관 인 생 략

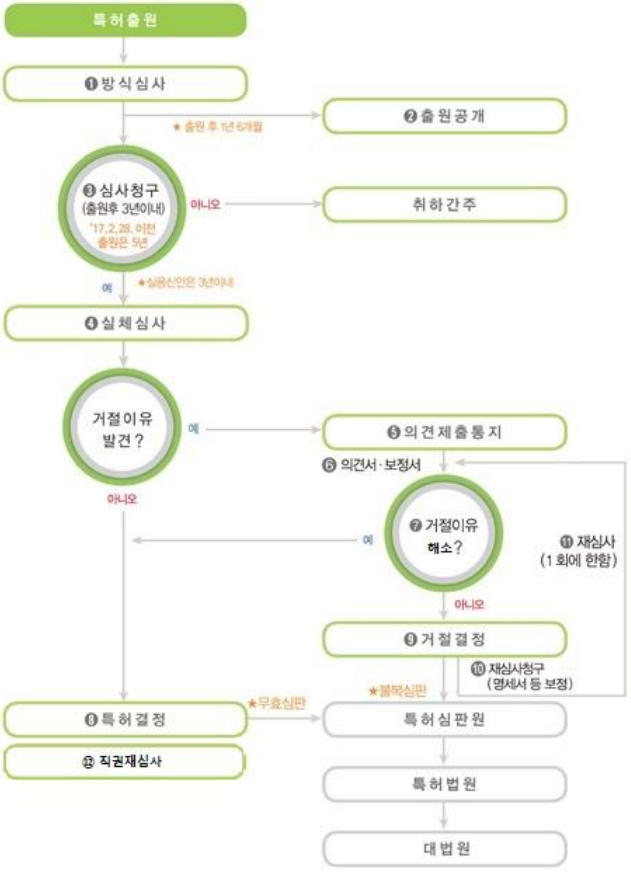
출 원 번 호 통 지 서

출 원 일 자	2023.02.14
특 기 사 항	심사청구(유) 공개신청(무) 참조번호(PN2302062)
출 원 번 호	10-2023-0019150 (접수번호 1-1-2023-0169264-96) (DAS접근코드D684)
출원인 명칭	건국대학교 산학협력단(2-2004-015764-8)
대리인 성명	위병갑(9-2004-000155-3)
발명자 성명	문두경 양남규 김지연 김예찬
발명의 명칭	카르복시알킬 사슬을 포함하는 헤테로고리 기반의 유기 반도체 화합물 및 이를 포함하는 유기 광전변환 소자

특 허 청 장

<< 안내 >>

1. 귀하의 출원은 위와 같이 정상적으로 접수되었으며, 이후의 심사 진행상황은 출원번호를 이용하여 특허로 홈페이지(www.patent.go.kr)에서 확인하실 수 있습니다.
2. 출원에 따른 수수료는 접수일로부터 다음날까지 동봉된 납입영수증에 성명, 납부자번호 등을 기재하여 가까운 은행 또는 우체국에 납부하여야 합니다.
※ 납부자번호 : 0131(기관코드) + 접수번호
3. 귀하의 주소, 연락처 등의 변경사항이 있을 경우, 즉시 [특허고객번호 정보변경(경정), 정정신고서]를 제출하여야 출원 이후의 각종 통지서를 정상적으로 받을 수 있습니다.
4. 기타 심사 절차(제도)에 관한 사항은 특허청 홈페이지를 참고하시거나 특허고객상담센터(☎ 1544-8080)에 문의하여 주시기 바랍니다.
※ 심사제도 안내 : https://www.kipo.go.kr-지식재산제도



【서지사항】

【서류명】 특허출원서

【참조번호】 PN2302062

【출원구분】 특허출원

【출원인】

【명칭】 건국대학교 산학협력단

【특허고객번호】 2-2004-015764-8

【대리인】

【성명】 위병갑

【대리인번호】 9-2004-000155-3

【포괄위임등록번호】 2015-111674-9

【발명의 국문명칭】 카르복시알킬 사슬을 포함하는 헤테로고리 기반의 유기 반도체 화합물 및 이를 포함하는 유기 광전변환 소자

【발명의 영문명칭】 Heterocycle-based organic semiconductor compound including carboxyalkyl chain and organic photoelectric conversion device including the same

【발명자】

【성명】 문두경

【성명의 영문표기】 MOON Doo Kyung

【주민등록번호】 600528-1XXXXXX

【우편번호】 06670

【주소】 서울특별시 서초구 효령로49길 57, 203동 802호

【발명자】

【성명】 양남규

【성명의 영문표기】 YANG Nam Gyu

【주민등록번호】 910515-1XXXXXX

【우편번호】 05010

【주소】 서울특별시 광진구 능동로15길 11, 202호

【발명자】

【성명】 김지연

【성명의 영문표기】 KIM Ji Youn

【주민등록번호】 960917-2XXXXXX

【우편번호】 17077

【주소】 경기도 용인시 기흥구 중부대로746번길 21, 202동 1402호

【발명자】

【성명】 김예찬

【성명의 영문표기】 KIM Ye Chan

【주민등록번호】 940429-1XXXXXX

【우편번호】 16282

【주소】 경기도 수원시 장안구 조원로74번길 22-1, 401호

【출원언어】 국어

【심사청구】 청구

【이 발명을 지원한 국가연구개발사업】

【과제고유번호】 1711169477

【과제번호】 2020R1A2C2010916

【부처명】 과학기술정보통신부

【과제관리(전문)기관명】 한국연구재단

【연구사업명】 개인기초연구(과기정통부)

【연구과제명】 실내외 양립형 광포집 기술 기반의 고성능 유기태양전지 개발

【기여율】 1/1

【과제수행기관명】 건국대학교

【연구기간】 2022.03.01 ~ 2023.02.28

【취지】 위와 같이 특허청장에게 제출합니다.

대리인 위병갑 (서명 또는 인)

【수수료】

【출원료】 0 면 46,000 원

【가산출원료】 120 면 0 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 18 항 935,000 원

【합계】 981,000원

【감면사유】 전담조직(50%감면)[1]

【감면후 수수료】 490,500 원

【발명의 설명】

【발명의 명칭】

카르복시알킬 사슬을 포함하는 헤테로고리 기반의 유기 반도체 화합물 및 이를 포함하는 유기 광전변환 소자{Heterocycle-based organic semiconductor compound including carboxyalkyl chain and organic photoelectric conversion device including the same}

【기술분야】

【0001】본 발명은 카르복시알킬 사슬을 포함하는 헤테로고리 기반의 유기 반도체 화합물 및 이를 포함하는 유기 광전변환 소자에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

【0003】전 세계적으로 고유가 및 화석연료 사용에 따른 환경오염 문제가 대두되면서 지속가능한 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 주목 받고 있다. 지구 표면에 도달하는 태양에너지 1.7×105TW로부터 실질적으로 발굴 가능한 태양에너지 양은 600TW인 것으로 추정된다. 이때 10% 효율을 갖는 태양광 발전소를 이용할 수 있다면 약 60TW의 전력을 공급할 수 있다. 이는 지구의 에너지 예상 요구량 2050년 28TW인 것과 비교하면 지속가능한

에너지원에 대한 미래의 요구를 만족시키고도 남을 막대한 양이다.

【0005】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 사용될 뿐이며, 그 응용 가치가 떨어진다. 이로 인해 실리콘을 대체하는 2세대 박막형 태양전지 기술(CdTe, CIGS 등)이 급부상하였으며 나머지 10%의 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. 이러한 문제점들을 해결할 저가의 태양전지로 유기태양전지가 있다. 이는 유기물을 사용하기 때문에 용액공정이 가능하여 태양전지의 단가를 낮추고 기계적 유연성, 디자인의 용이성, 다양성으로 의류, 휴대용 전기·전자 제품 등 응용 가능성이 무궁무진하여 차세대 태양전지로 부각되고 있다.

【0007】유기태양전지 실용화를 위해서는 효율 향상, 수명 연장, 대면적화, 인쇄 가능한 소재 개발 및 투명전극의 확보가 선결과제이다. 이중에서도 단연, 유기태양전지의 고효율화가 반드시 이루어져야 한다. 저온 용액 공정이 가능한 고용해성 고성능(고효율 및 고안정성) 소재 개발만으로도 생산 단가를 획기적으로 낮출 수 있으며 기술적인 문제들을 연쇄적으로 해결 할 수 있다. 최근 유기태양전지는 광활성층용 전자 받개 물질의 종류가 풀러렌계(fullerene derivatives)에서 비풀러

렌계(non-fullerene derivatives)로 한 차례 큰 패러다임이 바뀐 이후로 급속한 발전을 이뤄냈다. 현재 세계 최고 기록의 유기태양전지 효율은 풀러렌계의 경우 NREL(National Renewable Energy Laboratory) 인증 기준 11.5%(Nature Energy 2016, 1, 15027), 비풀러렌계의 경우 15.6%(Joule 2019, 3, 1-12)이다. 지금의 수준까지 발전하는데 풀러렌계 유기태양전지가 약 15년 이상 걸린데 반해 비풀러렌계 유기태양전지는 불과 5년이 채 걸리지 않았다. 또한, 유기태양전지의 안정성 측면에서도 비풀러렌계가 대체로 풀러렌계보다 우수한 것으로 보고되고 있다(Nature Communication, 2016, 7, 11585, Nature Materials, 2017, 16, 363-369). 대표적으로 풀러렌계 유기태양전지에서 세계 최고 효율을 나타내고 있는 유사 유도체, PCE11의 경우 대기 중에서 5일의 노화를 거칠 시 번-인(Burn-in) 분해가 나타나 효율이 약 39% 감소하는 것을 볼 수 있다(Nature Communications, 2017, 8, 14541). 반면 비풀러렌계의 경우 5일 노화 후에도 효율이 15% 정도 밖에 감소되지 않았다.

【선행기술문헌】

【특허문헌】

【0009】**(특허문헌 0001)** 등록특허공보 10-2385317호

【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

【0010】본 발명의 목적 1은 신규한 전자 받개 단위체 화합물을 제공하는 것이다.

【0011】본 발명의 목적 2는 상기 전자 받개 단위체 화합물을 포함하는 전자 주개용 유기반도체 화합물을 제공하는 것이다.

【0012】본 발명의 목적 3은 상기 전자 주개용 유기반도체 화합물을 포함하는 유기전자소자를 제공하는 것이다.

【0013】본 발명의 목적 4는 상기 유기전자소자를 포함하는 유기태양전지용 광활성층을 제공하는 것이다.

【0014】본 발명의 목적 5는 상기 광활성층을 포함하는 유기태양전지를 제공하는 것이다.

【0015】본 발명의 목적 6은 상기 신규한 전자 받개 단위체 화합물의 제조방법을 제공하는 것이다.

【과제의 해결 수단】

【0017】상기 목적을 달성하기 위하여,

【0018】본 발명은 칼코겐 원소(chalcogen atom, Y)를 포함하는 헤테로사이클고리(heterocyclic ring)에 리간드로서 할라이드 또는 슈도할라이드(halides/pseudohalides, X)가 치환된 스페이서(π-spacer); 및

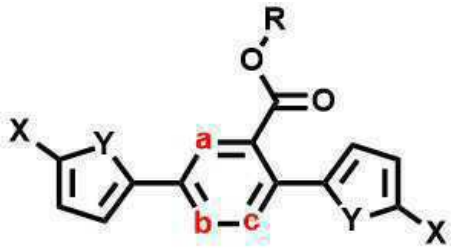
【0019】헤테로사이클고리(heterocyclic ring)에 카르복시알킬 곁사슬(carboxy alkyl side chain, COO-R)이 치환된 코어;를 포함하고,

【0020】상기 코어의 헤테로사이클고리에 상기 스페이서의 헤테로사이클고리가 2개 치환된 것을 특징으로 하는, 전자 받개 단위체 화합물을 제공한다.

【0022】또한, 본 발명은 전자 받개 단위체를 포함하는 전자 주개용 유기반도체 화합물을 제공한다.

【0024】나아가, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는, 전자 받개 단위체 화합물을 제공한다.

【0025】[화학식 1]

【0026】 

【0027】(상기 화학식 1에서,

【0028】a, b 및 c는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 탄소 또는 질소이고,

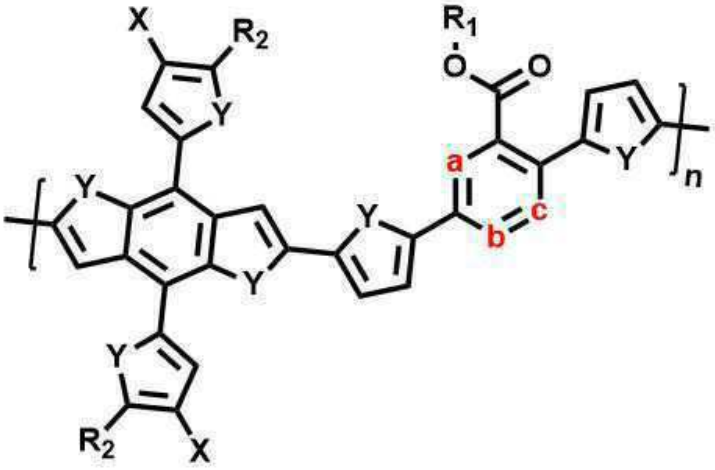
【0029】X는 반응성 리간드로서 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로겐 (Cl, Br 또는 I), 또는 슈도할로겐 (OTf, 또는 OAc)이고,

【0030】Y는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 칼코겐 (N-R_A, O, S 또는 Se)이고, 여기서 R_A는 직쇄 또는 측쇄 C1-20의 알킬기이고,

【0031】R은 수소; 씨아노기; 할로겐기; 직쇄 또는 측쇄 C1-20의 알킬기; C3-10의 사이클로알킬기; C6-10의 아릴옥시기; C6-10의 아릴술폭시기; 붕소기; C1-20의 알킬아민기; C6-10의 아릴 C1-20의 알킬아민기; C6-10의 아릴아민기; N, O, S, Se 및 Te 중 1종 이상의 헤테로원자를 포함하는 치환 또는 비치환된 6-10원자 헤테로아릴아민기; C6-10의 아릴기; 플루오레닐기; 카바졸기; 직쇄 또는 측쇄 C1-20의 알콕시기; 싸이오닐기; 실릴기; 직쇄 또는 측쇄 C2-10의 알케닐기; 에스터기; 및 N, O, S, Se 및 Te 중 1종 이상의 헤테로원자를 포함하는 치환 또는 비치환된 6-10원자 헤테로고리기 중 어느 하나이고, 인접한 2개의 치환기는 축합고리를 형성할 수 있다.)

【0033】또한, 본 발명은 하기 화학식 2로 표시되는 D(전자주개)-A(전자받개) 구조를 갖는, 이성분계 전자 주개용 유기 반도체 화합물을 제공한다.

【0034】[화학식 2]

【0035】 

【0036】(상기 화학식 2에서,

【0037】a, b 및 c는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 탄소 또는 질소이고,

【0038】n은 1-10000의 정수이고,

【0039】X는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 H, F, Cl 또는 Br이고,

【0040】Y는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 칼코겐 (N-R_A, O, S 또는 Se)이고, 여기서 R_A는 직쇄 또는 측쇄 C1-20의 알킬기이고,

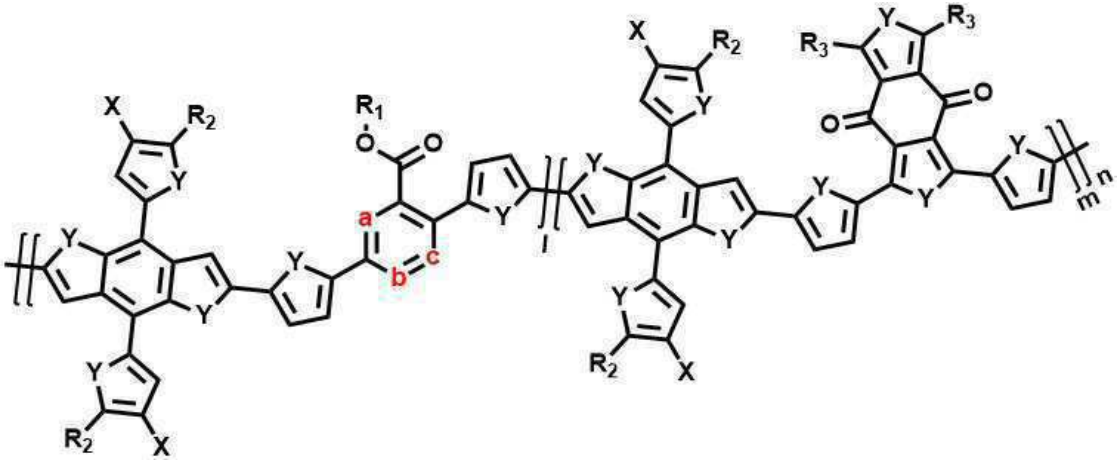
【0041】R_1 및 R_2는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 씨아노기; 할로겐기; 직쇄 또는 측쇄 C1-20의 알킬기; C3-10의 사이클로알킬기; C6-10의 아릴옥시기; C6-10의 아릴술폭시기; 붕소기; C1-20의 알킬아민기; C6-10의 아릴 C1-20의 알킬아민기; C6-10의 아릴아민기; N, O, S, Se 및 Te 중 1종 이상의 헤테로원자를 포함하는 치환 또는 비치환된 6-10원자 헤테로아릴아민기; C6-10의 아

릴기; 플루오레닐기; 카바졸기; 직쇄 또는 측쇄 C1-20의 알콕시기; 싸이오닐기; 실릴기; 직쇄 또는 측쇄 C2-10의 알케닐기; 에스터기; 및 N, O, S, Se 및 Te 중 1종 이상의 헤테로원자를 포함하는 치환 또는 비치환된 6-10원자 헤테로고리기 중 어느 하나이고, 인접한 2개의 치환기는 축합고리를 형성할 수 있다.)

【0043】 나아가, 본 발명은 하기 화학식 3으로 표시되는 D(전자주개)-A1(제1 전자받개)-D(전자주개)-A2(제2전자받개) 구조를 갖는, 삼성분계 전자 주개용 유기 반도체 화합물을 제공한다.

【0044】 [화학식 3]

【0045】



【0046】 (상기 화학식 3에서,

【0047】 a, b 및 c는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 탄소 또는 질소이고,

【0048】 n은 1-10000의 정수이고,

【0049】l은 몰분율로서 0 ≤ l < 1인 실수이고, m은 몰분율로서 0 < m ≤ 1인 실수이며, l+m = 1이고,

【0050】X는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 H, F, Cl 또는 Br이고,

【0051】Y는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 칼코겐 (N-R_A, O, S 또는 Se)이고, 여기서 R_A는 직쇄 또는 측쇄 C1-20의 알킬기이고,

【0052】R_1 내지 R_3은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 씨아노기; 할로겐기; 직쇄 또는 측쇄 C1-20의 알킬기; C3-10의 사이클로알킬기; C6-10의 아릴옥시기; C6-10의 아릴술폭시기; 붕소기; C1-20의 알킬아민기; C6-10의 아릴 C1-20의 알킬아민기; C6-10의 아릴아민기; N, O, S, Se 및 Te 중 1종 이상의 헤테로원자를 포함하는 치환 또는 비치환된 6-10원자 헤테로아릴아민기; C6-10의 아릴기; 플루오레닐기; 카바졸기; 직쇄 또는 측쇄 C1-20의 알콕시기; 싸이오닐기; 실릴기; 직쇄 또는 측쇄 C2-10의 알케닐기; 에스터기; 및 N, O, S, Se 및 Te 중 1종 이상의 헤테로원자를 포함하는 치환 또는 비치환된 6-10원자 헤테로고리기 중 어느 하나이고, 인접한 2개의 치환기는 축합고리를 형성할 수 있다.)

【0054】또한, 본 발명은 상기 전자 주개용 유기반도체 화합물을 포함하는 유기전자소자를 제공한다.

【0056】나아가, 본 발명은 상기 이성분계 전자 주개용 유기반도체 화합물을 포함하는 유기전자소자를 제공한다.

【0058】또한, 본 발명은 상기 삼성분계 전자 주개용 유기반도체 화합물을 포함하는 유기전자소자를 제공한다.

【0060】나아가, 본 발명은 상기 유기전자소자를 포함하는 유기태양전지용 광활성층을 제공한다.

【0062】또한, 본 발명은 상기 광활성층을 포함하는 유기태양전지를 제공한다.

【0063】상기 유기태양전지는 정(conventional) 구조 또는 인버티드(inverted) 구조 모두를 포함한다.

【0064】정(conventional) 구조 유기태양전지는 아래와 같은 구성이 순차적으로 적층된 것일 수 있다.

【0065】전기가 흐를 수 있는 하부 기판;

【0066】정공수송층;

【0067】본 발명에 따른 전자 주개용 유기반도체 화합물을 포함하는 광활성층;

【0068】유기전자수송층; 및

【0069】전극층.

【0071】인버티드(inverted) 구조 유기태양전지는 아래와 같은 구성이 순차적으로 적층된 것일 수 있다.

【0072】전기가 흐를 수 있는 하부 기판;

【0073】전자수송층;

【0074】본 발명에 따른 전자 주개용 유기반도체 화합물을 포함하는 광활성층;

【0075】정공수송층; 및

【0076】전극층.

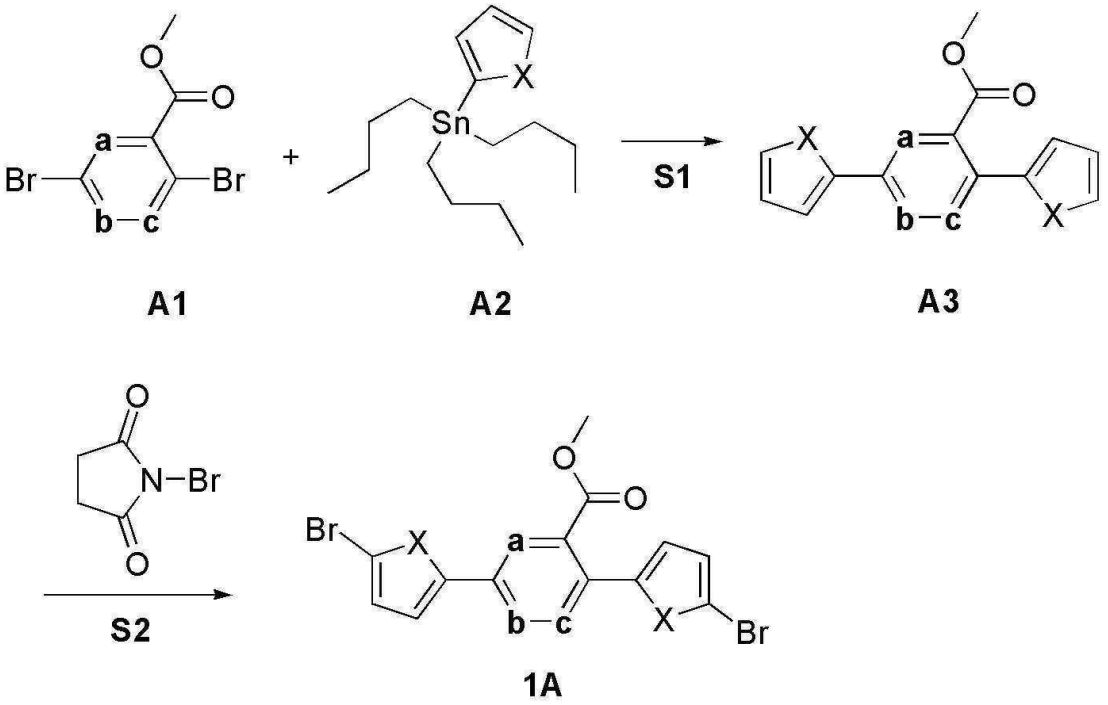
【0078】나아가, 본 발명은 하기 반응식 1에 나타낸 바와 같이,

【0079】화합물 A1 및 화합물 A2를 유기용매에서 반응시켜 화합물 A3을 제조하는 단계(단계 1); 및

【0080】화합물 A3을 유기용매에 용해시키고 N-브로모숙신이미드를 첨가하여 화합물 1A를 제조하는 단계(단계 2);를 포함하는 화학식 1A로 표시되는 화합물의 제조방법을 제공한다.

【0081】[반응식 1]

【0082】



【0083】(상기 반응식 1에서,

【0084】X는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 S 또는 Se이고,

【0085】a, b 및 c는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 탄소 또는 질소이다.)

【0086】상기 단계 1 및 단계 2의 유기용매는 각각 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, C1-3 알코올, C1-3 알코올 수용액, 메틸렌클로라이드, 클로로포름, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 자일렌 등을 사용할 수 있다.

【0088】또한, 본 발명은 하기 반응식 2에 나타낸 바와 같이,

【0089】화합물 A1 및 화합물 A2를 유기용매에서 반응시켜 화합물 A3을 제조하는 단계(단계 1);

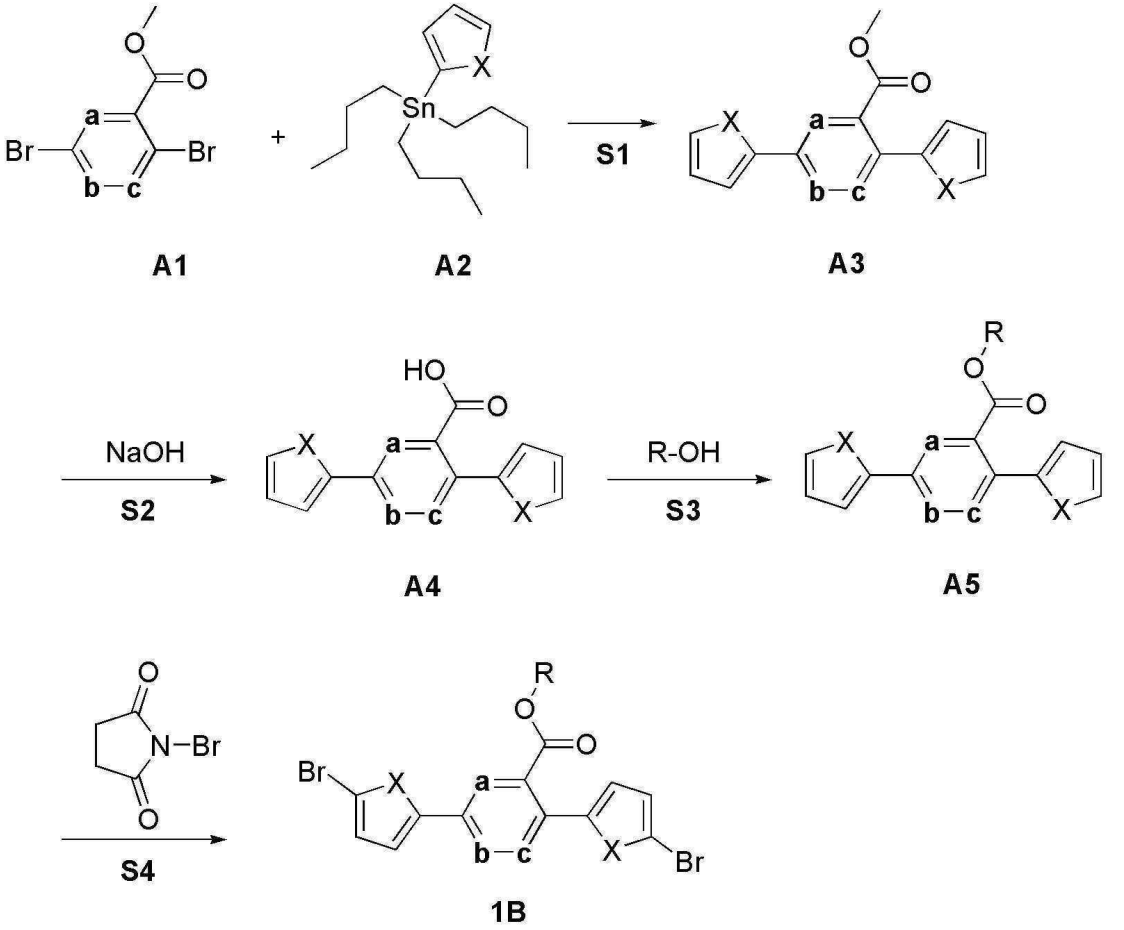
【0090】화합물 A3 및 수산화나트륨을 유기용매에서 반응시켜 화합물 A4를 제조하는 단계(단계 2);

【0091】화합물 4A 및 R-OH를 유기용매에서 반응시켜 화합물 A5를 제조하는 단계(단계 3);

【0092】화합물 A5를 유기용매에 용해시키고 N-브로모숙신이미드를 첨가하여 화합물 1B를 제조하는 단계(단계 4);를 포함하는 화학식 1B로 표시되는 화합물의 제조방법을 제공한다.

【0093】[반응식 2]

【0094】



【0095】(상기 반응식 2에서,

【0096】X는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 S 또는 Se이고,

【0097】R은 직쇄 또는 측쇄 C1-20의 알킬이고,

【0098】a, b 및 c는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 탄소 또는 질소이다.)

【0099】상기 단계 1 내지 단계 4의 유기용매는 각각 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, C1-3 알코올, C1-3 알코올 수용액, 메틸렌클로라이드, 클로로포름, 클로로

벤젠, 디클로로벤젠, 자일렌 등을 사용할 수 있다.

【0101】 나아가, 하기 반응식 3에 나타낸 바와 같이,

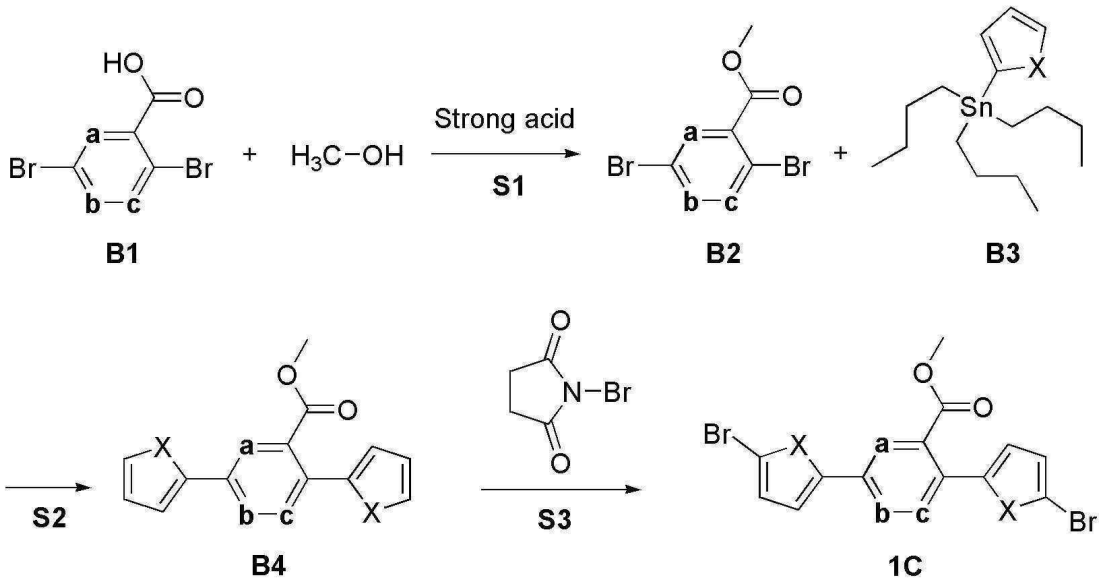
【0102】 화합물 B1을 메탄올에 용해시키고 강산 조건에서 반응시켜 화합물 B2를 제조하는 단계(단계 1); 및

【0103】 화합물 B2 및 화합물 B3을 유기용매에서 반응시켜 화합물 B4를 제조하는 단계(단계 2);

【0104】 화합물 B4를 유기용매에 용해시키고 N-브로모숙신이미드를 첨가하여 화합물 1C를 제조하는 단계(단계 3);를 포함하는 화학식 1C로 표시되는 화합물의 제조방법을 제공한다.

【0105】 [반응식 3]

【0106】



【0107】(상기 반응식 3에서,

【0108】X는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 S 또는 Se이고,

【0109】a, b 및 c는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 탄소 또는 질소이다.)

【0110】상기 단계 1 내지 단계 3의 유기용매는 각각 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, C1-3 알코올, C1-3 알코올 수용액, 메틸렌클로라이드, 클로로포름, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 자일렌 등을 사용할 수 있다.

【발명의 효과】

【0112】본 발명은 신규한 전자 받개 단위체 화합물인 ThBnCOOMe (실시예 3), SeBnCOOMe (실시예 4), ThBnCOOR (실시예 10: R=HD(2-헥실데카닐)), SeBnCOOR (실시예 11: R=EH(2-에틸헥실), 실시예 12: R=HD(2-헥실데카닐)), ThPyCOOMe (실시예 16), SePyCOOMe (실시예 17), ThPzCOOMe (실시예 19)를 합성하고, 이를 D(전자주개)-A(전자받개) 구조를 갖는 이성분계 전자 주개용 유기 반도체 화합물(화학식 2), (전자주개)-A1(제1전자받개)-D(전자주개)-A2(제2전자받개) 구조를 갖는 삼성분계 전자 주개용 유기 반도체 화합물(화학식 3)에 적용하였을 경우, 전력 변환효율(power conversion efficiency, PCE)이 향상되는 효과가 있고, 특히 화학식 3에 적용할 경우 PCE가 약 17% 수준까지 향상되는 효과가 있다.

【도면의 간단한 설명】

【0114】 도 1은 본 발명의 구조식 1과 관련된 일 실시예 1 내지 12로서 모노머의 합성 과정에 대한 그림이다.

(R='HD'는 2-헥실데칸올(HD)의 수산화기와 화합물 5 또는 6의 카르복실기에 있던 수산화기가 탈수축합반응하여 치환된 2-헥실데카닐 치환기를 나타내고,

R='EH'는 2-에틸헥산올(EH)의 수산화기와 화합물 5 또는 6의 카르복실기에 있던 수산화기가 탈수축합반응하여 치환된 2-에틸헥실 치환기를 나타낸다.)

도 2는 본 발명의 구조식 1과 관련된 일 실시예 1로서 모노머 1의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 3은 본 발명의 구조식 1과 관련된 일 실시예 2로서 모노머 2의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 4는 본 발명의 구조식 1과 관련된 일 실시예 3로서 모노머 3의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 5는 본 발명의 구조식 1과 관련된 일 실시예 4로서 모노머 4의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 6은 본 발명의 구조식 1과 관련된 일 실시예 7로서 모노머 7의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 7은 본 발명의 구조식 1과 관련된 일 실시예 8로서 모노머 8의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 8은 본 발명의 구조식 1과 관련된 일 실시예 9로서 모노머 9의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 9는 본 발명의 구조식 1과 관련된 일 실시예 10으로서 모노머 10의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 10은 본 발명의 구조식 1과 관련된 일 실시예 11로서 모노머 11의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 11은 본 발명의 구조식 1과 관련된 일 실시예 12로서 모노머 12의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 12는 본 발명의 구조식 1과 관련된 일 실시예 13 내지 17로서 모노머의 합성 과정에 대한 그림이다.

도 13은 본 발명의 구조식 1과 관련된 일 실시예 13로서 모노머 14의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 14는 본 발명의 구조식 1과 관련된 일 실시예 14로서 모노머 15의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 15는 본 발명의 구조식 1과 관련된 일 실시예 15로서 모노머 16의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 16은 본 발명의 구조식 1과 관련된 일 실시예 16로서 모노머 17의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 17은 본 발명의 구조식 1과 관련된 일 실시예 18 내지 19로서 모노머의

합성 과정에 대한 그림이다.

도 18은 본 발명의 구조식 1과 관련된 일 실시예 18로서 모노머 18의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 19는 본 발명의 구조식 1과 관련된 일 실시예 19로서 모노머 19의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 20은 본 발명의 구조식 2와 관련된 일 실시예 20 내지 24로서 D-A 전자주개 고분자의 합성 과정에 대한 그림이다.

