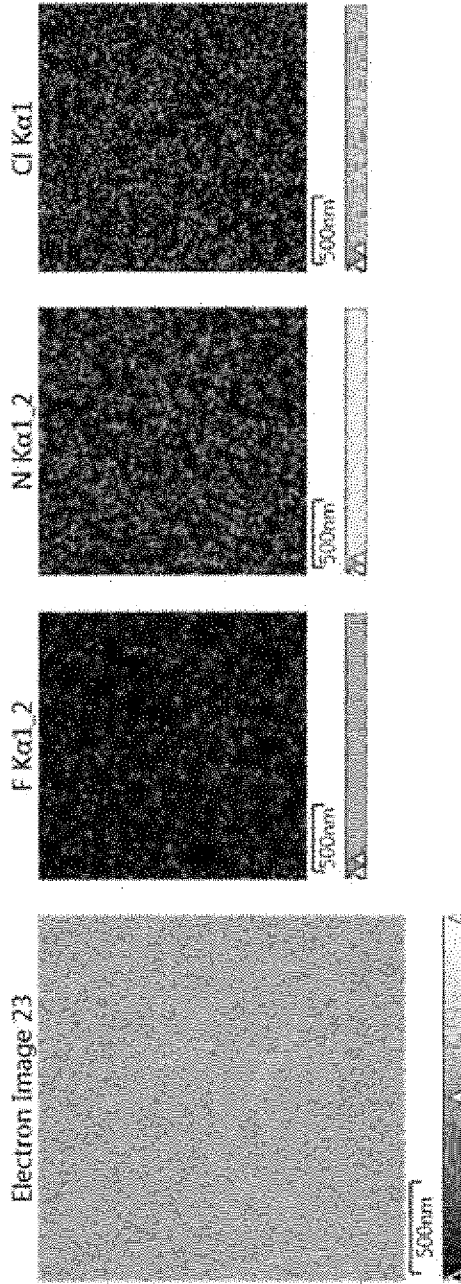


[도 136]

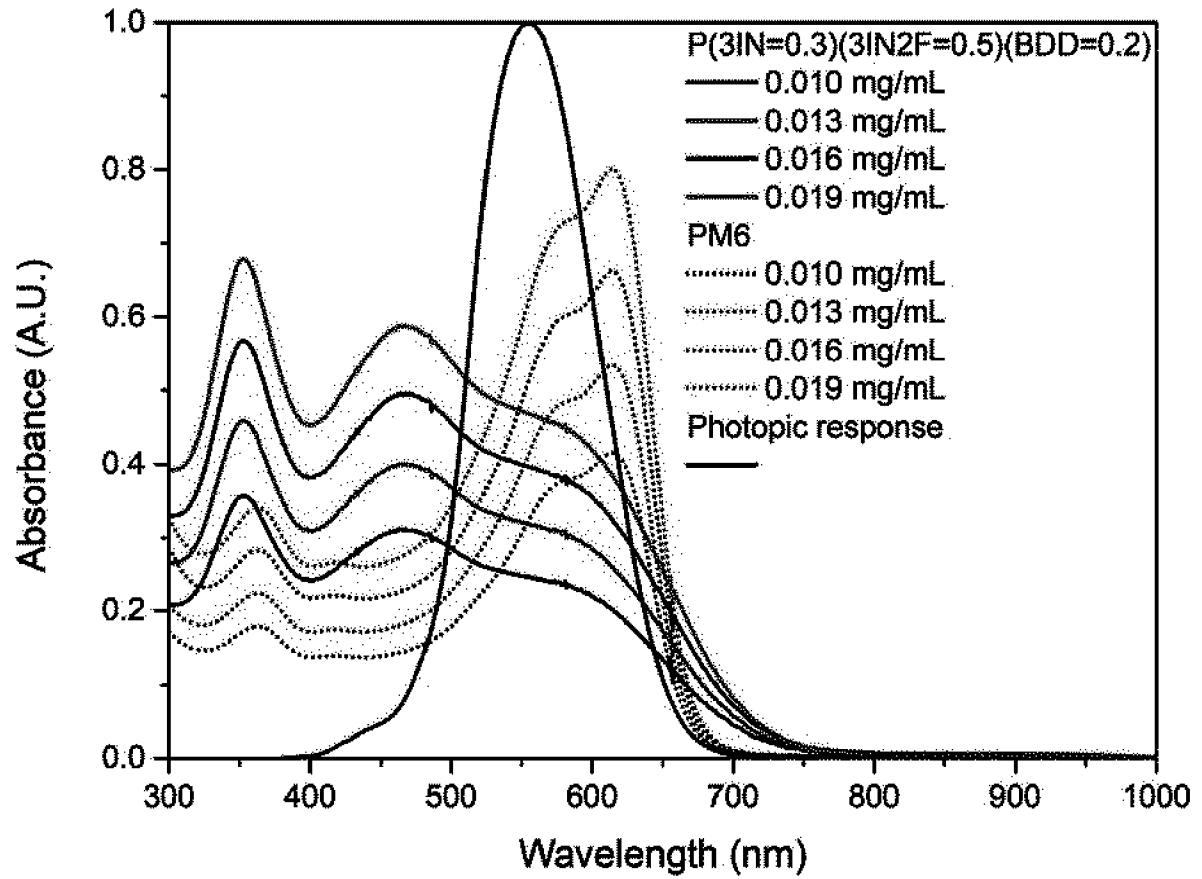
(a) P(3IN=0.3)(3IN2F=0.5)(BDD=0.2):PM6:BTP-eC9



