



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년09월06일
(11) 등록번호 10-2441145
(24) 등록일자 2022년09월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 61/12 (2006.01) H01L 31/0256 (2006.01)
H01L 51/42 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 61/126 (2013.01)
C08G 61/12 (2019.01)
(21) 출원번호 10-2018-0070249
(22) 출원일자 2018년06월19일
심사청구일자 2021년03월31일
(65) 공개번호 10-2019-0142948
(43) 공개일자 2019년12월30일
(56) 선행기술조사문헌
Nature Communications, vol.7, Article
number:13651(1-11)
J. Mater. Chem. A, vol.2, pp.15316-15325
KR1020150142834 A
Adv. Mater., vol.27, pp.2938-2944

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
김지훈
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
장송립
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
최희경, 정순성

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 **중합체, 이를 포함하는 조성물 및 이를 포함하는 유기 태양 전지**

(57) 요약

본 명세서에서는 화학식 1의 제1 단위; 및 화학식 2 내지 4 중 어느 하나의 제2 단위를 포함하는 중합체, 이를 포함하는 조성물 및 이를 포함하는 유기 태양 전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1

105
104
103
102
101

(52) CPC특허분류

C08G 61/125 (2013.01)

H01L 51/424 (2013.01)

C08G 2261/144 (2013.01)

C08G 2261/31 (2013.01)

C08G 2261/91 (2013.01)

H01L 2031/0344 (2013.01)

Y02E 10/549 (2020.08)

(72) 발명자

최두환

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

임보규

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

장보미

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

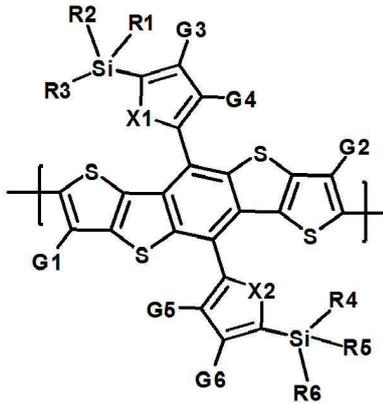
청구범위

청구항 1

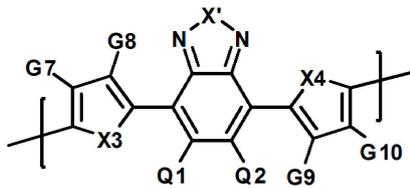
하기 화학식 1로 표시되는 제1 단위; 및

하기 화학식 2 내지 4 중 어느 하나로 표시되는 제2 단위를 포함하는 중합체:

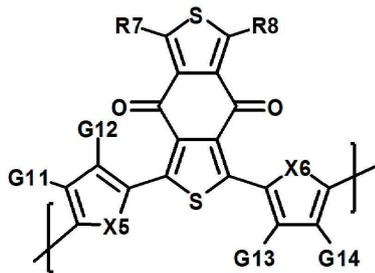
[화학식 1]



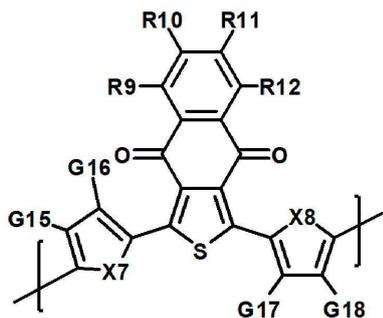
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



상기 화학식 1 내지 4에 있어서,

X1 내지 X8은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 S, Se, 또는 O이고,

X'는 S, O, 또는 NR이며,

R1 내지 R8 및 R은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 알킬기이고,

R9 내지 R12는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 또는 치환 또는 비치환된 알킬기이며,

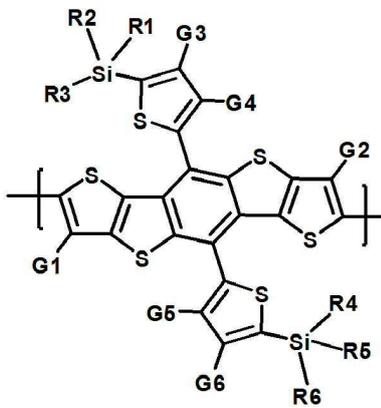
Q1 및 Q2는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠기이고,

G1 내지 G18는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 할로젠기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 또는 치환 또는 비치환된 알콕시기이다.

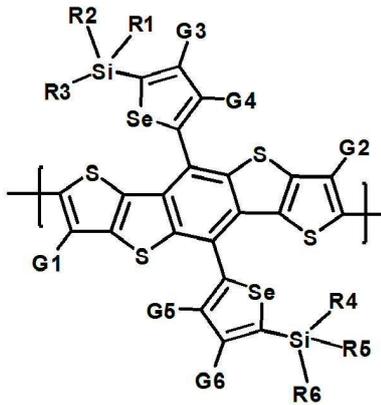
청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 제1 단위는 하기 화학식 1-1 내지 1-3 중 어느 하나로 표시되는 것인 중합체:

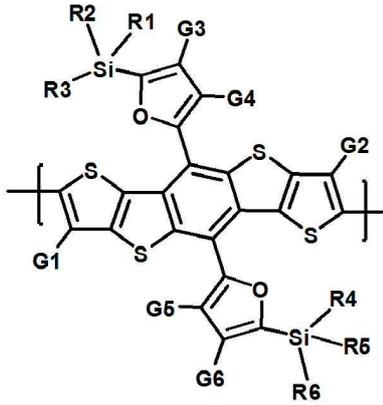
[화학식 1-1]



[화학식 1-2]



[화학식 1-3]



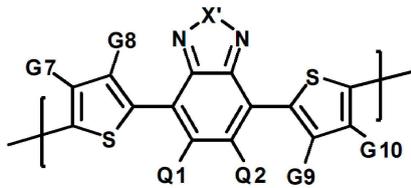
상기 화학식 1-1 내지 1-3에 있어서,

G1 내지 G6 및 R1 내지 R6의 정의는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

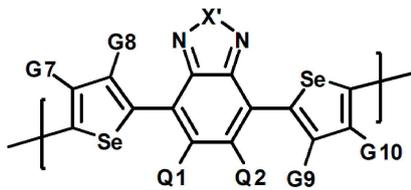
청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 제2 단위는 하기 화학식 2-1 내지 2-3, 3-1 내지 3-3 및 4-1 내지 4-3 중 어느 하나로 표시되는 것인 중합체:

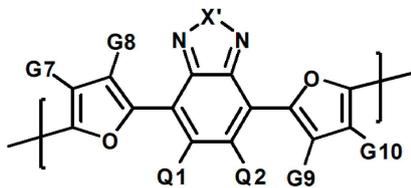
[화학식 2-1]



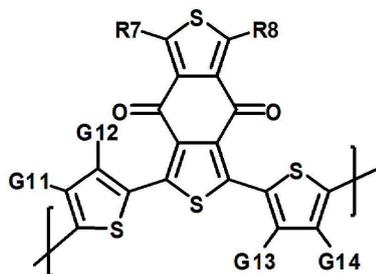
[화학식 2-2]



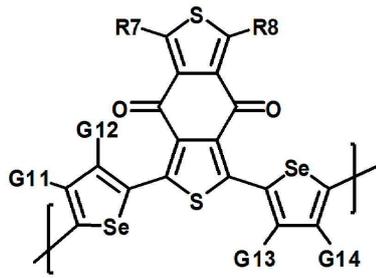
[화학식 2-3]



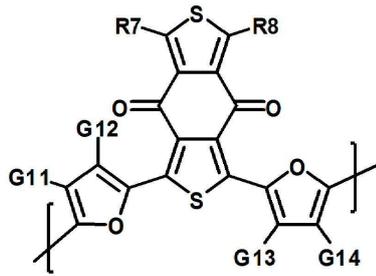
[화학식 3-1]



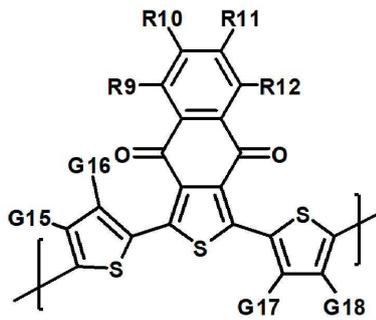
[화학식 3-2]



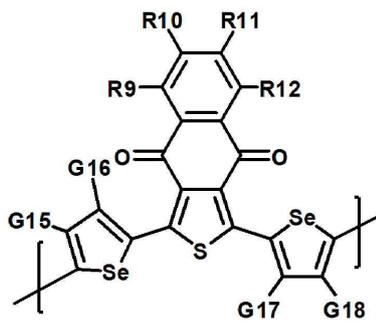
[화학식 3-3]



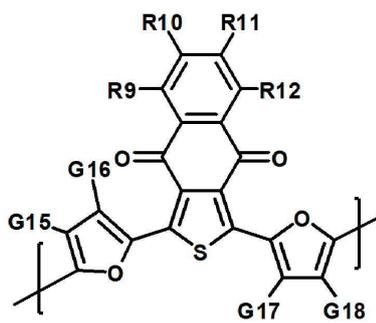
[화학식 4-1]



[화학식 4-2]



[화학식 4-3]

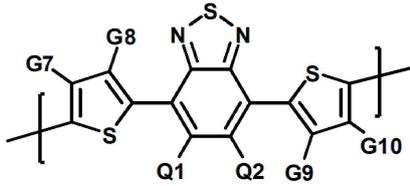


상기 화학식 2-1 내지 2-3, 3-1 내지 3-3 및 4-3 내지 4-3에 있어서,
 Q1, Q2, G7 내지 G10 및 X'의 정의는 상기 화학식 2에서 정의한 바와 같고,
 G11 내지 G14, R7 및 R8의 정의는 상기 화학식 3에서 정의한 바와 같으며,
 G15 내지 G18 및 R9 내지 R12의 정의는 상기 화학식 4에서 정의한 바와 같다.