(R_1='HD'는 2-헥실데칸올(HD)의 수산화기와 화학식 1의 카르복실기에 있던 수산화기가 탈수축합반응하여 치환된 2-헥실데카닐 치환기를 나타내고,

R_1='EH'는 2-에틸헥산올(EH)의 수산화기와 화학식 1의 카르복실기에 있던 수산화기가 탈수축합반응하여 치환된 2-에틸헥실 치환기를 나타내며,

R_2='EH'는 2-에틸헥실이고,

R_2='BO'는 2-부틸옥틸이다.)

도 21은 본 발명의 구조식 2와 관련된 일 실시예 20으로서 고분자 P(FEH-ThBnCOOHD)의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 22는 본 발명의 구조식 2와 관련된 일 실시예 21로서 고분자 P(FEH-SeBnCOOEH)의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 23은 본 발명의 구조식 2와 관련된 일 실시예 22로서 고분자 P(ClEH-SeBnCOOEH)의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 24는 본 발명의 구조식 2와 관련된 일 실시예 23으로서 고분자 P(FBO-ThBnCOOMe)의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 25는 본 발명의 구조식 2와 관련된 일 실시예 24로서 고분자 P(FBO-SeBnCOOMe)의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 26은 본 발명의 구조식 3과 관련된 일 실시예 25 내지 40로서 D-A_1-D-A_2 전자주개 고분자의 합성 과정에 대한 그림이다.

(R='HD'는 2-헥실데칸올(HD)의 수산화기와 화학식 1의 카르복실기에 있던 수산화기가 탈수축합반응하여 치환된 2-헥실데카닐 치환기를 나타내고,

R='EH'는 2-에틸헥산올(EH)의 수산화기와 화학식 1의 카르복실기에 있던 수산화기가 탈수축합반응하여 치환된 2-에틸헥실 치환기를 나타낸다.)

도 27은 본 발명의 구조식 3과 관련된 일 실시예 25로서 고분자 P(F-ThBnCOOHE15%)의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 28은 본 발명의 구조식 3과 관련된 일 실시예 26으로서 고분자 P(F-ThBnCOOMe15%)의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 29는 본 발명의 구조식 3과 관련된 일 실시예 27로서 고분자 P(F-ThBnCOOMe30%)의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 30은 본 발명의 구조식 3과 관련된 일 실시예 28로서 고분자 P(F-SeBnCOOHD15%)의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 31은 본 발명의 구조식 3과 관련된 일 실시예 29로서 고분자 P(F-

SeBnCOOMe15%)의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 32는 본 발명의 구조식 3과 관련된 일 실시예 30으로서 고분자 P(F-SeBnCOOEH15%)의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 33은 본 발명의 구조식 3과 관련된 일 실시예 31로서 고분자 P(Cl-SeBnCOOMe15%)의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 34는 본 발명의 구조식 3과 관련된 일 실시예 32로서 고분자 P(Cl-SeBnCOOEH15%)의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 35는 본 발명의 구조식 3과 관련된 일 실시예 33으로서 고분자 P(Cl-SeBnCOOHE15%)의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 36은 본 발명의 구조식 3과 관련된 일 실시예 34로서 고분자 P(Cl-ThBnCOOMe15%)의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 37은 본 발명의 구조식 3과 관련된 일 실시예 35로서 고분자 P(F-SePyCOOMe15%)의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 38은 본 발명의 구조식 3과 관련된 일 실시예 36으로서 고분자 P(F-ThPyCOOMe15%)의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 39는 본 발명의 구조식 3과 관련된 일 실시예 37로서 고분자 P(Cl-SePyCOOMe15%)의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 40은 본 발명의 구조식 3과 관련된 일 실시예 38로서 고분자 P(Cl-ThPyCOOMe15%)의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 41은 본 발명의 구조식 3과 관련된 일 실시예 39로서 고분자 P(F-ThPzCOOMe15%)의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 42는 본 발명의 구조식 3과 관련된 일 실시예 40으로서 고분자 P(Cl-ThPzCOOMe15%)의 ^{1}H NMR에 대한 그림이다.

도 43은 본 발명의 구조식 2와 관련된 일 실시예로서 합성된 이성분계 고분자 P(FEH-ThBnCOOHD), P(FEH-SeBnCOOEH), P(ClEH-SeBnCOOEH), P(FBO-ThBnCOOMe), P(FBO-SeBnCOOMe)의 UV-Vis 흡수 스펙트럼에 대한 그림이다.

도 44는 본 발명의 구조식 3과 관련된 일 실시예로서 합성된 삼성분계 고분자 P(F-ThBnCOOHD15%), P(F-ThBnCOOMe15%), P(F-ThBnCOOMe30%), P(F-SeBnCOOHD15%), P(F-SeBnCOOMe15%), P(F-SeBnCOOEH15%), P(Cl-SeBnCOOMe15%), P(Cl-SeBnCOOEH15%), P(Cl-SeBnCOOHD15%), P(Cl-ThBnCOOMe15%)의 UV-Vis 흡수 스펙트럼에 대한 그림이다.

도 45는 본 발명의 구조식 3과 관련된 일 실시예로서 합성된 삼성분계 고분자 P(F-SePyCOOMe15%), P(F-ThPyCOOMe15%), P(Cl-SePyCOOMe15%), P(Cl-ThPyCOOMe15%), P(F-ThPzCOOMe15%), P(Cl-ThPzCOOMe15%)의 UV-Vis 흡수 스펙트럼에 대한 그림이다.

도 46은 본 발명의 구조식 2 내지 3과 관련된 일 실시예로서 대조군으로 사용된 전자주개 고분자 PM6, PM7과 전자받개 단분자 소재인 BTP-eC9의 필름 상태의 UV-Vis 흡수 스펙트럼에 대한 그림이다.

도 47은 본 발명의 구조식 2와 관련된 일 실시예로서 합성된 이성분계 고분자 P(FEH-ThBnCOOHD), P(FEH-SeBnCOOEH), P(ClEH-SeBnCOOEH), P(FBO-ThBnCOOMe), P(FBO-SeBnCOOMe)의 cyclic voltammetry 측정 결과에 대한 그림이다.

도 48은 본 발명의 구조식 3과 관련된 일 실시예로서 합성된 삼성분계 고분자 P(F-ThBnCOOHD15%), P(F-ThBnCOOMe15%), P(F-ThBnCOOMe30%), P(F-SeBnCOOHD15%), P(F-SeBnCOOMe15%), P(F-SeBnCOOEH15%), P(Cl-SeBnCOOMe15%), P(Cl-SeBnCOOEH15%), P(Cl-SeBnCOOHD15%), P(Cl-ThBnCOOMe15%)의 cyclic voltammetry 측정 결과에 대한 그림이다.

도 49는 본 발명의 구조식 3과 관련된 일 실시예로서 합성된 삼성분계 고분자 P(F-SePyCOOMe15%), P(F-ThPyCOOMe15%), P(Cl-SePyCOOMe15%), P(Cl-ThPyCOOMe15%), P(F-ThPzCOOMe15%), P(Cl-ThPzCOOMe15%)의 cyclic voltammetry 측정 결과에 대한 그림이다.

도 50은 본 발명의 구조식 2와 관련된 일 실시예로서 합성된 이성분계 고분자 P(FEH-ThBnCOOHD), P(FEH-SeBnCOOEH), P(ClEH-SeBnCOOEH), P(FBO-ThBnCOOMe), P(FBO-SeBnCOOMe)의 에너지레벨 다이어그램에 대한 그림이다.

도 51은 본 발명의 구조식 3과 관련된 일 실시예로서 합성된 삼성분계 고분자 P(F-ThBnCOOHD15%), P(F-ThBnCOOMe15%), P(F-ThBnCOOMe30%), P(F-SeBnCOOHD15%), P(F-SeBnCOOMe15%), P(F-SeBnCOOEH15%), P(Cl-SeBnCOOMe15%), P(Cl-SeBnCOOEH15%), P(Cl-SeBnCOOHD15%), P(Cl-ThBnCOOMe15%)의 에너지레벨 다이

어그램에 대한 그림이다.

도 52는 본 발명의 구조식 3과 관련된 일 실시예로서 합성된 삼성분계 고분자 P(F-SePyCOOMe15%), P(F-ThPyCOOMe15%), P(Cl-SePyCOOMe15%), P(Cl-ThPyCOOMe15%), P(F-ThPzCOOMe15%), P(Cl-ThPzCOOMe15%)의 에너지레벨 다이어그램에 대한 그림이다.

도 53은 본 발명의 구조식 2와 관련된 일 실시예로서 합성된 이성분계 고분자 P(FEH-ThBnCOOHD), P(FEH-SeBnCOOEH), P(ClEH-SeBnCOOEH), P(FBO-ThBnCOOMe), P(FBO-SeBnCOOMe)의 최적화된 정구조 유기태양전지 소자의 J-V 곡선이다.

도 54는 본 발명의 구조식 3과 관련된 일 실시예로서 합성된 삼성분계 고분자 P(F-ThBnCOOHD15%), P(F-ThBnCOOMe15%), P(F-ThBnCOOMe30%), P(F-SeBnCOOHD15%), P(F-SeBnCOOMe15%), P(F-SeBnCOOEH15%), P(Cl-SeBnCOOMe15%), P(Cl-SeBnCOOEH15%), P(Cl-SeBnCOOHD15%), P(Cl-ThBnCOOMe15%)의 최적화된 정구조 유기태양전지 소자의 J-V 곡선이다.

도 55는 본 발명의 구조식 3과 관련된 일 실시예로서 합성된 삼성분계 고분자 P(F-SePyCOOMe15%), P(F-ThPyCOOMe15%), P(Cl-SePyCOOMe15%), P(Cl-ThPyCOOMe15%), P(Cl-ThPzCOOMe15%)의 최적화된 정구조 유기태양전지 소자의 J-V 곡선이다.

도 56은 본 발명의 구조식 2 내지 3과 관련된 일 실시예로서 대조군인 PM6, 합성된 이성분계 고분자 P(FEH-SeBnCOOEH), 합성된 삼성분계 고분자 P(F-

SeBnCOOEH15%)의 최적화된 유기태양전지 소자 광활성층 박막의 AFM과 TEM 측정 결과에 대한 그림이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

【0115】 본 발명은 구조식 1 내지 3에서 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함하는 모든 변환, 균등대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명과 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

【0117】 이하, 본 발명을 하기의 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

【0119】 <실시예 1> 모노머 1의 합성

【0120】 100 mL 2구 둥근 바닥 플라스크에 메틸 2,5-디브로모벤조에이트(1.0 g, 3.4 mmol)와 2-트리부틸스태닐사이오펜(3.8 g, 10.2 mmol), 테트라키스-(트리페닐포스파인)팔라듐(0) 촉매(200 mg, 0.173 mmol)를 무수 톨루엔(50 mL)에 용해시켰다. N_2로 15분간 탈기한 후 반응 혼합물을 12시간 환류시켜 반응하였다. 반응 혼합

물에 물을 첨가하고 메틸렌클로라이드로 추출하였다. 분리된 유기상은 황산마그네슘으로 건조하였으며, 감압 하에 용매를 제거한 뒤 실리카 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하여 0.92 g의 모노머 1을 노란색 고체로 수거하였다. (수율 90%)

【0121】 ^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ(ppm) = [도2] 참조

【0123】 <실시예 2> 모노머 2의 합성

【0124】 100 mL 2구 둥근 바닥 플라스크에 메틸 2,5-디브로모벤조에이트(1.0 g, 3.4 mmol)와 2-트리부틸스태닐셀레노펜(4.29 g, 10.2 mmol), 테트라키스-(트리페닐포스파인)팔라듐(0) 촉매(200 mg, 0.173 mmol)를 무수 톨루엔(50 mL)에 용해시켰다. N_2로 15분간 탈기한 후 반응 혼합물을 12시간 환류시켜 반응하였다. 반응 혼합물에 물을 첨가하고 메틸렌클로라이드로 추출하였다. 분리된 유기상은 황산마그네슘으로 건조하였으며, 감압 하에 용매를 제거한 뒤 실리카 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하여 1.0 g의 모노머 2를 노란색 고체로 수거하였다. (수율 74%)

【0125】 ^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ(ppm) = [도3] 참조

【0127】 <실시예 3> 모노머 3의 합성 (ThBnCOOMe)

【0128】 100 mL 2구 둥근 바닥 플라스크에 모노머 1(0.4 g, 1.33 mmol)를 테트라하이드로퓨란(30 mL)에 용해시키고, N-브로모숙신이미드(0.593 g, 3.33 mmol)을 몇 번에 걸쳐 천천히 첨가하였다. N_2 분위기 및 어두운 상태에서 12시간 교반하

여 반응하였다. 반응물에 물을 첨가하여 메틸렌클로라이드로 추출하였다. 분리된 유기상은 황산마그네슘으로 건조하였으며, 감압 하에 용매를 제거한 뒤 실리카 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하여 0.5 g의 모노머 3을 옅은노란색 고체로 수거하였다. (수율 82%)

【0129】 ^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) = [도4] 참조

【0131】 <실시예 4> 모노머 4의 합성 (SeBnCOOMe)

【0132】 100 mL 2구 둥근 바닥 플라스크에 모노머 2(0.5 g, 1.26 mmol)를 테트라하이드로퓨란(30 mL)에 용해시키고, N-브로모숙신이미드(0.564 g, 3.17 mmol)을 몇 번에 걸쳐 천천히 첨가하였다. N_2 분위기 및 어두운 상태에서 12시간 교반하여 반응하였다. 반응물에 물을 첨가하여 메틸렌클로라이드로 추출하였다. 분리된 유기상은 황산마그네슘으로 건조하였으며, 감압 하에 용매를 제거한 뒤 실리카 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하여 0.5 g의 모노머 4를 옅은노란색 고체로 수거하였다. (수율 71%)

【0133】 ^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) = [도5] 참조

【0135】 <실시예 5> 모노머 5의 합성

【0136】 250 mL 2구 둥근 바닥 플라스크에 모노머 1(0.9 g, 2.99 mmol)과 수산화나트륨(1.1 g, 29.96 mmol)을 에탄올(100 mL)과 물(25 mL)의 혼합 용매에 용해

시켰다. 혼합물을 24시간 동안 환류시켜 반응하였다. 감압 하에 에탄올을 제거하고, 수용액 상태의 잔류물을 묽은염산을 이용해 pH=1로 적정하는 과정에서 생긴 노란색 침전물을 필터하고 물로 세척하였다. 잔류물을 진공 오븐에서 건조시켜 베이지색 고체 0.8 g을 수거하였으며, 추가 정제 없이 다음 반응에 이용하였다. (수율 94%)

【0138】 <실시예 6> 모노머 6의 합성

【0139】 250 mL 2구 둥근 바닥 플라스크에 모노머 2(1.0 g, 2.5 mmol)과 수산화나트륨(1.0 g, 25 mmol)을 에탄올(100 mL)과 물(25 mL)의 혼합 용매에 용해시켰다. 혼합물을 24시간 동안 환류시켜 반응하였다. 감압 하에 에탄올을 제거하고, 수용액 상태의 잔류물을 묽은염산을 이용해 pH=1로 적정하는 과정에서 생긴 노란색 침전물을 필터하고 물로 세척하였다. 잔류물을 진공 오븐에서 건조시켜 베이지색 고체 0.9 g을 수거하였으며, 추가 정제 없이 다음 반응에 이용하였다. (수율 93%)

【0141】 <실시예 7> 모노머 7의 합성

【0142】 100 mL 2구 둥근 바닥 플라스크에 모노머 5(0.4 g, 1.39 mmol), 디메틸아미노피리딘(85 mg, 0.698 mmol), 디사이클로헥실카보디이미드(0.432 g, 2.09 mmol), 2-헥실데칸올(0.67 g, 2.79 mmol)을 메틸렌클로라이드(30 mL)에 용해시켰다. N_2로 15분 동안 탈기 후 혼합물을 40시간 동안 상온에서 교반하여 반응

하였다. 반응 혼합물에 물을 첨가하고 메틸렌클로라이드로 추출하였다. 분리된 유기상은 황산마그네슘으로 건조하였으며, 감압 하에 용매를 제거한 뒤 실리카 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하여 0.62 g의 모노머 7을 투명한 액체로 수거하였다. (수율 87%)

【0143】 ^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ(ppm) = [도6] 참조

【0145】 <실시예 8> 모노머 8의 합성

【0146】 100 mL 2구 둥근 바닥 플라스크에 모노머 6(0.5 g, 1.31 mmol), 디메틸아미노피리딘(80 mg, 0.657 mmol), 디사이클로헥실카보디이미드(0.407 g, 1.97 mmol), 2-에틸헥산올(0.345 g, 2.63 mmol)을 메틸렌클로라이드(30 mL)에 용해시켰다. N_2로 15분 동안 탈기 후 혼합물을 40시간 동안 상온에서 교반하여 반응하였다. 반응 혼합물에 물을 첨가하고 메틸렌클로라이드로 추출하였다. 분리된 유기상은 황산마그네슘으로 건조하였으며, 감압 하에 용매를 제거한 뒤 실리카 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하여 0.55 g의 모노머 8을 투명한 액체로 수거하였다. (수율 85%)

【0147】 ^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ(ppm) = [도7] 참조

【0150】 <실시예 9> 모노머 9의 합성

【0151】100 mL 2구 둥근 바닥 플라스크에 모노머 6(0.5 g, 1.31 mmol), 디메틸아미노피리딘(80 mg, 0.657 mmol), 디사이클로헥실카보디이미드(0.407 g, 1.97 mmol), 2-헥실데칸올(0.64 g, 2.63 mmol)을 메틸렌클로라이드(30 mL)에 용해시켰다. N_2로 15분 동안 탈기 후 혼합물을 40시간 동안 상온에서 교반하여 반응하였다. 반응 혼합물에 물을 첨가하고 메틸렌클로라이드로 추출하였다. 분리된 유기상은 황산마그네슘으로 건조하였으며, 감압 하에 용매를 제거한 뒤 실리카 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하여 0.65 g의 모노머 9를 투명한 액체로 수거하였다. (수율 81%)

【0152】 ^1H NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ(ppm) = [도8] 참조

【0154】<실시예 10> 모노머 10의 합성 (ThBnCOOR, R=HD)

【0155】100 mL 2구 둥근 바닥 플라스크에 모노머 7(0.62 g, 1.08 mmol)를 테트라하이드로퓨란(30 mL)에 용해시키고, N-브로모숙신이미드(0.485 g, 2.72 mmol)을 몇 번에 걸쳐 천천히 첨가하였다. N_2 분위기 및 어두운 상태에서 12시간 교반하여 반응하였다. 반응물에 물을 첨가하여 메틸렌클로라이드로 추출하였다. 분리된 유기상은 황산마그네슘으로 건조하였으며, 감압 하에 용매를 제거한 뒤 실리카 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하여 0.6 g의 모노머 10을 투명한 고체로 수거하였다. (수율 74%)

【0156】 ^1H NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ(ppm) = [도9] 참조

【0158】<실시예 11> 모노머 11의 합성 (SeBnCOOR, R=EH)

【0159】100 mL 2구 둥근 바닥 플라스크에 모노머 8(0.55 g, 1.11 mmol)를 테트라하이드로퓨란(30 mL)에 용해시키고, N-브로모숙신이미드(0.497 g, 2.79 mmol)을 몇 번에 걸쳐 천천히 첨가하였다. N_2 분위기 및 어두운 상태에서 12시간 교반하여 반응하였다. 반응물에 물을 첨가하여 메틸렌클로라이드로 추출하였다. 분리된 유기상은 황산마그네슘으로 건조하였으며, 감압 하에 용매를 제거한 뒤 실리카 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하여 0.6 g의 모노머 11를 투명한 고체로 수거하였다. (수율 82%)

【0160】 ^1H NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ(ppm) = [도10] 참조

【0162】<실시예 12> 모노머 12의 합성 (SeBnCOOR, R=HD)

【0163】100 mL 2구 둥근 바닥 플라스크에 모노머 9(0.65 g, 1.07 mmol)를 테트라하이드로퓨란(30 mL)에 용해시키고, N-브로모숙신이미드(0.478 g, 2.68 mmol)을 몇 번에 걸쳐 천천히 첨가하였다. N_2 분위기 및 어두운 상태에서 12시간 교반하여 반응하였다. 반응물에 물을 첨가하여 메틸렌클로라이드로 추출하였다. 분리된 유기상은 황산마그네슘으로 건조하였으며, 감압 하에 용매를 제거한 뒤 실리카 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하여 0.7 g의 모노머 12를 투명한 고체로 수거하

였다. (수율 85%)

【0164】 ^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) = [도11] 참조

【0166】 <실시예 13> 모노머 13의 합성

【0167】 100 mL 2구 둥근 바닥 플라스크에 2,5-디브로모이소니코티닉산(3.0 g, 1.70 mmol)을 메탄올(50 mL)에 용해시켰다. 농축황산(1 mL)을 첨가하여 12시간 동안 환류시켜 반응하였다. 반응물은 소듐바이카보네이트 수용액으로 퀜칭하였고, 클로로포름과 염화칼슘 수용액으로 추출하였으며 분리된 유기상은 황산마그네슘으로 건조하였다. 감압 하에 용매를 제거하여 2.0 g의 모노머 13을 베이지색 고체로 수거하였으며, 추가 정제 없이 다음 반응에 이용하였다. (수율 67%)

【0169】 <실시예 14> 모노머 14의 합성

【0170】 100 mL 2구 둥근 바닥 플라스크에 모노머 13(1.0 g, 3.37 mmol)과 2-트리부틸스태닐사이오펜(4.41 g, 11.82 mmol), 테트라키스-(트리페닐포스파인)팔라듐(0) 촉매(200 mg, 0.173 mmol)를 무수 톨루엔(50 mL)에 용해시켰다. N_2로 15분간 탈기한 후 반응 혼합물을 12시간 환류시켜 반응하였다. 반응 혼합물에 물을 첨가하고 메틸렌클로라이드로 추출하였다. 분리된 유기상은 황산마그네슘으로 건조하였으며, 감압 하에 용매를 제거한 뒤 실리카 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하고 메탄올로 재결정하여 0.7 g의 모노머 14를 노란색 고체로 수거하였다. (수율 70%)

【0171】 ^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ(ppm) = [도13] 참조

【0173】 <실시예 15> 모노머 15의 합성

【0174】 100 mL 2구 둥근 바닥 플라스크에 모노머 13(1.0 g, 3.37 mmol)과 2-트리부틸스태닐셀레노펜(4.9 g, 11.82 mmol), 테트라키스-(트리페닐포스파인)팔라듐(0) 촉매(200 mg, 0.173 mmol)를 무수 톨루엔(50 mL)에 용해시켰다. N_2로 15분간 탈기한 후 반응 혼합물을 12시간 환류시켜 반응하였다. 반응 혼합물에 물을 첨가하고 메틸렌클로라이드로 추출하였다. 분리된 유기상은 황산마그네슘으로 건조하였으며, 감압 하에 용매를 제거한 뒤 실리카 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하고 메탄올로 재결정하여 0.8 g의 모노머 15를 노란색 고체로 수거하였다. (수율 60%)

【0175】 ^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ(ppm) = [도14] 참조

【0177】 <실시예 16> 모노머 16의 합성 (ThPyCOOMe)

【0178】 100 mL 2구 둥근 바닥 플라스크에 모노머 14(0.7 g, 2.32 mmol)를 테트라하이드로퓨란(30 mL)에 용해시키고, N-브로모숙신이미드(1.03 g, 5.80 mmol)을 몇 번에 걸쳐 천천히 첨가하였다. N_2 분위기 및 어두운 상태에서 12시간 교반하여 반응하였다. 반응물에 물을 첨가하여 메틸렌클로라이드로 추출하였다. 분리된 유기상은 황산마그네슘으로 건조하였으며, 감압 하에 용매를 제거한 뒤 실리카 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하여 0.7 g의 모노머 16을 옅은노란색 고체로 수거

하였다. (수율 55%)

【0179】 ^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) = [도15] 참조

【0181】 <실시예 17> 모노머 17의 합성 (SePyCOOMe)

【0182】 100 mL 2구 둥근 바닥 플라스크에 모노머 1(0.8 g, 1.77 mmol)를 테트라하이드로퓨란(30 mL)에 용해시키고, N-브로모숙신이미드(0.788 g, 4.42 mmol)을 몇 번에 걸쳐 천천히 첨가하였다. N_2 분위기 및 어두운 상태에서 12시간 교반하여 반응하였다. 반응물에 물을 첨가하여 메틸렌클로라이드로 추출하였다. 분리된 유기상은 황산마그네슘으로 건조하였으며, 감압 하에 용매를 제거한 뒤 실리카 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하여 0.7 g의 모노머 17을 옅은노란색 고체로 수거하였다. (수율 63%)

【0183】 ^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) = [도16] 참조

【0185】 <실시예 18> 모노머 18의 합성

【0186】 100 mL 2구 둥근 바닥 플라스크에 모노머 13(1.0 g, 3.37 mmol)과 2-트리부틸스태닐사이오펜(4.41 g, 11.82 mmol), 테트라키스-(트리페닐포스파인)팔라듐(0) 촉매(200 mg, 0.173 mmol)를 무수 톨루엔(50 mL)에 용해시켰다. N_2로 15분간 탈기한 후 반응 혼합물을 12시간 환류시켜 반응하였다. 반응 혼합물에 물을 첨가하고 메틸렌클로라이드로 추출하였다. 분리된 유기상은 황산마그네슘으로 건조하

였으며, 감압 하에 용매를 제거한 뒤 실리카 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하고 메탄올로 재결정하여 0.7 g의 모노머 14를 노란색 고체로 수거하였다. (수율 70%)

【0187】 ^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ(ppm) = [도18] 참조

【0189】 <실시예 19> 모노머 19의 합성 (ThPzCOOMe)

【0190】 100 mL 2구 둥근 바닥 플라스크에 모노머 14(0.7 g, 2.32 mmol)를 테트라하이드로퓨란(30 mL)에 용해시키고, N-브로모숙신이미드(1.03 g, 5.80 mmol)을 몇 번에 걸쳐 천천히 첨가하였다. N_2 분위기 및 어두운 상태에서 12시간 교반하여 반응하였다. 반응물에 물을 첨가하여 메틸렌클로라이드로 추출하였다. 분리된 유기상은 황산마그네슘으로 건조하였으며, 감압 하에 용매를 제거한 뒤 실리카 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하여 0.7 g의 모노머 16을 옅은노란색 고체로 수거하였다. (수율 55%)

【0191】 ^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ(ppm) = [도19] 참조

【0193】 <실시예 20> -(D-A)- 고분자 P(FEH-ThBnCOOHD)의 합성

【0194】 마이크로파 보조 바이알에 F-BDT(Fluoro-benzodithiophene; (4,8-Bis(5-(2-ethylhexyl)-4-fluorothiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl)bis(trimethylstannane)) (94.05 mg, 0.1 mmol)와 모노머 10(66.86 g, 0.1 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 7 mg을 넣고 바이알 캡을 닫았다. 30분 이상 진공을 잡고 질

소로 치환하였다. 무수 톨루엔(5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 110° C에서 24시간 교반하여 반응시킨 뒤 반응물을 메탄올에 침전시켰다. 이어 침전물을 메탄올(12시간), 아세톤(12시간), 헥산(12시간) 순서로 속슬렛 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 최종적으로 클로로포름(12시간)에 용해시켜 주황 색의 고분자를 수득하였다.

【0195】 ^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ(ppm) = 도 21 참조

【0197】<실시예 21> -(D-A)- 고분자 P(FEH-SeBnCOOEH)의 합성

【0198】마이크로파 보조 바이알에 F-BDT(94.05 mg, 0.1 mmol)와 모노머 11(65 mg, 0.1 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 7 mg을 넣고 바이알 캡을 닫았다. 30분 이상 진공을 잡고 질소로 치환하였다. 무수 톨루엔(5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 110° C에서 24시간 교반하여 반응시킨 뒤 반응물을 메탄올에 침전시켰다. 이어 침전물을 메탄올(12시간), 아세톤(12시간), 헥산(12시간) 순서로 속슬렛 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 최종적으로 클로로포름(12시간)에 용해시켜 붉은 색의 고분자를 수득하였다.

【0199】 ^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ(ppm) = 도 22 참조

【0201】<실시예 22> -(D-A)- 고분자 P(ClEH-SeBnCOOEH)의 합성

【0202】마이크로파 보조 바이알에 Cl-BDT (Chloro-benzodithiophene; (4,8-Bis(5-(2-ethylhexyl)-4-chlorothiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl)bis(trimethylstannane)) (97.3 mg, 0.1 mmol)와 모노머 11(65 mg, 0.1 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 7 mg을 넣고 바이알 캡을 닫았다. 30분 이상 진공을 잡고 질소로 치환하였다. 무수 톨루엔(5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 110° C에서 24시간 교반하여 반응시킨 뒤 반응물을 메탄올에 침전시켰다. 이어 침전물을 메탄올(12시간), 아세톤(12시간), 헥산(12시간) 순서로 속슬렛 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 최종적으로 클로로포름(12시간)에 용해시켜 붉은 색의 고분자를 수득하였다.

【0203】 ^1H NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) = 도 23 참조

【0205】<실시예 23> -(D-A)- 고분자 P(FBO-ThBnCOOMe)의 합성

【0206】마이크로파 보조 바이알에 FBO-BDT (Fluorobutyloctyl-benzodithiophene; (4,8-Bis(5-(2-butyloctyl)-4-fluorothiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl)bis(trimethylstannane)) (105.2 mg, 0.1 mmol)와 모노머 3(45.81 mg, 0.1 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 7 mg을 넣고 바이알 캡을 닫았다. 30분 이상 진공을 잡고 질소로 치환하였다. 무수 톨루엔(5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 110° C에서 24시간 교반하여 반응시킨 뒤 반응물을 메탄올에 침전시켰다. 이어 침전물을 메탄올(12시간), 아세톤(12시간), 헥산(12시간) 순서로

속슬릿 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 최종적으로 클로로포름(12시간)에 용해시켜 검붉은 색의 고분자를 수득하였다.

【0207】 ^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ(ppm) = 도 24 참조

【0209】<실시예 24> -(D-A)- 고분자 P(FBO-SeBnCOOMe)의 합성

【0210】마이크로파 보조 바이알에 FBO-BDT (105.2 mg, 0.1 mmol)와 모노머 4(55.19 mg, 0.1 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 7 mg을 넣고 바이알 캡을 닫았다. 30분 이상 진공을 잡고 질소로 치환하였다. 무수 톨루엔(5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 110° C에서 24시간 교반하여 반응시킨 뒤 반응물을 메탄올에 침전시켰다. 이어 침전물을 메탄올(12시간), 아세톤(12시간), 헥산(12시간) 순서로 속슬릿 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 최종적으로 클로로포름(12시간)에 용해시켜 검붉은 색의 고분자를 수득하였다.

【0211】 ^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ(ppm) = 도 25 참조

【0213】<실시예 25> -($D\text{-}A_1$)-($D\text{-}A_2$)- 고분자 P(F-ThBnCOOHD15%)의 합성

【0214】마이크로파 보조 바이알에 F-BDT(94.05 mg, 0.1 mmol)와 BDD (Benzodithiophenedione; 1,3-Bis(5-bromothiophen-2-yl)-5,7-bis(2-ethylhexyl)benzo[1,2-c:4,5-c']dithiophene-4,8-dione) (65.17 mg, 0.085 mmol), 모노머 10(10.02 mg, 0.015 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 7 mg을 넣고 바이알 캡을 닫았다. 30

분 이상 진공을 잡고 질소로 치환하였다. 무수 톨루엔(5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 110° C에서 24시간 교반하여 반응시킨 뒤 반응물을 메탄올에 침전시켰다. 이어 침전물을 메탄올(12시간), 아세톤(12시간), 헥산(12시간) 순서로 속슬릿 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 최종적으로 클로로포름(12시간)에 용해시켜 검은 색의 고분자를 수득하였다.

【0215】 ^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ(ppm) = 도 27 참조

【0217】<실시예 26> -(D-A_1)-(D-A_2)- 고분자 P(F-ThBnCOOMe15%)의 합성

【0218】마이크로파 보조 바이알에 F-BDT(94.05 mg, 0.1 mmol)와 BDD(65.17 mg, 0.085 mmol), 모노머 3(6.87 mg, 0.015 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 7 mg을 넣고 바이알 캡을 닫았다. 30분 이상 진공을 잡고 질소로 치환하였다. 무수 톨루엔(5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 110° C에서 24시간 교반하여 반응시킨 뒤 반응물을 메탄올에 침전시켰다. 이어 침전물을 메탄올(12시간), 아세톤(12시간), 헥산(12시간) 순서로 속슬릿 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 최종적으로 클로로포름(12시간)에 용해시켜 검은 색의 고분자를 수득하였다.

【0219】 ^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ(ppm) = 도 28 참조

【0221】<실시예 27> -(D-A_1)-(D-A_2)- 고분자 P(F-ThBnCOOMe30%)의 합성

【0222】마이크로파 보조 바이알에 F-BDT(94.05 mg, 0.1 mmol)와 BDD(53.67 mg, 0.07 mmol), 모노머 3(13.75 mg, 0.03 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 7 mg을 넣고 바이알 캡을 닫았다. 30분 이상 진공을 잡고 질소로 치환하였다. 무수 톨루엔(5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 110° C에서 24시간 교반하여 반응시킨 뒤 반응물을 메탄올에 침전시켰다. 이어 침전물을 메탄올(12시간), 아세톤(12시간), 헥산(12시간) 순서로 속슬릿 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 최종적으로 클로로포름(12시간)에 용해시켜 검은 색의 고분자를 수득하였다.

【0223】 ^1H NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ(ppm) = 도 29 참조

【0225】<실시예 28> -(D-A_1)-(D-A_2)- 고분자 P(F-SeBnCOOHD15%)의 합성

【0226】마이크로파 보조 바이알에 F-BDT(94.05 mg, 0.1 mmol)와 BDD(65.17 mg, 0.085 mmol), 모노머 12(11.44 mg, 0.015 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 7 mg을 넣고 바이알 캡을 닫았다. 30분 이상 진공을 잡고 질소로 치환하였다. 무수 톨루엔(5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 110° C에서 24시간 교반하여 반응시킨 뒤 반응물을 메탄올에 침전시켰다. 이어 침전물을 메탄올(12시간), 아세톤(12시간), 헥산(12시간) 순서로 속슬릿 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 최종적으로 클로로포름(12시간)에 용해시켜 검은 색의 고분자를 수득하였다.

【0227】 ^1H NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ(ppm) = 도 30 참조

【0229】<실시예 29> -(D-A_1)-(D-A_2)- 고분자 P(F-SeBnCOOMe15%)의 합성

【0230】마이크로파 보조 바이알에 F-BDT(94.05 mg, 0.1 mmol)와 BDD(65.17 mg, 0.085 mmol), 모노머 4(8.28 mg, 0.015 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 7 mg을 넣고 바이알 캡을 닫았다. 30분 이상 진공을 잡고 질소로 치환하였다. 무수 톨루엔(5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 110° C에서 24시간 교반하여 반응시킨 뒤 반응물을 메탄올에 침전시켰다. 이어 침전물을 메탄올(12시간), 아세톤(12시간), 헥산(12시간) 순서로 속슬릿 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 최종적으로 클로로포름(12시간)에 용해시켜 검은 색의 고분자를 수득하였다.

【0231】^1H NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ(ppm) = 도 31 참조

【0233】<실시예 30> -(D-A_1)-(D-A_2)- 고분자 P(F-SeBnCOOEH15%)의 합성

【0234】마이크로파 보조 바이알에 F-BDT(94.05 mg, 0.1 mmol)와 BDD(65.17 mg, 0.085 mmol), 모노머 11(9.75 mg, 0.015 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 7 mg을 넣고 바이알 캡을 닫았다. 30분 이상 진공을 잡고 질소로 치환하였다. 무수 톨루엔(5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 110° C에서 24시간 교반하여 반응시킨 뒤 반응물을 메탄올에 침전시켰다. 이어 침전물을 메탄올(12시간), 아세톤(12시간), 헥산(12시간) 순서로 속슬릿 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 최종적으로 클로로포름(12시간)에 용해시켜 검은 색의 고분자를 수득하였다.