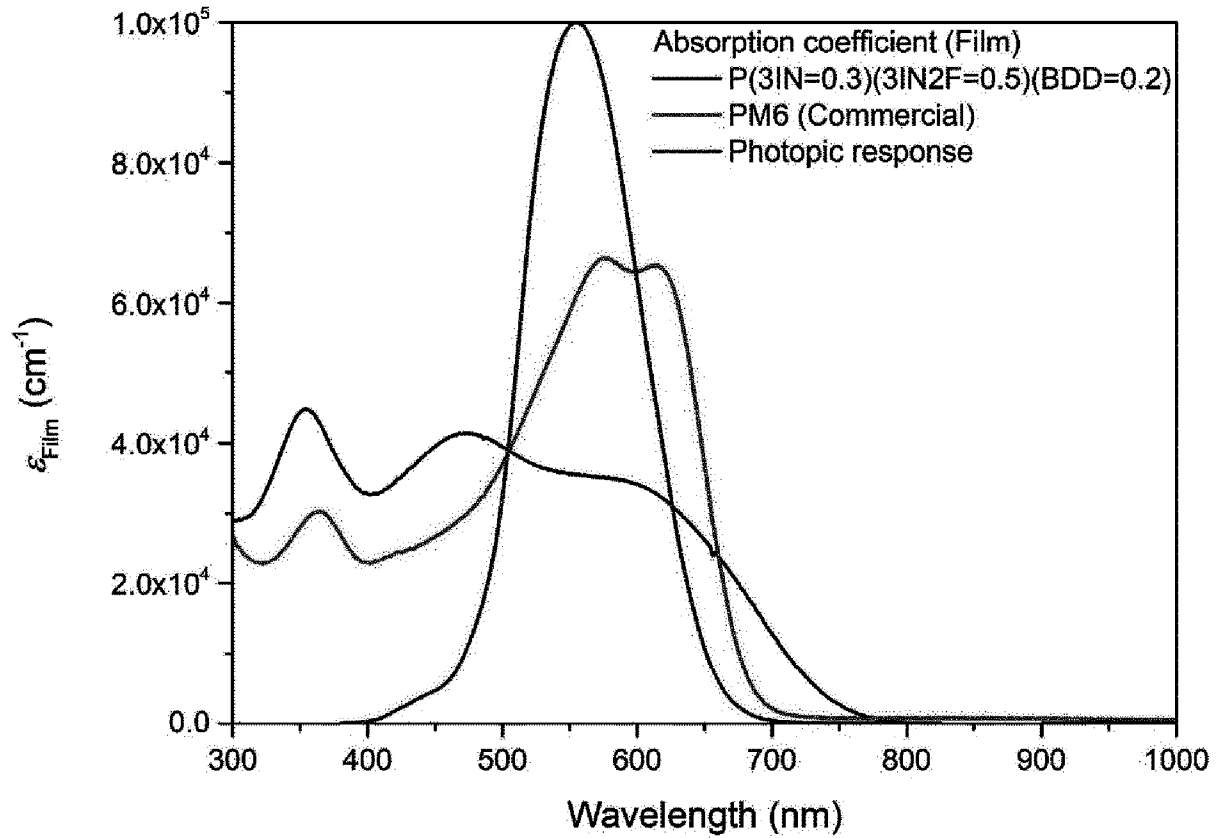
(b) PM6:BTP-eC9



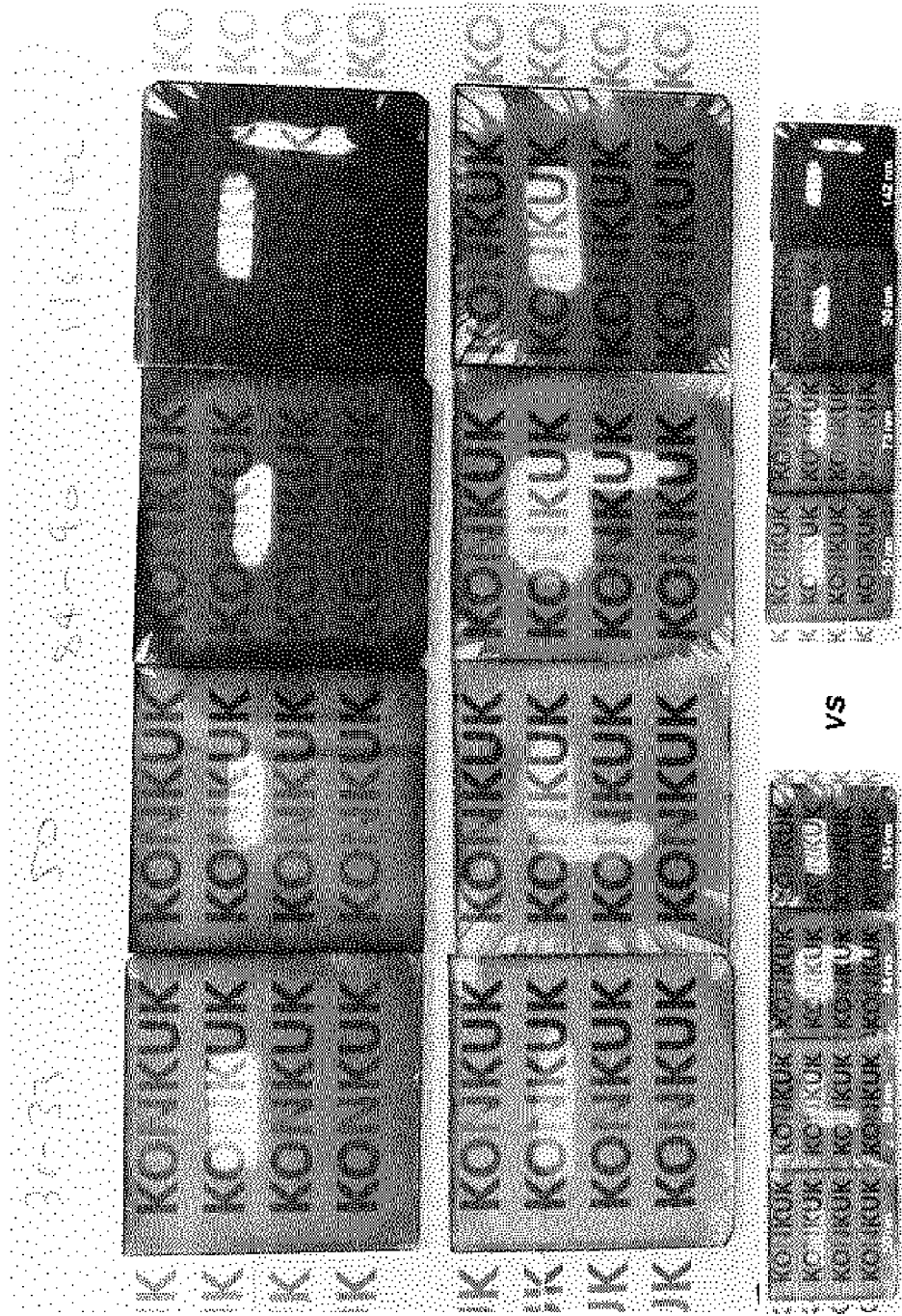
[도137]