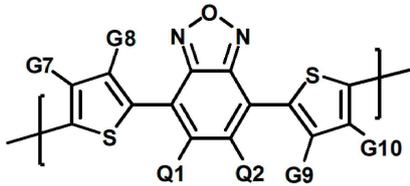
청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 제2 단위는 하기 화학식 2-4 내지 2-12 중 어느 하나로 표시되는 것인 중합체:

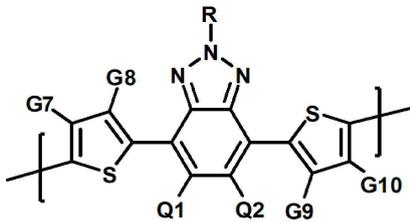
[화학식 2-4]



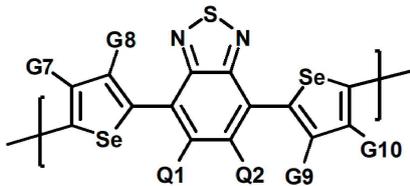
[화학식 2-5]



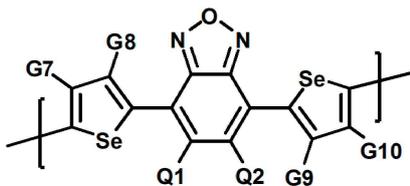
[화학식 2-6]



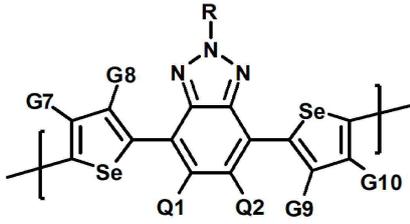
[화학식 2-7]



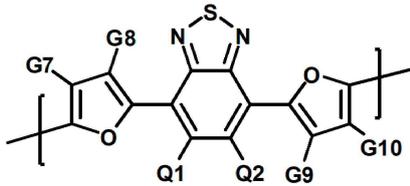
[화학식 2-8]



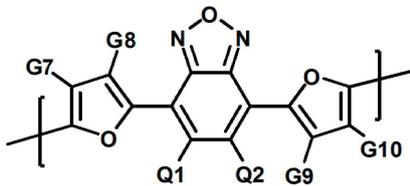
[화학식 2-9]



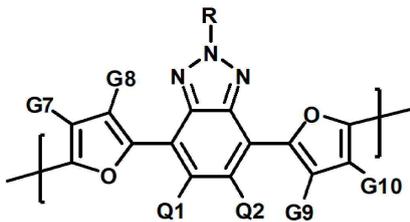
[화학식 2-10]



[화학식 2-11]



[화학식 2-12]



상기 화학식 2-4 내지 2-12에 있어서,

Q1, Q2 및 G7 내지 G10의 정의는 상기 화학식 2에서 정의한 바와 같고,

R은 치환 또는 비치환된 알킬기이다.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 중합체는 하기 화학식 5 또는 6으로 표시되는 단위를 포함하는 것인 중합체:

[화학식 5]



[화학식 6]



상기 화학식 5 및 6에 있어서,

A는 상기 화학식 1로 표시되는 제1 단위이고,

B는 상기 화학식 2 내지 4 중 어느 하나로 표시되는 제2 단위이며,

l은 몰분율로서 $0 < l < 1$ 이며,

m은 몰분율로서 $0 < m < 1$ 이고,

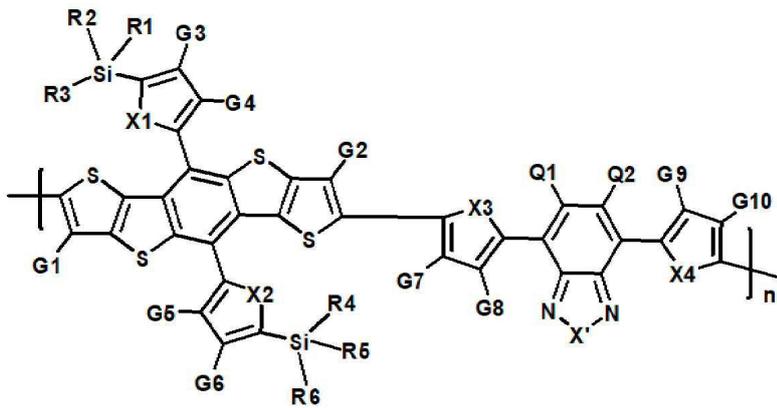
$l + m = 1$ 이고,

n은 단위의 반복수로서, 1 내지 10,000의 정수이다.

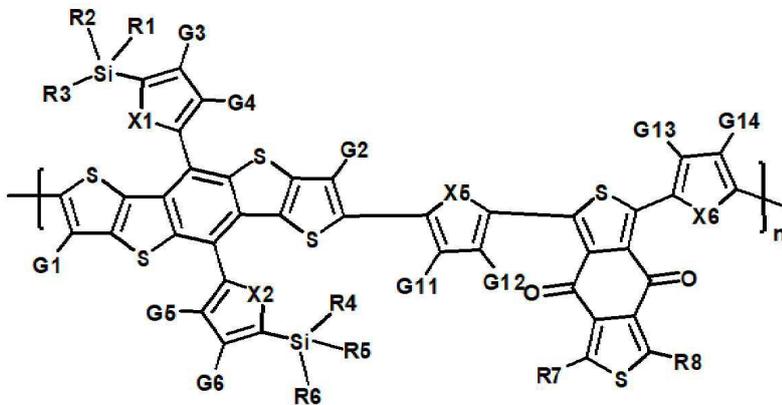
청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 중합체는 하기 화학식 5-1 내지 5-3 및 6-1 내지 6-3 중 어느 하나로 표시되는 단위를 포함하는 것인 중합체:

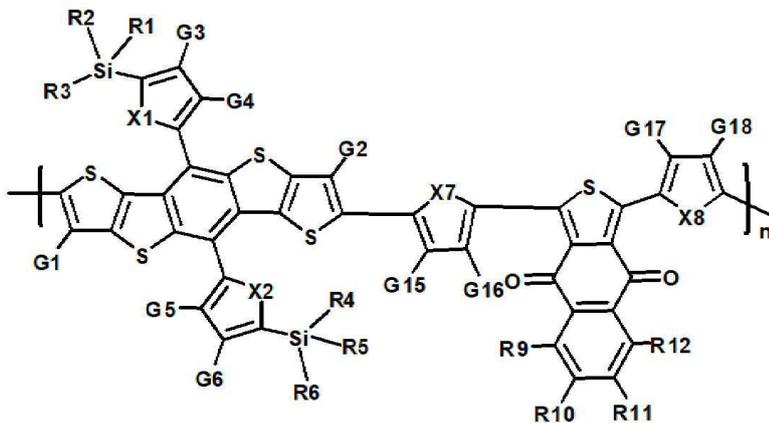
[화학식 5-1]



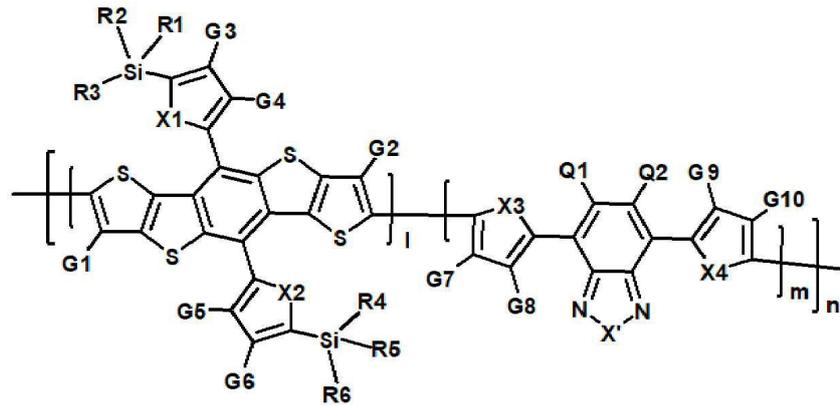
[화학식 5-2]



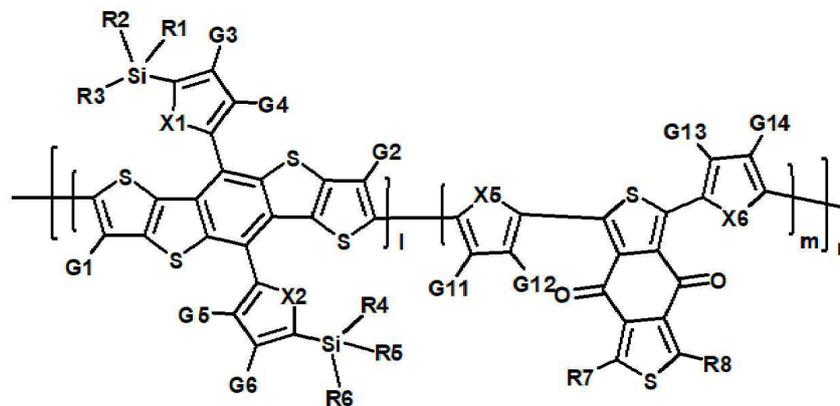
[화학식 5-3]



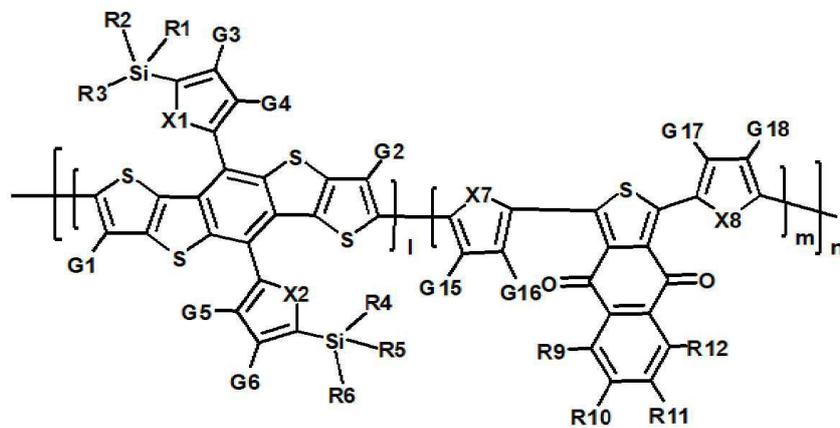
[화학식 6-1]



[화학식 6-2]



[화학식 6-3]



상기 화학식 5-1 내지 5-3 및 6-1 내지 6-3에 있어서,

X1, X2, G1 내지 G6 및 R1 내지 R6의 정의는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같으며,

X3, X4, Q1, Q2, G7 내지 G10 및 X'의 정의는 상기 화학식 2에서 정의한 바와 같고,

X5, X6, G11 내지 G14, R7 및 R8의 정의는 상기 화학식 3에서 정의한 바와 같으며,

X7, X8, G15 내지 G18 및 R9 내지 R12의 정의는 상기 화학식 4에서 정의한 바와 같고,

l은 몰분율로서 $0 < l < 1$ 이며,

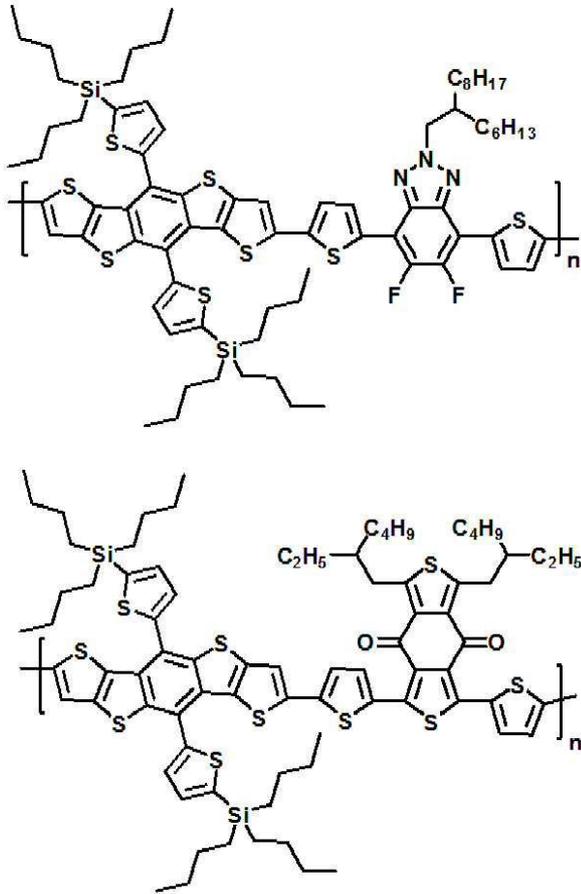
m은 몰분율로서 $0 < m < 1$ 이고,

$l + m = 1$ 이고,

n은 단위의 반복수로서, 1 내지 10,000의 정수이다.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 중합체는 하기 화학식 중에서 선택되는 것인 중합체:



상기 화학식에 있어서,

n은 단위의 반복수로서, 1 내지 10,000의 정수이다.

청구항 8

청구항 1에 있어서, 상기 중합체의 HOMO 에너지 준위는 5 eV 내지 5.9 eV인 것인 중합체.

청구항 9

청구항 1에 있어서, 상기 중합체의 수평균 분자량은 5,000 내지 1,000,000 g/mol 인 것인 중합체.