【0235】 ^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ(ppm) = 도 32 참조

【0237】<실시예 31> -(D-A_1)-(D-A_2)- 고분자 P(Cl-SeBnCOOMe15%)의 합성

【0238】마이크로파 보조 바이알에 Cl-BDT(97.3 mg, 0.1 mmol)와 BDD(65.17 mg, 0.085 mmol), 모노머 4(8.28 mg, 0.015 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 7 mg을 넣고 바이알 캡을 닫았다. 30분 이상 진공을 잡고 질소로 치환하였다. 무수 톨루엔(5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 110° C에서 24시간 교반하여 반응시킨 뒤 반응물을 메탄올에 침전시켰다. 이어 침전물을 메탄올(12시간), 아세톤(12시간), 헥산(12시간) 순서로 속슬릿 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 최종적으로 클로로포름(12시간)에 용해시켜 검은 색의 고분자를 수득하였다.

【0239】 ^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ(ppm) = 도 33 참조

【0241】<실시예 32> -(D-A_1)-(D-A_2)- 고분자 P(Cl-SeBnCOOEH15%)의 합성

【0242】마이크로파 보조 바이알에 Cl-BDT(97.3 mg, 0.1 mmol)와 BDD(65.17 mg, 0.085 mmol), 모노머 11(9.75 mg, 0.015 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 7 mg을 넣고 바이알 캡을 닫았다. 30분 이상 진공을 잡고 질소로 치환하였다. 무수 톨루엔(5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 110° C에서 24시간 교반하여 반응시킨 뒤 반응물을 메탄올에 침전시켰다. 이어 침전물을 메탄올(12시간), 아세톤(12시간), 헥산(12시간) 순서로 속슬릿 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 최종적으

로 클로로포름(12시간)에 용해시켜 검은 색의 고분자를 수득하였다.

【0243】 ^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ(ppm) = 도 34 참조

【0245】 <실시예 33> -(D-A_1)-(D-A_2)- 고분자 P(Cl-SeBnCOOHD15%)의 합성

【0246】 마이크로파 보조 바이알에 Cl-BDT(97.3 mg, 0.1 mmol)와 BDD(65.17 mg, 0.085 mmol), 모노머 12(11.44 mg, 0.015 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 7 mg을 넣고 바이알 캡을 닫았다. 30분 이상 진공을 잡고 질소로 치환하였다. 무수 톨루엔(5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 110° C에서 24시간 교반하여 반응시킨 뒤 반응물을 메탄올에 침전시켰다. 이어 침전물을 메탄올(12시간), 아세톤(12시간), 헥산(12시간) 순서로 속슬렛 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 최종적으로 클로로포름(12시간)에 용해시켜 검은 색의 고분자를 수득하였다.

【0247】 ^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ(ppm) = 도 35 참조

【0249】 <실시예 34> -(D-A_1)-(D-A_2)- 고분자 P(Cl-ThBnCOOMe15%)의 합성

【0250】 마이크로파 보조 바이알에 Cl-BDT(97.3 mg, 0.1 mmol)와 BDD(65.17 mg, 0.085 mmol), 모노머 3(6.87 mg, 0.015 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 7 mg을 넣고 바이알 캡을 닫았다. 30분 이상 진공을 잡고 질소로 치환하였다. 무수 톨루엔(5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 110° C에서 24시간 교반하여 반응시킨 뒤 반응물을 메탄올에 침전시켰다. 이어 침전물을 메탄올(12시간), 아세톤(12시간), 헥산(12시

간) 순서로 속슬릿 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 최종적으로 클로로포름(12시간)에 용해시켜 검은 색의 고분자를 수득하였다.

【0251】 ^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ(ppm) = 도 36 참조

【0253】 <실시예 35> -(D-A_1)-(D-A_2)- 고분자 P(F-SePyCOOMe15%)의 합성

【0254】 마이크로파 보조 바이알에 F-BDT(94.05 mg, 0.1 mmol)와 BDD(65.17 mg, 0.085 mmol), 모노머 17(8.29 mg, 0.015 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 7 mg을 넣고 바이알 캡을 닫았다. 30분 이상 진공을 잡고 질소로 치환하였다. 무수 톨루엔(5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 110° C에서 24시간 교반하여 반응시킨 뒤 반응물을 메탄올에 침전시켰다. 이어 침전물을 메탄올(12시간), 아세톤(12시간), 헥산(12시간) 순서로 속슬릿 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 최종적으로 클로로포름(12시간)에 용해시켜 검은 색의 고분자를 수득하였다.

【0255】 ^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ(ppm) = 도 37 참조

【0257】 <실시예 36> -(D-A_1)-(D-A_2)- 고분자 P(F-ThPyCOOMe15%)의 합성

【0258】 마이크로파 보조 바이알에 F-BDT(94.05 mg, 0.1 mmol)와 BDD(65.17 mg, 0.085 mmol), 모노머 16(6.89 mg, 0.015 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 7 mg을 넣고 바이알 캡을 닫았다. 30분 이상 진공을 잡고 질소로 치환하였다. 무수 톨루엔(5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 110° C에서 24시간 교반하여 반응시킨 뒤 반응물을

메탄올에 침전시켰다. 이어 침전물을 메탄올(12시간), 아세톤(12시간), 헥산(12시간) 순서로 속슬릿 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 최종적으로 클로로포름(12시간)에 용해시켜 검은 색의 고분자를 수득하였다.

【0259】 ^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ(ppm) = 도 38 참조

【0261】<실시예 37> -(D-A_1)-(D-A_2)- 고분자 P(Cl-SePyCOOMe15%)의 합성

【0262】마이크로파 보조 바이알에 Cl-BDT(97.3 mg, 0.1 mmol)와 BDD(65.17 mg, 0.085 mmol), 모노머 17(8.29 mg, 0.015 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 7 mg을 넣고 바이알 캡을 닫았다. 30분 이상 진공을 잡고 질소로 치환하였다. 무수 톨루엔(5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 110° C에서 24시간 교반하여 반응시킨 뒤 반응물을 메탄올에 침전시켰다. 이어 침전물을 메탄올(12시간), 아세톤(12시간), 헥산(12시간) 순서로 속슬릿 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 최종적으로 클로로포름(12시간)에 용해시켜 검은 색의 고분자를 수득하였다.

【0263】 ^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ(ppm) = 도 39 참조

【0265】<실시예 38> -(D-A_1)-(D-A_2)- 고분자 P(Cl-ThPyCOOMe15%)의 합성

【0266】마이크로파 보조 바이알에 Cl-BDT(97.3 mg, 0.1 mmol)와 BDD(65.17 mg, 0.085 mmol), 모노머 16(6.89 mg, 0.015 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 7 mg을 넣고 바이알 캡을 닫았다. 30분 이상 진공을 잡고 질소로 치환하였다. 무수 톨루엔(5.0 mL)을

첨가하여 완전히 용해시켰다. 110° C에서 24시간 교반하여 반응시킨 뒤 반응물을 메탄올에 침전시켰다. 이어 침전물을 메탄올(12시간), 아세톤(12시간), 헥산(12시간) 순서로 속슬릿 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 최종적으로 클로로포름(12시간)에 용해시켜 검은 색의 고분자를 수득하였다.

【0267】 ^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ(ppm) = 도 40 참조

【0269】 <실시예 39> -(D-A_1)-(D-A_2)- 고분자 P(F-ThPzCOOMe15%)의 합성

【0270】 마이크로파 보조 바이알에 F-BDT(94.05 mg, 0.1 mmol)와 BDD(65.17 mg, 0.085 mmol), 모노머 19(6.90 mg, 0.015 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 7 mg을 넣고 바이알 캡을 닫았다. 30분 이상 진공을 잡고 질소로 치환하였다. 무수 톨루엔(5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 110° C에서 24시간 교반하여 반응시킨 뒤 반응물을 메탄올에 침전시켰다. 이어 침전물을 메탄올(12시간), 아세톤(12시간), 헥산(12시간) 순서로 속슬릿 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 최종적으로 클로로포름(12시간)에 용해시켜 검은 색의 고분자를 수득하였다.

【0271】 ^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ(ppm) = 도 41 참조

【0273】 <실시예 40> -(D-A_1)-(D-A_2)- 고분자 P(Cl-ThPzCOOMe15%)의 합성

【0274】 마이크로파 보조 바이알에 Cl-BDT(97.3 mg, 0.1 mmol)와 BDD(65.17 mg, 0.085 mmol), 모노머 19(6.90 mg, 0.015 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 7 mg을 넣고 바이알

캡을 닫았다. 30분 이상 진공을 잡고 질소로 치환하였다. 무수 톨루엔(5.0 mL)을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 110° C에서 24시간 교반하여 반응시킨 뒤 반응물을 메탄올에 침전시켰다. 이어 침전물을 메탄올(12시간), 아세톤(12시간), 헥산(12시간) 순서로 속슬렛 정제를 수행하여 올리고머와 잔여 촉매를 제거하였고, 최종적으로 클로로포름(12시간)에 용해시켜 검은 색의 고분자를 수득하였다.

【0275】 ^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ(ppm) = 도 42 참조

【0277】<실험예 1> 카르복시알킬 곁사슬을 포함하는 헤테로고리 기반 전자 주개 고분자의 설계, 합성및 응용: 광학적, 전기화학적 특성 분석

【0278】 이성분계 및 삼성분계 고분자들의 광학적 특성이 UV-Vis 분광법(UV-Vis spectroscopy)에 의해 연구되었다.

【0279】 이성분계 고분자들의 경우 도 43에 나타낸 용액 상태와 필름 상태에서의 흡수 그래프를 보면 5개의 이성분계 고분자들은 모두 단파장 영역대인 400-550 nm에서 지배적인 흡수 피크를 가지는 반면 삼성분계 고분자들의 경우에는 도 44와 45에서 볼 수 있듯이 대조군인 PM6, PM7과 마찬가지로 500-650 nm에서 지배적인 흡수 피크를 가지는 것을 확인할 수 있었다.

【0280】 도 43 내지 45에서 나타나 있듯이 필름 상태에서 모든 고분자들이 300-400 nm와 400-550 nm, 혹은 300-400 nm와 500-650 nm에서 뚜렷한 흡수 피크를 가졌으며 이는 각각 π-π* 전이 및 분자내 전자 이동 (Intramolecular charge

transfer, ICT)에 해당된다. 특히 삼성분계 고분자들은 대조군인 PM6, PM7과 유사한 개형의 흡수 피크를 나타내었으며 이는 도 46에 나타나 있듯이 700-950 nm에서 강한 흡수 피크를 가지는 BTP-eC9, L8-BO 등의 Y6 계열 억셉터와 상호 보완적인 흡수 피크를 가진다고 할 수 있다. 필름 상태에서의 각각의 흡수 곡선의 onset값으로부터 계산된 이성분계 고분자 P(FEH-ThBnCOOHD), P(FEH-SeBnCOOEH), P(ClEH-SeBnCOOEH), P(FBO-ThBnCOOMe), P(FBO-SeBnCOOMe)의 광학적 밴드갭은 각각 2.16 eV, 2.09 eV, 2.11 eV, 2.20 eV, 2.07 eV였으며, 삼성분계 고분자 P(F-ThBnCOOHD15%), P(F-ThBnCOOMe15%), P(F-ThBnCOOMe30%), P(F-SeBnCOOHD15%), P(F-SeBnCOOMe15%), P(F-SeBnCOOEH15%), P(Cl-SeBnCOOMe15%), P(Cl-SeBnCOOEH15%), P(Cl-SeBnCOOHD15%), P(Cl-ThBnCOOMe15%), P(F-SePyCOOMe15%), P(F-ThPyCOOMe15%), P(Cl-SePyCOOMe15%), P(Cl-ThPyCOOMe15%), P(F-ThPzCOOMe15%), P(Cl-ThPzCOOMe15%)의 광학적 밴드갭은 각각 1.83 eV, 1.83 eV, 1.83 eV, 1.83 eV, 1.84 eV, 1.85 eV, 1.84 eV, 1.83 eV, 1.83 eV, 1.85 eV, 1.82 eV, 1.82 eV, 1.85 eV, 1.81 eV, 1.81 eV, 1.83 eV로 계산되었다.

【0282】 다음으로 이성분계 및 삼성분계 고분자들의 전기화학적 특성이 순환전압전류법 (Cyclic voltammetry, CV)에 의해 연구되었다.

【0283】 도 47 내지 49의 CV 산화-환원 곡선을 통해 이성분계 및 삼성분계 고분자들의 HOMO와 LUMO 에너지 레벨이 계산되었다. 각각 onset 산화 포텐셜 (E_{ox}^{onset}) 및 환원 포텐셜 (E_{red}^{onset})에 있어 다음의 전기 화학적 방정식에 의해 얻어

진다.

【0284】 $E_{HOMO\ 또는\ LUMO} = -4.8 - (E_{ox\ 또는\ red}^{onset} - E_{1/2,\ ferrocene})$

【0285】 여기서, $E_{1/2,\ ferrocene} = 0.48$ eV (측정된 데이터)

【0286】 이성분계 고분자 P(FEH-ThBnCOOHD), P(FEH-SeBnCOOEH), P(ClEH-SeBnCOOEH), P(FBO-ThBnCOOMe), P(FBO-SeBnCOOMe)의 HOMO는 각각 -5.63 eV, -5.54 eV, -5.60 eV, -5.49 eV, -5.58 eV, LUMO는 각각 -3.47 eV, -3.45 eV, -3.49 eV, -3.29 eV, -3.51 eV로 계산되었다. 삼성분계 고분자 P(F-ThBnCOOHD15%), P(F-ThBnCOOMe15%), P(F-ThBnCOOMe30%), P(F-SeBnCOOHD15%), P(F-SeBnCOOMe15%), P(F-SeBnCOOEH15%), P(Cl-SeBnCOOMe15%), P(Cl-SeBnCOOEH15%), P(Cl-SeBnCOOHD15%), P(Cl-ThBnCOOMe15%), P(F-SePyCOOMe15%), P(F-ThPyCOOMe15%), P(Cl-SePyCOOMe15%), P(Cl-ThPyCOOMe15%), P(F-ThPzCOOMe15%), P(Cl-ThPzCOOMe15%)의 HOMO는 각각 -5.55 eV, -5.56 eV, -5.48 eV, -5.56 eV, -5.47 eV, -5.36 eV, -5.61 eV, -5.60 eV, -5.62 eV, -5.52 eV, -5.52 eV, -5.59 eV, -5.42 eV, -5.59 eV, -5.56 eV, -5.47 eV, -5.52 eV, LUMO는 각각 -3.72 eV, -3.73 eV, -3.65 eV, -3.73 eV, -3.63 eV, -3.51 eV, -3.77 eV, -3.77 eV, -3.79 eV, -3.67 eV, -3.77 eV, -3.60 eV, -3.74 eV, -3.75 eV, -3.66 eV, -3.69 eV로 계산되었다. 억셉터인 BTP-eC9 및 L8-BO의 HOMO, LUMO가 각각 -3.98 eV, -5.69 eV 및 -3.96 eV, -5.70 eV이므로, 합성된 이성분계 및 삼성분계 고분자들은 BTP-eC9, L8-BO 억셉터와 혼화되었을 때 최적화된 에너지 레벨의 정렬을 이룰 것으로 예상되었다. 고분자들의 광학적 및 전기화학적 특성을 표 1에 정리하였다.

【0288】【표 1】

	$\lambda_{onset,\ film}$ [nm]	$E_g^{opt,\ a)}$ [eV]	E_{ox}^{onset} [V]	$E_{HOMO}^{b)}$ [eV]	$E_{LUMO}^{b)}$ [eV]
PM6	677	1.83	1.15	-5.47	-3.64
PM7	675	1.84	1.22	-5.54	-3.70
20 P(FEH-ThBnCOOHD)	575	2.16	1.31	-5.63	-3.47
21 P(FEH-SeBnCOOEH)	594	2.09	1.22	-5.54	-3.45
22 P(ClEH-SeBnCOOEH)	589	2.11	1.28	-5.60	-3.49
23 P(FBO-ThBnCOOMe)	564	2.20	1.17	-5.49	-3.29
24 P(FBO-SeBnCOOMe)	600	2.07	1.26	-5.58	-3.51
25 P(F-ThBnCOOHD15%)	677	1.83	1.23	-5.55	-3.72
26 P(F-ThBnCOOMe15%)	676	1.83	1.24	-5.56	-3.73
27 P(F-ThBnCOOMe30%)	676	1.83	1.16	-5.48	-3.65
28 P(F-SeBnCOOHD15%)	678	1.83	1.24	-5.56	-3.73
29 P(F-SeBnCOOMe15%)	673	1.84	1.15	-5.47	-3.63
30 P(F-SeBnCOOEH15%)	672	1.85	1.04	-5.36	-3.51
31 P(Cl-SeBnCOOMe15%)	673	1.84	1.29	-5.61	-3.77
32 P(Cl-SeBnCOOEH15%)	676	1.83	1.28	-5.60	-3.77
33 P(Cl-SeBnCOOHD15%)	678	1.83	1.30	-5.62	-3.79
34 P(Cl-ThBnCOOMe15%)	671	1.85	1.20	-5.52	-3.67
35 P(F-SePyCOOMe15%)	683	1.82	1.27	-5.59	-3.77
36 P(F-ThPyCOOMe15%)	682	1.82	1.10	-5.42	-3.60
37 P(Cl-SePyCOOMe15%)	669	1.85	1.27	-5.59	-3.74
38 P(Cl-ThPyCOOMe15%)	684	1.81	1.24	-5.56	-3.75
39 P(F-ThPzCOOMe15%)	685	1.81	1.15	-5.47	-3.66
40 P(Cl-ThPzCOOMe15%)	679	1.83	1.20	-5.52	-3.69

【0289】a) 광학 밴드갭은 $1240/\lambda_{onset,\ film}$ 을 통해 계산되었다.

【0290】b) $E_{HOMO\ 또는\ LUMO} = -4.8 - (E_{ox\ 또는\ red}^{onset} - E_{1/2,\ ferrocene})$, 여기서 $E_{1/2,\ ferrocene} = 0.48$ eV (측정된 데이터)

【0292】<실험예 2> 카르복시알킬 곁사슬을 포함하는 헤테로고리 기반 전자 주개 고분자의 설계, 합성및 응용: 유기태양전지 제작, 모폴로지 분석

【0293】합성된 이성분계 및 삼성분계 고분자들을 Y6 계열의 억셉터인 BTP-eC9과 L8-BO와 혼합하여 벌크헤테로정션 유기태양전지 소자를 제작하였다. 제작된 소자의 구조는 ITO/PEDOT:PSS(30 nm)/Polymer:BTP-eC9 or Polymer:L8-BO(100 nm)/PDINN(10 nm)/Ag(100 nm)로 적층하였으며 이를 통해 태양전지로서의 성능을 연구하였다. 각 소자들은 도너와 억셉터의 비율, 열 처리 온도 및 용매/에디티브 조절을 통해 최적화되었으며 유효 광활성 면적은 광학 현미경을 통해 0.04 cm^2로 확인되었다. 고분자들의 유기태양전지 특성을 분석한 결과 이성분계 고분자들은 상대적으로 저조한 효율을 나타내었는데 이는 모노머의 구조적인 특성 때문에 충분히 좁은 밴드갭을 형성하지 못하였기 때문으로 분석된다.

【0294】도 53을 보면 이성분계 고분자들의 양자효율이 전반적으로 낮게 측정되었으며, 특히 PM6와 PM7의 주 흡수 영역대인 500-650 nm보다 짧은 파장 영역대인 400-550 nm 영역대에서 높은 흡수 피크를 갖는 이성분계 고분자들의 특성과 일치하게 550-650 nm 영역대에서의 양자효율이 매우 낮게 나오는 개형을 확인할 수 있었다.

【0295】반면, 삼성분계 고분자들의 경우에는 대조군인 PM6, PM7과 비교하여 굉장히 우수한 특성을 나타내었고, 특히 P(Cl-SeBnCOOMe15%), P(Cl-ThBnCOOMe15%), P(F-SePyCOOMe15%), P(F-ThPyCOOMe15%), P(Cl-ThPzCOOMe15%)의 경우 각각 17.24%, 16.95%, 16.95%, 16.95%, 16.74%의 높은 효율을 나타내었다. 특히 P(Cl-SeBnCOOMe15%)의 경우에는 가장 높은 V_{OC}와 두번째로 높은 FF를 가지며 전 실험군 중 최고 효율인 17.24%의 효율을 달성하였다. 도 54 내지 55를 보면 PM6, PM7보다

낮은 효율을 보였던 P(F-ThBnCOOHD15%), P(Cl-SeBnCOOEH15%) 두 개의 고분자를 제외하고는 모든 삼성분계 고분자가 PM6, PM7보다 높은 양자효율을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 최적화된 소자들의 J-V 특성을 표 2에 정리하였다.

【0297】 **【표 2】**

	V_{OC} [V]	J_{SC} [mA/cm^2]	FF [%]	PCE_{max} [%]
PM6:BTP-eC9	0.837	24.57	77.21	15.87
PM7:BTP-eC9	0.872	24.56	72.14	15.45
20 P(FEH-ThBnCOOHD):BTP-eC9	0.884	8.29	50.05	3.68
21 P(FEH-SeBnCOOEH):BTP-eC9	0.819	16.70	61.32	8.39
22 P(ClEH-SeBnCOOEH):BTP-eC9	0.840	18.70	55.10	8.65
23 P(FBO-ThBnCOOMe):BTP-eC9	0.820	21.51	70.29	12.40
24 P(FBO-SeBnCOOMe):BTP-eC9	0.801	20.94	56.43	9.47
25 P(F-ThBnCOOHD15%):BTP-eC9	0.846	18.92	68.56	10.97
26 P(F-ThBnCOOMe15%):BTP-eC9	0.826	25.53	76.66	16.17
27 P(F-ThBnCOOMe30%):BTP-eC9	0.808	25.44	75.14	15.45
28 P(F-SeBnCOOHD15%):BTP-eC9	0.824	25.76	76.99	16.34
29 P(F-SeBnCOOMe15%):BTP-eC9	0.811	26.22	76.42	16.25
30 P(F-SeBnCOOEH15%):BTP-eC9	0.815	26.16	77.26	16.47
31 P(Cl-SeBnCOOMe15%):L8-BO	**0.884**	**24.52**	**78.86**	**17.24**
32 P(Cl-SeBnCOOEH15%):BTP-eC9	0.866	22.76	72.60	14.30
33 P(Cl-SeBnCOOHD15%):BTP-eC9	0.853	23.76	65.98	13.37
34 P(Cl-ThBnCOOMe15%):L8-BO	**0.874**	**24.64**	**78.73**	**16.95**
35 P(F-SePyCOOMe15%):L8-BO	**0.855**	**25.11**	**78.91**	**16.95**
36 P(F-ThPyCOOMe15%):L8-BO	**0.857**	**25.22**	**78.43**	**16.95**
37 P(Cl-SePyCOOMe15%):L8-BO	0.880	24.25	76.40	16.30
38 P(Cl-ThPyCOOMe15%):L8-BO	0.876	24.22	76.44	16.22
40 P(Cl-ThPzCOOMe15%):L8-BO	**0.879**	**24.92**	**76.40**	**16.74**

【0299】유기태양전지의 성능에 있어서 광활성층 박막의 모폴로지는 전하의 수송 및 수집에 큰 영향을 주는 요인이다. 따라서 이성분계 고분자, 대조군, 삼성

분계 고분자 각 군에서 1종씩의 고분자를 선택하여 최적화된 광활성층 박막의 모폴로지를 원자힘현미경(atomic force microscopy, AFM)을 통해 관찰하였다. 이성분계 고분자, 대조군, 삼성분계 고분자는 각각 P(FEH-SeBnCOOEH), PM6, P(F-SeBnCOOEH15%)가 선택되었으며 최적화된 소자 조건과 동일하게 단분자 억셉터인 BTP-eC9과 혼합하여 박막을 형성하였다. 도 56을 보면 이성분계 고분자인 P(FEH-SeBnCOOEH):BTP-eC9 박막의 경우 다른 두 조합과 비교하였을 때 상대적으로 고분자들 간 응집이 심한 모습을 관찰할 수 있었으며 이를 통해 비효율적인 전하 수송 특성을 나타내 대조군인 PM6와, 삼성분계 고분자에 비해 낮은 J_{SC}와 FF 특성을 보인 원인이 되었다고 설명할 수 있다. 반면 PM6와 P(F-SeBnCOOEH15%)의 경우 적절한 혼화와 상분리를 관찰할 수 있었다. P(FEH-SeBnCOOEH):BTP-eC9 박막의 경우 1.61의 RMS 값을 가졌으며, 대조군인 PM6:BTP-eC9 박막은 2.09, 삼성분계 고분자인 P(F-SeBnCOOEH15%):BTP-eC9 박막은 중간 값인 2.03을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 삼성분계 고분자의 경우 적절한 RMS 값과 상분리를 통해 최적의 전하 수송이 가능했던 것으로 판단되며, 이를 통해 삼성분계 고분자들이 전반적으로 PM6, PM7보다 우수한 태양전지 특성을 나타낸 것을 설명할 수 있다.

【0301】본 발명에서는 상술한 바와 같이 상기 실시예들을 통하여 카르복시 알킬 곁사슬을 포함하는 헤테로고리 기반 전자 주개용 고분자의 설계, 합성 및 응용하는 방법들을 설명하였으나, 이를 특별히 한정시킬 필요는 없으며 상기 반응식들을 만족하는 어떠한 제조 방법도 무방하다.

【0302】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.

【0303】이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다.

【청구범위】

【청구항 1】

칼코겐 원소(chalcogen atom, Y)를 포함하는 헤테로사이클고리(heterocyclic ring)에 리간드로서 할라이드 또는 슈도할라이드(halides/pseudohalides, X)가 치환된 스페이서(π-spacer); 및

헤테로사이클고리(heterocyclic ring)에 카르복시알킬 곁사슬(carboxy alkyl side chain, COO-R)이 치환된 코어;를 포함하고,

상기 코어의 헤테로사이클고리에 상기 스페이서의 헤테로사이클고리가 2개 치환된 것을 특징으로 하는, 전자 받개 단위체 화합물.

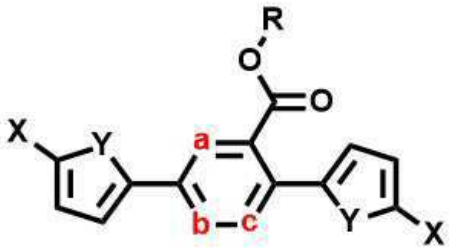
【청구항 2】

제1항의 전자 받개 단위체를 포함하는 전자 주개용 유기반도체 화합물.

【청구항 3】

하기 화학식 1로 표시되는, 전자 받개 단위체 화합물.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

a, b 및 c는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 탄소 또는 질소이고,

X는 반응성 리간드로서 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로겐(Cl, Br 또는 I), 또는 슈도할로겐 (OTf, 또는 OAc)이고,

Y는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 칼코겐 (N-R_A, O, S 또는 Se)이고, 여기서 R_A는 직쇄 또는 측쇄 C1-20의 알킬기이고,

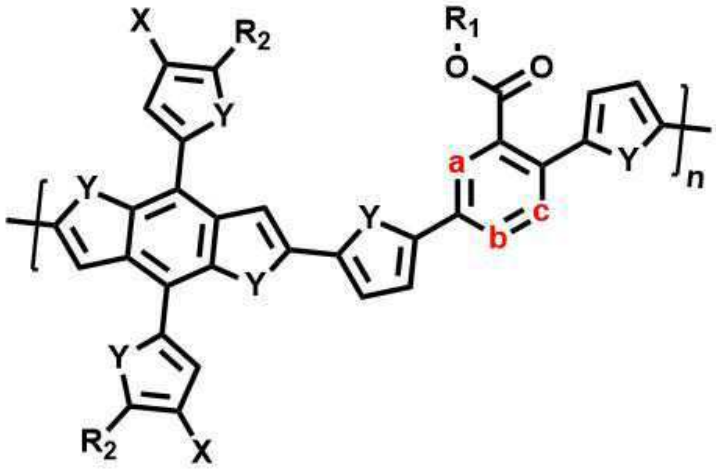
R은 수소; 씨아노기; 할로겐기; 직쇄 또는 측쇄 C1-20의 알킬기; C3-10의 사이클로알킬기; C6-10의 아릴옥시기; C6-10의 아릴술폭시기; 붕소기; C1-20의 알킬아민기; C6-10의 아릴 C1-20의 알킬아민기; C6-10의 아릴아민기; N, O, S, Se 및 Te 중 1종 이상의 헤테로원자를 포함하는 치환 또는 비치환된 6-10원자 헤테로아릴아민기; C6-10의 아릴기; 플루오레닐기; 카바졸기; 직쇄 또는 측쇄 C1-20의 알콕시기; 싸이오닐기; 실릴기; 직쇄 또는 측쇄 C2-10의 알케닐기; 에스터기; 및 N, O, S, Se 및 Te 중 1종 이상의 헤테로원자를 포함하는 치환 또는 비치환된 6-10원자 헤테로고리기 중 어느 하나이고, 인접한 2개의 치환기는 축합고리를 형성할 수 있

다.)

【청구항 4】

하기 화학식 2로 표시되는 D(전자주개)-A(전자받개) 구조를 갖는, 이성분계 전자 주개용 유기 반도체 화합물.

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서,

a, b 및 c는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 탄소 또는 질소이고,

n은 1-10000의 정수이고,

X는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 H, F, Cl 또는 Br이고,

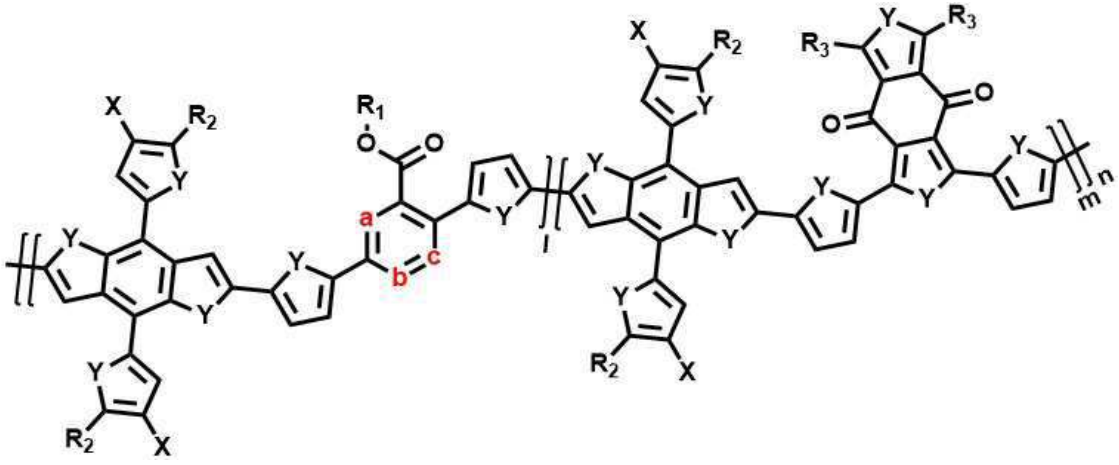
Y는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 칼코겐 (N-R_A, O, S 또는 Se)이고, 여기서 R_A는 직쇄 또는 측쇄 C1-20의 알킬기이고,

R_1 및 R_2는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 씨아노기; 할로겐기; 직쇄 또는 측쇄 C1-20의 알킬기; C3-10의 사이클로알킬기; C6-10의 아릴옥시기; C6-10의 아릴술폭시기; 붕소기; C1-20의 알킬아민기; C6-10의 아릴 C1-20의 알킬아민기; C6-10의 아릴아민기; N, O, S, Se 및 Te 중 1종 이상의 헤테로원자를 포함하는 치환 또는 비치환된 6-10원자 헤테로아릴아민기; C6-10의 아릴기; 플루오레닐기; 카바졸기; 직쇄 또는 측쇄 C1-20의 알콕시기; 싸이오닐기; 실릴기; 직쇄 또는 측쇄 C2-10의 알케닐기; 에스터기; 및 N, O, S, Se 및 Te 중 1종 이상의 헤테로원자를 포함하는 치환 또는 비치환된 6-10원자 헤테로고리기 중 어느 하나이고, 인접한 2개의 치환기는 축합고리를 형성할 수 있다.)

【청구항 5】

하기 화학식 3으로 표시되는 D(전자주개)-A1(제1전자받개)-D(전자주개)-A2(제2전자받개) 구조를 갖는, 삼성분계 전자 주개용 유기 반도체 화합물.

[화학식 3]



(상기 화학식 3에서,

a, b 및 c는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 탄소 또는 질소이고,

n은 1-10000의 정수이고,

l은 몰분율로서 0 ≤ l < 1인 실수이고, m은 몰분율로서 0 < m ≤ 1인 실수이며, l+m = 1이고,

X는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 H, F, Cl 또는 Br이고,

Y는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 칼코겐 (N-R_A, O, S 또는 Se)이고, 여기서 R_A는 직쇄 또는 측쇄 C1-20의 알킬기이고,

R_1 내지 R_3은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 씨아노기; 할로겐기; 직쇄 또는 측쇄 C1-20의 알킬기; C3-10의 사이클로알킬기; C6-10의 아릴옥시기; C6-10의 아릴술폭시기; 붕소기; C1-20의 알킬아민기; C6-10의 아릴 C1-20의 알킬아민기; C6-10의 아릴아민기; N, O, S, Se 및 Te 중 1종 이상의 헤테로원자를 포함하는 치환 또는 비치환된 6-10원자 헤테로아릴아민기; C6-10의 아릴기; 플루오레닐기; 카바졸기; 직쇄 또는 측쇄 C1-20의 알콕시기; 싸이오닐기; 실릴기; 직쇄 또는 측쇄 C2-10의 알케닐기; 에스터기; 및 N, O, S, Se 및 Te 중 1종 이상의 헤테로원자를 포함하는 치환 또는 비치환된 6-10원자 헤테로고리기 중 어느 하나이고, 인접한 2개의 치환기는 축합고리를 형성할 수 있다.)

【청구항 6】

제2항의 전자 주개용 유기반도체 화합물을 포함하는 유기전자소자.

【청구항 7】

제4항의 이성분계 전자 주개용 유기반도체 화합물을 포함하는 유기전자소자.

【청구항 8】

제5항의 삼성분계 전자 주개용 유기반도체 화합물을 포함하는 유기전자소자.

【청구항 9】

제6항 내지 제8항 중 어느 한 항의 유기전자소자를 포함하는 유기태양전지용 광활성층.

【청구항 10】

제9항의 광활성층을 포함하는 유기태양전지.

【청구항 11】

제10항에 있어서,

전기가 흐를 수 있는 하부 기판;

정공수송층;

제2항, 제4항 및 제5항 중 어느 한 항에 따른 전자 주개용 유기반도체 화합물을 포함하는 광활성층;

유기전자수송층; 및

전극층;이 순차적으로 적층되고,

정(conventional) 구조인 것을 특징으로 하는 유기태양전지.

【청구항 12】

제10항에 있어서,

전기가 흐를 수 있는 하부 기판;

전자수송층;

제2항, 제4항 및 제5항 중 어느 한 항에 따른 전자 주개용 유기반도체 화합물을 포함하는 광활성층;

정공수송층; 및

전극층;이 순차적으로 적층되고,

인버티드(inverted) 구조인 것을 특징으로 하는 유기태양전지.