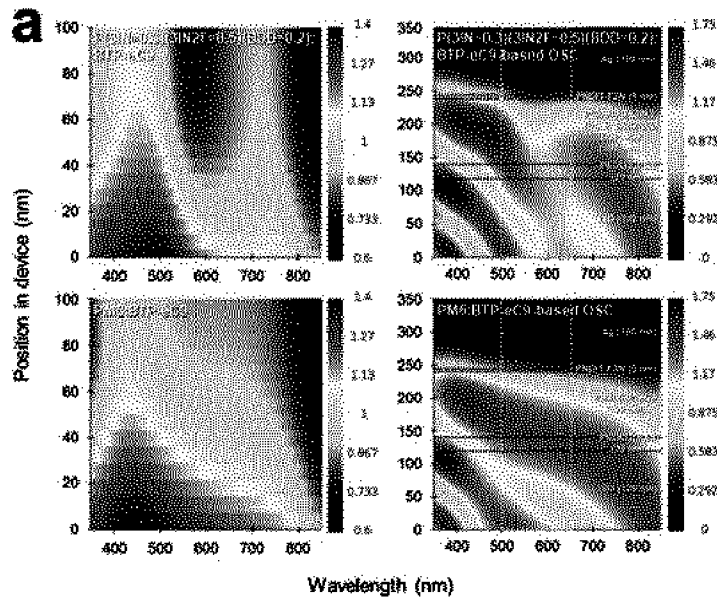
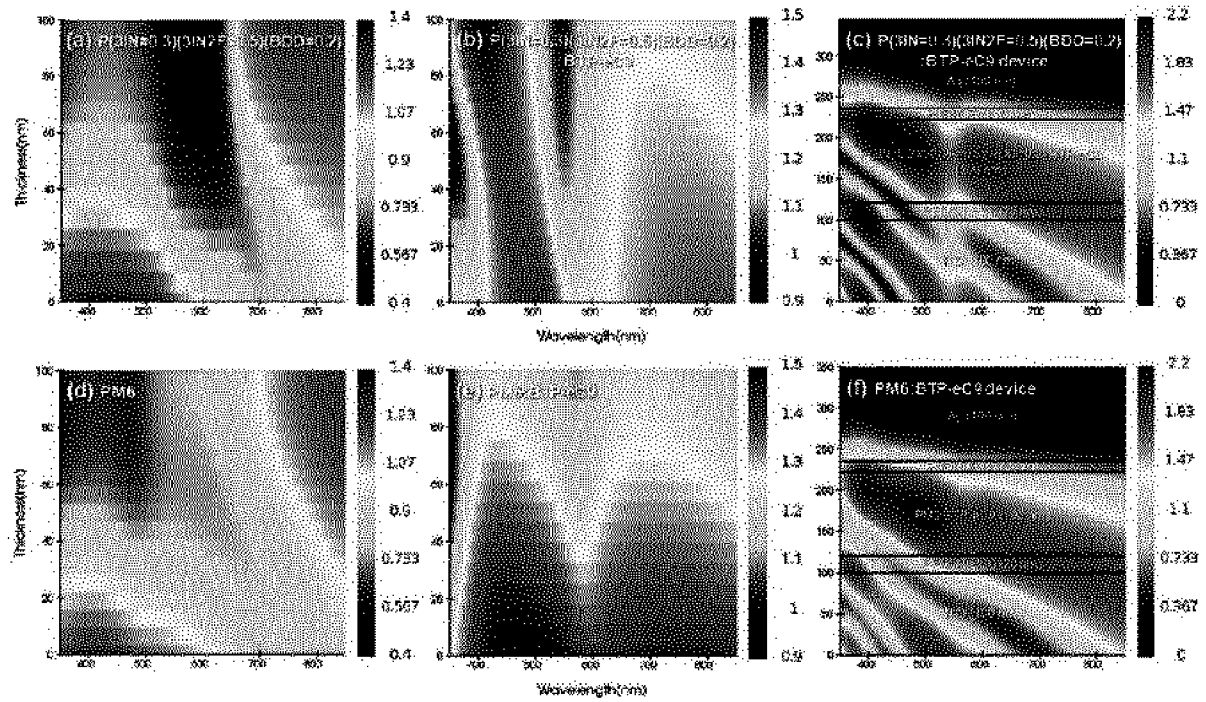
[도138]