청구항 10

청구항 1에 있어서, 상기 중합체의 분자량 분포는 1 내지 10인 것인 중합체.

청구항 11

청구항 1 내지 10 중 어느 한 항에 따른 중합체를 포함하는 유기 태양 전지용 조성물.

청구항 12

청구항 11에 있어서, 상기 유기 태양 전지용 조성물은 전자 주개 물질 및 전자 받개 물질을 포함하고, 상기 전자 주개 물질은 상기 중합체를 포함하고, 상기 전자 받개 물질은 비풀러렌계 화합물(Non-Fullerene)을 포함하는 것인 유기 태양 전지용 조성물.

청구항 13

청구항 12에 있어서, 상기 전자 주개 물질 및 상기 전자 받개 물질은 벌크 헤테로 정션(BHJ)를 구성하는 것인 유기 태양 전지용 조성물.

청구항 14

청구항 12에 있어서, 상기 유기 태양 전지용 조성물은 첨가제를 더 포함하는 것인 유기 태양 전지용 조성물.

청구항 15

제1 전극; 상기 제1 전극과 대향하여 구비되는 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 구비되고, 광활성층을 포함하는 1층 이상의 유기물층을 포함하고, 상기 유기물층 중 1층 이상은 청구항 11에 따른 유기 태양 전지용 조성물을 포함하는 것인 유기 태양 전지.

청구항 16

청구항 15에 있어서, 상기 광활성층은 상기 유기 태양 전지용 조성물을 포함하는 것인 유기 태양 전지.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 명세서는 중합체, 이를 포함하는 조성물 및 이를 포함하는 유기 태양 전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 유기 태양 전지는 광기전력효과(photovoltaic effect)를 응용함으로써 태양에너지를 직접 전기에너지로 변환할 수 있는 소자이다. 태양전지는 박막을 구성하는 물질에 따라 무기 태양전지와 유기 태양전지로 나뉠 수 있다. 전형적인 태양 전지는 무기 반도체인 결정성 실리콘(Si)을 도핑(doping)하여 p-n 접합으로 만든 것이다. 빛을 흡수하여 생기는 전자와 정공은 p-n 접합점까지 확산되고 그 전계에 의하여 가속되어 전극으로 이동한다. 이 과정의 전력변환 효율은 외부 회로에 주어지는 전력과 태양전지에 들어간 태양전력의 비로 정의되며, 현재 표준화된 가상 태양 조사 조건으로 측정 시 24%정도까지 달성되었다. 그러나 종래 무기 태양전지는 이미 경제성과 재료상의 수급에서 한계를 보이고 있기 때문에, 가공이 쉬우며 저렴하고 다양한 기능성을 가지는 유기물 반도체 태양전지가 장기적인 대체 에너지원으로 각광받고 있다.

[0003] 태양전지는 태양 에너지로부터 가능한 많은 전기 에너지를 출력할 수 있도록 효율을 높이는 것이 중요하다. 이러한 태양전지의 효율을 높이기 위해서는 반도체 내부에서 가능한 많은 엑시톤을 생성하는 것도 중요하지만 생성된 전하를 손실됨 없이 외부로 끌어내는 것 또한 중요하다. 전하가 손실되는 원인 중의 하나가 생성된 전자 및 정공이 재결합(recombination)에 의해 소멸하는 것이다. 생성된 전자나 정공이 손실되지 않고 전극에 전달되기 위한 방법으로 다양한 방법이 제시되고 있으나, 대부분 추가 공정이 요구되고 이에 따라 제조 비용이 상승할 수 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0004] (비특허문헌 0001) Two-layer organic photovoltaic cell(C.W.Tang, Appl. Phys. Lett., 48, 183.(1986))
 (비특허문헌 0002) Polymer Photovoltaic Cells: Efficiencies via Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions(G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, Science, 270, 1789. (1995))

발명의 내용

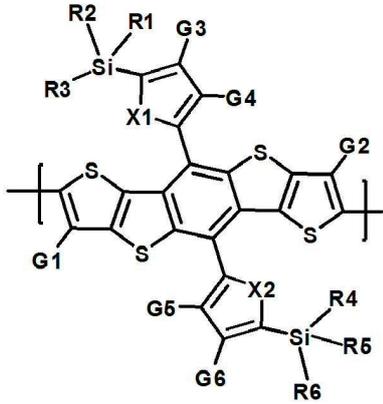
해결하려는 과제

[0005] 본 명세서는 중합체, 이를 포함하는 조성물 및 이를 포함하는 유기 태양 전지를 제공한다.

과제의 해결 수단

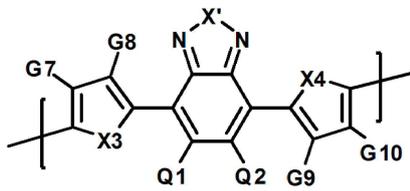
[0006] 본 명세서의 일 실시상태는 하기 화학식 1로 표시되는 제1 단위; 및 하기 화학식 2 내지 4 중 어느 하나로 표시되는 제2 단위를 포함하는 중합체를 제공한다.

[0007] [화학식 1]



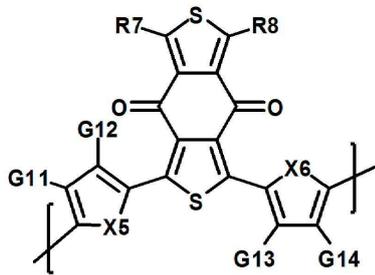
[0008]

[0009] [화학식 2]



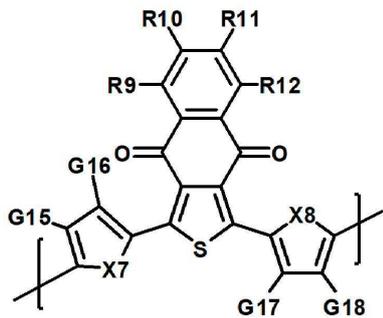
[0010]

[0011] [화학식 3]



[0012]

[0013] [화학식 4]



[0014]

[0015] 상기 화학식 1 내지 4에 있어서,

[0016] X1 내지 X8은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 S, Se, 또는 O이고,

[0017] X'는 S, O, 또는 NR이며,

[0018] R1 내지 R8 및 R은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 알킬기이고,

[0019] R9 내지 R12는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 또는 치환 또는 비치환된 알킬기이며,

- [0020] Q1 및 Q2는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠기이고,
- [0021] G1 내지 G18는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 할로젠기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 또는 치환 또는 비치환된 알콕시기이다.
- [0022] 본 명세서의 일 실시상태는 상기 중합체를 포함하는 유기 태양 전지용 조성물을 제공한다.
- [0023] 또한, 본 명세서의 또 하나의 실시상태는 제1 전극; 상기 제1 전극과 대향하여 구비되는 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 구비되고, 광활성층을 포함하는 1층 이상의 유기물층을 포함하고, 상기 유기물층 중 1층 이상은 전술한 유기 태양 전지용 조성물을 포함하는 것인 유기 태양 전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0024] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 중합체는 전기전도성 물질로 열적 안정성을 가지며, 우수한 용해도 및 높은 전하이동도를 갖는다. 따라서, 유기 태양 전지에 적용하는 경우에 우수한 전기적 특성을 나타낼 수 있다.
- [0025] 또한, 본 명세서의 일 실시상태에 따른 중합체는 HOMO 에너지 준위가 낮아, 이를 포함하는 유기 태양 전지를 구현하는 경우에 효율의 특성이 우수하다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 본 명세서의 일 실시상태에 따른 유기 태양 전지를 나타낸 도이다.
- 도 2는 본 명세서의 중합체 1 및 2를 각각 클로로벤젠에 녹인 용액의 UV-Vis 흡광 스펙트럼, 중합체 1 및 2를 각각 클로로벤젠에 녹여 만든 필름 샘플의 UV-Vis 흡광 스펙트럼을 나타낸 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

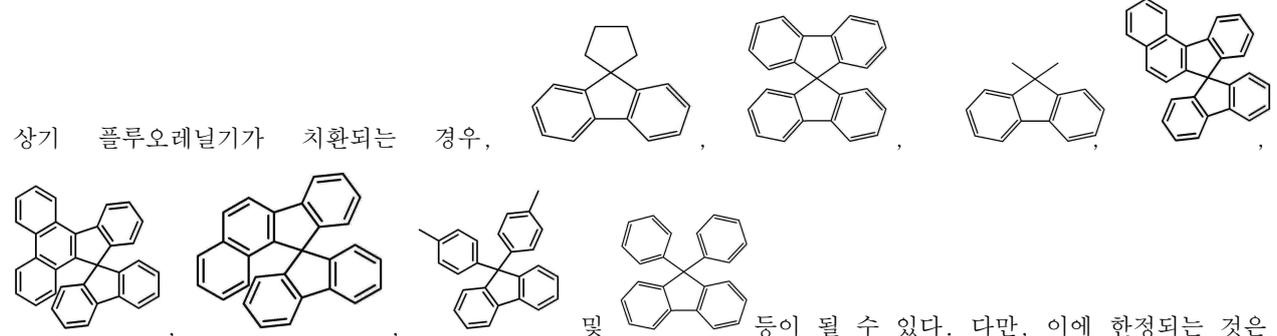
- [0027] 이하, 본 명세서에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.
- [0028] 본 명세서의 일 실시상태는 상기 화학식 1로 표시되는 제1 단위; 및 상기 화학식 2 내지 4 중 어느 하나로 표시되는 제2 단위를 포함하는 중합체를 제공한다.
- [0029] 본 명세서에 있어서 '단위'란 중합체의 단량체에 포함되는 반복되는 구조로서, 단량체가 중합에 의하여 중합체 내에 결합된 구조를 의미한다.
- [0030] 본 명세서에 있어서 '단위를 포함'의 의미는 중합체 내의 주쇄에 포함된다는 의미이다.
- [0031] 본 명세서에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0032] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 제1 단위는 디티에노벤젠 코어에 양쪽으로 알킬실릴기로 치환된 5원 헤테로고리를 포함하므로, 상기 알킬실릴기로 치환된 5원 헤테로고리는 알킬기로 치환된 5원 헤테로고리인 단위를 포함하는 중합체를 포함하는 유기 태양 전지 보다 향상된 광-전 변환효율을 나타낸다.
- [0033] 또한, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 제1 단위는 디티에노벤젠 코어에 양쪽으로 알킬실릴기로 치환된 5원 헤테로고리를 포함하므로, 알킬기로 치환된 5원 헤테로고리 보다 우수한 결정성을 나타낼 수 있고, 알킬실릴기의 유도 전자 당김 효과(inductive electron withdrawing effect)에 의해 전자 주개 소재로 적합한 보다 낮은 HOMO 에너지 준위를 나타내어 이를 포함하는 유기 태양 전지에서의 높은 개방전압을 유도할 수 있다.
- [0034] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 중합체는 상기 화학식 1로 표시되는 제1 단위를 전자를 주는 도너 유닛(donor unit)으로 포함하고, 상기 화학식 2 내지 4 중 어느 하나로 표시되는 제2 단위를 전자를 받는 억셉터 유닛(acceptor unit)으로 포함하므로, 상기 중합체는 에너지 레벨, 빛의 흡수 영역 및 분자 배열이 적절하게 이루어지고, 전기전도성 물질로 열적 안정성을 가지며, 우수한 용해도 및 높은 전하이동도를 갖는다. 따라서, 이를 포함하는 유기 태양 전지는 우수한 전기적 특성을 나타낼 수 있다.
- [0035] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 제2 단위인 상기 화학식 2 내지 4는 공통적으로 퀴놀로이드(quinoid) 효과에 의해 구조적으로 안정화되어, 전자를 받아들이는 억셉터 유닛으로 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 화학식 2의 -N-X'-N-의 구조적 효과에 의하여 -N-X'-N-를 포함하는 5원 고리에 축합된 벤젠고리에 퀴놀로이드(quinoid) 효과를 가져오기 때문에, 전자 주개 소재의 억셉터 유닛(acceptor unit)으로 사용하기에 적합하며,

상기 화학식 3 및 4는 케톤을 포함하는 6원 고리에 의해 케톤을 포함하는 6원 고리에 축합된 티오펜고리의 퀴놀로이드(quinoid) 구조를 안정화하기 때문에, 억셉터 유닛(acceptor unit)으로 사용되기에 적합하다.