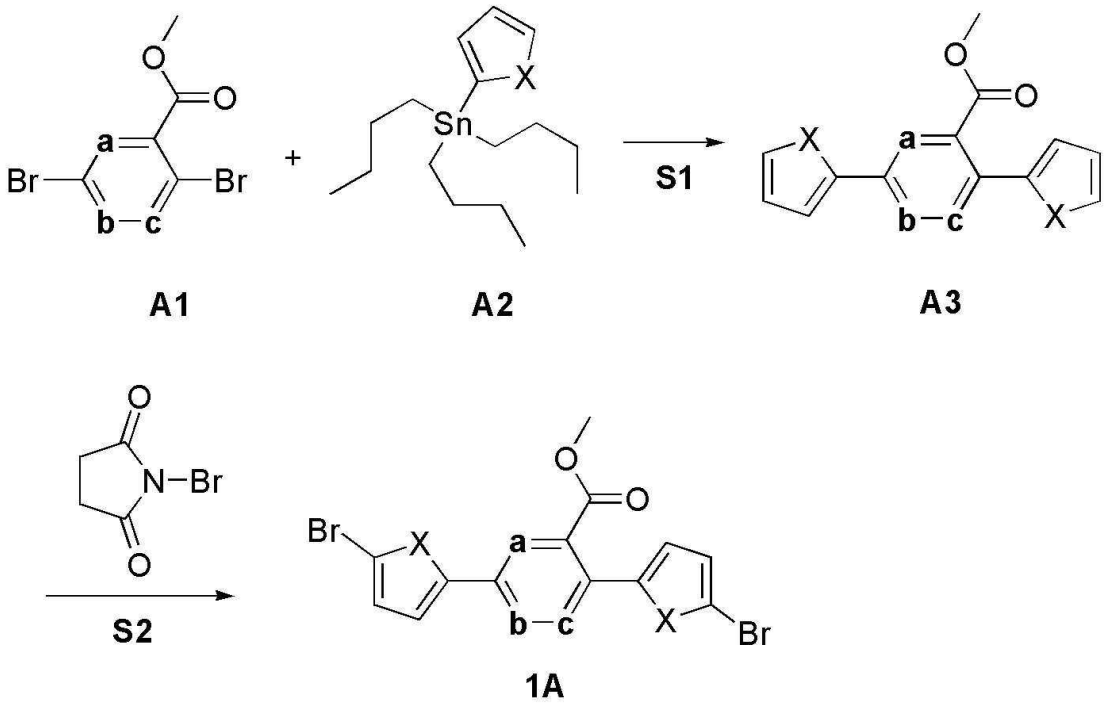
【청구항 13】

하기 반응식 1에 나타낸 바와 같이,

화합물 A1 및 화합물 A2를 유기용매에서 반응시켜 화합물 A3을 제조하는 단계(단계 1); 및

화합물 A3을 유기용매에 용해시키고 N-브로모숙신이미드를 첨가하여 화합물 1A를 제조하는 단계(단계 2);를 포함하는 화학식 1A로 표시되는 화합물의 제조방법.

[반응식 1]



(상기 반응식 1에서,

X는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 S 또는 Se이고,

a, b 및 c는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 탄소 또는 질소이

다.)

【청구항 14】

제13항에 있어서,

상기 단계 1 및 단계 2의 유기용매는 각각 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, C1-3 알코올, C1-3 알코올 수용액, 메틸렌클로라이드, 클로로포름, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 자일렌 중 1종인 것을 특징으로 하는 제조방법.

【청구항 15】

하기 반응식 2에 나타낸 바와 같이,

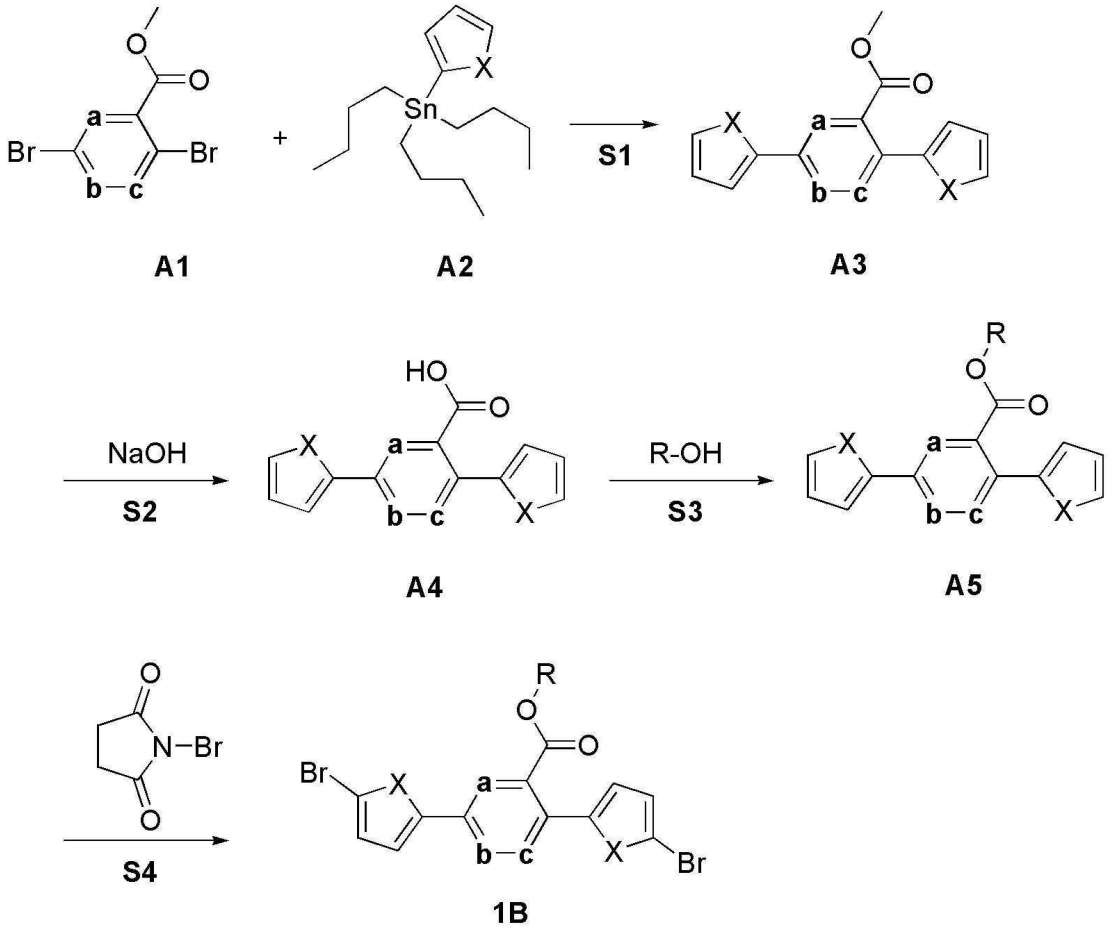
화합물 A1 및 화합물 A2를 유기용매에서 반응시켜 화합물 A3을 제조하는 단계(단계 1);

화합물 A3 및 수산화나트륨을 유기용매에서 반응시켜 화합물 A4를 제조하는 단계(단계 2);

화합물 4A 및 R-OH를 유기용매에서 반응시켜 화합물 A5를 제조하는 단계(단계 3);

화합물 A5를 유기용매에 용해시키고 N-브로모숙신이미드를 첨가하여 화합물 1B를 제조하는 단계(단계 4);를 포함하는 화학식 1B로 표시되는 화합물의 제조방법.

[반응식 2]



(상기 반응식 2에서,

X는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 S 또는 Se이고,

R은 직쇄 또는 측쇄 C1-20의 알킬이고,

a, b 및 c는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 탄소 또는 질소이다.)

【청구항 16】

제15항에 있어서,

상기 단계 1 내지 단계 4의 유기용매는 각각 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, C1-3 알코올, C1-3 알코올 수용액, 메틸렌클로라이드, 클로로포름, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 자일렌 중 1종인 것을 특징으로 하는 제조방법.

【청구항 17】

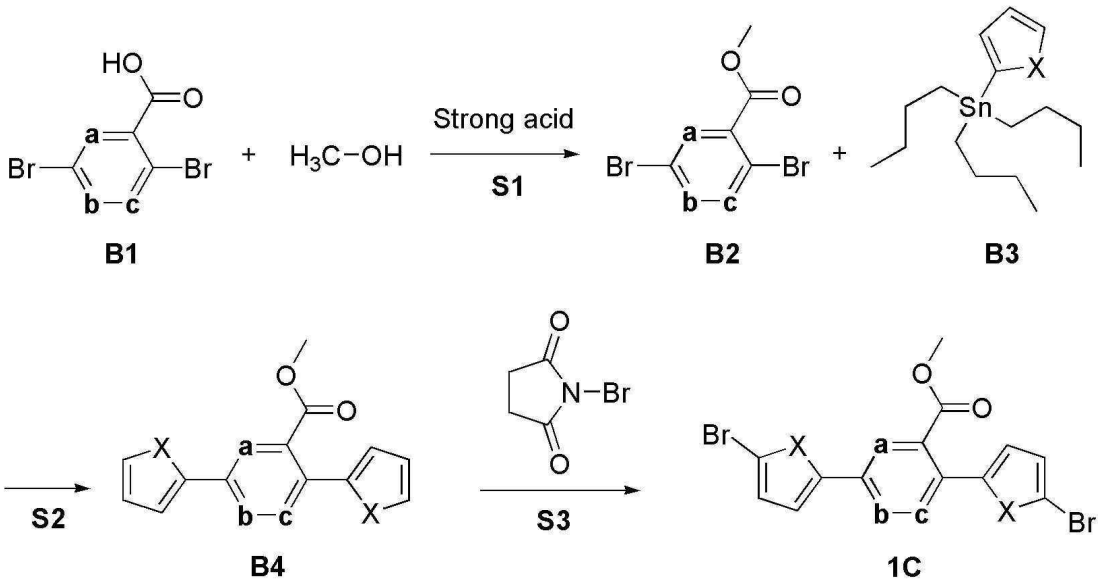
하기 반응식 3에 나타낸 바와 같이,

화합물 B1을 메탄올에 용해시키고 강산 조건에서 반응시켜 화합물 B2를 제조하는 단계(단계 1); 및

화합물 B2 및 화합물 B3을 유기용매에서 반응시켜 화합물 B4를 제조하는 단계(단계 2);

화합물 B4를 유기용매에 용해시키고 N-브로모숙신이미드를 첨가하여 화합물 1C를 제조하는 단계(단계 3);를 포함하는 화학식 1C로 표시되는 화합물의 제조방법.

[반응식 3]



(상기 반응식 3에서,

X는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 S 또는 Se이고,

a, b 및 c는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 탄소 또는 질소이다.)

【청구항 18】

제17항에 있어서,

상기 단계 1 내지 단계 3의 유기용매는 각각 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, C1-3 알코올, C1-3 알코올 수용액, 메틸렌클로라이드, 클로로포름, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 자일렌 중 1종인 것을 특징으로 하는 제조방법.

【요약서】

【요약】

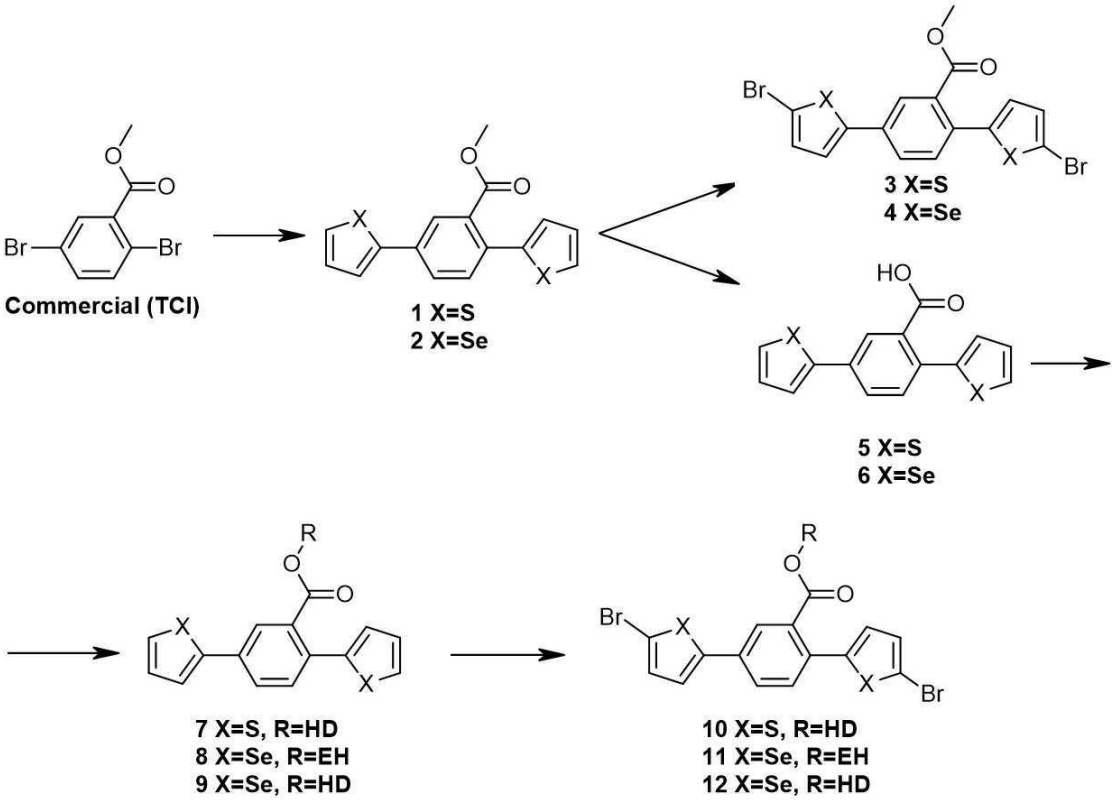
본 발명은 카르복시알킬 사슬을 포함하는 헤테로고리 기반의 유기 반도체 화합물 및 이를 포함하는 유기 광전변환 소자에 관한 것으로, 본 발명은 신규한 전자받개 단위체 화합물인 ThBnCOOMe (실시예 3), SeBnCOOMe (실시예 4), ThBnCOOR (실시예 10: R=HD), SeBnCOOR (실시예 11: R=EH, 실시예 12: R=HD), ThPyCOOMe (실시예 16), SePyCOOMe (실시예 17), ThPzCOOMe (실시예 19)를 합성하고, 이를 D(전자주개)-A(전자받개) 구조를 갖는 이성분계 전자 주개용 유기 반도체 화합물(화학식 2), (전자주개)-A1(제1전자받개)-D(전자주개)-A2(제2전자받개) 구조를 갖는 삼성분계 전자 주개용 유기 반도체 화합물(화학식 3)에 적용하였을 경우, 전력 변환효율(power conversion efficiency, PCE)이 향상되는 효과가 있고, 특히 화학식 3에 적용할 경우 PCE가 약 17% 수준까지 향상되는 효과가 있다.

【대표도】

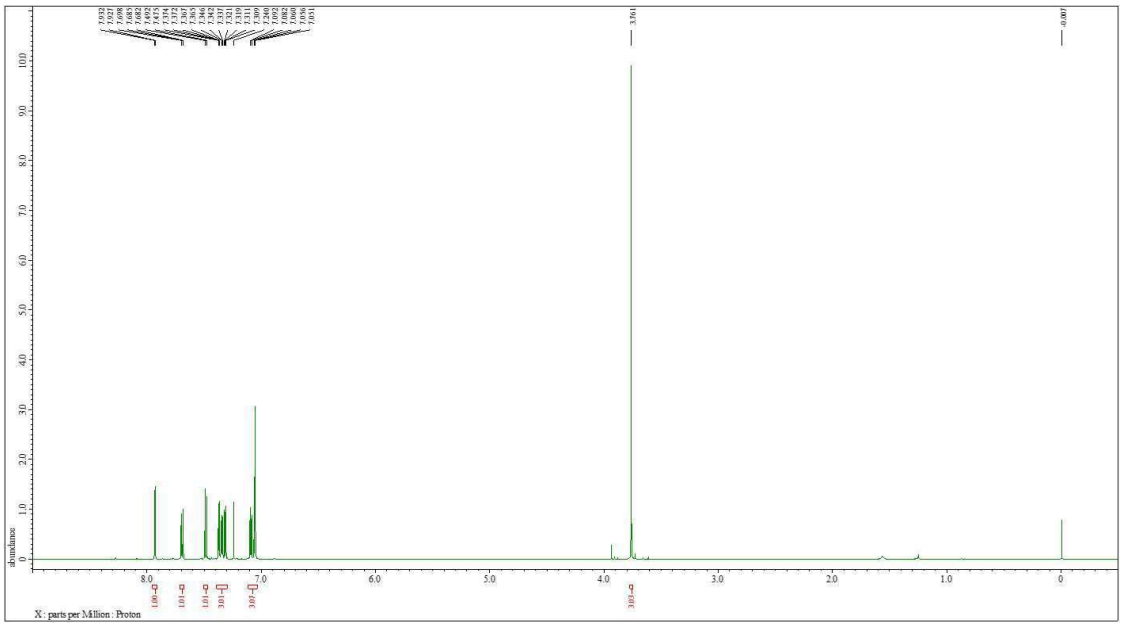
도 1

【도면】

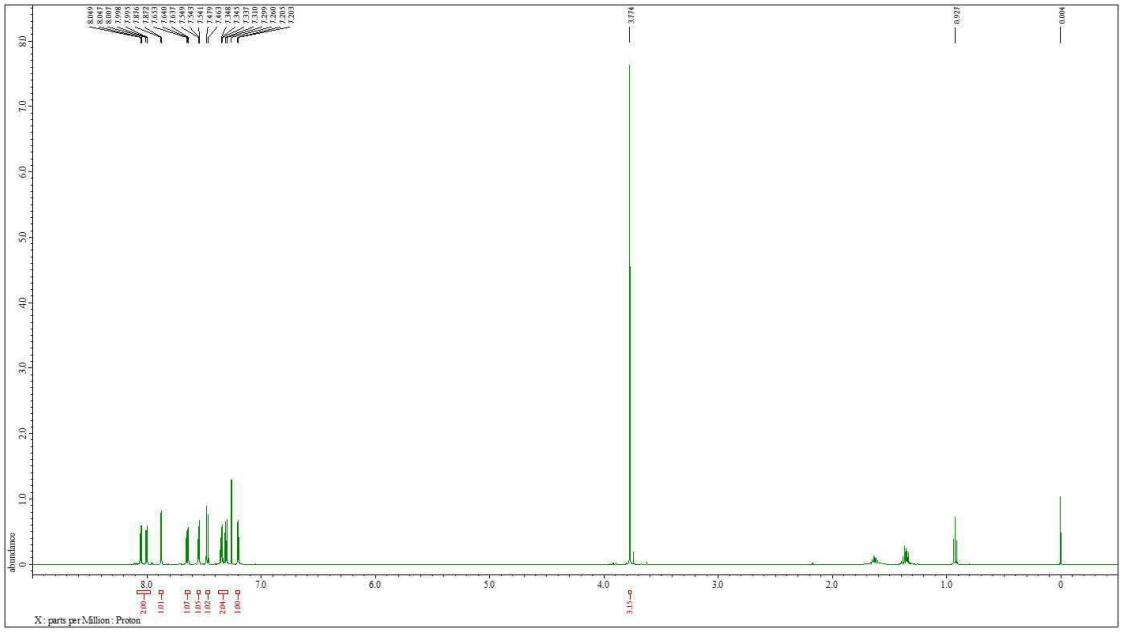
【도 1】


Commercial (TCI)
1 X=S
2 X=Se
3 X=S
4 X=Se
5 X=S
6 X=Se
7 X=S, R=HD
8 X=Se, R=EH
9 X=Se, R=HD
10 X=S, R=HD
11 X=Se, R=EH
12 X=Se, R=HD