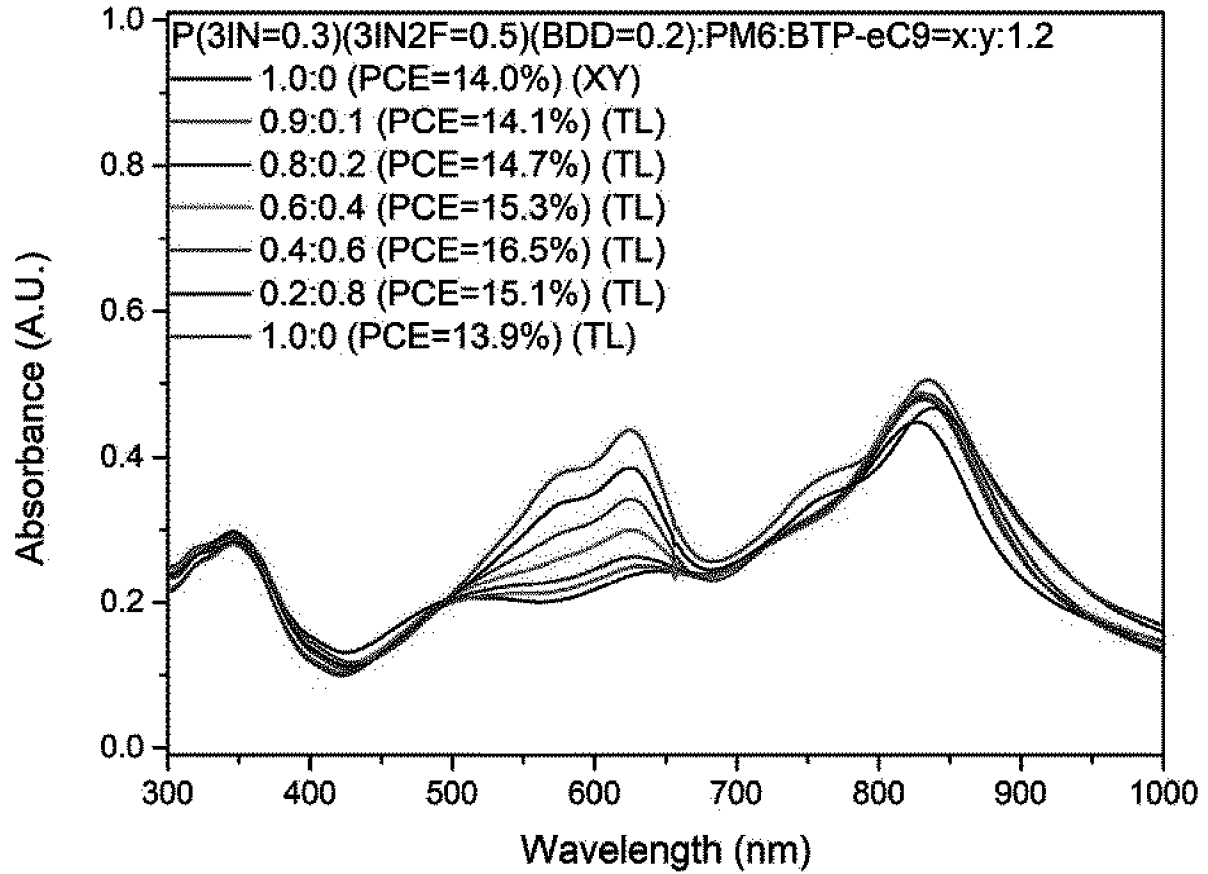
[도139]



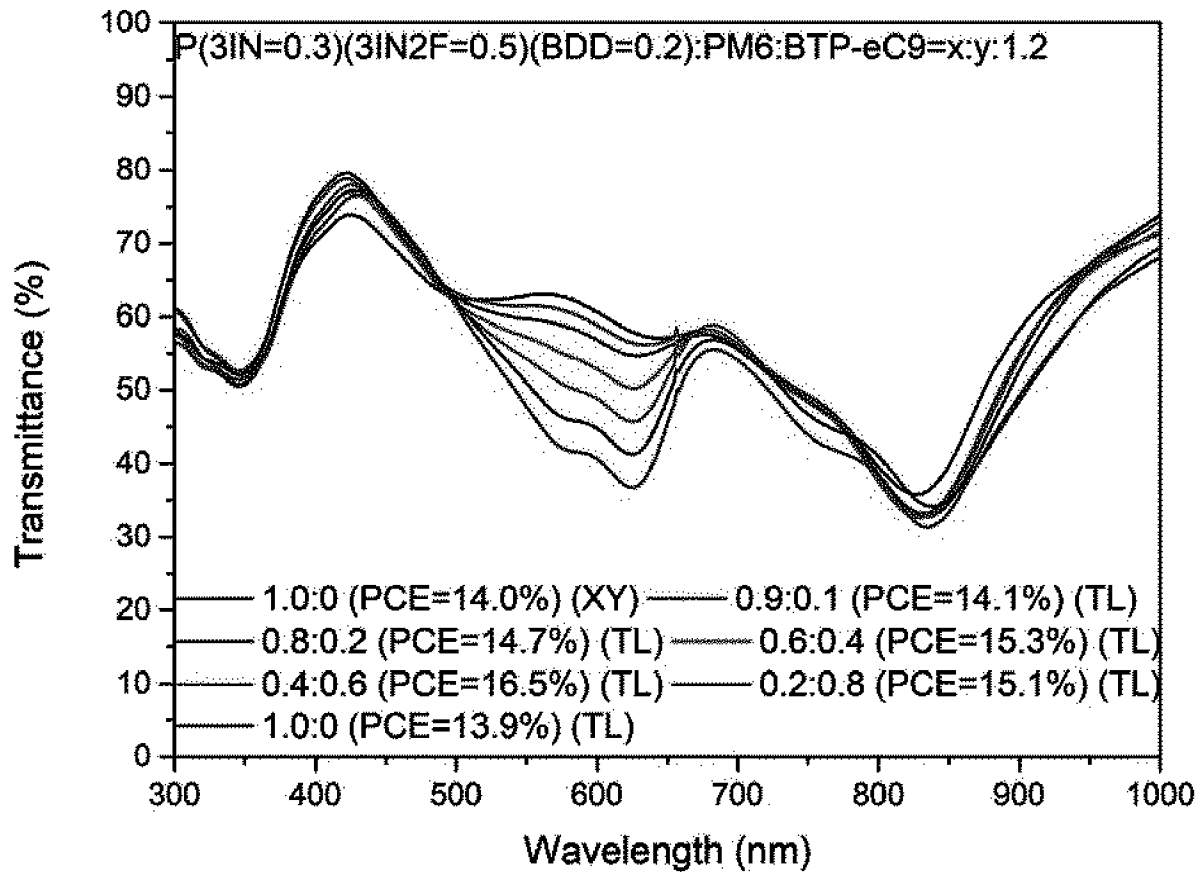
[도 140]