- [0036] 따라서, 상기 화학식 1로 표시되는 제1 단위를 도너 유닛(donor unit) 및 상기 화학식 2 내지 4 중 어느 하나로 표시되는 제2 단위를 억셉터 유닛(acceptor unit)으로 포함하는 중합체는 도너 유닛(donor unit)의 HOMO에너지 준위, 억셉터 유닛(acceptor unit)의 HOMO에너지 준위 또는 LUMO-HOMO에너지 준위의 새로운 에너지 준위를 형성하고, 억셉터 유닛(acceptor unit)의 전자를 당기는 능력에 따라 상기 중합체의 HOMO에너지 준위가 결정된다. 또한, 상기 중합체에 포함되는 도너/억셉터(donor/acceptor)시스템은 분자 내부의 상호작용으로 인해 장파장 영역의 빛을 흡수하는 장점이 있다.
- [0037] 본 명세서에서 치환기들의 예시들은 아래에서 설명하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0038] 상기 "치환"이라는 용어는 화합물의 탄소 원자에 결합된 수소 원자가 다른 치환기로 바뀌는 것을 의미하며, 치환되는 위치는 수소 원자가 치환되는 위치 즉, 치환기가 치환 가능한 위치라면 한정하지 않으며, 2 이상 치환되는 경우, 2 이상의 치환기는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0039] 본 명세서에서 "치환 또는 비치환된"이라는 용어는 중수소; 할로젠기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 알킬티옥시기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 및 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택된 1개 이상의 치환기로 치환되었거나 상기 예시된 치환기 중 2 이상의 치환기가 연결된 치환기로 치환되거나, 또는 어떠한 치환기도 갖지 않는 것을 의미한다. 예컨대, "2 이상의 치환기가 연결된 치환기"는 비페닐기일 수 있다. 즉, 비페닐기는 아릴기일 수도 있고, 2개의 페닐기가 연결된 치환기로 해석될 수 있다.
- [0040] 본 명세서에 있어서, 할로젠기의 예로는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드가 있다.
- [0041] 본 명세서에 있어서, 상기 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 1 내지 30인 것이 바람직하다. 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, n-프로필, 이소프로필, 부틸, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, sec-부틸, 1-메틸-부틸, 1-에틸-부틸, 펜틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, tert-펜틸, 헥실, n-헥실, 1-메틸펜틸, 2-메틸펜틸, 4-메틸-2-펜틸, 3,3-디메틸부틸, 2-에틸부틸, 헵틸, n-헵틸, 1-메틸헥실, 시클로펜틸메틸, 시클로헥실메틸, 옥틸, n-옥틸, tert-옥틸, 1-메틸헵틸, 2-에틸헥실, 2-프로필펜틸, n-노닐, 2,2-디메틸헵틸, 1-에틸-프로필, 1,1-디메틸-프로필, 이소헥실, 2-메틸펜틸, 4-메틸헥실, 5-메틸헥실 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.
- [0042] 본 명세서에 있어서, 시클로알킬기는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 3 내지 30인 것이 바람직하며, 구체적으로 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 3-메틸시클로펜틸, 2,3-디메틸시클로펜틸, 시클로헥실, 3-메틸시클로헥실, 4-메틸시클로헥실, 2,3-디메틸시클로헥실, 3,4,5-트리메틸시클로헥실, 4-tert-부틸시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0043] 본 명세서에 있어서, 상기 알콕시기는 직쇄, 분지쇄 또는 고리쇄일 수 있다. 알콕시기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 1 내지 30인 것이 바람직하다. 구체적으로, 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, i-프로필옥시, n-부톡시, 이소부톡시, tert-부톡시, sec-부톡시, n-펜틸옥시, 네오펜틸옥시, 이소펜틸옥시, n-헥실옥시, 3,3-디메틸부틸옥시, 2-에틸부틸옥시, n-옥틸옥시, n-노닐옥시, n-데실옥시, 벤질옥시, p-메틸벤질옥시 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0044] 본 명세서에 있어서, 알킬티옥시기 중의 알킬기는 전술한 알킬기의 예시와 같다. 구체적으로 알킬티옥시기로는 메틸티옥시기, 에틸티옥시기, tert-부틸티옥시기, 헥실티옥시기, 옥틸티옥시기 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0045] 본 명세서에 있어서, 실릴기는 구체적으로 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, t-부틸디메틸실릴기, 비닐디메틸실릴기, 프로필디메틸실릴기, 트리페닐실릴기, 디페닐실릴기, 페닐실릴기 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0046] 본 명세서에서 상기 아릴기가 단환식 아릴기인 경우 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 6 내지 30인 것이 바람직하다. 구체적으로 단환식 아릴기로는 페닐기, 바이페닐기, 터페닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0047] 본 명세서에서 상기 아릴기가 다환식 아릴기인 경우 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 10 내지 24인 것이 바람직하다. 구체적으로 다환식 아릴기로는 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트릴기, 플라레닐기, 페릴레닐기,

크라이세닐기, 플루오레닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0048] 본 명세서에 있어서, 상기 플루오레닐기는 치환될 수 있으며, 인접한 치환기들이 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

[0049] 상기 플루오레닐기가 치환되는 경우,  등이 될 수 있다. 다만, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0050] 본 명세서에 있어서, 헤테로 고리기는 탄소가 아닌 원자, 이종원자를 1 이상 포함하는 것으로서, 구체적으로 상기 이종 원자는 O, N, Se 및 S 등으로 이루어진 군에서 선택되는 원자를 1 이상 포함할 수 있다. 헤테로 고리기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 2 내지 30인 것이 바람직하다. 헤테로 고리기의 예로는 티오펜기, 퓨란기, 피롤기, 이미다졸기, 티아졸기, 옥사졸기, 옥사디아졸기, 트리아졸기, 피리딘기, 비피리딘기, 피리미딘기, 트리아진기, 트리아졸기, 아크리딘기, 피리다진기, 피라지닐기, 퀴놀리닐기, 퀴나졸린기, 퀴녹살리닐기, 프탈라지닐기, 피리도 피리미디닐기, 피리도 피라지닐기, 피라지노 피라지닐기, 이소퀴놀린기, 인돌기, 카바졸기, 벤즈옥사졸기, 벤즈이미다졸기, 벤조티아졸기, 벤조카바졸기, 벤조티오펜기, 디벤조티오펜기, 벤조퓨라닐기, 페난트롤린기(phenanthroline), 이소옥사졸릴기, 티아디아졸릴기, 페노티아지닐기 및 디벤조퓨라닐기 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0051] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1에 있어서, X1은 S이다.

[0052] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1에 있어서, X1은 Se이다.

[0053] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1에 있어서, X1은 O이다.

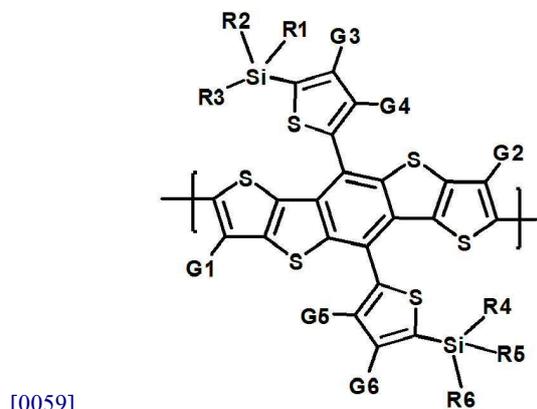
[0054] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1에 있어서, X2는 S이다.

[0055] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1에 있어서, X2는 Se이다.

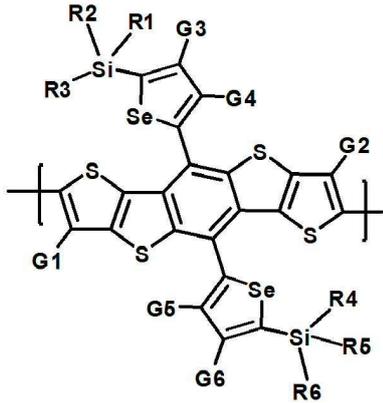
[0056] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1에 있어서, X2는 O이다.

[0057] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 단위는 하기 화학식 1-1 내지 1-3 중 어느 하나로 표시된다.

[0058] [화학식 1-1]

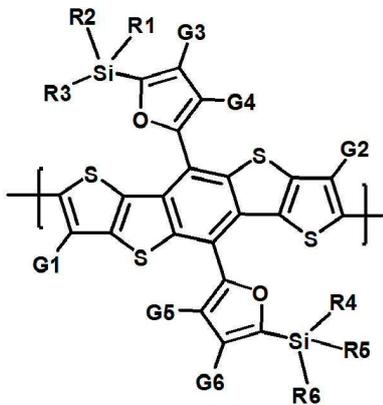


[0060] [화학식 1-2]



[0061]

[0062] [화학식 1-3]



[0063]

[0064] 상기 화학식 1-1 내지 1-3에 있어서,

[0065] G1 내지 G6 및 R1 내지 R6의 정의는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[0066] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 2에 있어서, X3은 S이다.

[0067] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 2에 있어서, X3은 Se이다.

[0068] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 2에 있어서, X3은 O이다.

[0069] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 2에 있어서, X4는 S이다.

[0070] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 2에 있어서, X4는 Se이다.

[0071] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 2에 있어서, X4는 O이다.

[0072] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 3에 있어서, X5는 S이다.

[0073] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 3에 있어서, X5는 Se이다.

[0074] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 3에 있어서, X5는 O이다.

[0075] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 3에 있어서, X6은 S이다.

[0076] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 3에 있어서, X6은 Se이다.

[0077] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 3에 있어서, X6은 O이다.

[0078] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 4에 있어서, X7은 S이다.

[0079] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 4에 있어서, X7은 Se이다.

[0080] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 4에 있어서, X7은 O이다.

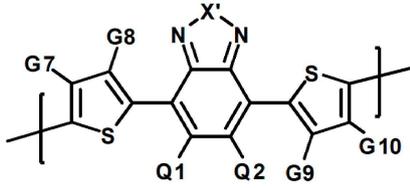
[0081] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 4에 있어서, X8은 S이다.

[0082] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 4에 있어서, X8은 Se이다.

[0083] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 4에 있어서, X8은 O이다.

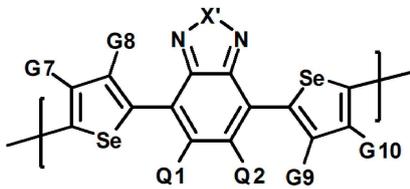
[0084] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 제2 단위는 하기 화학식 2-1 내지 2-3, 3-1 내지 3-3 및 4-3 내지 4-3 중 어느 하나로 표시된다.