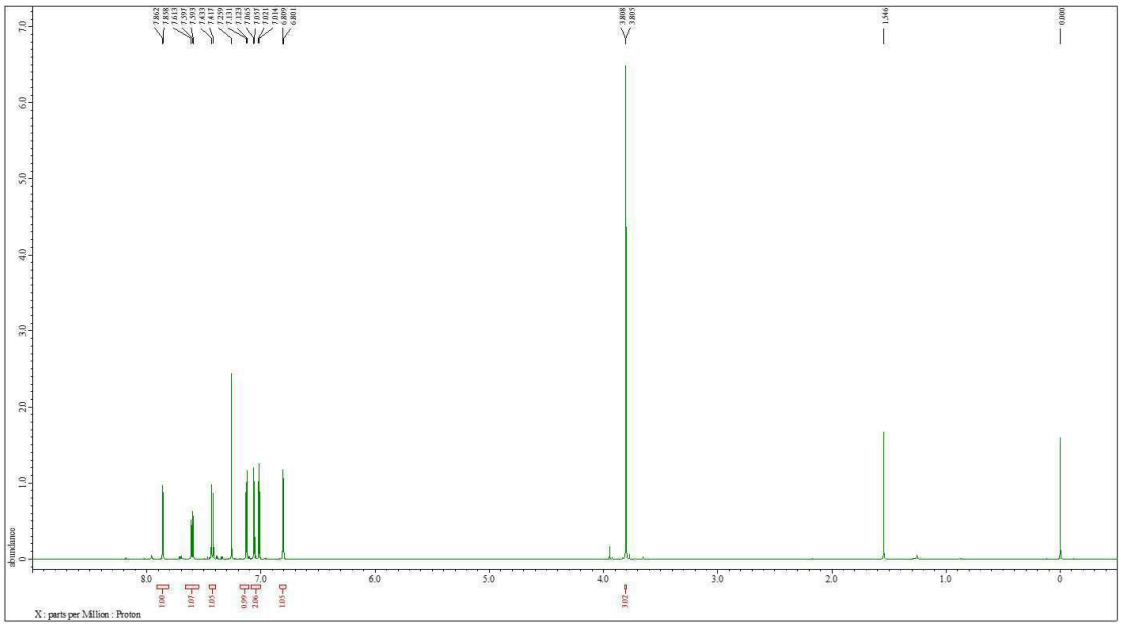
【도 2】



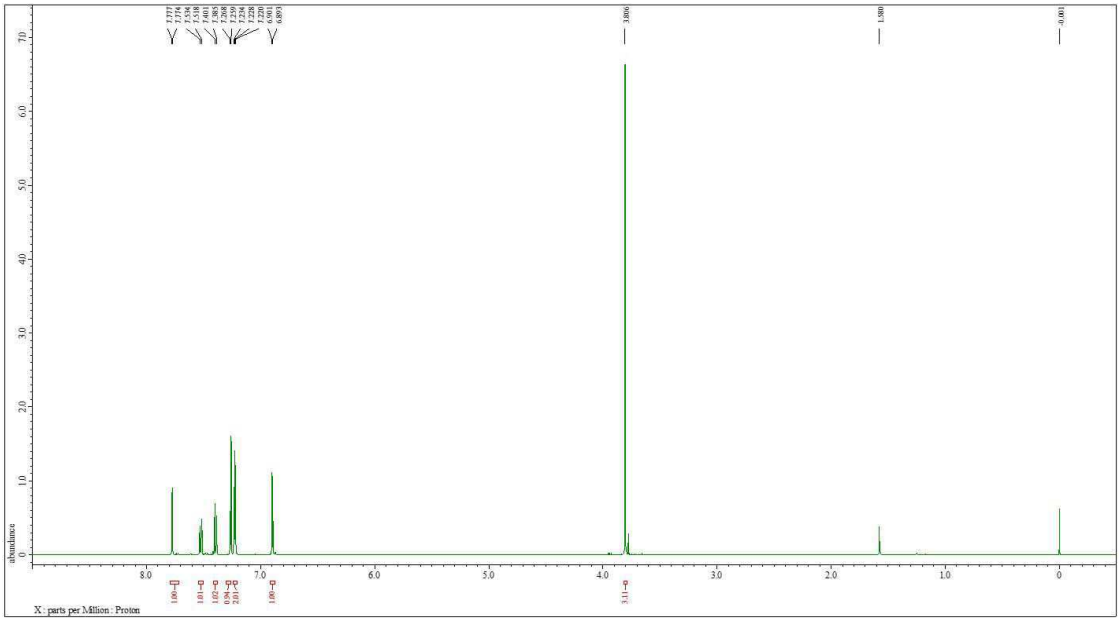
【도 3】



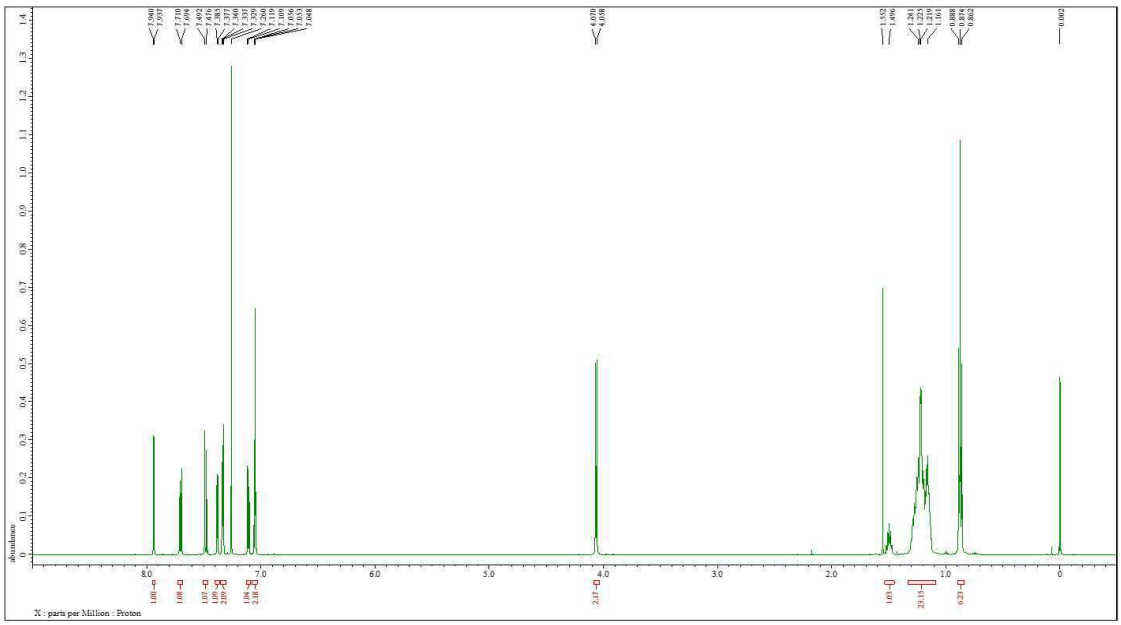
【도 4】



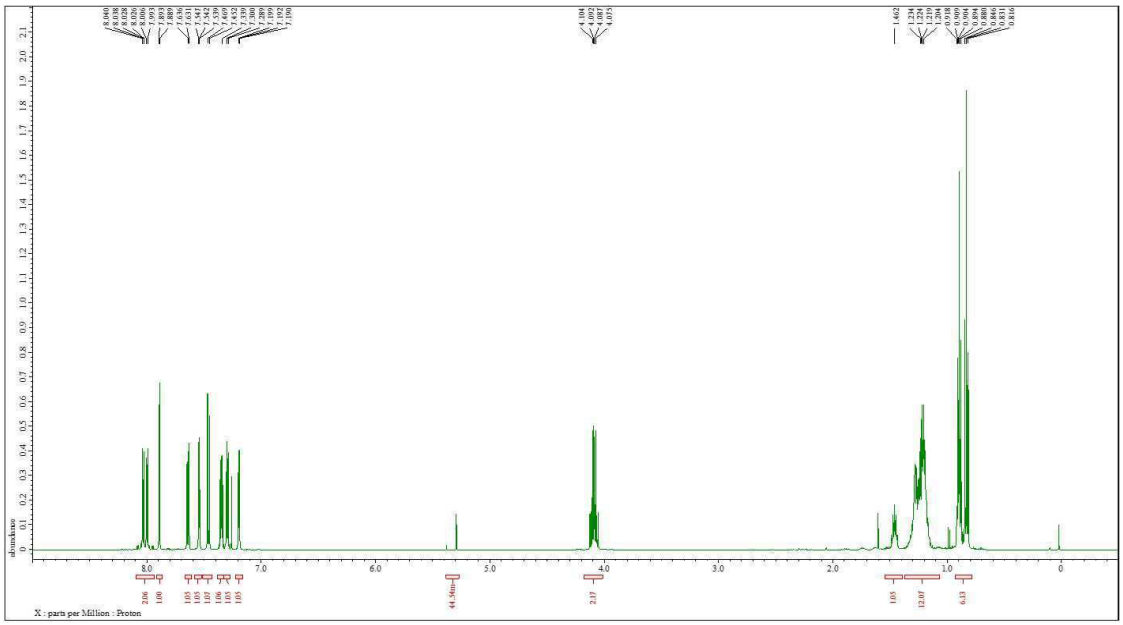
【도 5】



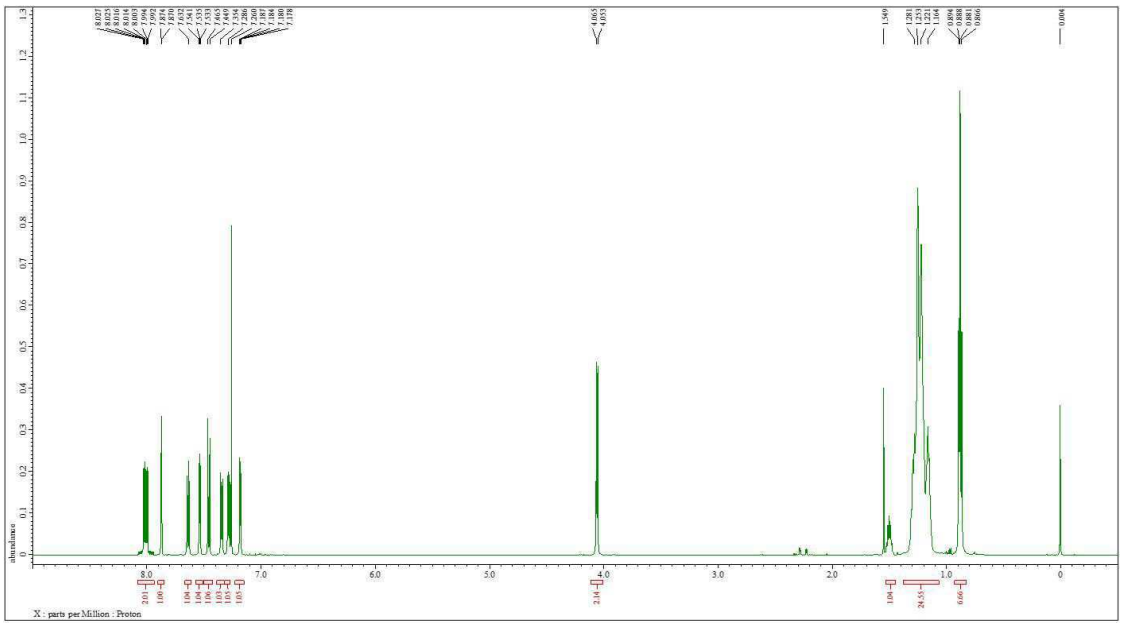
【도 6】



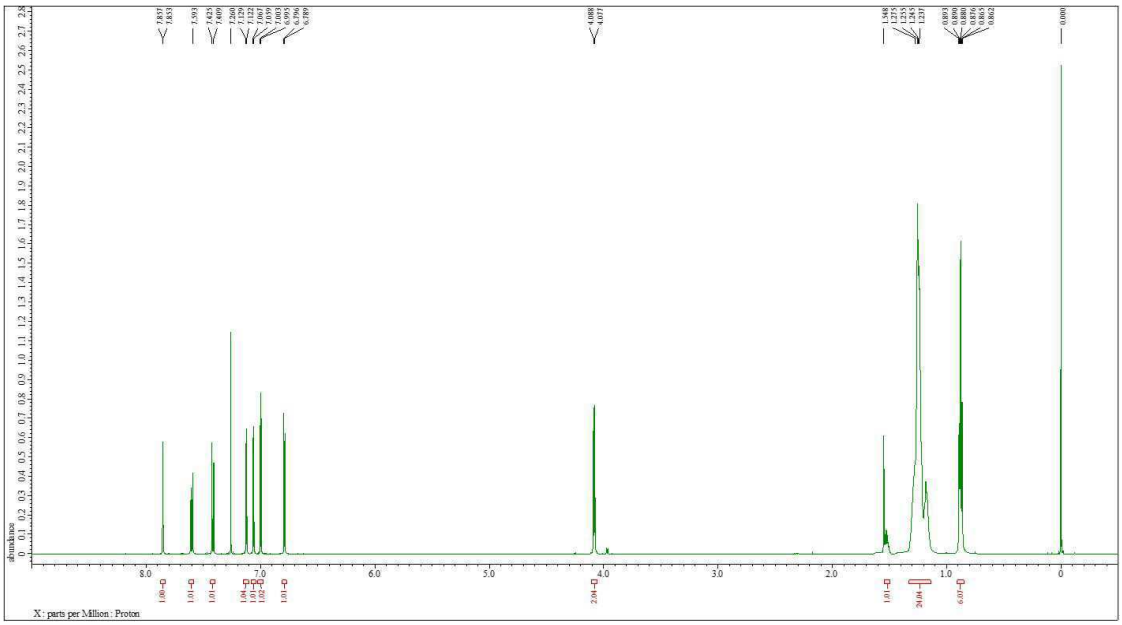
【도 7】



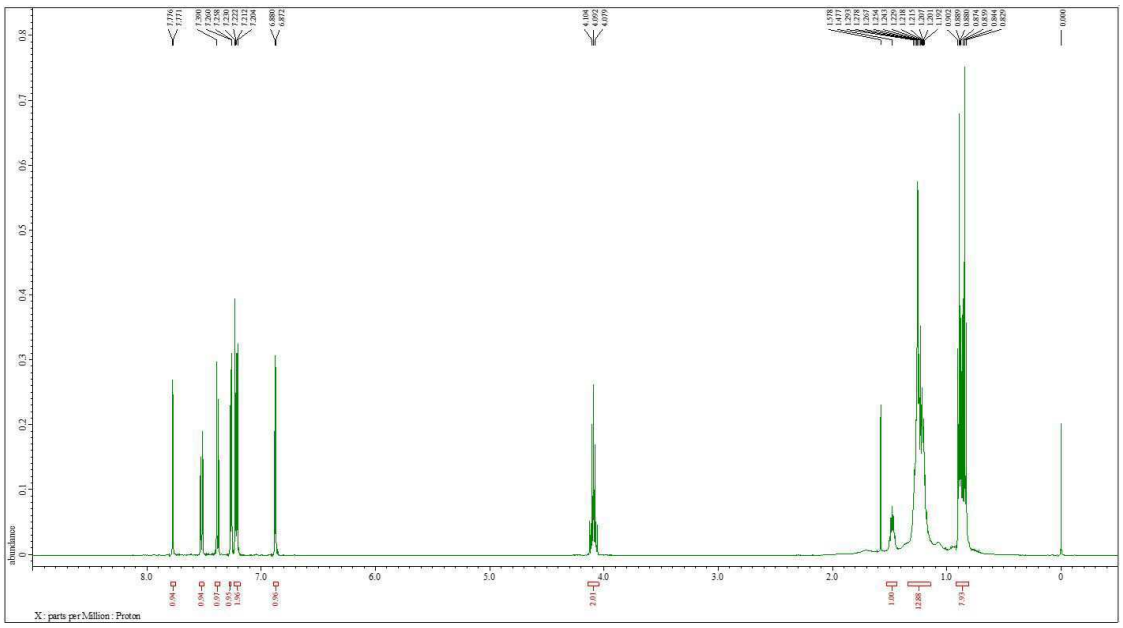
【도 8】



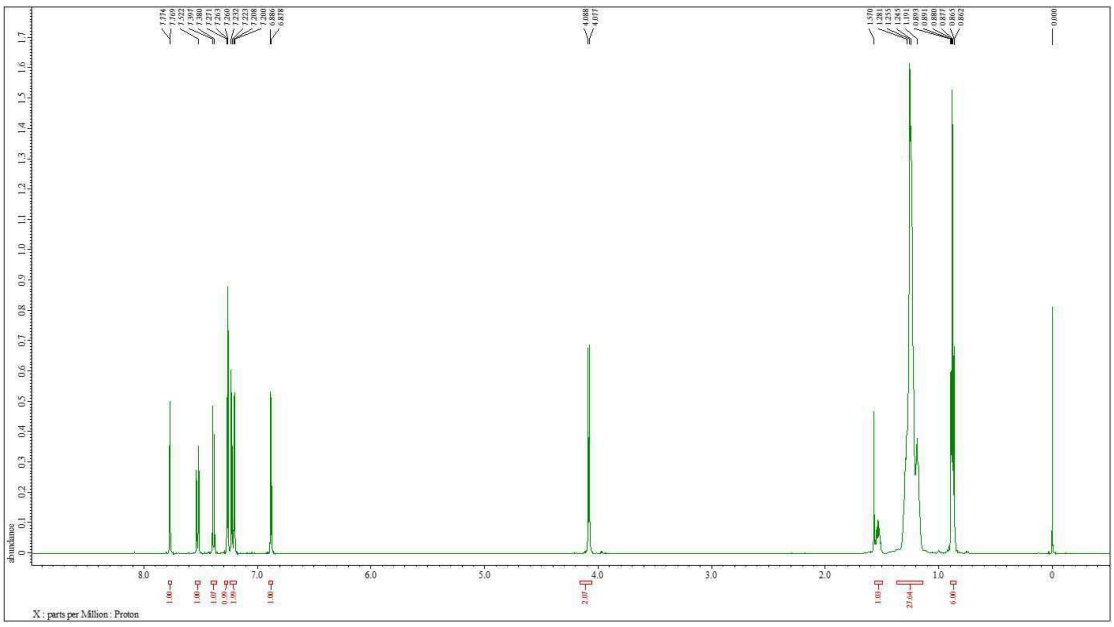
【도 9】



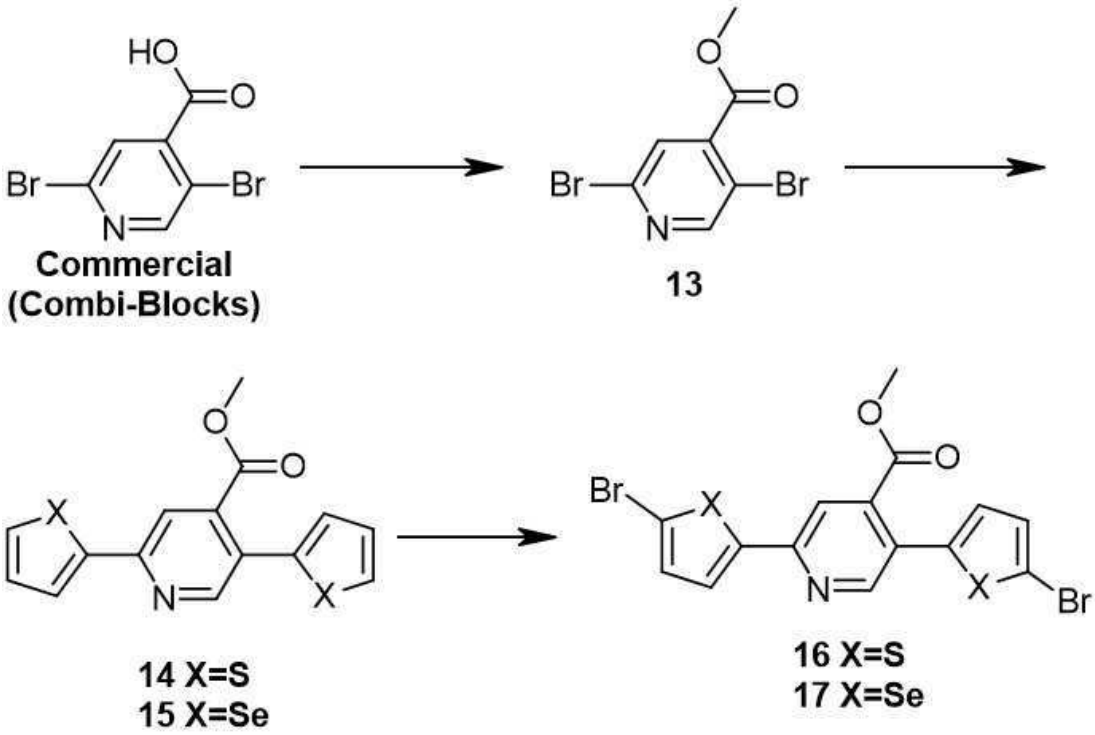
【도 10】


abundance
X : parts per Million : Proton

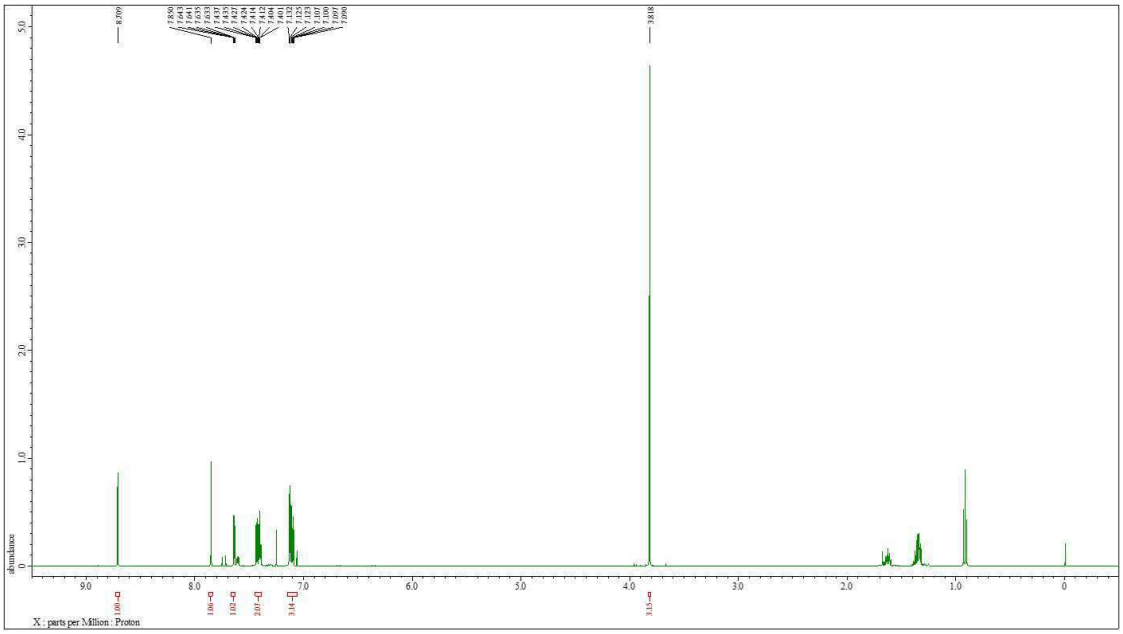
【도 11】


abundance
X : parts per Million : Proton

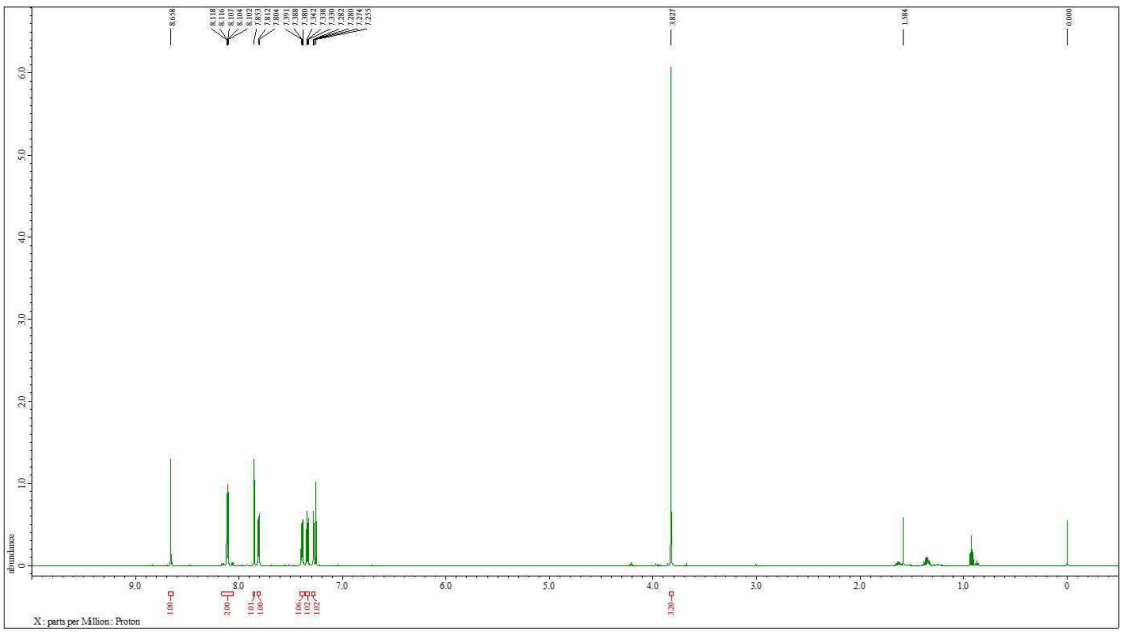
【도 12】


HO
O
Br
Br
N
Commercial
(Combi-Blocks)
O
O
Br
Br
N
13
O
O
X
N
X
14 X=S
15 X=Se
O
O
Br
X
N
X
Br
16 X=S
17 X=Se

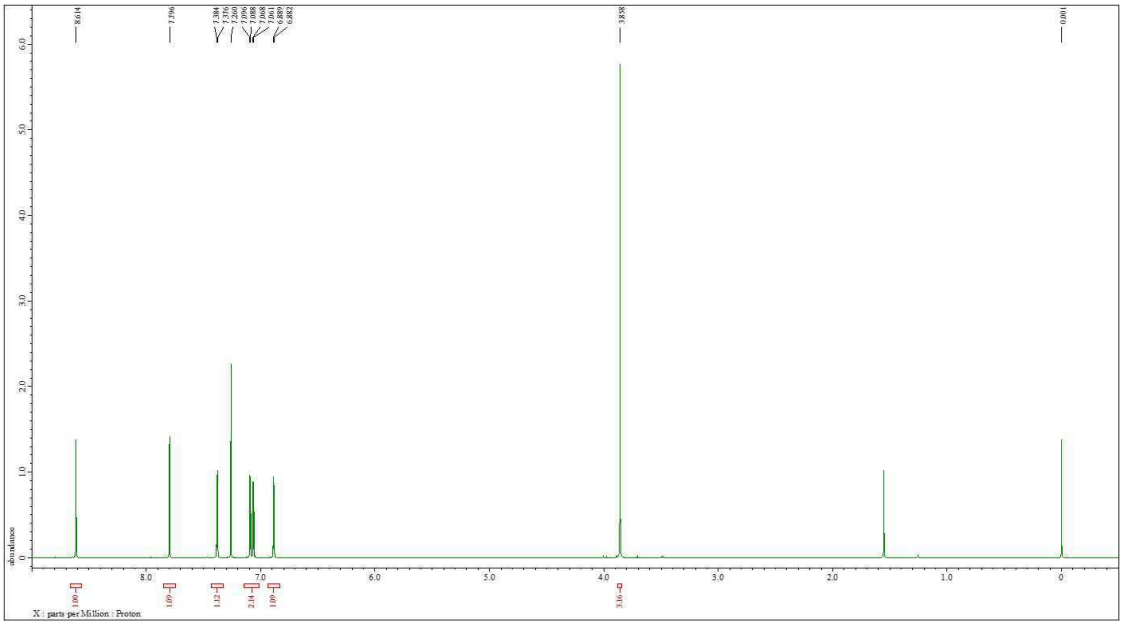
【도 13】


8.709
3.818
abundance
X : parts per Million : Proton

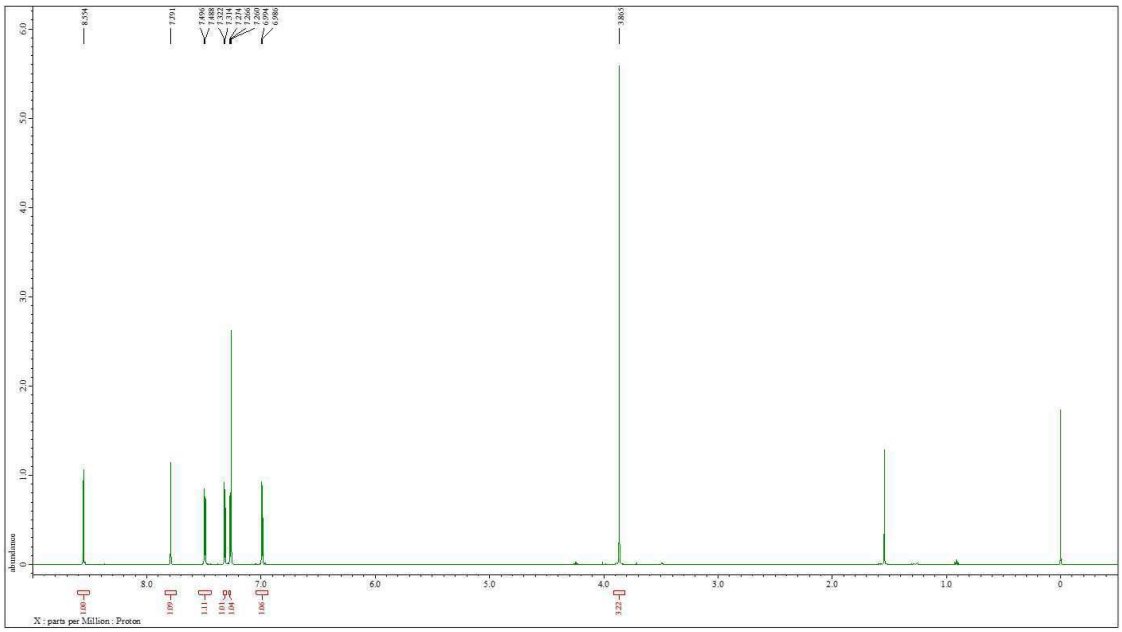
【도 14】


8.658
8.118
8.116
8.107
8.104
8.103
7.853
7.812
7.810
7.804
7.391
7.388
7.385
7.342
7.338
7.330
7.328
7.282
7.280
7.254
7.255
3.827
1.584
0.000
abundance
X : parts per Million : Proton

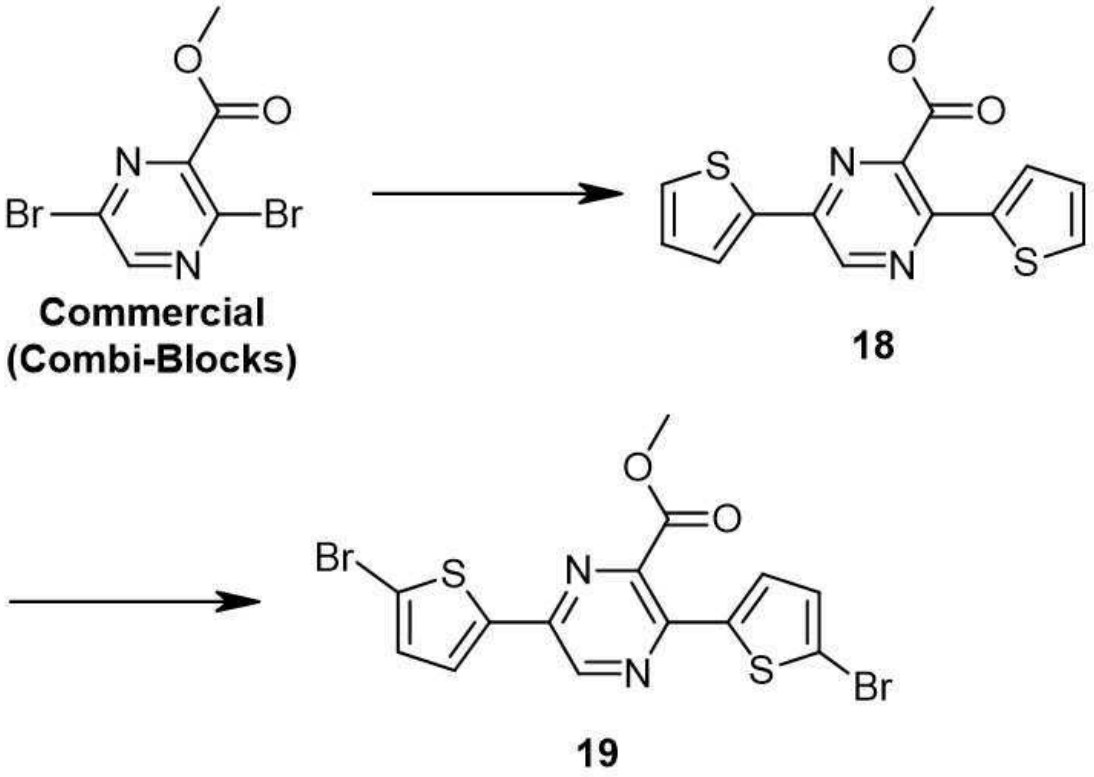
【도 15】


8.614
7.396
7.384
7.376
7.370
7.096
7.088
7.068
7.061
6.889
6.882
3.838
0.001
abundance
X : parts per Million : Proton

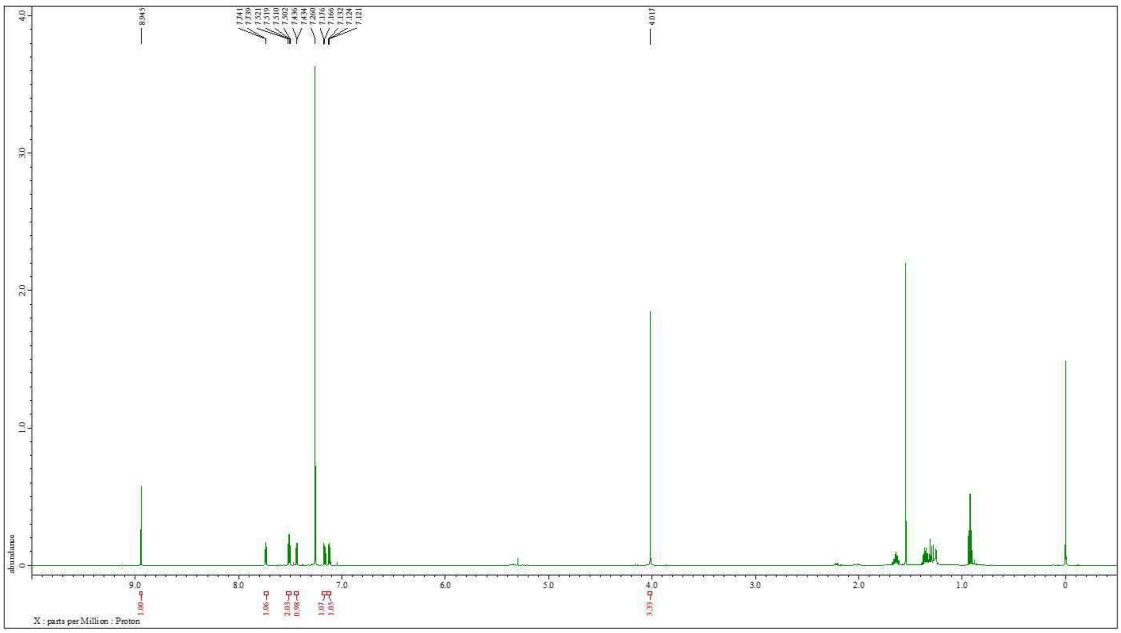
【도 16】



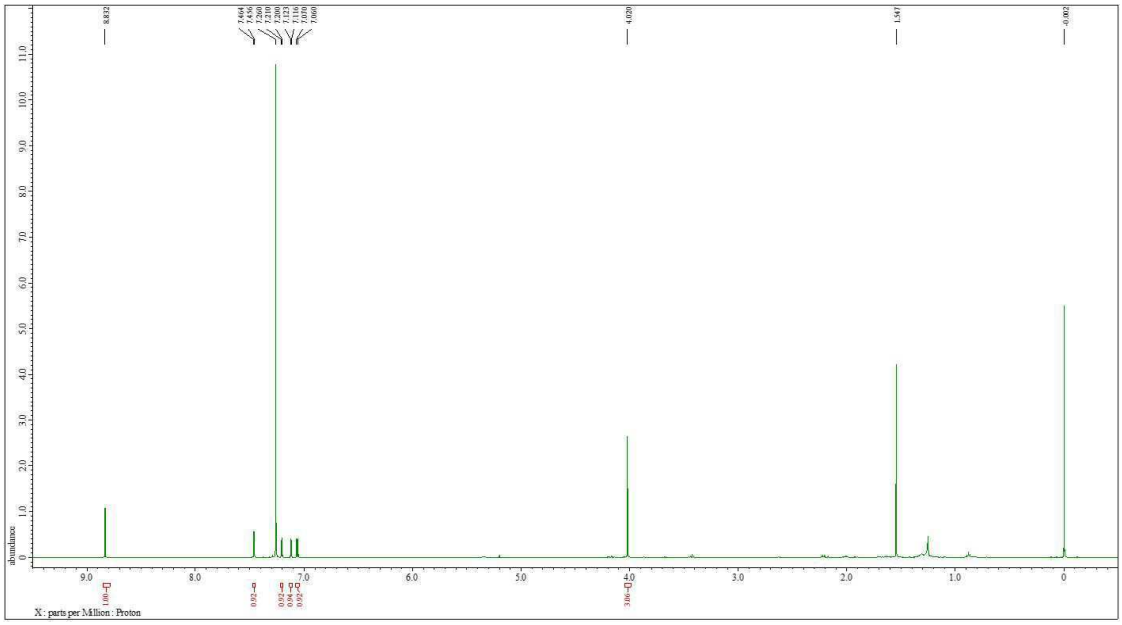
【도 17】



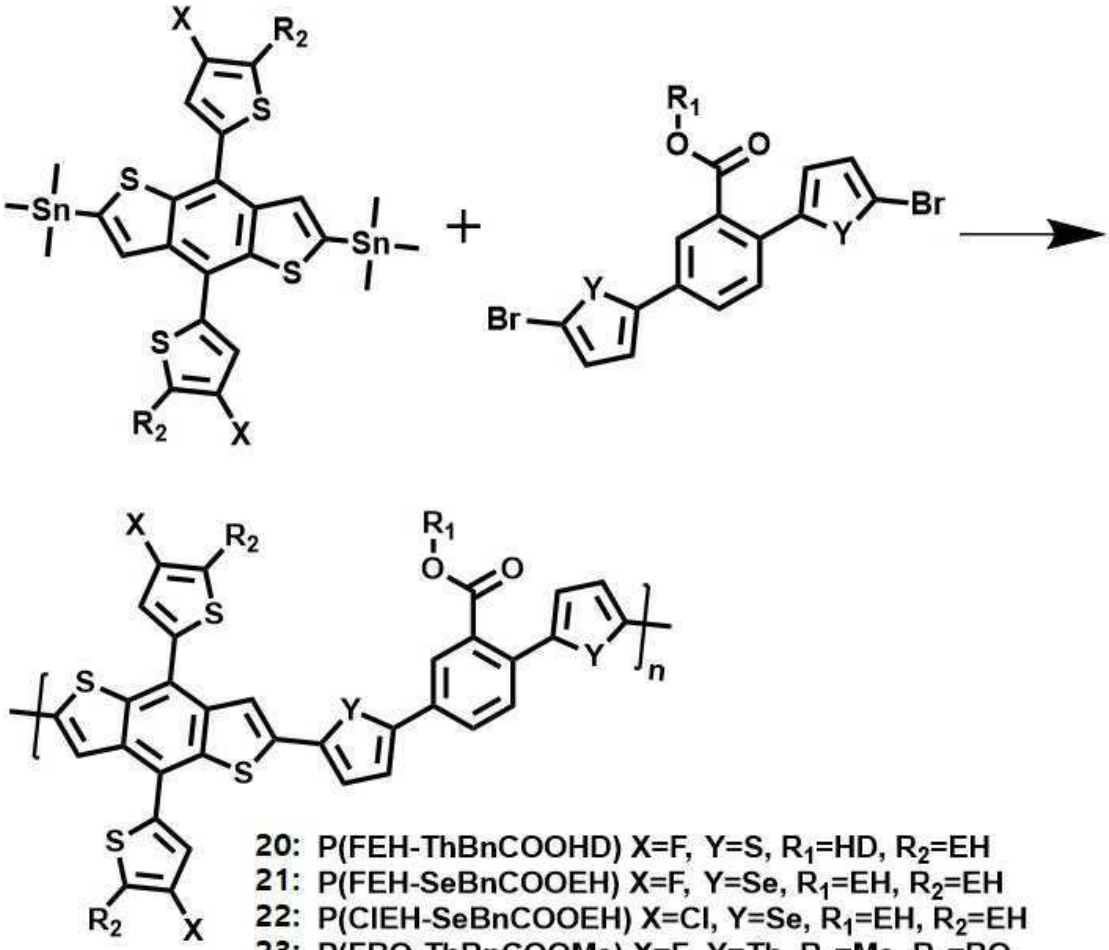
【도 18】



【도 19】

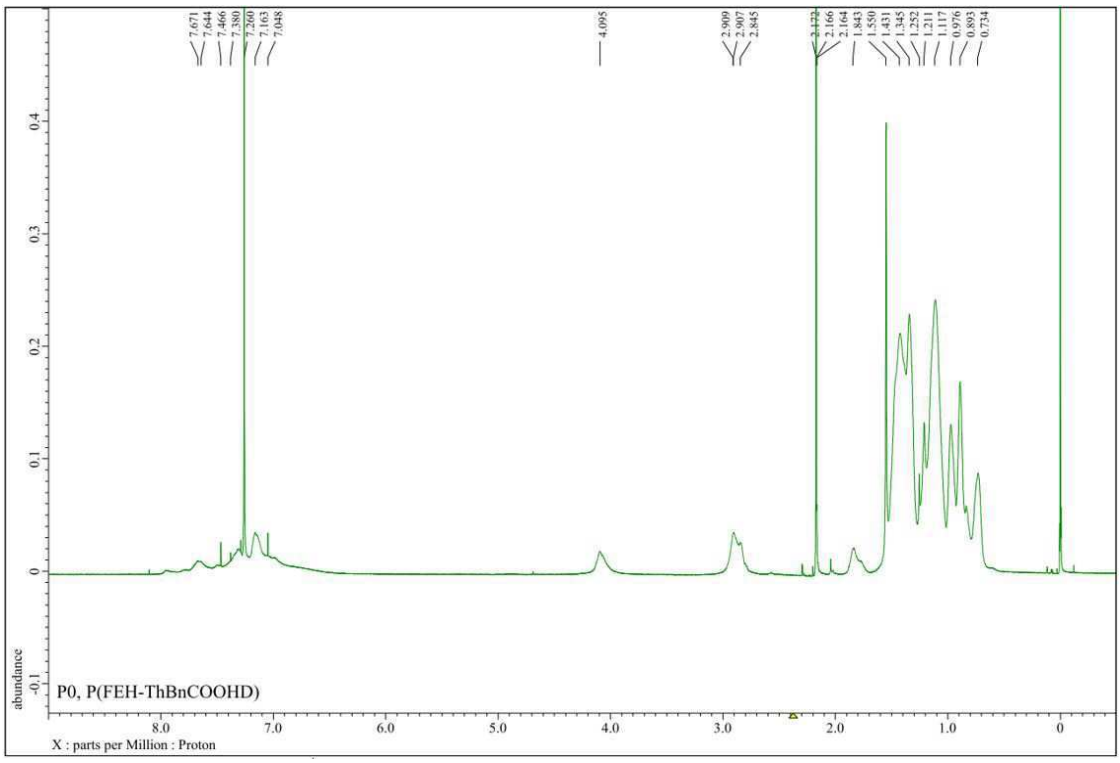


【도 20】

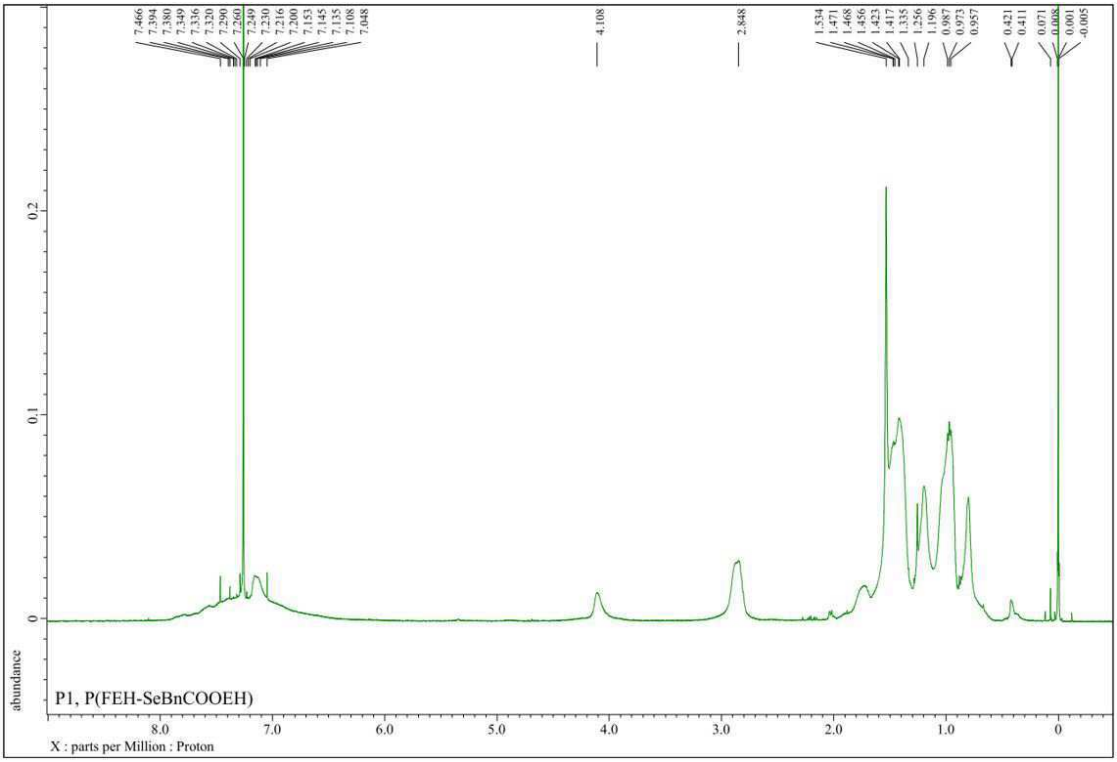


20: P(FEH-ThBnCOOHD) X=F, Y=S, R_1=HD, R_2=EH
21: P(FEH-SeBnCOOEH) X=F, Y=Se, R_1=EH, R_2=EH
22: P(ClEH-SeBnCOOEH) X=Cl, Y=Se, R_1=EH, R_2=EH
23: P(FBO-ThBnCOOMe) X=F, Y=Th, R_1=Me, R_2=BO
24: P(FBO-SeBnCOOMe) X=F, Y=Se, R_1=Me, R_2=BO

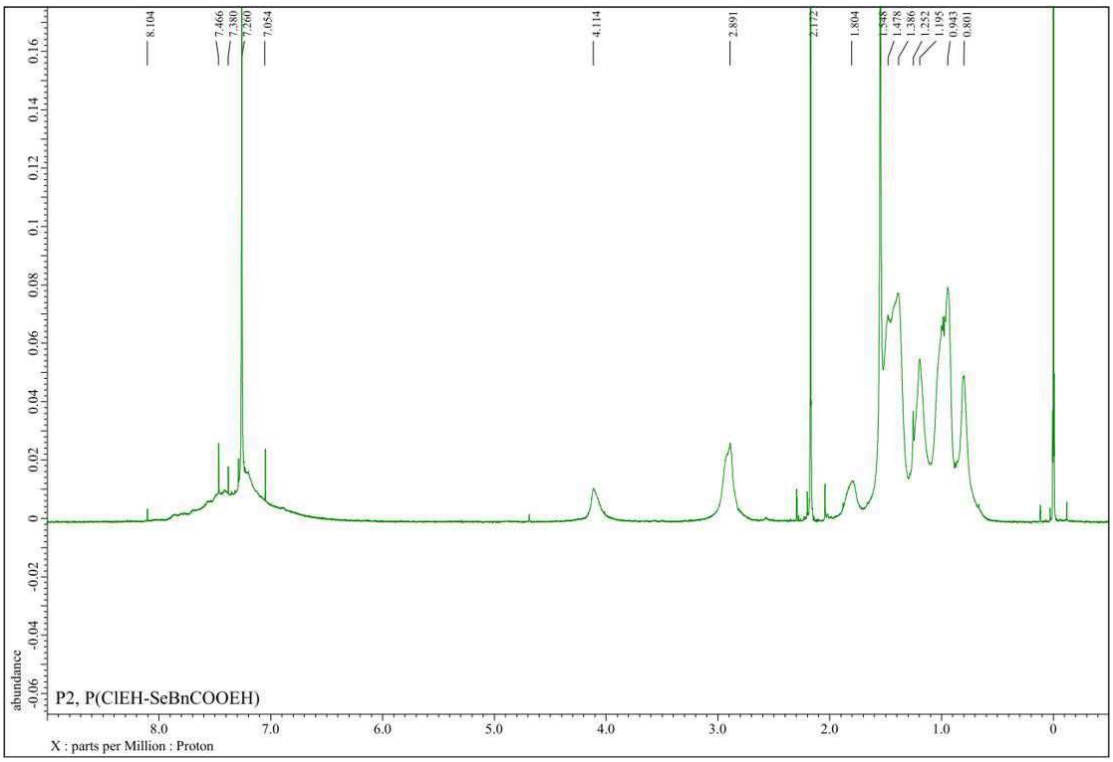
【도 21】


7.671
7.644
7.466
7.380
7.260
7.163
7.048
4.095
2.909
2.907
2.845
2.172
2.166
2.164
1.843
1.550
1.431
1.345
1.252
1.211
1.117
0.976
0.893
0.734
abundance
P0, P(FEH-ThBnCOOHD)
X : parts per Million : Proton

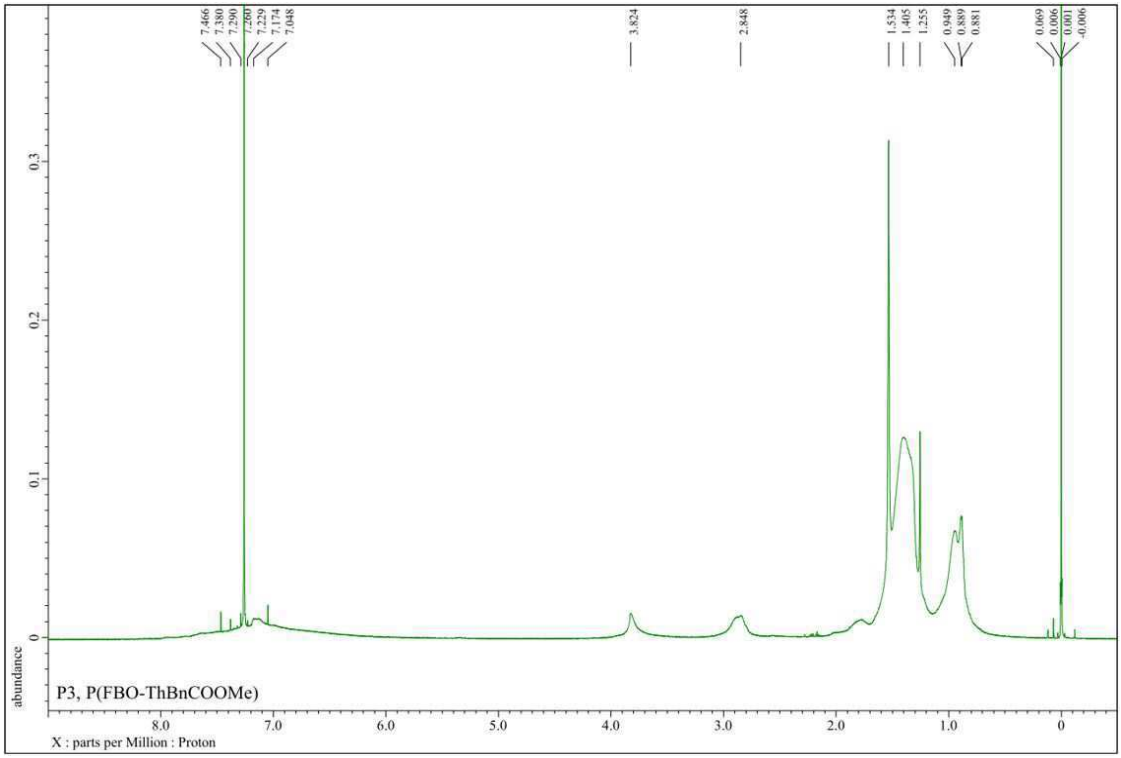
【도 22】


7.466
7.394
7.380
7.349
7.336
7.320
7.290
7.260
7.249
7.230
7.216
7.200
7.153
7.145
7.135
7.108
7.048
4.108
2.848
1.534
1.471
1.468
1.456
1.423
1.417
1.335
1.256
1.196
0.987
0.973
0.957
0.421
0.411
0.071
0.008
0.001
-0.005
0.2
0.1
0
abundance
P1, P(FEH-SeBnCOOEH)
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0
X : parts per Million : Proton