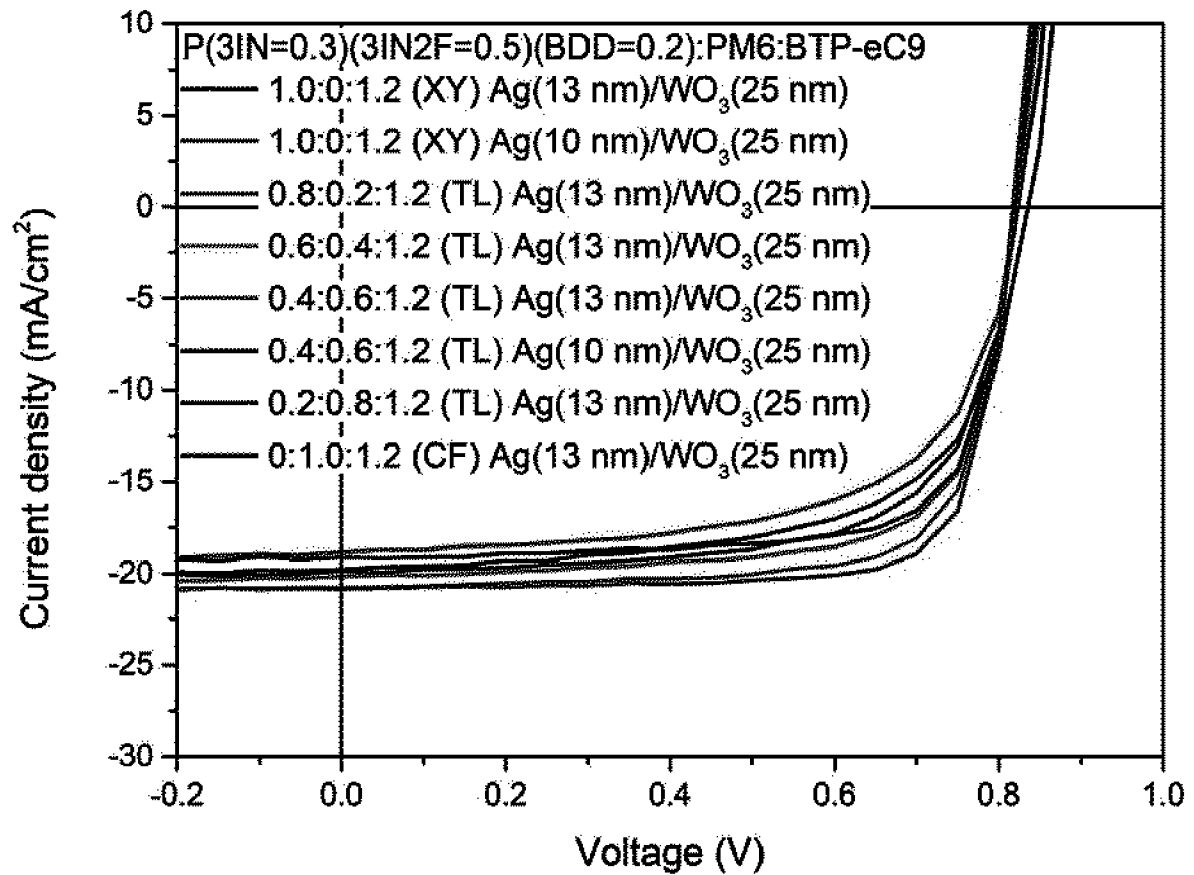
[도141]