[0085] [화학식 2-1]



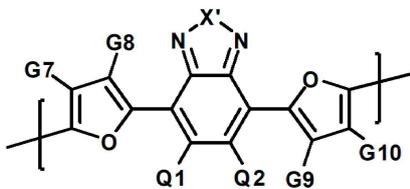
[0086]

[0087] [화학식 2-2]



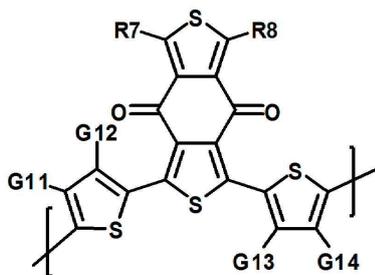
[0088]

[0089] [화학식 2-3]



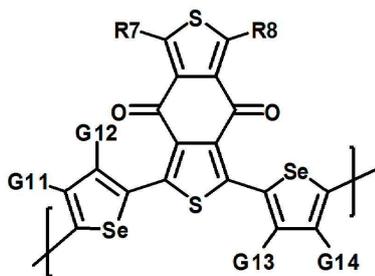
[0090]

[0091] [화학식 3-1]



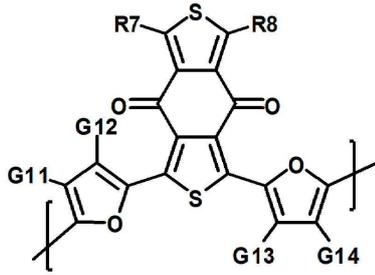
[0092]

[0093] [화학식 3-2]



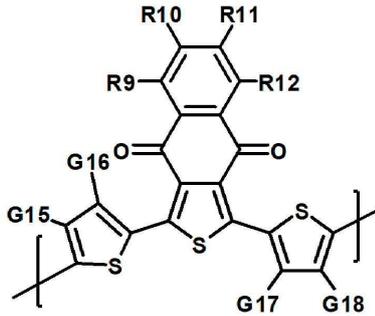
[0094]

[0095] [화학식 3-3]



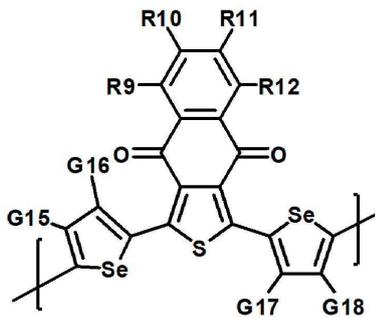
[0096]

[0097] [화학식 4-1]



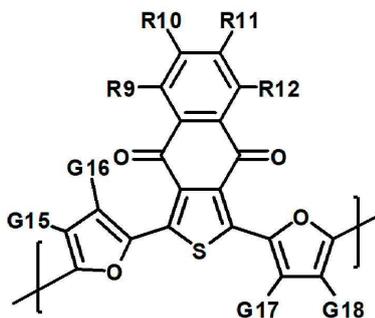
[0098]

[0099] [화학식 4-2]



[0100]

[0101] [화학식 4-3]



[0102]

[0103] 상기 화학식 2-1 내지 2-3, 3-1 내지 3-3 및 4-3 내지 4-3에 있어서,

[0104] Q1, Q2, G7 내지 G10 및 X'의 정의는 상기 화학식 2에서 정의한 바와 같고,

[0105] G11 내지 G14, R7 및 R8의 정의는 상기 화학식 3에서 정의한 바와 같으며,

[0106] G15 내지 G18 및 R9 내지 R12의 정의는 상기 화학식 4에서 정의한 바와 같다.

[0107] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 2에 있어서, X'는 S이다.

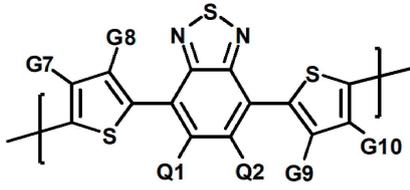
[0108] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 2에 있어서, X'는 O이다.

[0109] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 2에 있어서, X'는 NR이다.

[0110] 본 명세서의 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 R는 치환 또는 비치환된 알킬기이다.

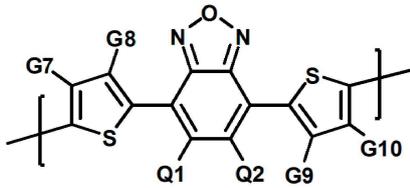
[0111] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 제2 단위는 하기 화학식 2-4 내지 2-12 중 어느 하나로 표시된다.

[0112] [화학식 2-4]



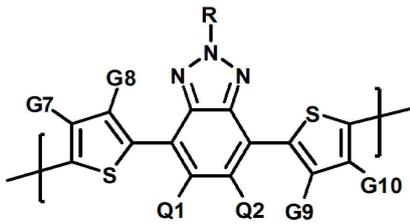
[0113]

[0114] [화학식 2-5]



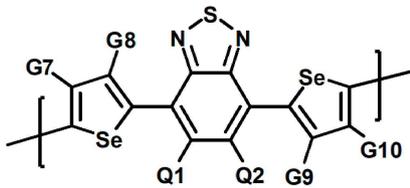
[0115]

[0116] [화학식 2-6]



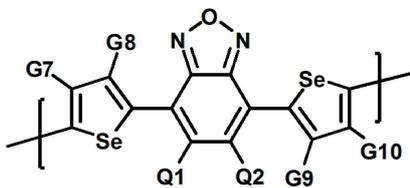
[0117]

[0118] [화학식 2-7]



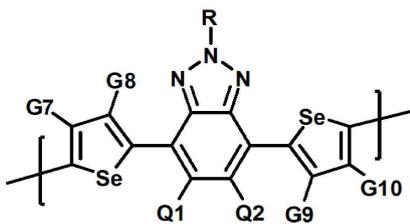
[0119]

[0120] [화학식 2-8]



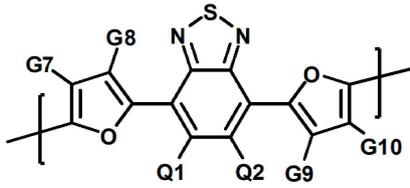
[0121]

[0122] [화학식 2-9]



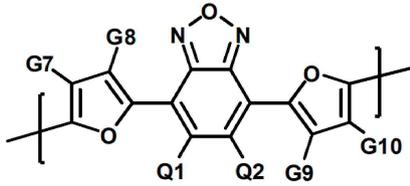
[0123]

[0124] [화학식 2-10]



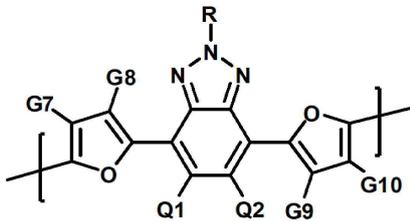
[0125]

[0126] [화학식 2-11]



[0127]

[0128] [화학식 2-12]



[0129]

[0130] 상기 화학식 2-4 내지 2-12에 있어서,

[0131] Q1, Q2 및 G7 내지 G10의 정의는 상기 화학식 2에서 정의한 바와 같고,

[0132] R은 치환 또는 비치환된 알킬기이다.

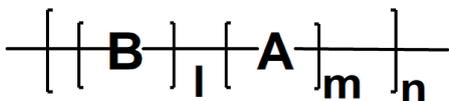
[0133] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 중합체는 하기 화학식 5 또는 6으로 표시되는 단위를 포함한다.

[0134] [화학식 5]



[0135]

[0136] [화학식 6]



[0137]

[0138] 상기 화학식 5 및 6에 있어서,

[0139] A는 상기 화학식 1로 표시되는 제1 단위이고,

[0140] B는 상기 화학식 2 내지 4 중 어느 하나로 표시되는 제2 단위이며,

[0141] l은 몰분율로서 $0 < l < 1$ 이며,

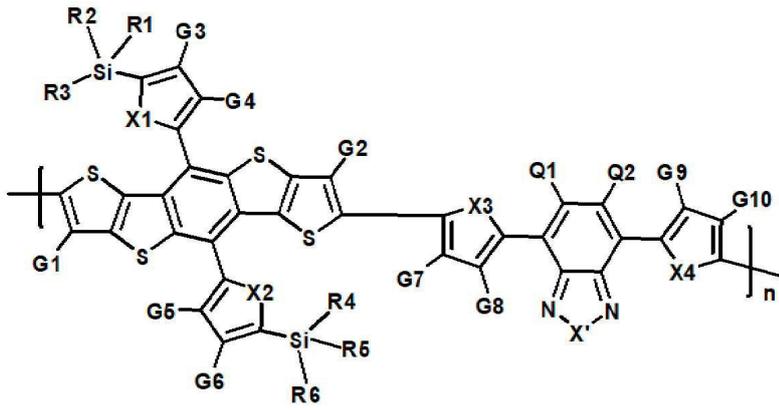
[0142] m은 몰분율로서 $0 < m < 1$ 이고,

[0143] $l + m = 1$ 이고,

[0144] n은 단위의 반복수로서, 1 내지 10,000의 정수이다.

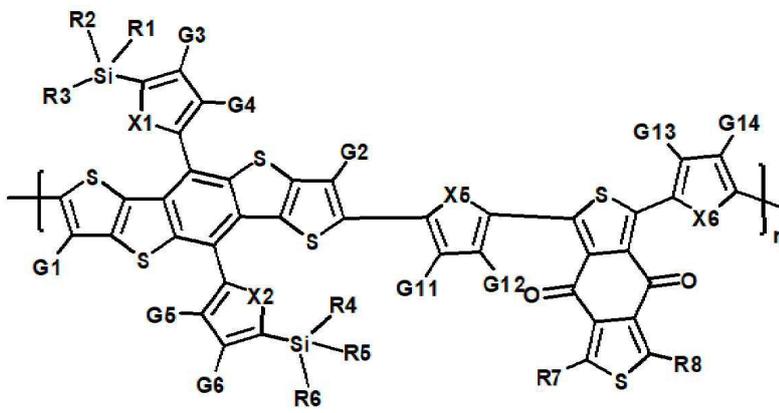
[0145] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 중합체는 하기 화학식 5-1 내지 5-3 및 6-1 내지 6-3 중 어느 하나로 표시되는 단위를 포함한다.