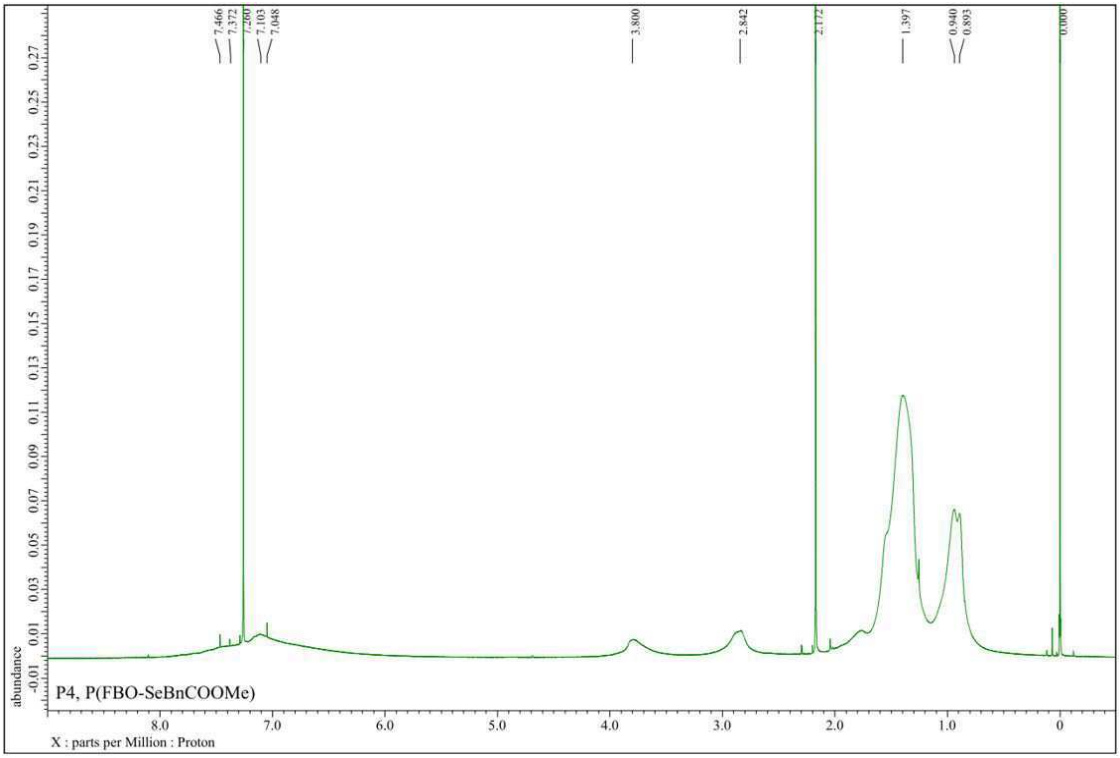
【도 23】


8.104
7.466
7.380
7.260
7.054
4.114
2.891
2.172
1.804
1.348
1.478
1.386
1.252
1.195
0.943
0.801
abundance
P2, P(ClEH-SeBnCOOEH)
X : parts per Million : Proton

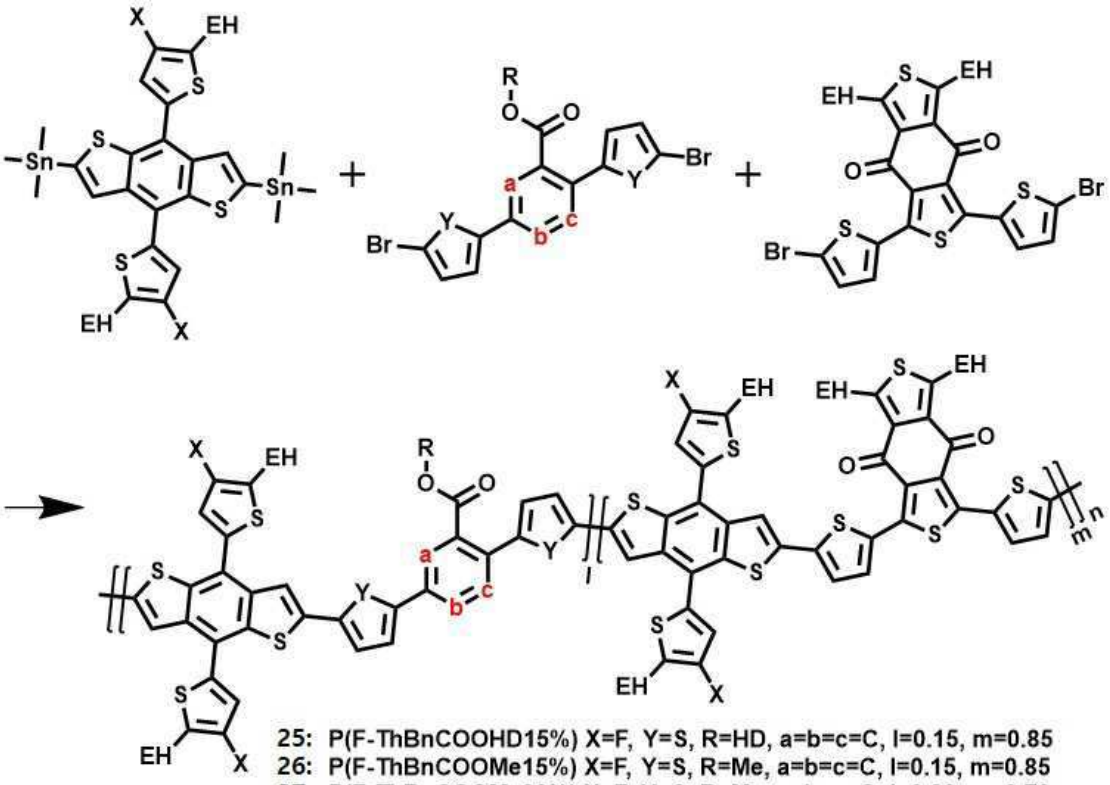
【도 24】


7.466
7.380
7.290
7.260
7.229
7.174
7.048
3.824
2.848
1.534
1.405
1.255
0.949
0.889
0.881
0.069
0.006
0.001
-0.006
abundance
0.3
0.2
0.1
0
P3, P(FBO-ThBnCOOMe)
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0
X : parts per Million : Proton

【도 25】

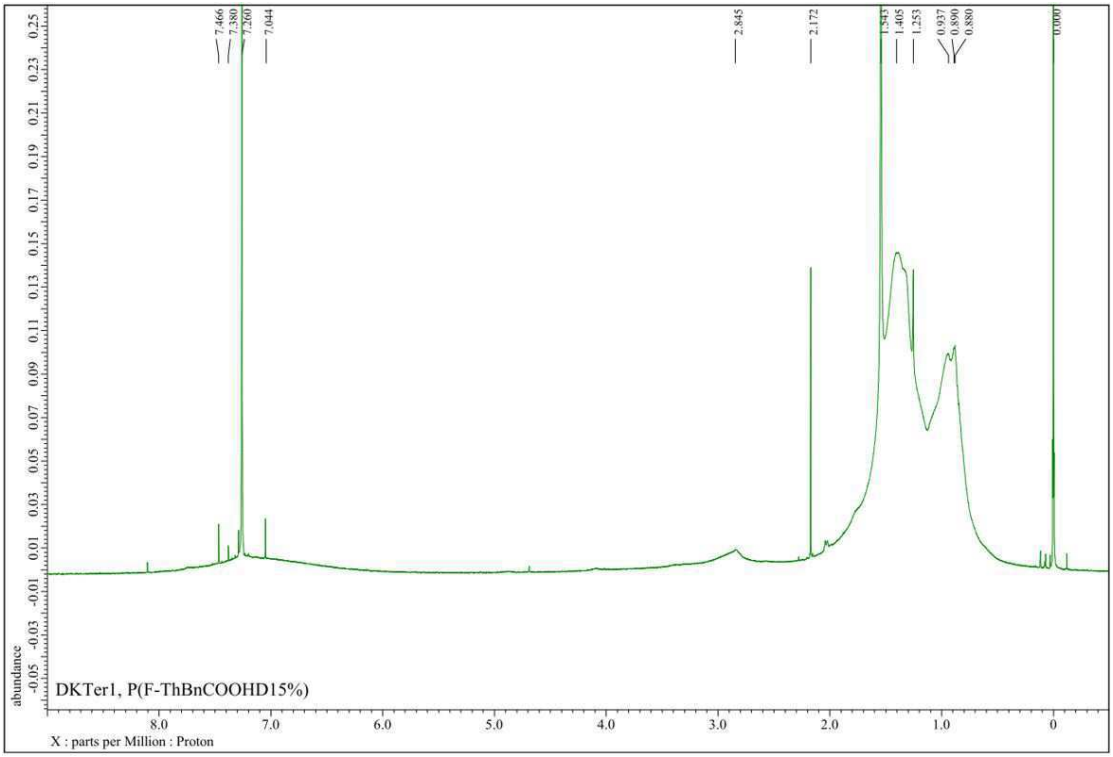

7.466
7.372
7.207
7.103
7.048
3.800
2.842
2.172
1.397
0.940
0.893
0.000
abundance
P4, P(FBO-SeBnCOOMe)
X : parts per Million : Proton

【도 26】

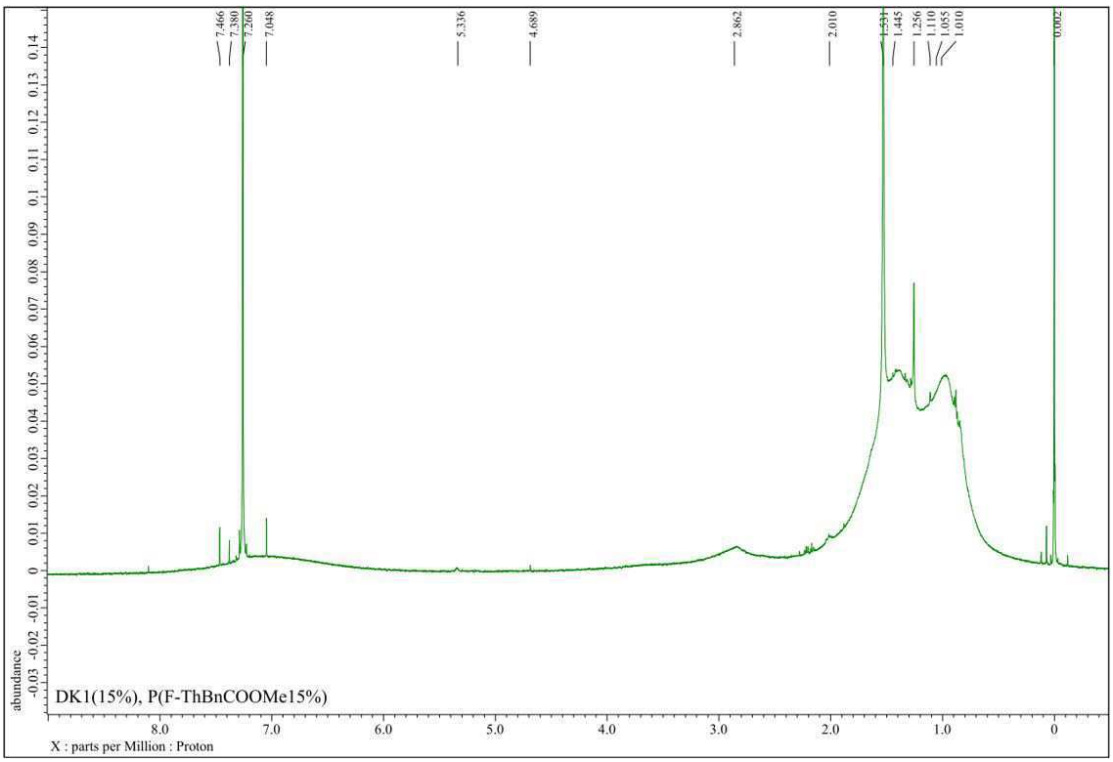


25: P(F-ThBnCOOHD15%) X=F, Y=S, R=HD, a=b=c=C, l=0.15, m=0.85
26: P(F-ThBnCOOMe15%) X=F, Y=S, R=Me, a=b=c=C, l=0.15, m=0.85
27: P(F-ThBnCOOMe30%) X=F, Y=S, R=Me, a=b=c=C, l=0.30, m=0.70
28: P(F-SeBnCOOHD15%) X=F, Y=Se, R=HD, a=b=c=C, l=0.15, m=0.85
29: P(F-SeBnCOOMe15%) X=F, Y=Se, R=Me, a=b=c=C, l=0.15, m=0.85
30: P(F-SeBnCOOEH15%) X=F, Y=Se, R=EH, a=b=c=C, l=0.15, m=0.85
31: P(Cl-SeBnCOOMe15%) X=Cl, Y=Se, R=Me, a=b=c=C, l=0.15, m=0.85
32: P(Cl-SeBnCOOEH15%) X=Cl, Y=Se, R=EH, a=b=c=C, l=0.15, m=0.85
33: P(Cl-SeBnCOOHD15%) X=Cl, Y=Se, R=HD, a=b=c=C, l=0.15, m=0.85
34: P(Cl-ThBnCOOMe15%) X=Cl, Y=S, R=Me, a=b=c=C, l=0.15, m=0.85
35: P(F-SePyCOOMe15%) X=F, Y=Se, R=Me, a=c=C, b=N, l=0.15, m=0.85
36: P(F-ThPyCOOMe15%) X=F, Y=S, R=Me, a=c=C, b=N, l=0.15, m=0.85
37: P(Cl-SePyCOOMe15%) X=Cl, Y=Se, R=Me, a=c=C, b=N, l=0.15, m=0.85
38: P(Cl-ThPyCOOMe15%) X=Cl, Y=S, R=Me, a=c=C, b=N, l=0.15, m=0.85
39: P(F-ThPzCOOMe15%) X=F, Y=S, R=Me, a=c=N, b=C, l=0.15, m=0.85
40: P(Cl-ThPzCOOMe15%) X=Cl, Y=S, R=Me, a=c=N, b=C, l=0.15, m=0.85

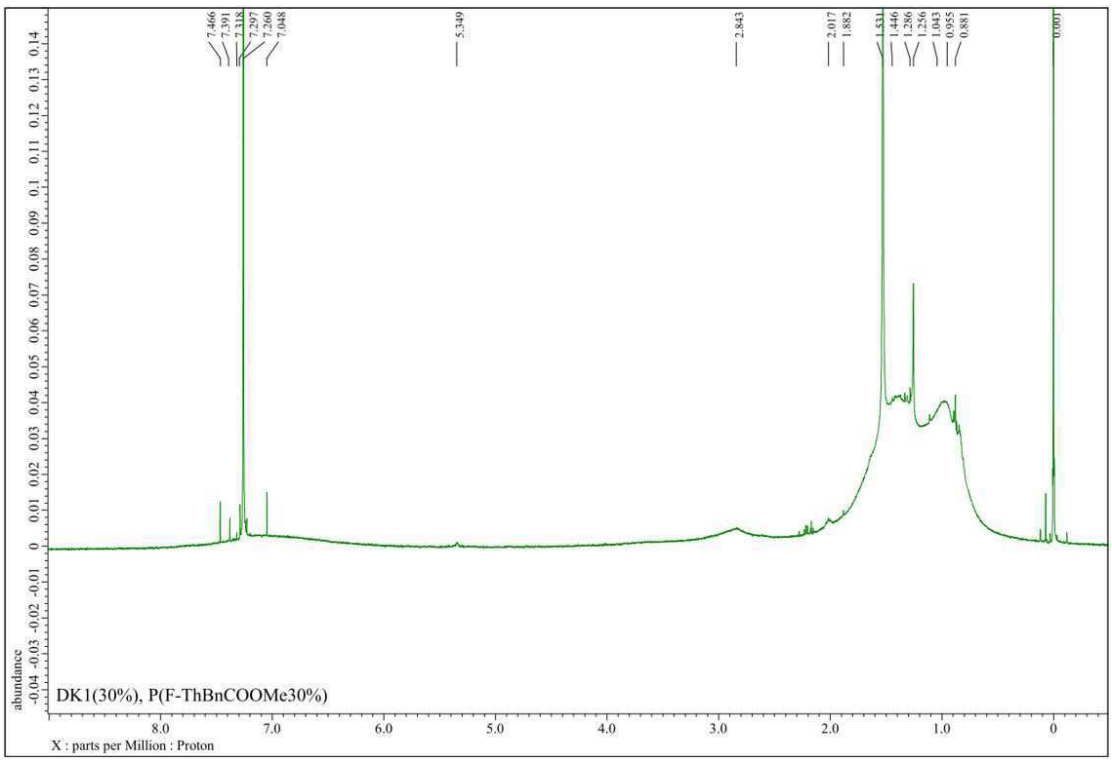
【도 27】


7.466
7.380
7.260
7.044
2.845
2.172
1.545
1.405
1.253
0.937
0.890
0.880
0.000
abundance
DKTer1, P(F-ThBnCOOHD15%)
X : parts per Million : Proton

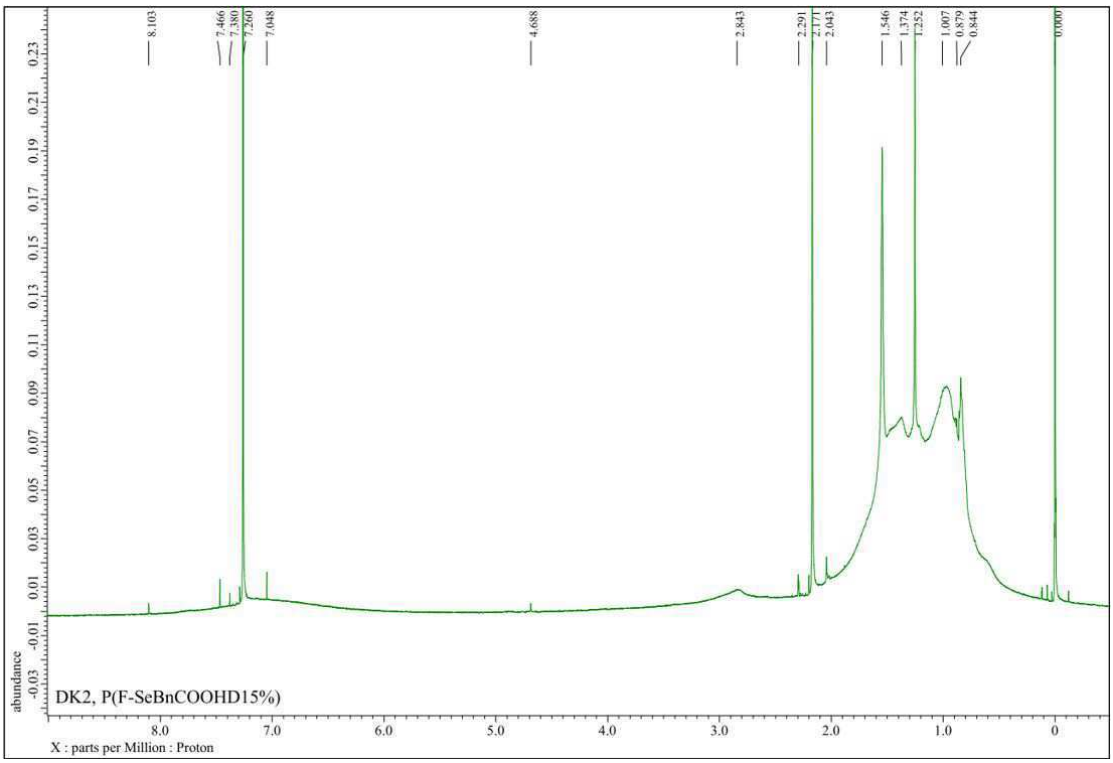
【도 28】


7.466
7.380
7.260
7.048
5.336
4.689
2.862
2.010
1.531
1.445
1.256
1.110
1.055
1.010
0.002
abundance
DK1(15%), P(F-ThBnCOOMe15%)
X : parts per Million : Proton

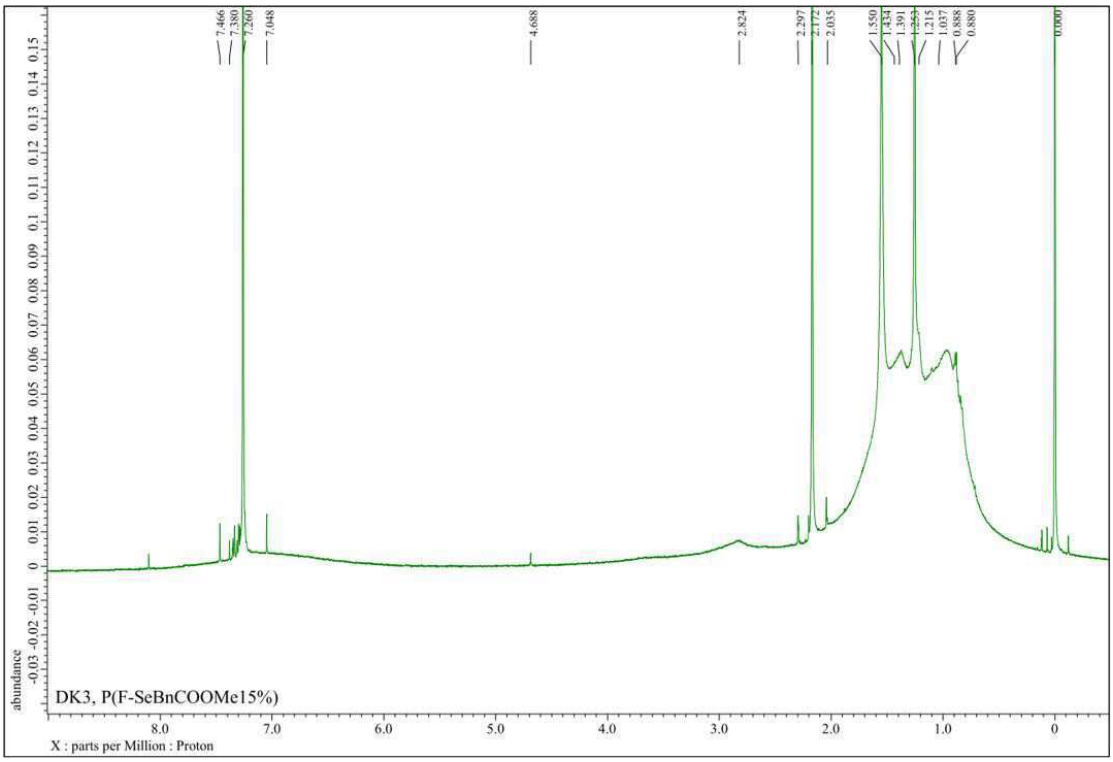
【도 29】


7.466
7.391
7.318
7.297
7.260
7.048
5.349
2.843
2.017
1.882
1.531
1.446
1.286
1.256
1.043
0.955
0.881
0.001
abundance
DK1(30%), P(F-ThBnCOOMe30%)
X : parts per Million : Proton

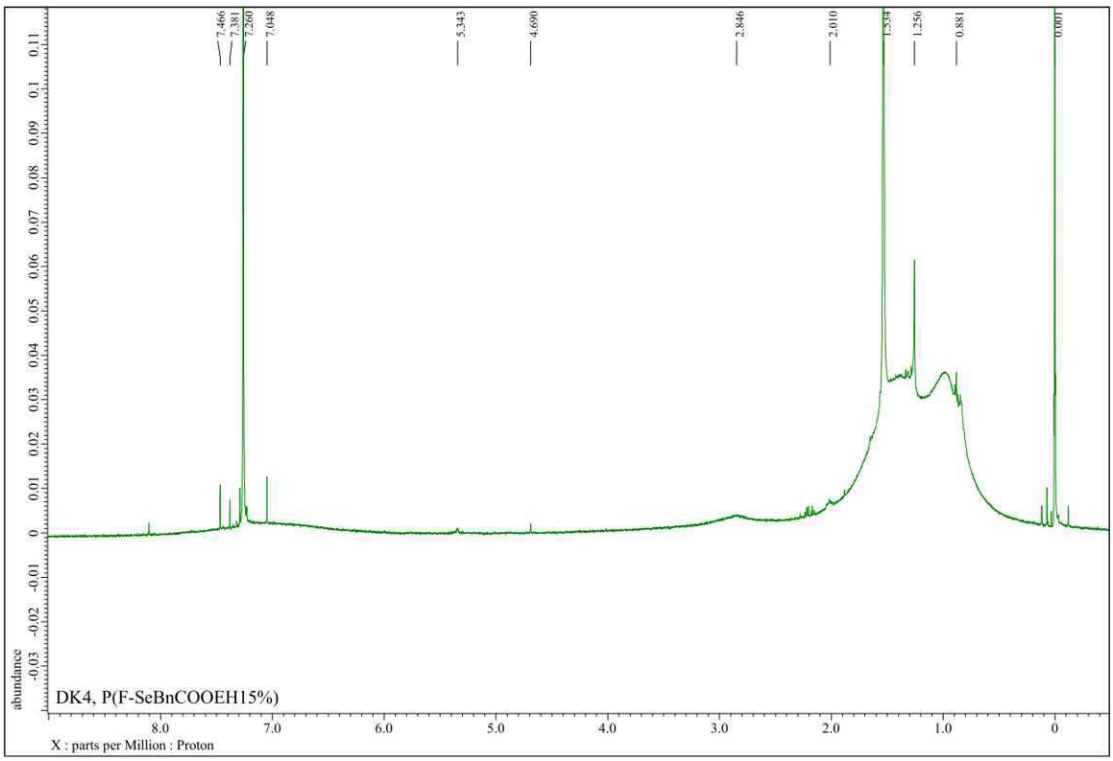
【도 30】


8.103
7.466
7.380
7.260
7.048
4.688
2.843
2.291
2.171
2.043
1.546
1.374
1.252
1.007
0.879
0.844
0.000
abundance
DK2, P(F-SeBnCOOHD15%)
X : parts per Million : Proton

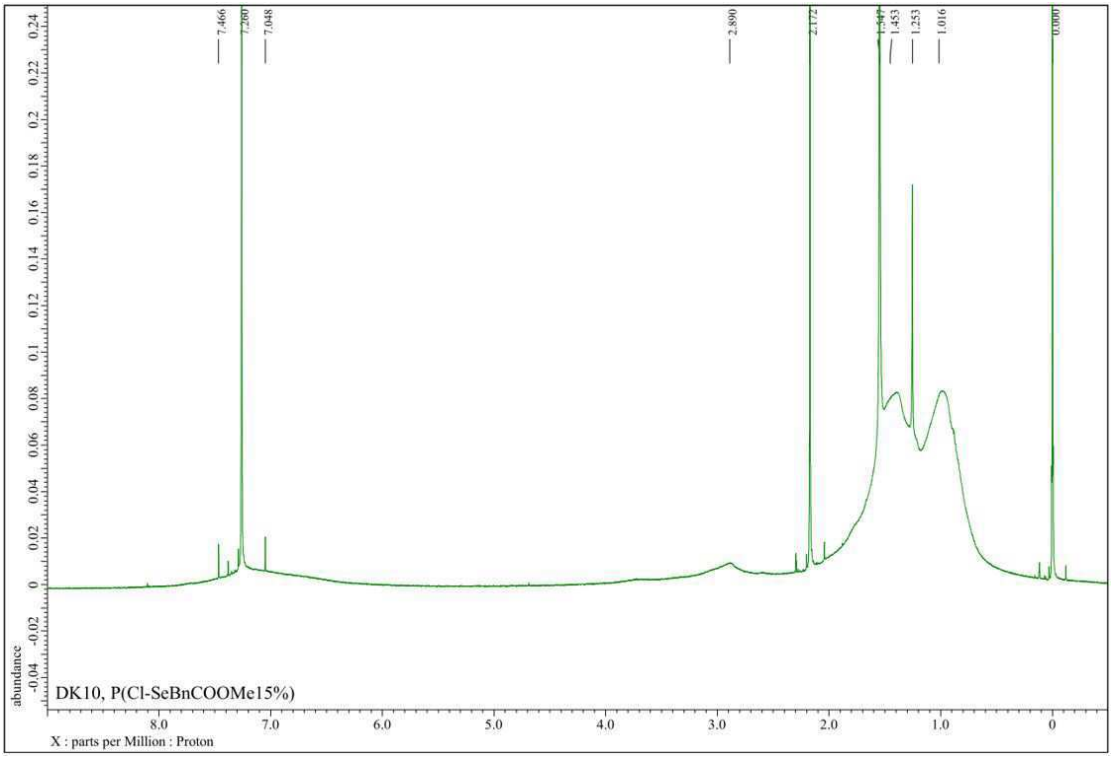
【도 31】


7.466
7.380
7.260
7.048
4.688
2.824
2.297
2.172
2.035
1.550
1.434
1.391
1.253
1.215
1.037
0.888
0.880
0.000
abundance
DK3, P(F-SeBnCOOMe15%)
X : parts per Million : Proton

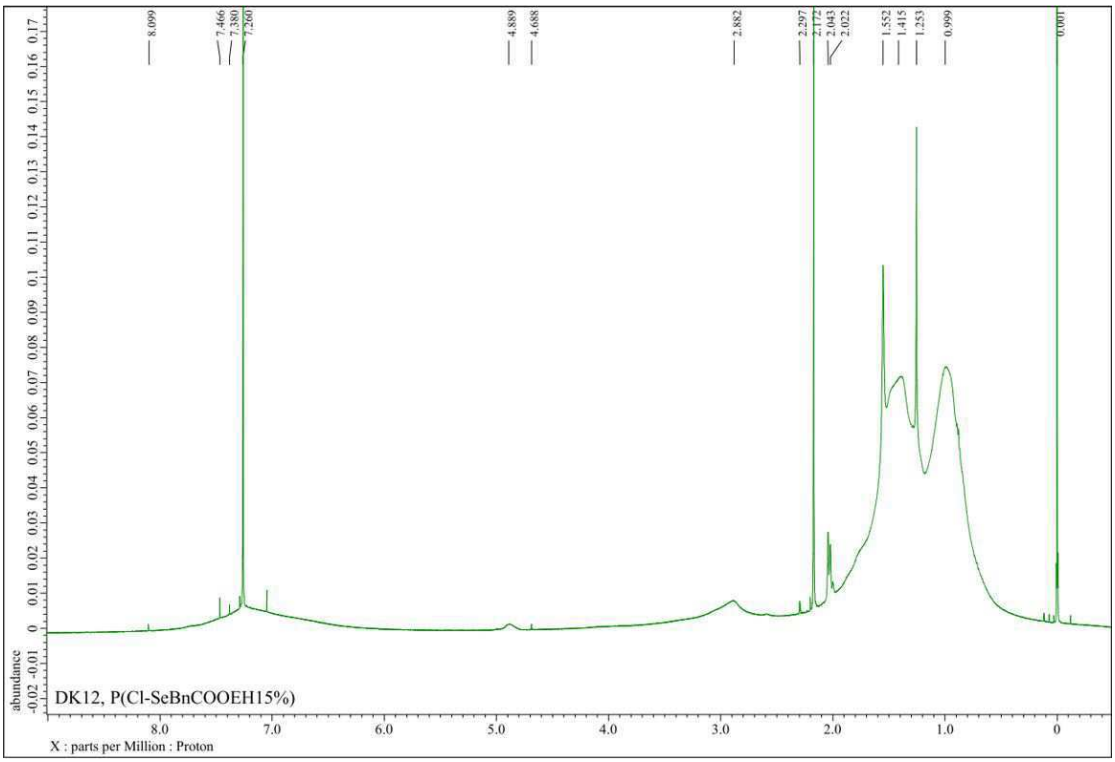
【도 32】


7.466
7.381
7.260
7.048
5.343
4.690
2.846
2.010
1.534
1.256
0.881
0.001
abundance
DK4, P(F-SeBnCOOEH15%)
X : parts per Million : Proton

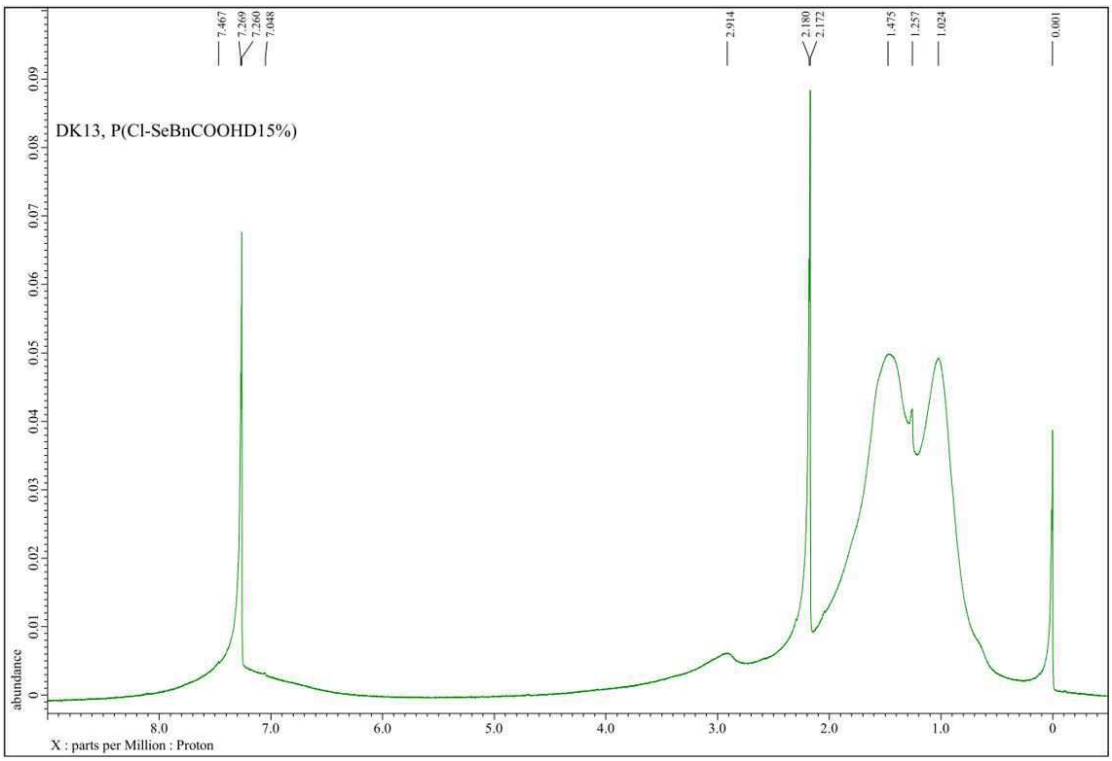
【도 33】


7.466
7.260
7.048
2.890
2.172
1.544
1.453
1.253
1.016
0.000
abundance
DK10, P(Cl-SeBnCOOMe15%)
X : parts per Million : Proton