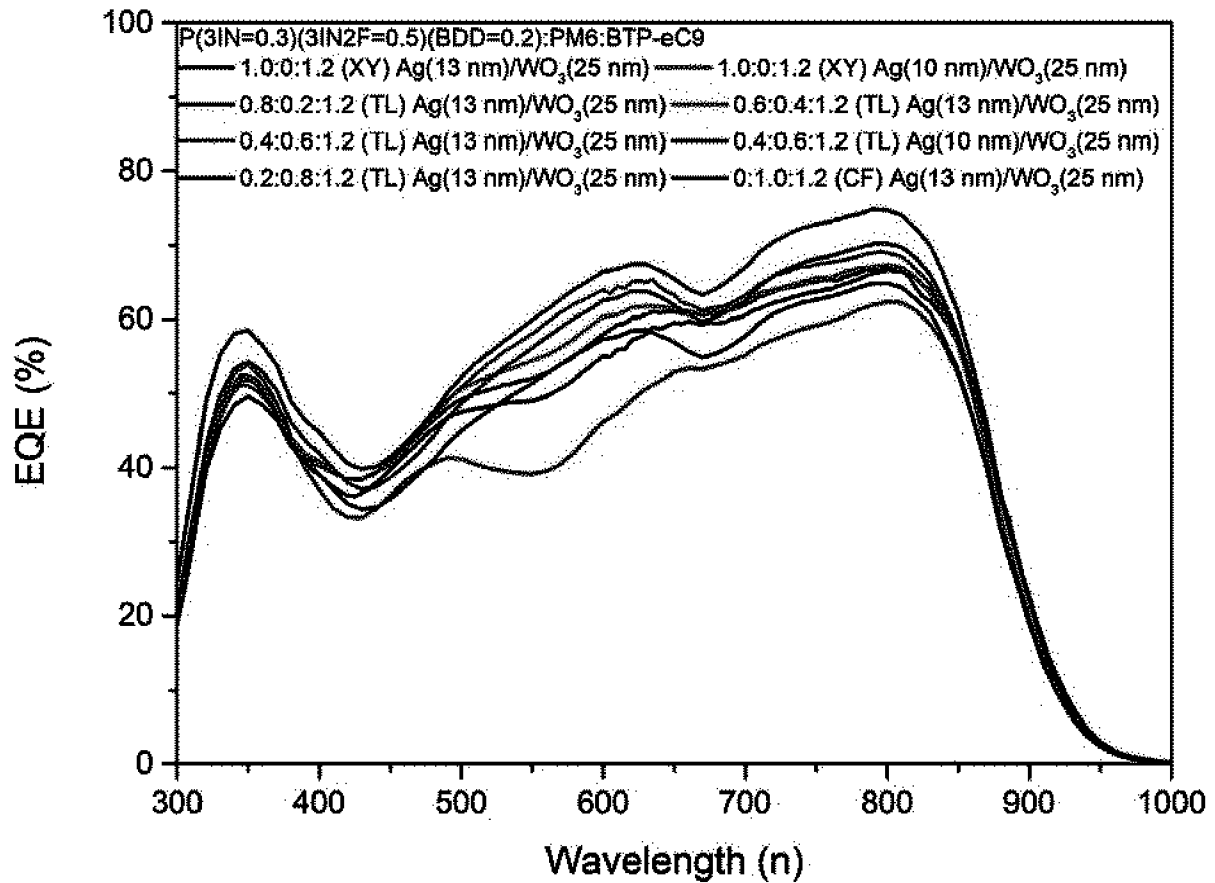
[도142]



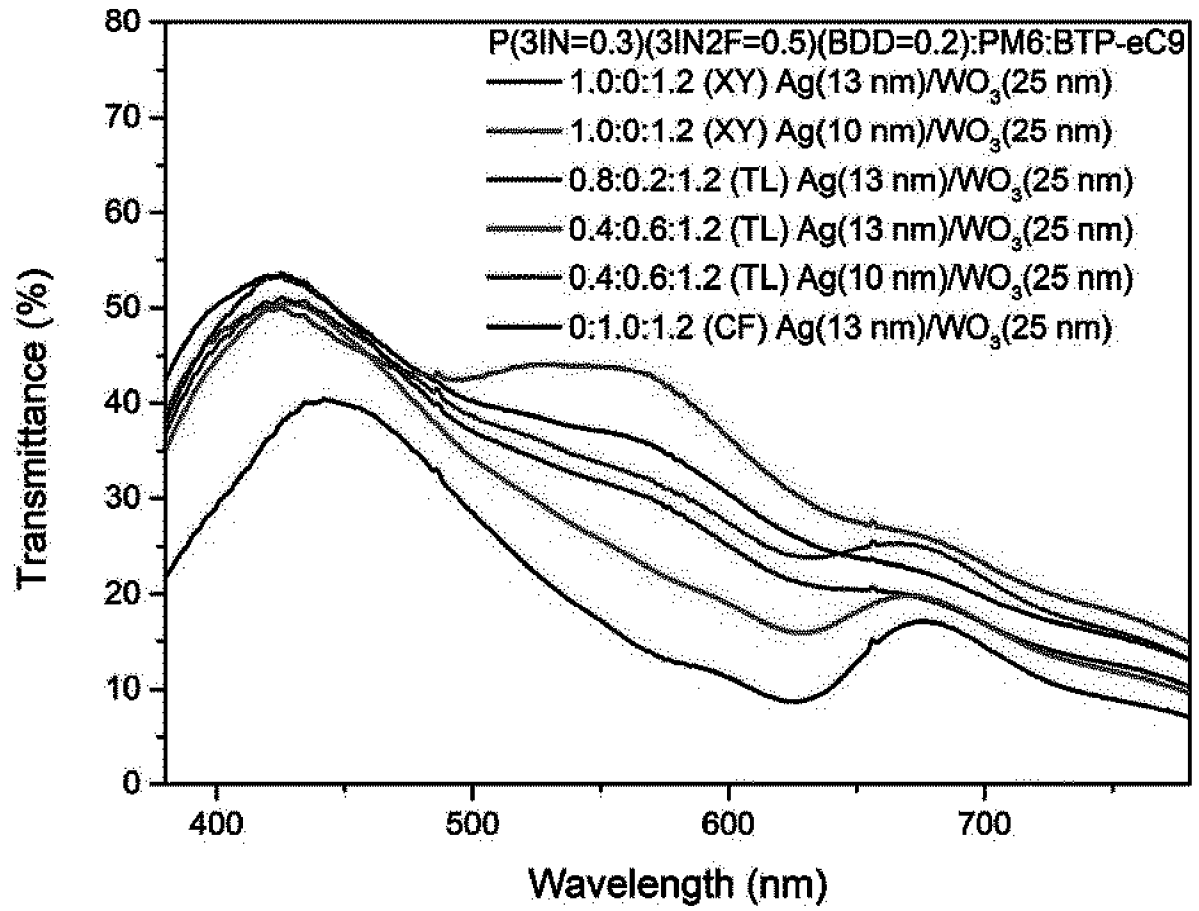
[도143]