[0146] [화학식 5-1]



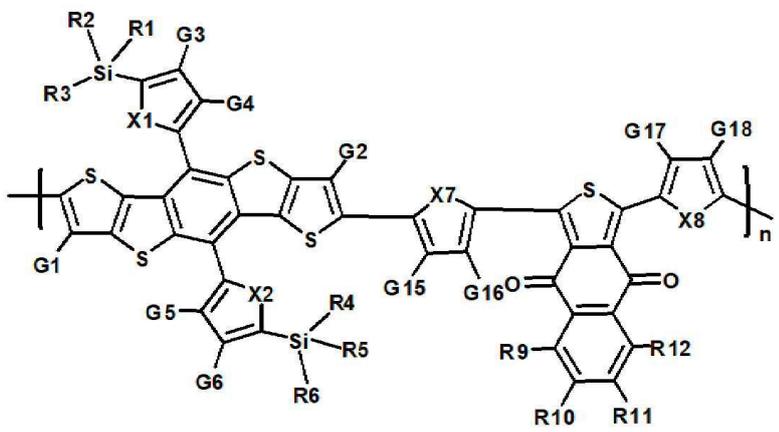
[0147]

[0148] [화학식 5-2]



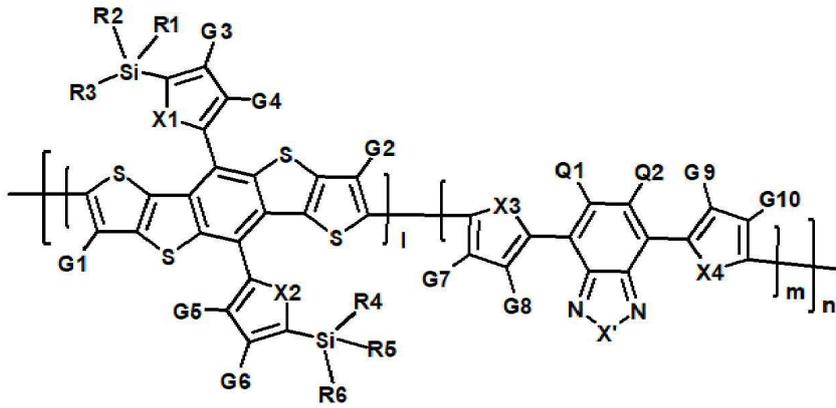
[0149]

[0150] [화학식 5-3]



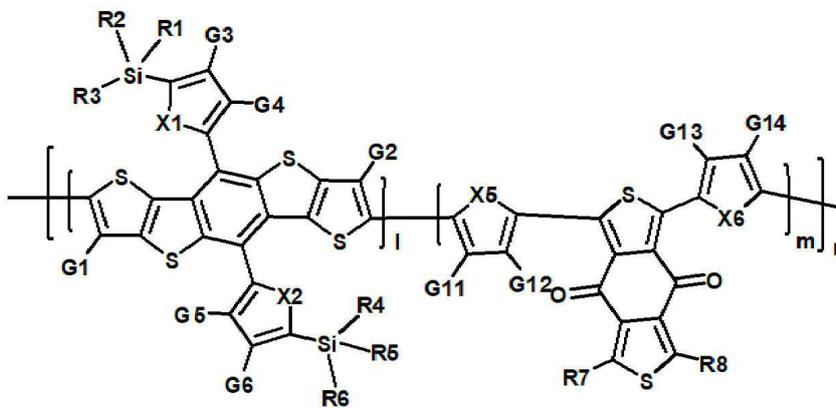
[0151]

[0152] [화학식 6-1]



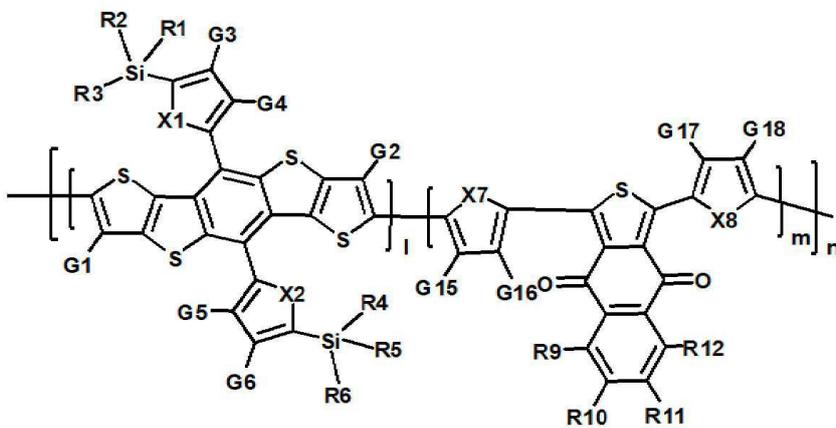
[0153]

[0154] [화학식 6-2]



[0155]

[0156] [화학식 6-3]



[0157]

[0158] 상기 화학식 5-1 내지 5-3 및 6-1 내지 6-3에 있어서,

[0159] X1, X2, G1 내지 G6 및 R1 내지 R6의 정의는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같으며,

[0160] X3, X4, Q1, Q2, G7 내지 G10 및 X'의 정의는 상기 화학식 2에서 정의한 바와 같고,

[0161] X5, X6, G11 내지 G14, R7 및 R8의 정의는 상기 화학식 3에서 정의한 바와 같으며,

[0162] X7, X8, G15 내지 G18 및 R9 내지 R12의 정의는 상기 화학식 4에서 정의한 바와 같고,

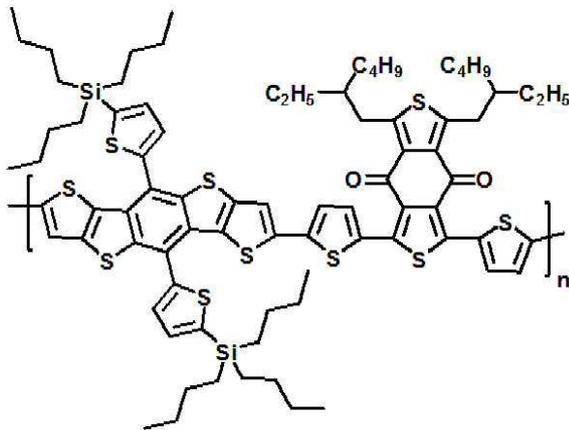
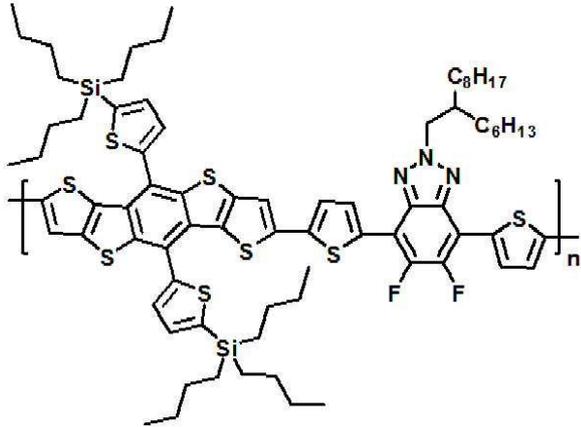
[0163] l은 몰분율로서 $0 < l < 1$ 이며,

[0164] m은 몰분율로서 $0 < m < 1$ 이고,

[0165] $l + m = 1$ 이고,

- [0166] n은 단위의 반복수로서, 1 내지 10,000의 정수이다.
- [0167] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1에 있어서, R1 내지 R6은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이다.
- [0168] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1에 있어서, R1 내지 R6은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이다.
- [0169] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1에 있어서, R1 내지 R6은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이다.
- [0170] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1에 있어서, R1 내지 R6은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 직쇄의 알킬기이다.
- [0171] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1에 있어서, R1 내지 R6는 n-부틸기이다.
- [0172] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1에 있어서, G1 내지 G6은 수소이다.
- [0173] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 2에 있어서, G7 내지 G10은 수소이다.
- [0174] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 2에 있어서, X'는 NR이고, 상기 R은 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이다.
- [0175] 본 명세서의 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 R은 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이다.
- [0176] 본 명세서의 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 R은 탄소수 3 내지 20의 분지쇄의 알킬기이다.
- [0177] 본 명세서의 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 R은 2-헥실테실기이다.
- [0178] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 2에 있어서, Q1 및 Q2는 불소이다.
- [0179] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 3에 있어서, G11 내지 G14는 수소이다.
- [0180] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 3에 있어서, R7 및 R8은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이다.
- [0181] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 3에 있어서, R7 및 R8은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이다.
- [0182] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 3에 있어서, R7 및 R8은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이다.
- [0183] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 3에 있어서, R7 및 R8은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 탄소수 3 내지 10의 분지쇄의 알킬기이다.
- [0184] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 3에 있어서, R7 및 R8은 2-에틸헥실기이다.

[0185] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 중합체는 하기 화학식 중에서 선택된다.



[0186]

[0187] 상기 화학식에 있어서,

[0188] n은 단위의 반복수로서, 1 내지 10,000의 정수이다.

[0189] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 n은 2 내지 10,000의 정수이고, 구체적으로 10 내지 10,000의 정수이다.

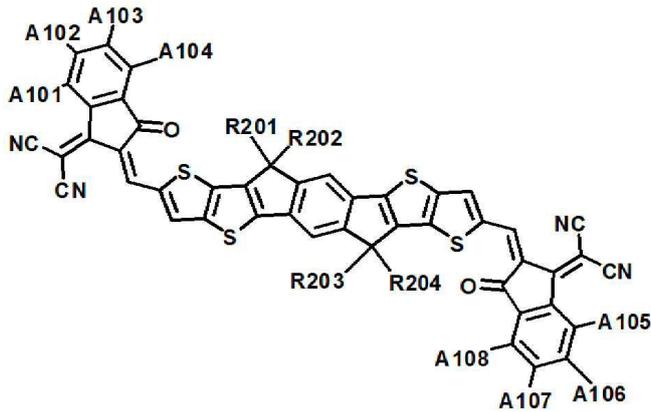
[0190] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 중합체의 HOMO 에너지 준위는 5 eV 내지 5.9 eV이고, 구체적으로는 5.1 eV 내지 5.2 eV이다. 일반적으로 유기 태양 전지의 광-전 변환 효율을 나타내는 요소 중 개방전압 (open circuit voltage)은 광활성층에 포함된 전자 주개와 전자 받개 소재의 에너지 레벨로 정의한다. 구체적으로, 전자 주개의 HOMO 레벨과 전자 받개의 LUMO 레벨은 이를 이용한 유기 태양전지의 개방전압으로 나타냅니다. 즉, 낮은 HOMO 에너지 레벨의 전자 주개 소재/ 높은 LUMO 에너지 레벨의 전자받개 소재의 조합이 가장 높은 개방전압을 나타낸다. 따라서, 상기 중합체의 HOMO 에너지 준위가 상기 범위를 만족하는 경우, 유기 태양 전지의 광활성층에서 전자 받개 소자와의 조합이 용이하여, 유기 태양 전지의 높은 개방 전압을 유도할 수 있다.

[0191] 본 명세서에 있어서, 에너지 준위는 에너지의 크기를 의미하는 것이다. 따라서, 진공준위로부터 마이너스(-) 방향으로 에너지 준위가 표시되는 경우에도, 에너지 준위는 해당 에너지 값의 절대값을 의미하는 것으로 해석된다. 예컨대, HOMO 에너지 준위란 진공준위로부터 최고 점유 분자 오비탈(highest occupied molecular orbital)까지의 거리를 의미한다. 또한, LUMO 에너지 준위란 진공준위로부터 최저 비점유 분자 오비탈(lowest unoccupied molecular orbital)까지의 거리를 의미한다.

[0192] 본 명세서에서 HOMO 에너지 준위의 측정은 박막 표면에 UV를 조사하고, 이때 튀어나오는 전자(electron)를 검출하여 물질의 이온화 전위(ionization potential)을 측정하는 UPS(UV photoelectron spectroscopy)를 이용할 수 있다. 또는, HOMO 에너지 준위의 측정은 측정 대상 물질을 전해액과 함께 용매에 녹인 후 전압 주사(voltage sweep)을 통하여 산화 전위(oxidation potential)을 측정하는 CV(cyclic voltammetry)를 이용할 수 있다. 또한, AC-3(RKI사)의 기계를 이용하여, 대기중에서 이온화 전위(ionization potential)를 측정하는 PYS(Photocurrent Yield Spectrometer in Air)방법을 이용할 수 있다.