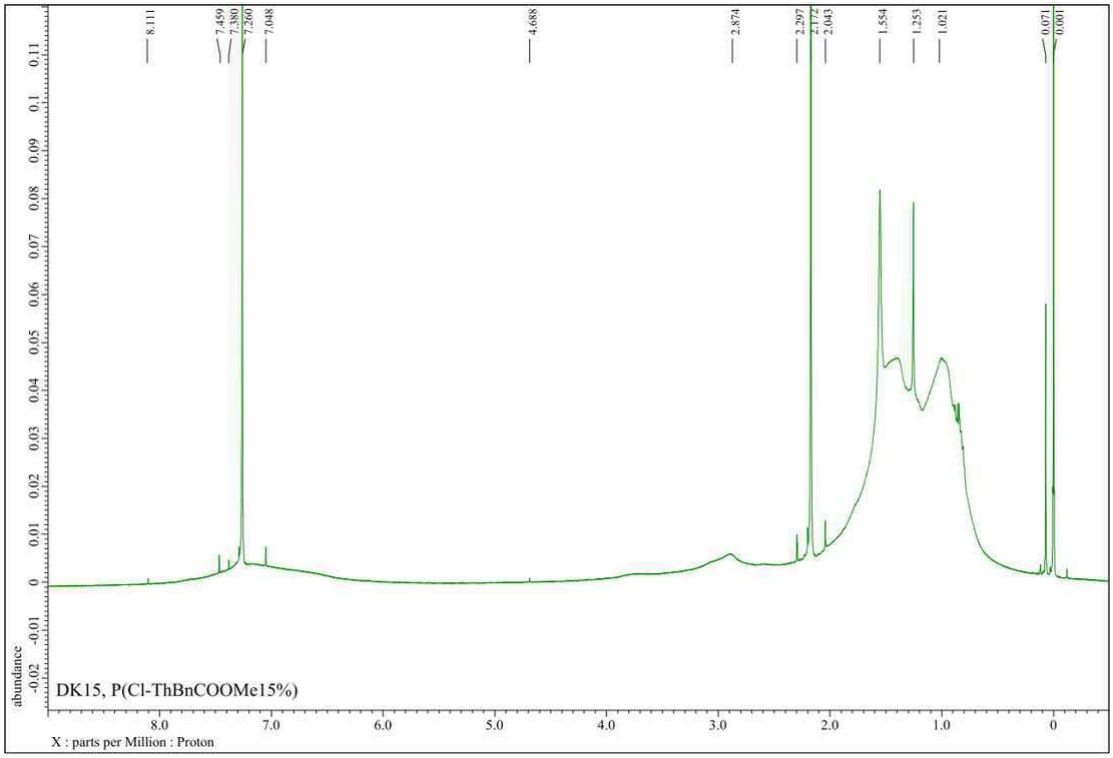
【도 34】


8.099
7.466
7.380
7.260
4.889
4.688
2.882
2.297
2.172
2.043
2.022
1.552
1.415
1.253
0.999
0.001
abundance
DK12, P(Cl-SeBnCOOEH15%)
X : parts per Million : Proton

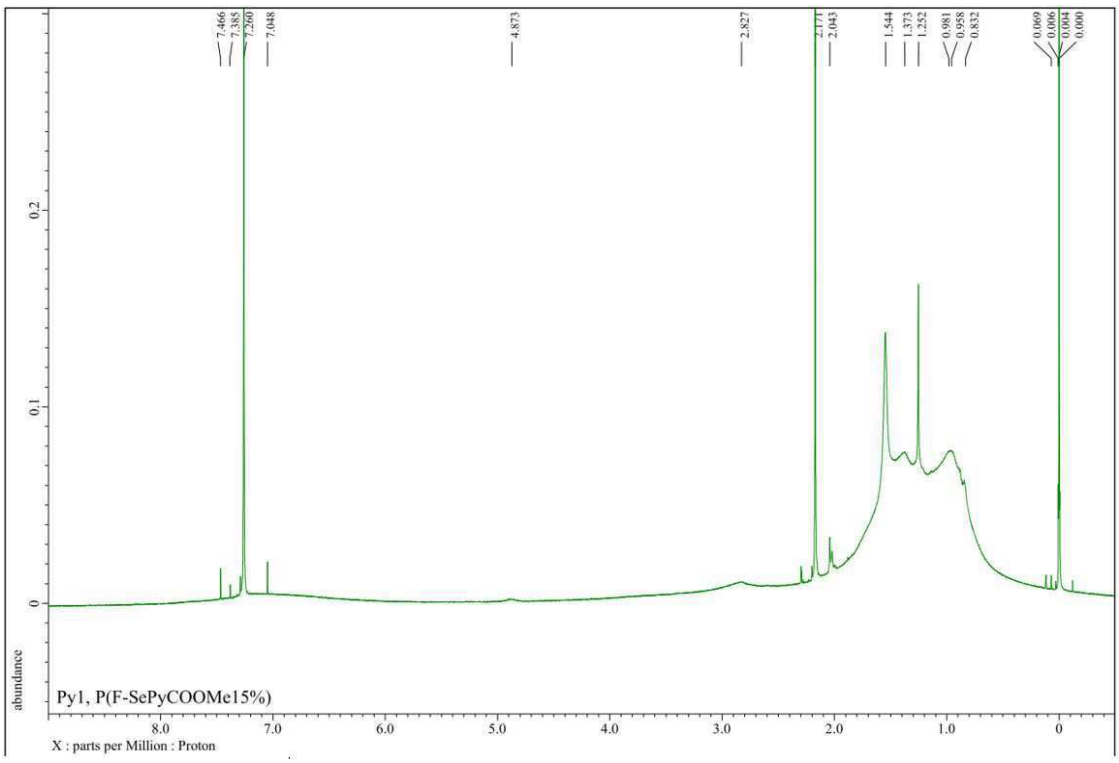
【도 35】


7.467
7.269
7.260
7.048
2.914
2.180
2.172
1.475
1.257
1.024
0.001
DK13, P(Cl-SeBnCOOHD15%)
abundance
0
0.01
0.02
0.03
0.04
0.05
0.06
0.07
0.08
0.09
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0
X : parts per Million : Proton

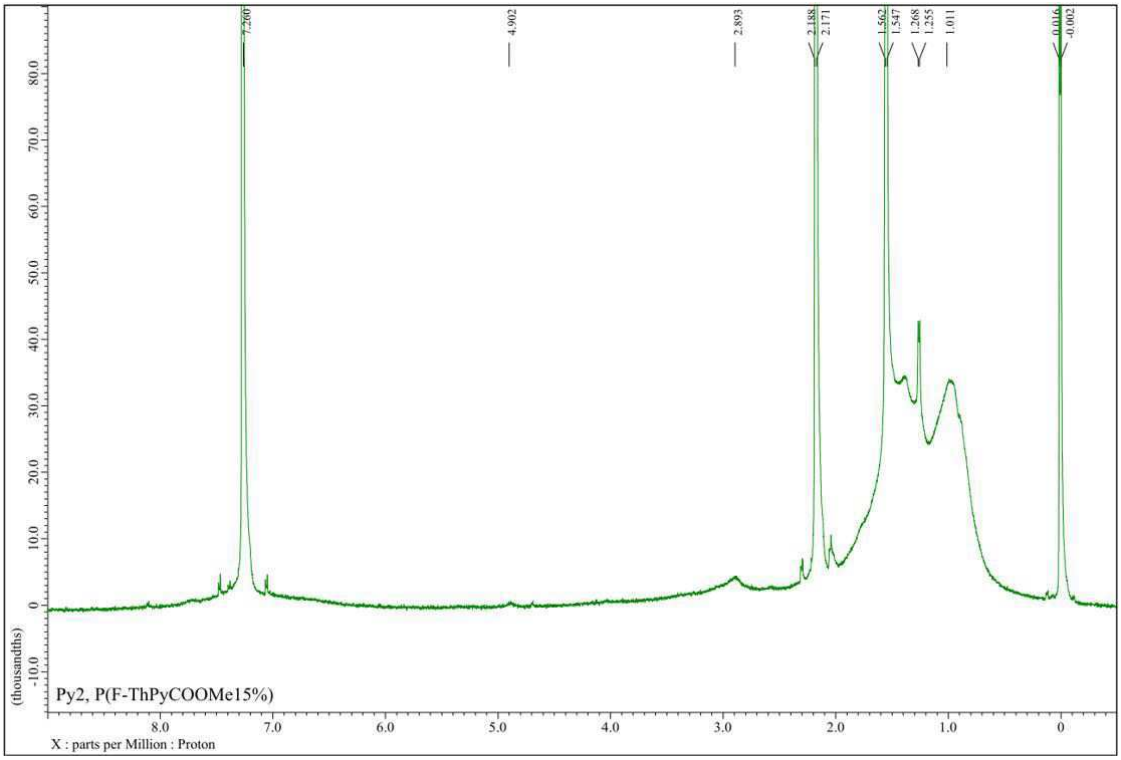
【도 36】


8.111
7.459
7.380
7.260
7.048
4.688
2.874
2.297
2.172
2.043
1.584
1.253
1.021
0.071
0.001
abundance
DK15, P(Cl-ThBnCOOMe15%)
X : parts per Million : Proton

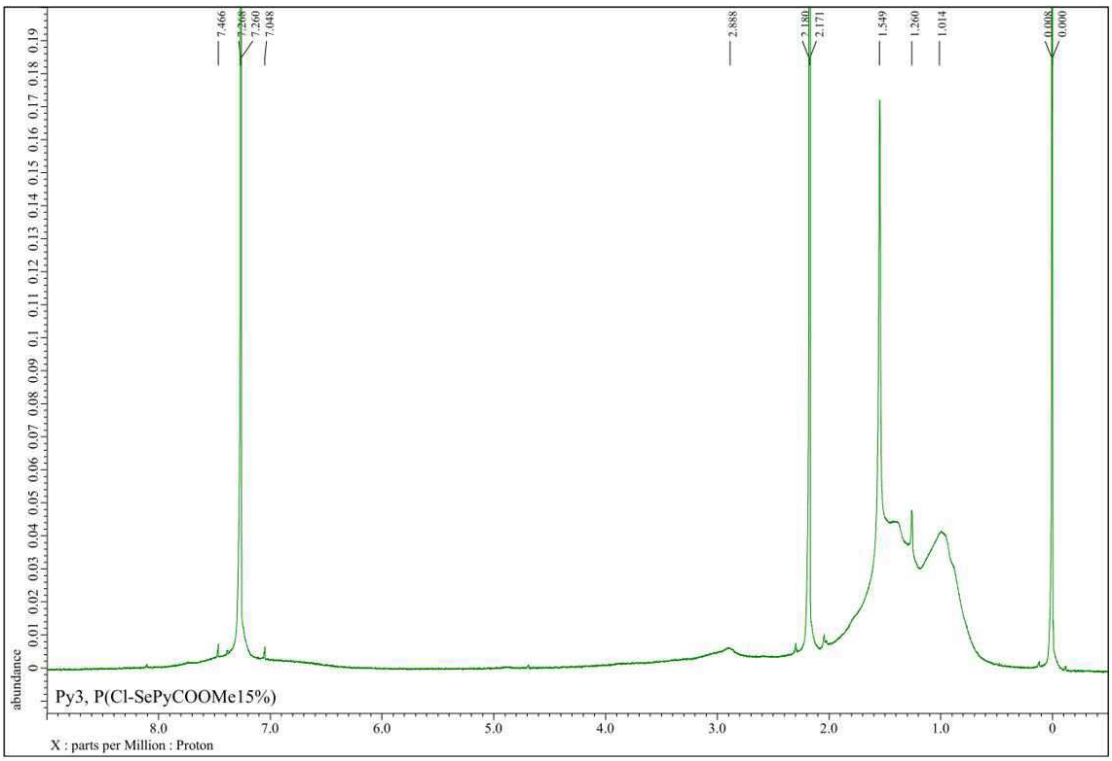
【도 37】


7.466
7.385
7.260
7.048
4.873
2.827
2.171
2.043
1.544
1.373
1.252
0.981
0.958
0.832
0.069
0.006
0.004
0.000
0.2
0.1
0
abundance
Py1, P(F-SePyCOOMe15%)
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0
X : parts per Million : Proton

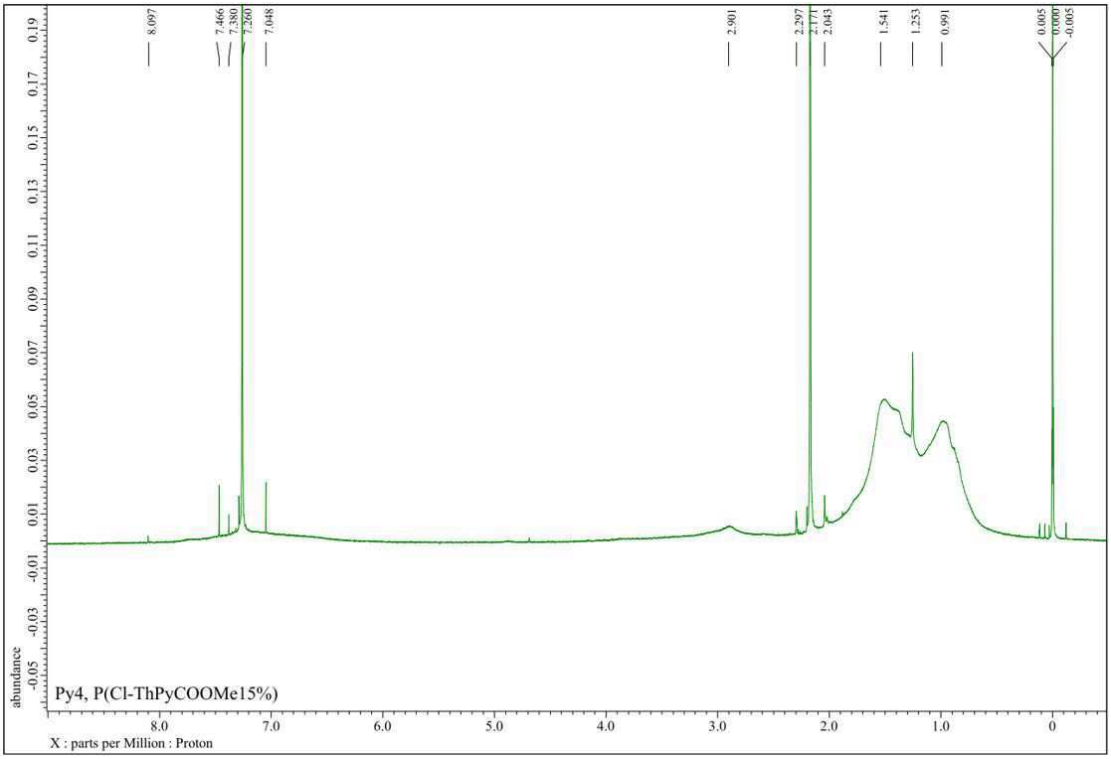
【도 38】


7.260
4.902
2.893
2.188
2.171
1.562
1.547
1.268
1.255
1.011
0.016
-0.002
(thousandths)
Py2, P(F-ThPyCOOMe15%)
X : parts per Million : Proton

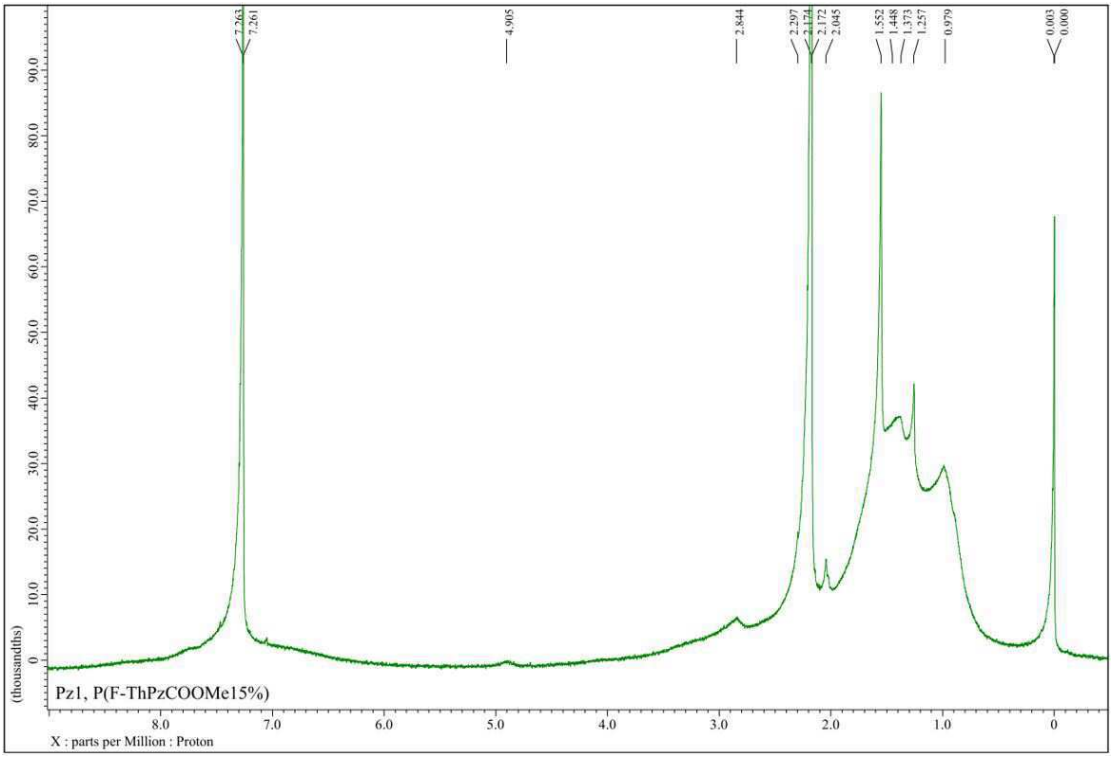
【도 39】


7.466
7.260
7.260
7.048
2.888
2.180
2.171
1.549
1.260
1.014
0.008
0.000
abundance
Py3, P(Cl-SePyCOOMe15%)
X : parts per Million : Proton

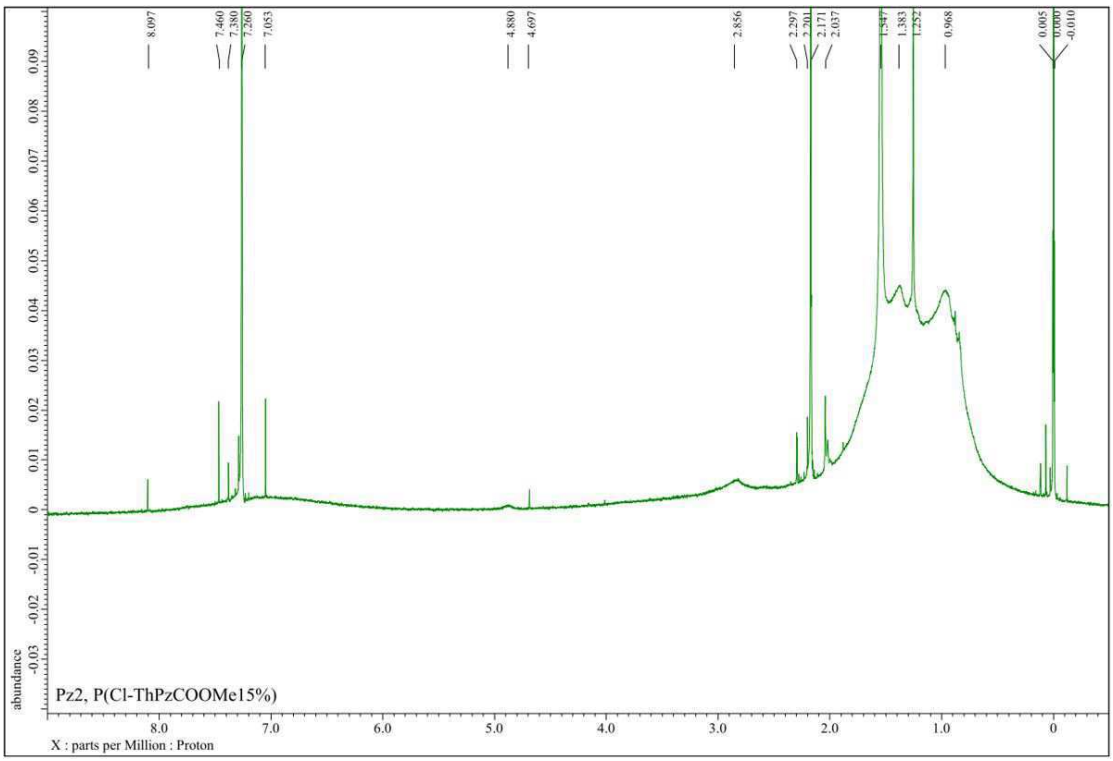
【도 40】


8.097
7.466
7.380
7.260
7.048
2.901
2.297
2.171
2.043
1.541
1.253
0.991
0.005
0.000
-0.005
abundance
Py4, P(Cl-ThPyCOOMe15%)
X : parts per Million : Proton

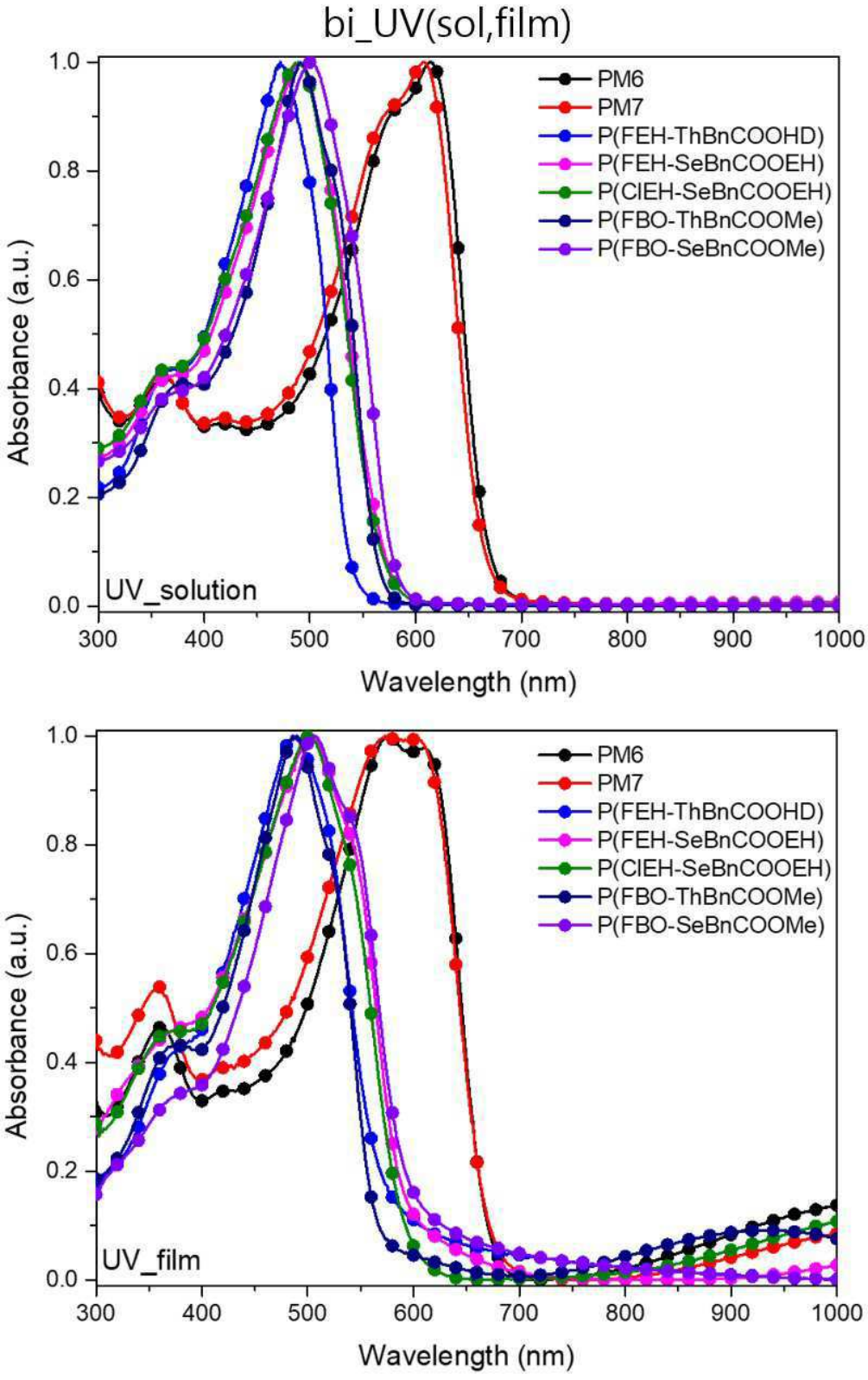
【도 41】


7.263
7.261
4.905
2.844
2.297
2.174
2.172
2.045
1.552
1.448
1.373
1.257
0.979
0.003
0.000
(thousandths)
Pz1, P(F-ThPzCOOMe15%)
X : parts per Million : Proton

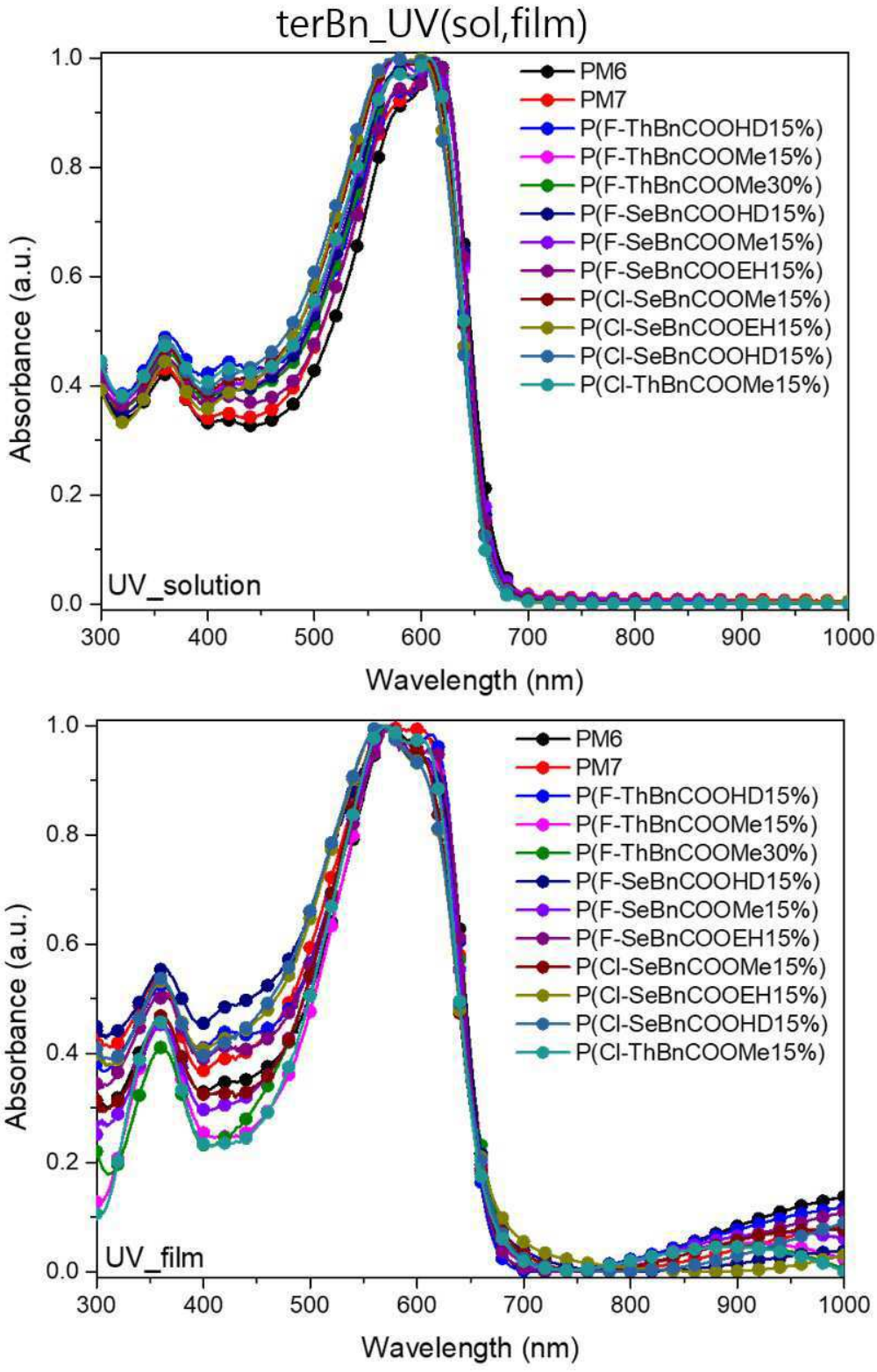
【도 42】


8.097
7.460
7.380
7.260
7.053
4.880
4.697
2.856
2.297
2.201
2.171
2.037
1.347
1.383
1.252
0.968
0.005
0.000
-0.010
abundance
Pz2, P(Cl-ThPzCOOMe15%)
X : parts per Million : Proton

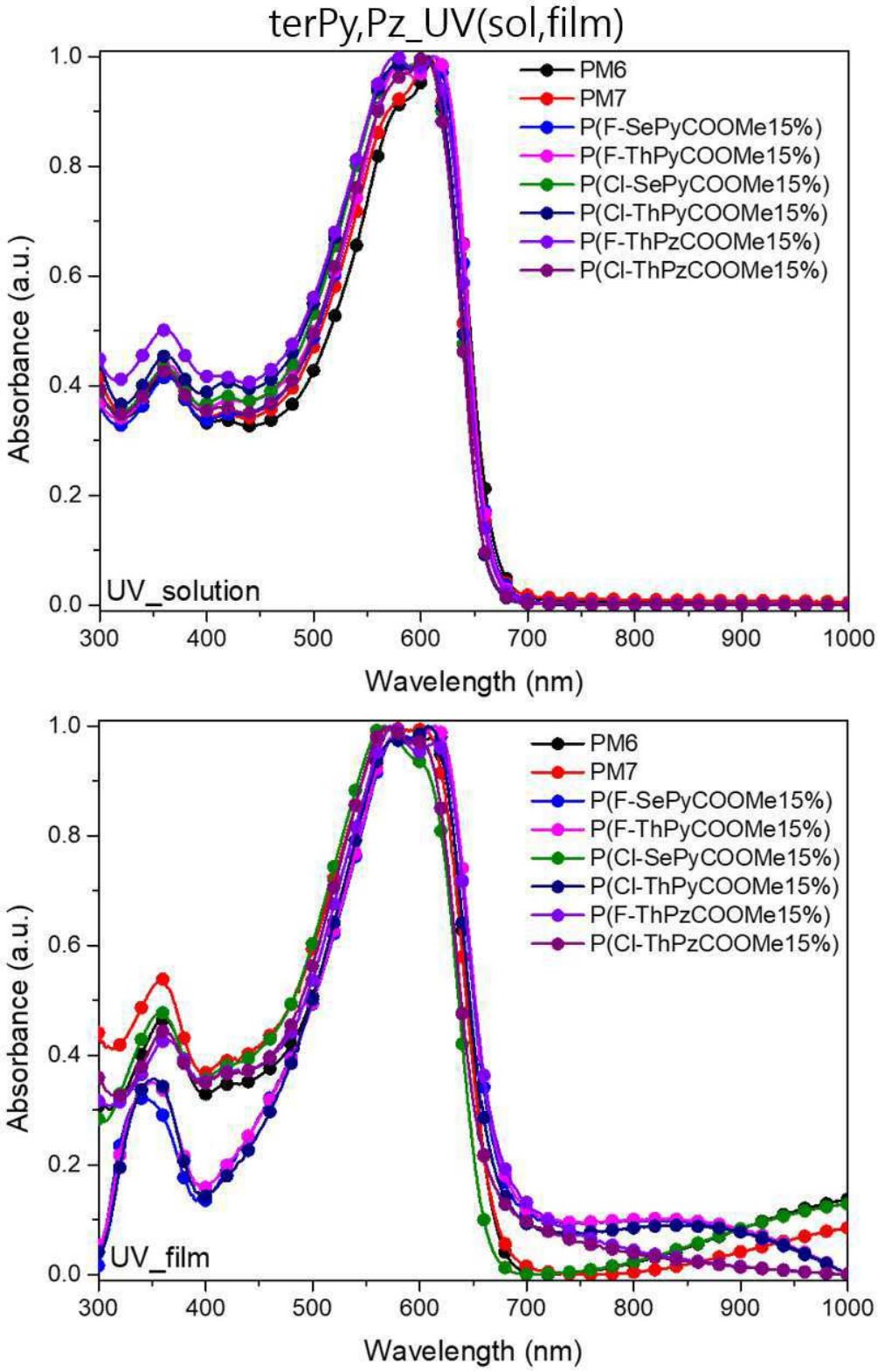
【도 43】


bi_UV(sol,film)
Absorbance (a.u.)
Wavelength (nm)
UV_solution
UV_film
PM6
PM7
P(FEH-ThBnCOOHD)
P(FEH-SeBnCOOEH)
P(ClEH-SeBnCOOEH)
P(FBO-ThBnCOOMe)
P(FBO-SeBnCOOMe)

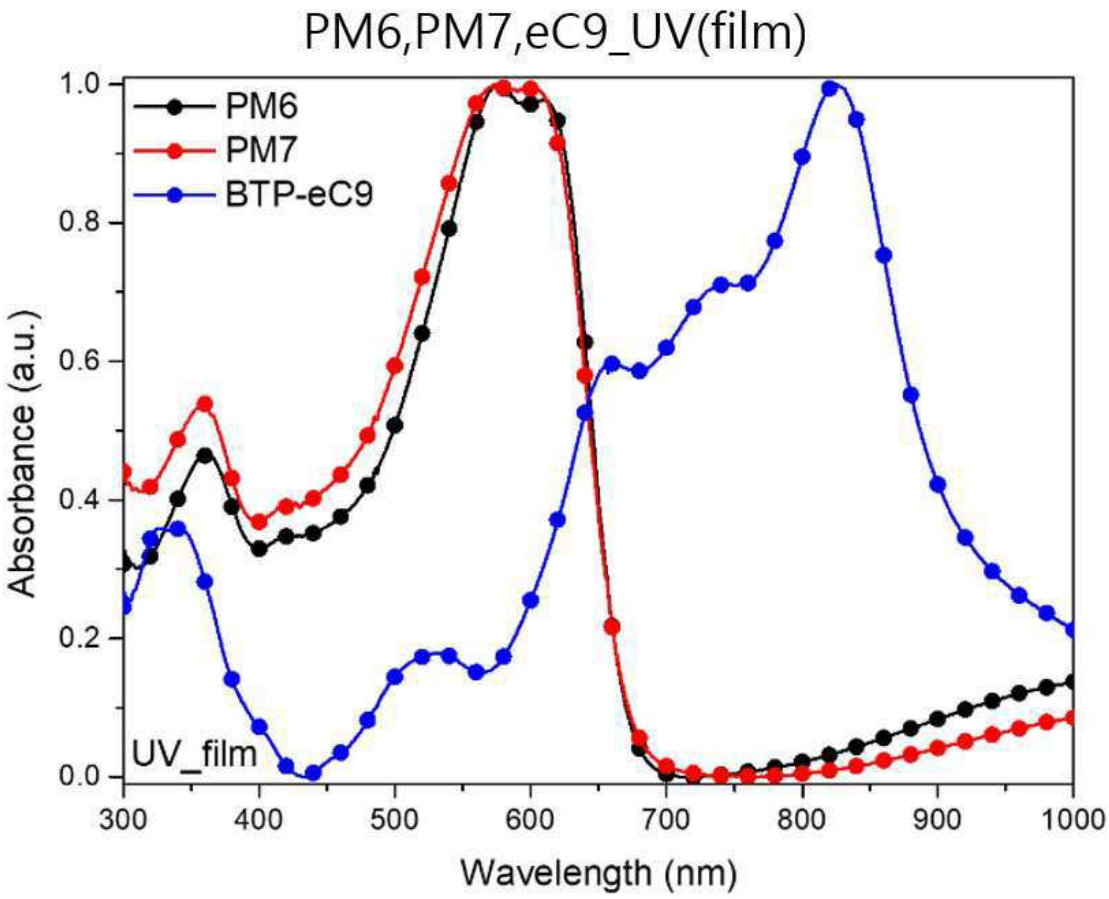
【도 44】


terBn_UV(sol,film)
Absorbance (a.u.)
Wavelength (nm)
UV_solution
UV_film
PM6
PM7
P(F-ThBnCOOHD15%)
P(F-ThBnCOOMe15%)
P(F-ThBnCOOMe30%)
P(F-SeBnCOOHD15%)
P(F-SeBnCOOMe15%)
P(F-SeBnCOOEH15%)
P(Cl-SeBnCOOMe15%)
P(Cl-SeBnCOOEH15%)
P(Cl-SeBnCOOHD15%)
P(Cl-ThBnCOOMe15%)