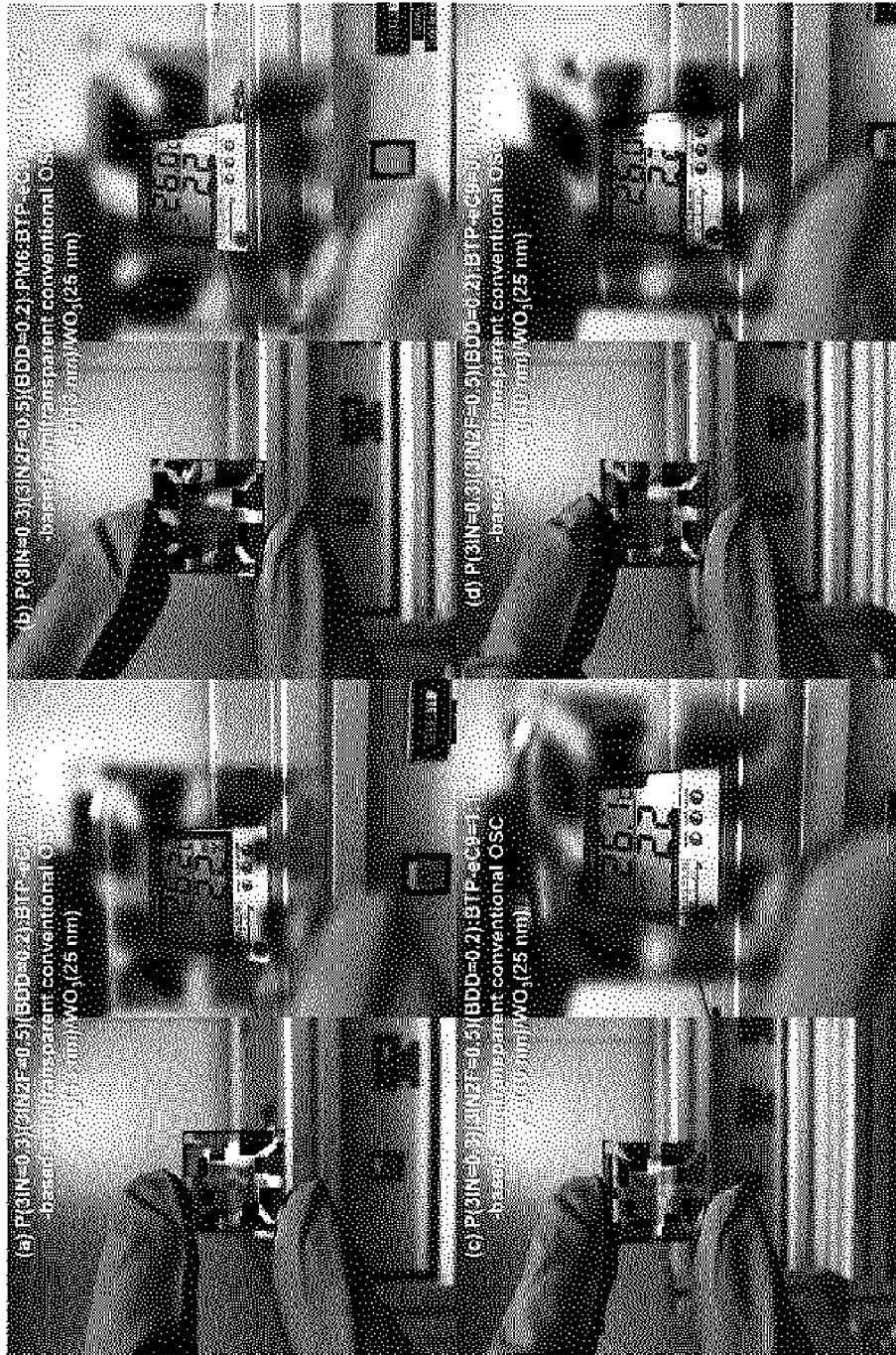
[도144]



[도 145]