- [0193] 구체적으로 본 명세서의 HOMO 에너지 준위는 ITO 기판상에 대상 물질을 50 nm 이상의 코팅한 후, AC-3(RKI사) 측정기를 통하여 측정하였다. 또한, LUMO에너지 준위는 상기 제조된 샘플의 흡수스펙트럼(abs.)과 광루미네선스(PL) 스펙트럼을 측정한 후, 각 스펙트럼 엡지 에너지를 계산하여 그 차이를 밴드갭(Eg)으로 보고, AC-3에서 측정된 HOMO 에너지 준위에서 밴드갭 차이를 뺀 값으로 LUMO 에너지 준위를 계산하였다.
- [0194] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 중합체는 랜덤 중합체다. 또한, 랜덤 중합체의 경우에 용해도가 향상되어, 소자의 제조 공정상 시간 비용적으로 경제적인 효과가 있다.
- [0195] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 중합체의 말단기로는 헤테로아릴기 또는 아릴기이다.
- [0196] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 중합체의 말단기는 4-(트리플루오로메틸)페닐기(4-(trifluoromethyl)phenyl)이다.
- [0197] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 중합체의 말단기는 브로모 싸이오펜기(bromo-thiophene)이다.
- [0198] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 중합체의 말단기는 트리플루오로-벤젠기(trifluoro-benzene)이다.
- [0199] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 중합체의 수평균 분자량은 5,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol이 바람직하다.
- [0200] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 중합체는 1 내지 10의 분자량 분포를 가질 수 있다. 바람직하게는 상기 중합체는 1 내지 3의 분자량 분포를 가진다.
- [0201] 분자량 분포는 낮을수록, 수평균 분자량이 커질수록 전기적 특성과 기계적 특성이 더 좋아진다.
- [0202] 또한, 일정 이상의 용해도를 가져서 용액도포법 적용이 유리하도록 하기 위해 수평균 분자량은 100,000 g/mol이 하인 것이 바람직하다.
- [0203] 상기 분자량은 클로로벤젠을 용매로 하여, GPC로 측정하여 수평균분자량(Mn) 및 중량평균분자량(Mw)을 측정하였으며, 분자량 분포는 중량평균분자량(Mw)을 수평균분자량(Mn)으로 나눈 수치, 즉 중량평균분자량(Mw)/수평균분자량(Mn)를 의미한다.
- [0204] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 중합체는 톨루엔 또는 자일렌에 대한 용해도가 0.1 wt% 내지 20 wt%이다. 상기 용해도 측정은 상온에서 측정된 값을 의미할 수 있다. 상기 용해도의 범위인 경우, 유기 태양 전지의 제조 시, 용액 공정에 적합하다.
- [0205] 상기 중합체는 한국 특허 공개 제10-2016-0075370의 제조예로 제조될 수 있다. 상기 중합체 각 단위의 단량체를 클로로 벤젠을 용매로 하여, Pd₂(dba)₃, P(o-tolyl)₃, 넣고 마이크로웨이브 반응기로 중합하여 제조하였다.
- [0206] 또한, 본 명세서에 따른 중합체는 다단계 화학반응으로 제조할 수 있다. 알킬화 반응, 그리냐르(Grignard) 반응, 스즈키(Suzuki) 커플링 반응 및 스틸(Stille) 커플링 반응 등을 통하여 모노머들을 제조한 후, 스틸 커플링 반응 등의 탄소-탄소 커플링 반응을 통하여 최종 중합체들을 제조할 수 있다. 도입하고자 하는 치환기가 보론산(boronic acid) 또는 보론산 에스터(boronic ester) 화합물인 경우에는 스즈키 커플링 반응을 통해 제조할 수 있고, 도입하고자 하는 치환기가 트리부틸틴(tributyltin) 또는 트리메틸틴(trimethyltin) 화합물인 경우에는 스틸 커플링 반응을 통해 제조할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0207] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 중합체들을 포함하는 유기 태양 전지용 조성물을 제공한다.
- [0208] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 유기 태양 전지용 조성물은 전자 주개 물질 및 전자 받개 물질을 포함하고, 상기 전자 주개 물질은 상기 중합체를 포함하고, 상기 전자 받개 물질은 비플러렌계 화합물(Non-Fullerene)을 포함한다.
- [0209] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 비플러렌계(non-fullerene) 화합물 하기 화학식 A로 표시된다.

[0210] [화학식 A]



[0211]

[0212] 상기 화학식 A에 있어서,

[0213] 상기 R201 내지 R204는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기이고,

[0214] A101 내지 A108은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 할로젠기; 또는 치환 또는 비치환된 알킬기이다.

[0215] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 A에 있어서, R201 내지 R204는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 알킬기로 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 알킬기로 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기이다.

[0216] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 A에 있어서, R201 내지 R204는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 알킬기로 치환 또는 비치환된 페닐기; 또는 알킬기로 치환 또는 비치환된 티오펜기이다.

[0217] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 A에 있어서, R201 내지 R204는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 n-헥실기로 치환된 페닐기; 또는 n-헥실기로 치환된 티오펜기이다.

[0218] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 A에 있어서, R201 내지 R204는 n-헥실기로 치환된 페닐기이다.

[0219] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 A에 있어서, R201 내지 R204는 n-헥실기로 치환된 티오펜기이다.

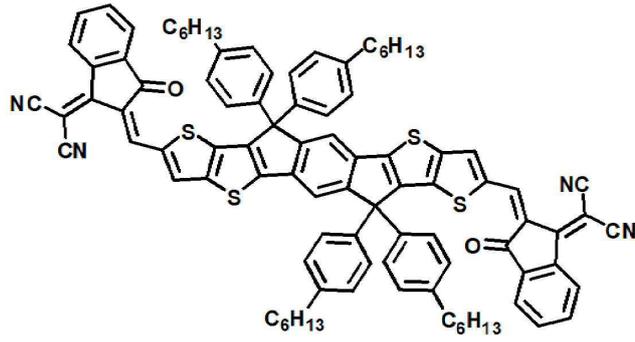
[0220] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 A에 있어서, A101 내지 A108은 수소; 불소; 또는 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이다.

[0221] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 A에 있어서, A101 내지 A104는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 불소; 또는 직쇄의 알킬기이다.

[0222] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 A에 있어서, A101 내지 A104는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 불소; 또는 메틸기이다.

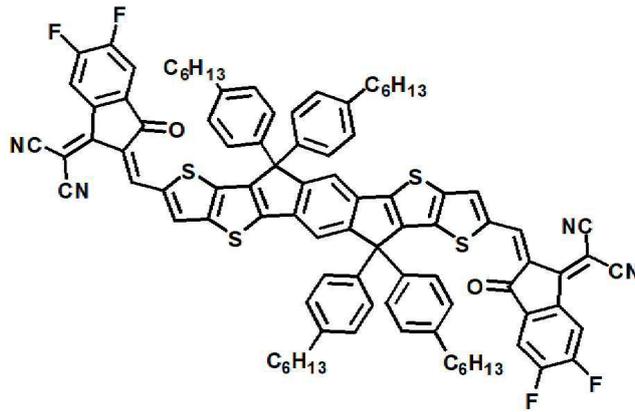
[0223] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 A는 하기 화학식 A-1 내지 A-5 중 어느 하나로 표시된다.

[0224] [화학식 A-1]



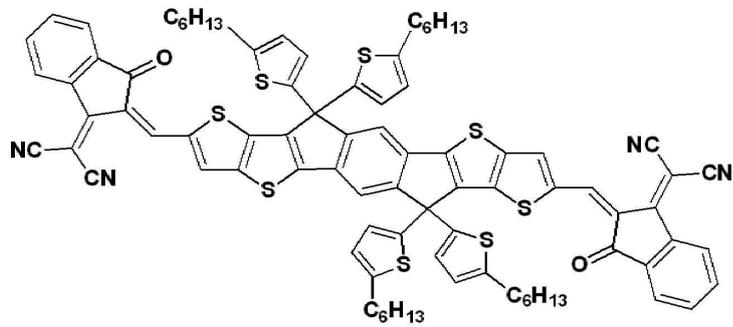
[0225]

[0226] [화학식 A-2]



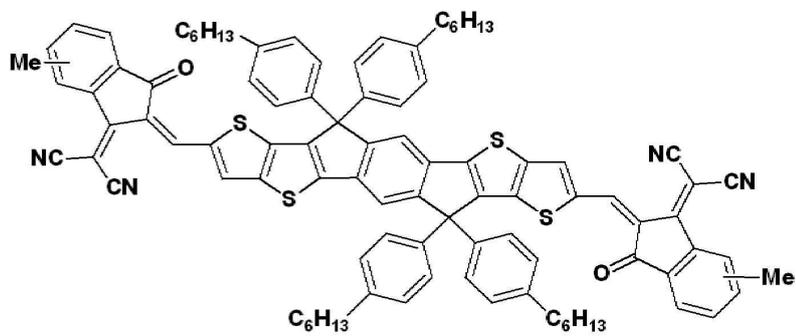
[0227]

[0228] [화학식 A-3]



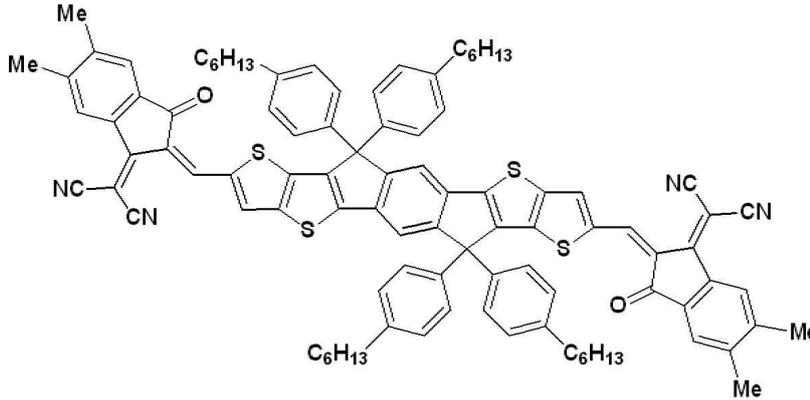
[0229]

[0230] [화학식 A-4]



[0231]

[0232] [화학식 A-5]



[0233]

[0234] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 광활성층의 전자 받개로 작용하는 중합체는 상기 화학식 1로 표시되는 제1 단위 및 상기 화학식 2 내지 4 중 어느 하나로 표시되는 제2 단위를 포함으로서, 상기 전자 주개로 작용하는 비플러렌계 화합물(Non-Fullerene)과의 모폴로지가 적절하게 형성되며, 상기 전자 받개 및 전자 주개를 포함하는 광활성층은 에너지 레벨, 빛의 흡수 영역, 분자 배열이 적절하게 이루어질 수 있다. 따라서, 상기 광활성층을 포함하는 유기 태양 전지는 광-전 변환 효율이 우수하고, 개방 전압, 단락 전류 및 효율이 증대되는 효과가 있다.

[0235] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 유기 태양 전지용 조성물 중 상기 전자 주개: 전자 받개는 1 : 4 내지 4 : 1의 중량비 포함되고, 구체적으로는 1 : 3 내지 3 : 1의 중량비로 포함된다. 상기 중량비를 만족하는 경우, 전자 주개 및 전자 받개의 모폴로지가 적절하게 형성되어, 이를 포함하는 유기 태양 전지의 효율이 증대되는 효과가 있다.

[0236] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 전자 주개 및 전자 받개는 벌크 헤테로 정션(BHJ)을 구성한다.

[0237] 본 명세서에서, 벌크 헤테로 정션이란 전자 주개와 전자 받개가 서로 섞여 있는 것을 의미한다.

[0238] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 유기 태양 전지용 조성물은 용매를 더 포함할 수 있다.

[0239] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기 태양 전지용 조성물은 액상일 수 있다. 상기 "액상"은 상온 및 상압에서 액체 상태인 것을 의미한다.