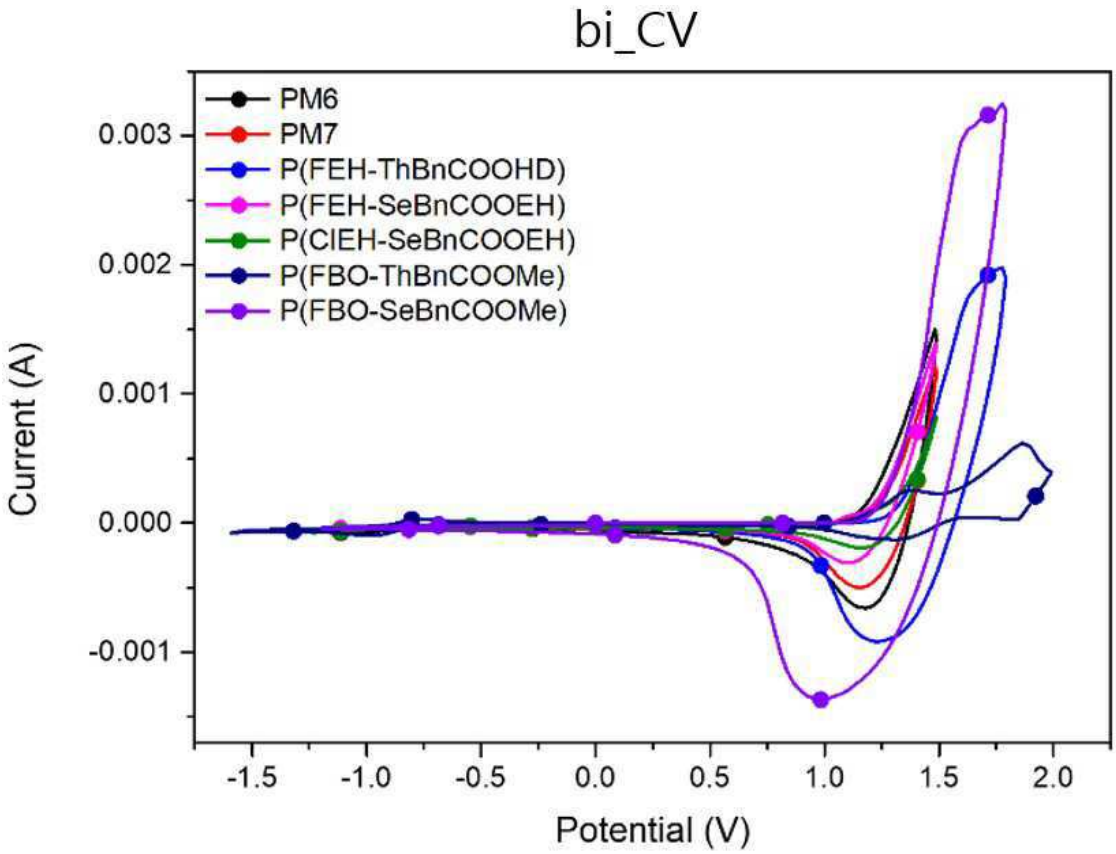
【도 45】


terPy,Pz_UV(sol,film)
Absorbance (a.u.)
Wavelength (nm)
UV_solution
UV_film
PM6
PM7
P(F-SePyCOOMe15%)
P(F-ThPyCOOMe15%)
P(Cl-SePyCOOMe15%)
P(Cl-ThPyCOOMe15%)
P(F-ThPzCOOMe15%)
P(Cl-ThPzCOOMe15%)

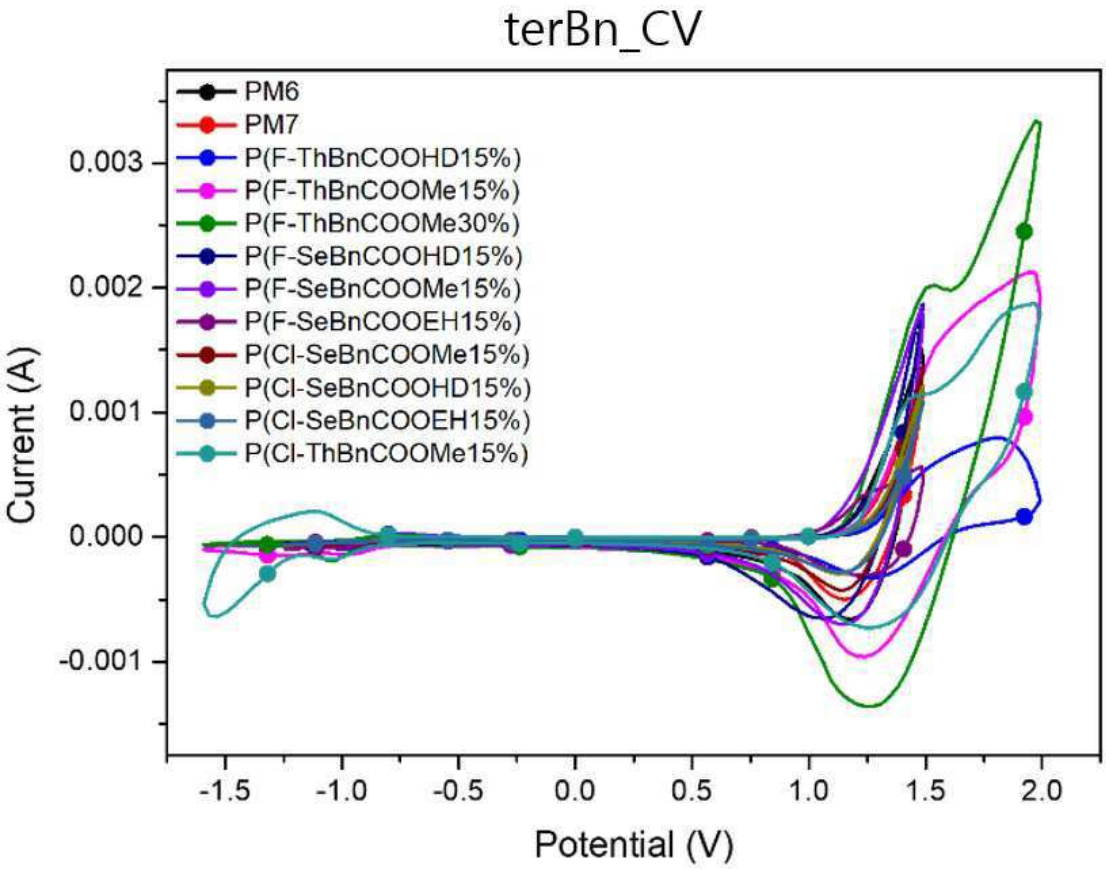
【도 46】


PM6,PM7,eC9_UV(film)
PM6
PM7
BTP-eC9
UV_film
Absorbance (a.u.)
Wavelength (nm)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
300
400
500
600
700
800
900
1000

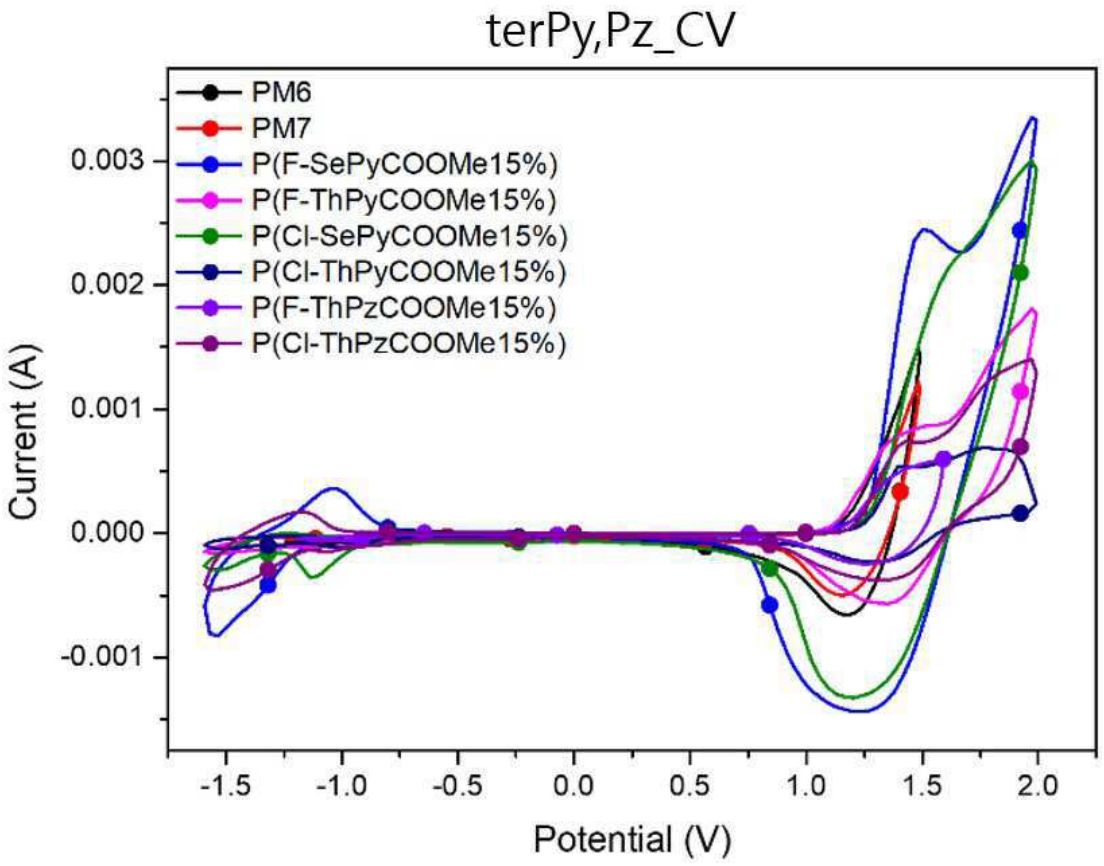
【도 47】


bi_CV
PM6
PM7
P(FEH-ThBnCOOHD)
P(FEH-SeBnCOOEH)
P(ClEH-SeBnCOOEH)
P(FBO-ThBnCOOMe)
P(FBO-SeBnCOOMe)
Current (A)
0.003
0.002
0.001
0.000
-0.001
-1.5
-1.0
-0.5
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
Potential (V)

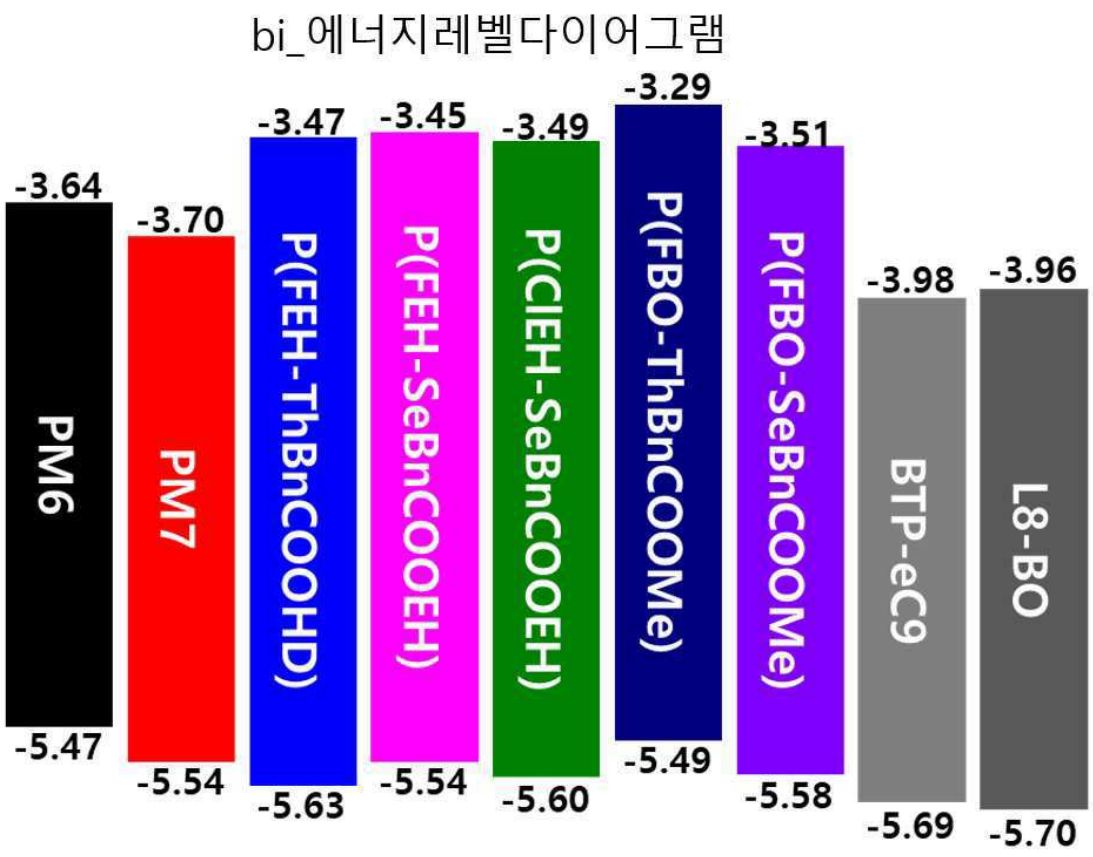
【도 48】


terBn_CV
PM6
PM7
P(F-ThBnCOOHD15%)
P(F-ThBnCOOMe15%)
P(F-ThBnCOOMe30%)
P(F-SeBnCOOHD15%)
P(F-SeBnCOOMe15%)
P(F-SeBnCOOEH15%)
P(Cl-SeBnCOOMe15%)
P(Cl-SeBnCOOHD15%)
P(Cl-SeBnCOOEH15%)
P(Cl-ThBnCOOMe15%)
Current (A)
0.003
0.002
0.001
0.000
-0.001
-1.5
-1.0
-0.5
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
Potential (V)

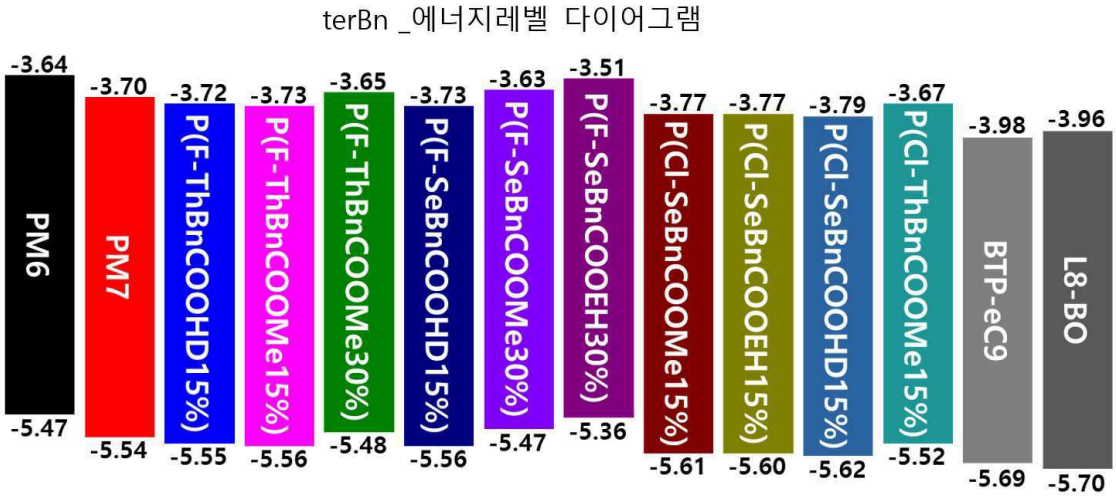
【도 49】


terPy,Pz_CV
PM6
PM7
P(F-SePyCOOMe15%)
P(F-ThPyCOOMe15%)
P(Cl-SePyCOOMe15%)
P(Cl-ThPyCOOMe15%)
P(F-ThPzCOOMe15%)
P(Cl-ThPzCOOMe15%)
Current (A)
0.003
0.002
0.001
0.000
-0.001
-1.5
-1.0
-0.5
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
Potential (V)

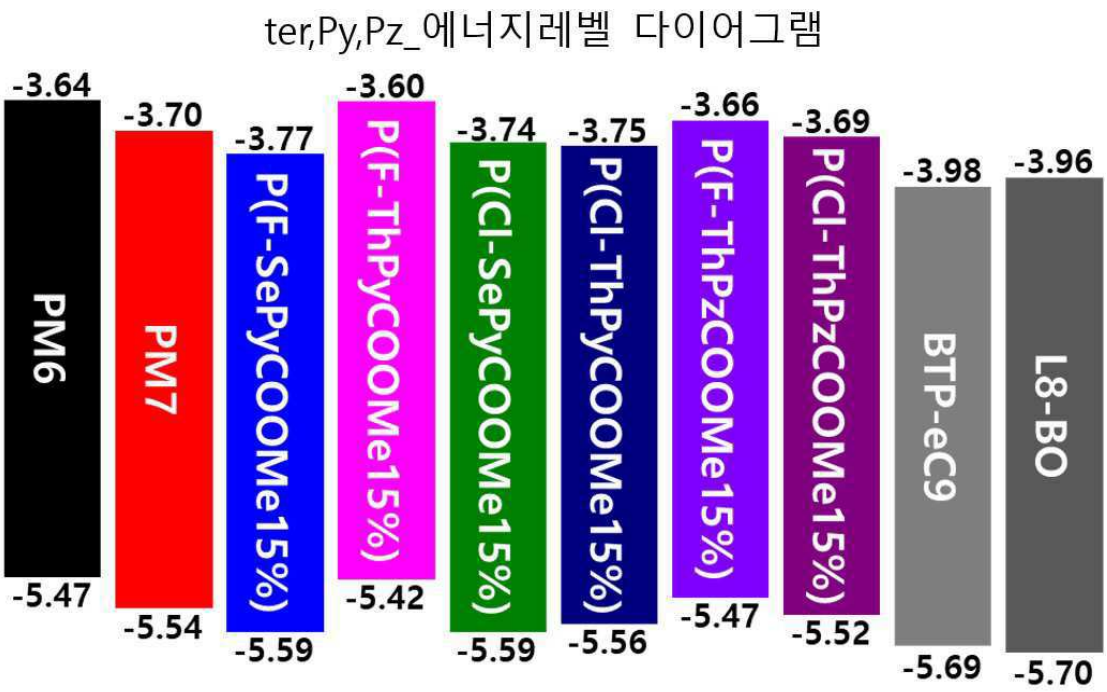
【도 50】


bi_에너지레벨다이어그램
PM6
-3.64
-5.47
PM7
-3.70
-5.54
P(FEH-ThBnCOOHD)
-3.47
-5.63
P(FEH-SeBnCOOEH)
-3.45
-5.54
P(ClEH-SeBnCOOEH)
-3.49
-5.60
P(FBO-ThBnCOOMe)
-3.29
-5.49
P(FBO-SeBnCOOMe)
-3.51
-5.58
BTP-eC9
-3.98
-5.69
L8-BO
-3.96
-5.70

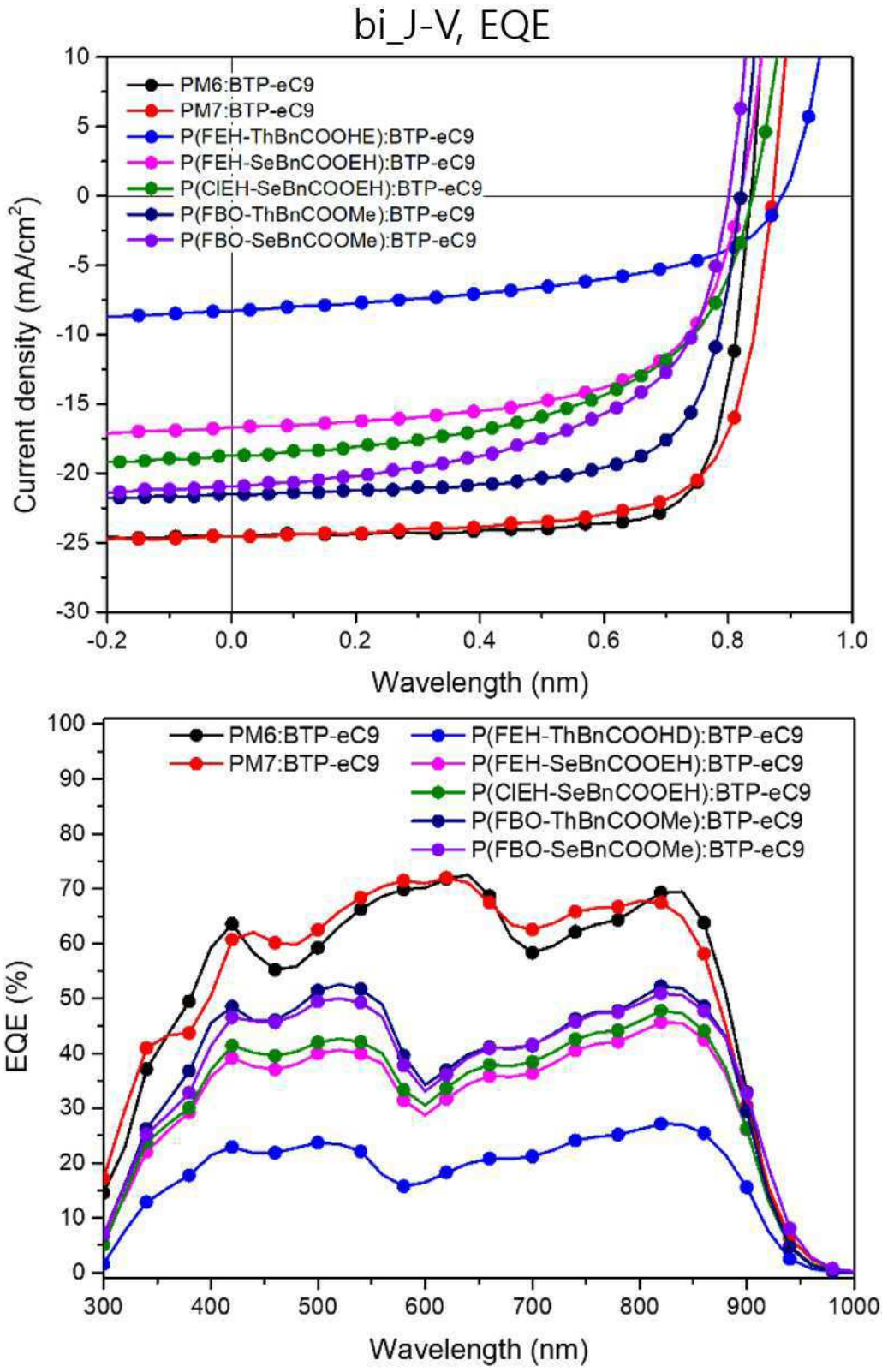
【도 51】


terBn _에너지레벨 다이어그램
PM6
-3.64
-5.47
PM7
-3.70
-5.54
P(F-ThBnCOOHD15%)
-3.72
-5.55
P(F-ThBnCOOMe15%)
-3.73
-5.56
P(F-ThBnCOOMe30%)
-3.65
-5.48
P(F-SeBnCOOHD15%)
-3.73
-5.56
P(F-SeBnCOOMe30%)
-3.63
-5.47
P(F-SeBnCOOEH30%)
-3.51
-5.36
P(Cl-SeBnCOOMe15%)
-3.77
-5.61
P(Cl-SeBnCOOEH15%)
-3.77
-5.60
P(Cl-SeBnCOOHD15%)
-3.79
-5.62
P(Cl-ThBnCOOMe15%)
-3.67
-5.52
BTP-eC9
-3.98
-5.69
L8-BO
-3.96
-5.70

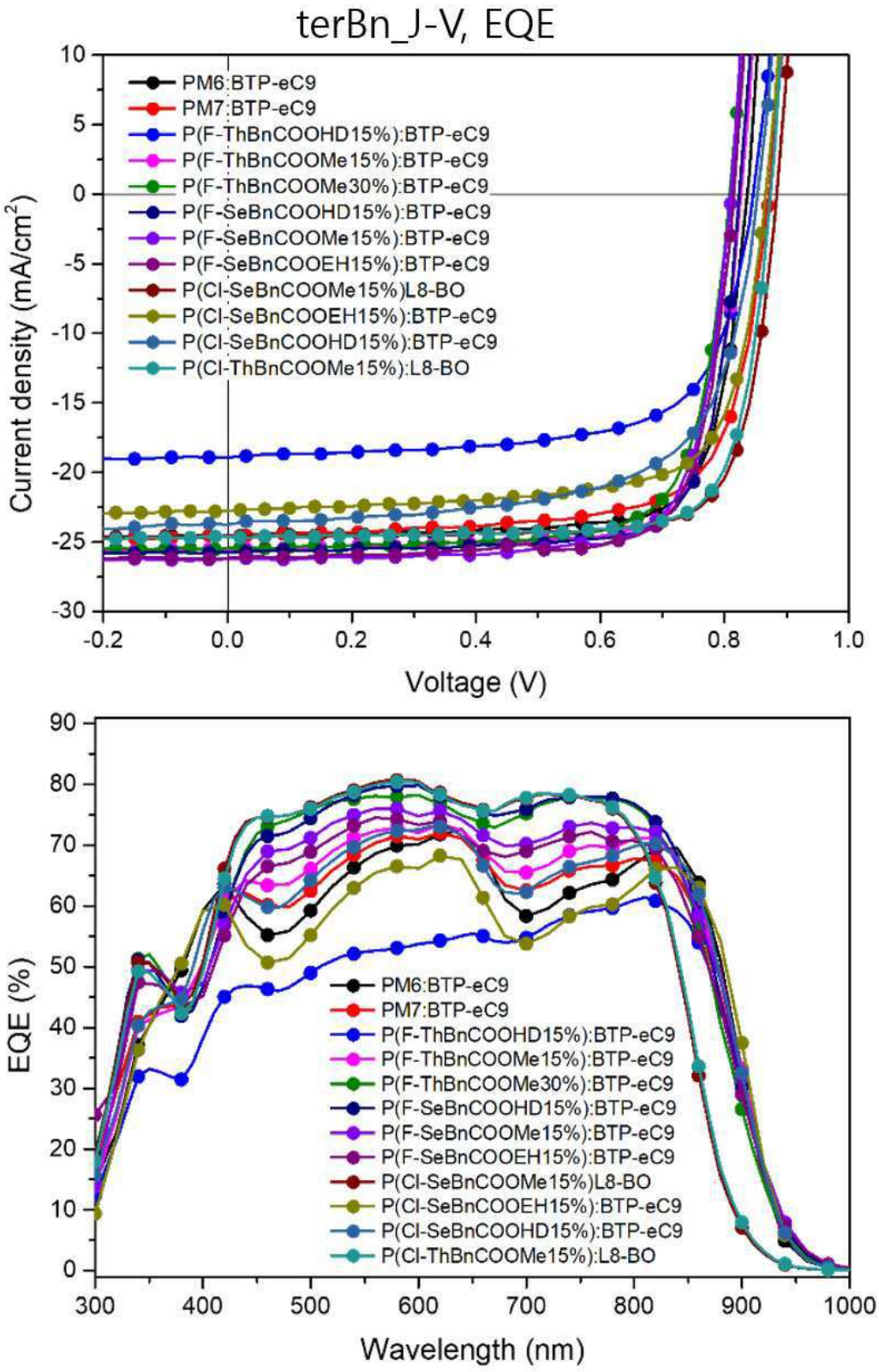
【도 52】


ter,Py,Pz_에너지레벨 다이어그램
-3.64
PM6
-5.47
-3.70
PM7
-5.54
-3.77
P(F-SePyCOOMe15%)
-5.59
-3.60
P(F-ThPyCOOMe15%)
-5.42
-3.74
P(Cl-SePyCOOMe15%)
-5.59
-3.75
P(Cl-ThPyCOOMe15%)
-5.56
-3.66
P(F-ThPzCOOMe15%)
-5.47
-3.69
P(Cl-ThPzCOOMe15%)
-5.52
-3.98
BTP-eC9
-5.69
-3.96
L8-BO
-5.70

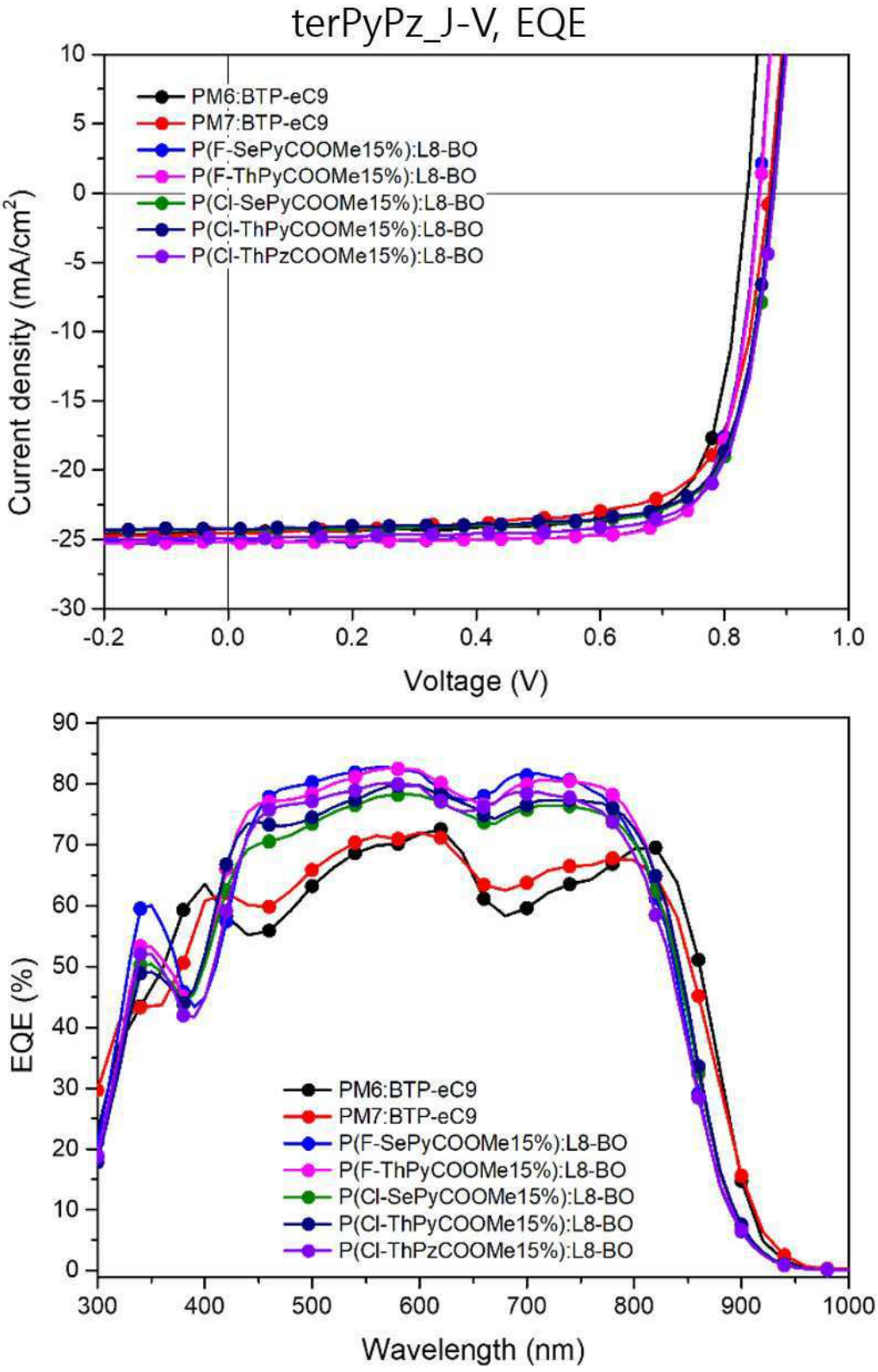
【도 53】


bi_J-V, EQE
PM6:BTP-eC9
PM7:BTP-eC9
P(FEH-ThBnCOOHE):BTP-eC9
P(FEH-SeBnCOOEH):BTP-eC9
P(ClEH-SeBnCOOEH):BTP-eC9
P(FBO-ThBnCOOMe):BTP-eC9
P(FBO-SeBnCOOMe):BTP-eC9
Current density (mA/cm2)
Wavelength (nm)
PM6:BTP-eC9
PM7:BTP-eC9
P(FEH-ThBnCOOHD):BTP-eC9
P(FEH-SeBnCOOEH):BTP-eC9
P(ClEH-SeBnCOOEH):BTP-eC9
P(FBO-ThBnCOOMe):BTP-eC9
P(FBO-SeBnCOOMe):BTP-eC9
EQE (%)
Wavelength (nm)

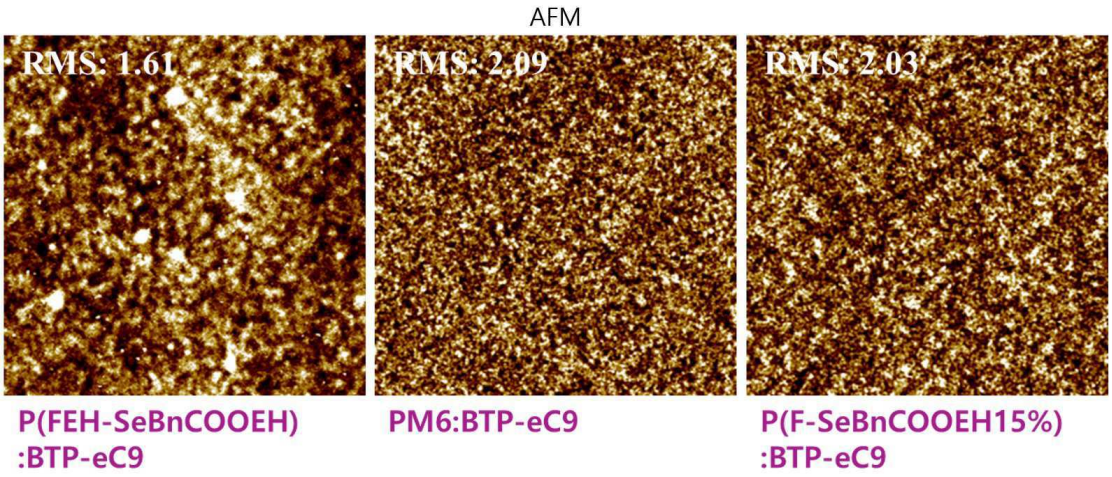
【도 54】


terBn_J-V, EQE
Current density (mA/cm^2)
Voltage (V)
PM6:BTP-eC9
PM7:BTP-eC9
P(F-ThBnCOOHD15%):BTP-eC9
P(F-ThBnCOOMe15%):BTP-eC9
P(F-ThBnCOOMe30%):BTP-eC9
P(F-SeBnCOOHD15%):BTP-eC9
P(F-SeBnCOOMe15%):BTP-eC9
P(F-SeBnCOOEH15%):BTP-eC9
P(Cl-SeBnCOOMe15%)L8-BO
P(Cl-SeBnCOOEH15%):BTP-eC9
P(Cl-SeBnCOOHD15%):BTP-eC9
P(Cl-ThBnCOOMe15%):L8-BO
EQE (%)
Wavelength (nm)

【도 55】


terPyPz_J-V, EQE
Current density (mA/cm^2)
Voltage (V)
PM6:BTP-eC9
PM7:BTP-eC9
P(F-SePyCOOMe15%):L8-BO
P(F-ThPyCOOMe15%):L8-BO
P(Cl-SePyCOOMe15%):L8-BO
P(Cl-ThPyCOOMe15%):L8-BO
P(Cl-ThPzCOOMe15%):L8-BO
EQE (%)
Wavelength (nm)

【도 56】


AFM
RMS: 1.61
RMS: 2.09
RMS: 2.03
P(FEH-SeBnCOOEH)
:BTP-eC9
PM6:BTP-eC9
P(F-SeBnCOOEH15%)
:BTP-eC9