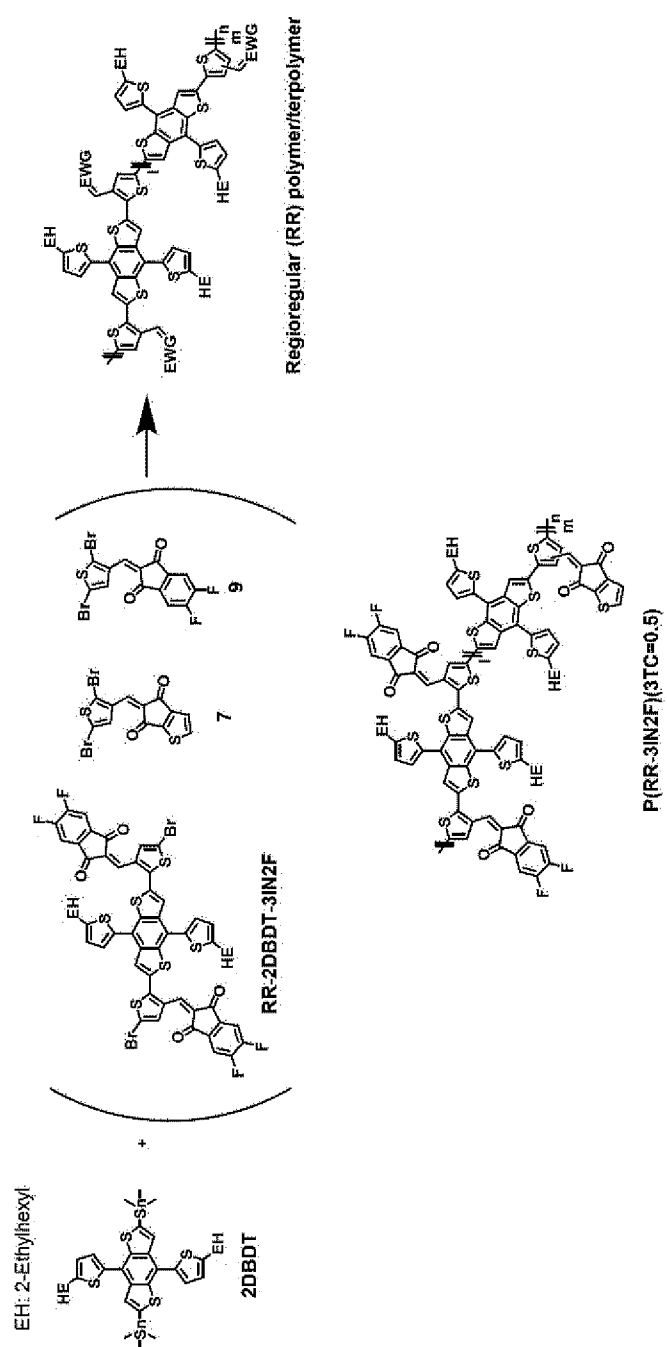
[도 146]



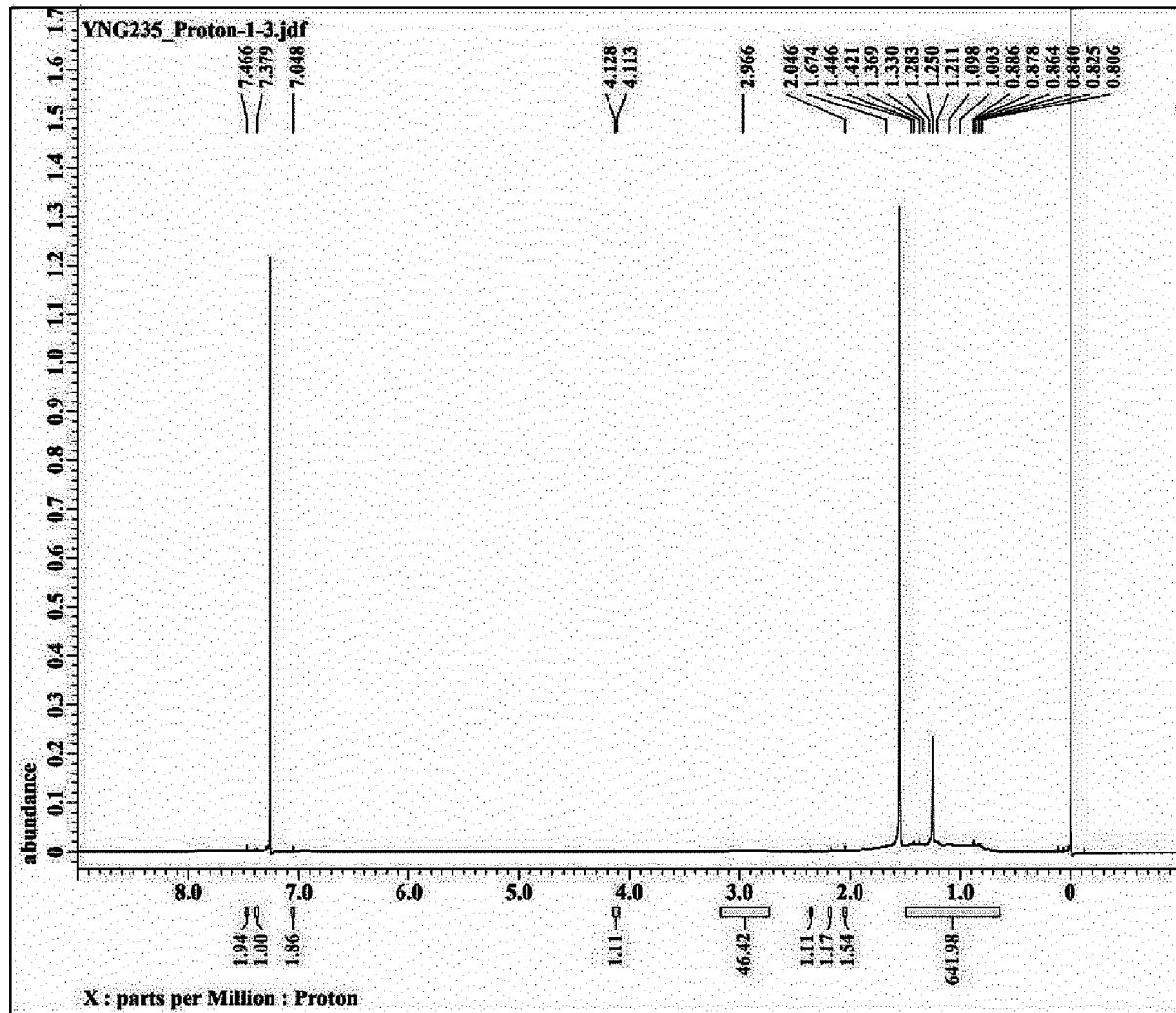
[도 147]



[도148]



[도 149]



[도151]