[0240] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 용매는 예컨대, 클로로포름, 염화메틸렌, 1,2-디클로로에탄, 1,1,2-트리클로로에탄, 클로로벤젠, o-디클로로벤젠 등의 염소계 용매; 테트라히드로푸란, 디옥산 등의 에테르계 용매; 톨루엔, 크실렌, 트리메틸벤젠, 메틸렌 등의 방향족 탄화수소계 용매; 시클로헥산, 메틸시클로헥산, n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, n-노난, n-데칸 등의 지방족 탄화수소계 용매; 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤계 용매; 아세트산에틸, 아세트산부틸, 에틸셀로솔브아세테이트 등의 에스테르계 용매; 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디메톡시에탄, 프로필렌글리콜, 디에톡시메탄, 트리에틸렌글리콜모노에틸에테르, 글리세린, 1,2-헥산디올 등의 다가 알코올 및 그의 유도체; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 시클로헥산올 등의 알코올계 용매; 디메틸술폰 등 술폰계 용매; 및 N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드 등의 아미드계 용매; 메틸 벤조에이트, 부틸 벤조에이트, 3-페녹시 벤조에이트 등의 벤조에이트계 용매; 테트라린 등의 용매가 예시되나, 본 명세서의 일 실시상태에 따른 화합물을 용해 또는 분산시킬 수 있는 용매면 족하고, 이들을 한정하지 않는다.

[0241] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 용매는 1 종 단독으로 사용하거나, 또는 2 종 이상의 용매를 혼합하여 사용할 수 있다.

[0242] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 용매의 비점은 바람직하게 40°C 내지 250°C, 더욱 바람직하게는 60°C 내지 230°C이나, 이에 한정되지 않는다.

[0243] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 단독 혹은 혼합 용매의 점도는 바람직하게 1 CP 내지 10 CP, 더욱 바람직하게는 3 CP 내지 8 CP이나, 이에 한정되지 않는다.

[0244] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 유기 태양 전지용 조성물의 농도는 바람직하게 0.1 wt/v% 내지 20 wt/v%,

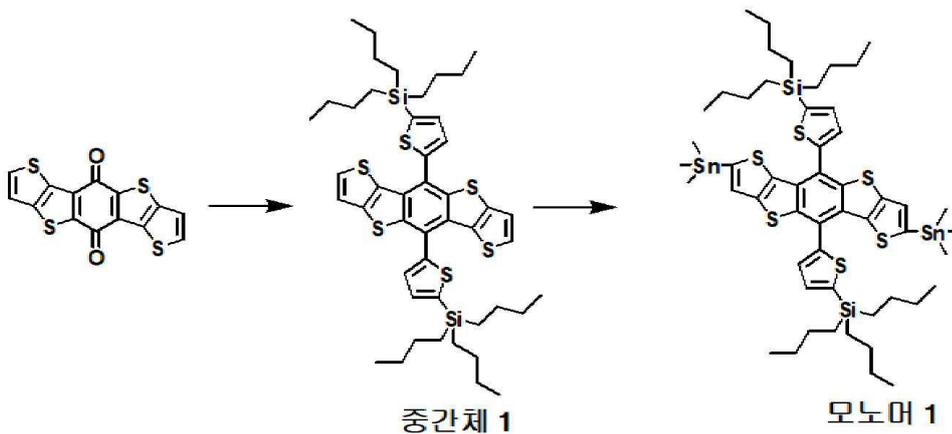
더욱 바람직하게는 0.5 wt/v% 내지 5 wt/v%, 이나, 이에 한정되지 않는다.

- [0245] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 유기 태양 전지용 조성물은 첨가제를 더 포함한다.
- [0246] 상기 첨가제는 상기 광활성층의 전해에 대하여, 0.1 내지 10 부피% 포함한다. 상기 첨가제를 0.1 내지 10 부피% 포함하는 경우, 상기 전자 주개와 전자 받개의 첨가제에 대한 선택적 용해도 및 용매와 첨가제의 끓는점 차이로 유도되는 효과적인 상분리를 유도할 수 있다. 또한, 전자주개물질의 분자 구조의 변화를 통해서도 모폴로지를 컨트롤할 수 있다.
- [0247] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 첨가제의 분자량은 50 g/mol 내지 1000 g/mol이다.
- [0248] 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 첨가제의 끓는점은 30 °C 내지 300 °C의 유기물이다.
- [0249] 본 명세서에서 유기물이란 탄소 원자를 적어도 1 이상 포함하는 물질을 의미한다.
- [0250] 하나의 실시상태에 따르면, 상기 첨가제는 1,8-디아이오도옥탄(DIO:1,8-diiodooctane), 1-클로로나프탈렌(1-CN:1-chloronaphthalene), 다이페닐에테르(DPE:diphenylether), 옥탄디티올(octane dithiol) 및 테트라브로모싸이오펜(tetrabromothiophene)으로 이루어진 군에서 선택되는 첨가제 중에서 1 또는 2 종의 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0251] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 제1 전극; 상기 제1 전극과 대향하여 구비되는 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 구비되고, 광활성층을 포함하는 1층 이상의 유기물층을 포함하고, 상기 유기물층 중 1층 이상은 상기 유기 태양 전지용 조성물 포함하는 것인 유기 태양 전지를 제공한다.
- [0252] 본 명세서에서 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0253] 본 명세서의 일 실시예에 따른 유기 태양 전지는 제1 전극, 광활성층 및 제2 전극을 포함한다. 여기서, 광활성층이 전술한 실시상태들에 따른 중합체를 포함할 수 있다. 상기 유기 태양 전지는 기관, 정공수송층 및/또는 전자수송층이 더 포함될 수 있다.
- [0254] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기 태양 전지가 외부 광원으로부터 광자를 받으면 엑시톤은 광활성층의 전자 주개와 전자 받개의 계면에서 전자와 정공으로 분리된다. 분리된 정공은 광활성층에서 전자 주개(도너)를 통하여 정공 수송층을 거쳐 양극으로 수송되고, 분리된 전자는 광활성층에서 전자 받개(억셉터)를 통하여 전자 수송층을 거쳐 음극으로 수송된다.
- [0255] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기물층은 정공 수송층, 정공 주입층 또는 정공 수송과 정공 주입을 동시에 하는 층을 포함하고, 상기 정공 수송층, 정공 주입층 또는 정공 수송과 정공 주입을 동시에 하는 층은 상기 중합체를 포함한다.
- [0256] 또 하나의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기물층은 전자주입층, 전자 수송층 또는 전자 주입과 전자 수송을 동시에 하는 층을 포함하고, 상기 전자주입층, 전자 수송층 또는 전자 주입과 전자 수송을 동시에 하는 층은 상기 중합체를 포함한다.
- [0257] 또 1 본 명세서의 일 실시상태에 따른 유기 태양 전지를 나타낸 도이며, 제1 전극(101) 상에 전자수송층(102), 광활성층(103) 및 정공수송층(104) 및 제2 전극(105)이 차례로 적층된 구조이나, 본 명세서의 유기 태양 전지의 구조는 이에 한정되지 않는다.
- [0258] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기 태양 전지는 부가적인 유기물층을 더 포함할 수 있다. 상기 유기 태양 전지는 여러 기능을 동시에 갖는 유기물을 사용하여 유기물층의 수를 감소시킬 수 있다.
- [0259] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 제1 전극은 애노드이고, 상기 제2 전극은 캐소드이다. 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 제1 전극은 캐소드이고, 상기 제2 전극은 애노드이다.
- [0260] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 유기 태양 전지는 캐소드, 광활성층 및 애노드 순으로 배열될 수도 있고, 애노드, 광활성층 및 캐소드 순으로 배열될 수도 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0261] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 유기 태양 전지는 애노드, 정공수송층, 광활성층, 전자수송층 및 캐소드 순으로 배열될 수도 있고, 캐소드, 전자수송층, 광활성층, 정공수송층 및 애노드 순으로 배열될 수도 있으나, 이에 한정되지 않는다.

- [0262] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기 태양 전지는 노멀(Normal)구조이다. 상기 노말 구조는 기판 상에 애노드가 형성되는 것을 의미할 수 있다. 구체적으로, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 유기태양전지가 노말 구조인 경우, 기판 상에 형성되는 제1 전극이 애노드일 수 있다.
- [0263] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기 태양 전지는 인버티드(Inverted) 구조이다. 상기 인버티드 구조는 기판 상에 캐소드가 형성되는 것을 의미할 수 있다. 구체적으로, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 유기 태양 전지가 인버티드 구조인 경우, 기판 상에 형성되는 제1 전극이 캐소드일 수 있다.
- [0264] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기 태양 전지는 탠덤 (tandem) 구조이다. 이 경우 상기 유기 태양 전지는 2층 이상의 광활성층을 포함할 수 있다.
- [0265] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 유기 태양 전지는 광활성층이 1층 또는 2층 이상일 수 있다.
- [0266] 또 하나의 실시상태에 있어서, 버퍼층이 광활성층과 정공수송층 사이 또는 광활성층과 전자수송층 사이에 구비될 수 있다. 이때, 정공 주입층이 애노드와 정공수송층사이에 더 구비될 수 있다. 또한, 전자주입층이 캐소드와 전자수송층 사이에 더 구비될 수 있다.
- [0267] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 광활성층은 상기 유기 태양 전지용 조성물을 포함한다.
- [0268] 본 명세서에서 상기 기판은 투명성, 표면평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리기판 또는 투명 플라스틱 기판이 될 수 있으나, 이에 한정되지 않으며, 유기 태양 전지에 통상적으로 사용되는 기판이면 제한되지 않는다. 구체적으로 유리 또는 PET(polyethylene terephthalate), PEN(polyethylene naphthalate), PP(polypropylene), PI(polyimide), TAC(triacetyl cellulose) 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0269] 상기 제1 전극은 투명하고 전도성이 우수한 물질이 될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연 산화물, 인듐 산화물, 인듐주석 산화물(ITO), 인듐아연 산화물 (IZO)과 같은 금속 산화물; ZnO:Al 또는 SnO₂ : Sb와 같은 금속과 산화물의 조합; 폴리(3-메틸싸이오펜), 폴리 [3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)싸이오펜](PEDOT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0270] 상기 제1 전극의 형성 방법은 특별히 한정되지 않으나, 예컨대 스퍼터링, E-빔, 열증착, 스펀코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅, 닥터 블레이드 또는 그라비아 프린팅법을 사용하여 기판의 일면에 도포되거나 필름형태로 코팅됨으로써 형성될 수 있다.
- [0271] 상기 제1 전극을 기판 상에 형성하는 경우, 이는 세정, 수분제거 및 친수성 개질 과정을 거칠 수 있다.
- [0272] 예컨대, 패터닝된 ITO 기판을 세정제, 아세톤, 이소프로필 알코올(IPA)로 순차적으로 세정한 다음, 수분 제거를 위해 가열판에서 100℃ 내지 150℃에서 1 내지 30분간, 바람직하게는 120℃에서 10분간 건조하고, 기판이 완전히 세정되면 기판 표면을 친수성으로 개질한다.
- [0273] 상기와 같은 표면 개질을 통해 접합 표면 전위를 광활성층의 표면 전위에 적합한 수준으로 유지할 수 있다. 또한, 개질 시 제1 전극 위에 고분자 박막의 형성이 용이해지고, 박막의 품질이 향상될 수도 있다.
- [0274] 제1 전극의 전 처리 기술로는 a) 평행 평판형 방전을 이용한 표면 산화법, b) 진공상태에서 UV 자외선을 이용하여 생성된 오존을 통해 표면을 산화하는 방법, 및 c) 플라즈마에 의해 생성된 산소 라디칼을 이용하여 산화하는 방법 등이 있다.
- [0275] 제1 전극 또는 기판의 상태에 따라 상기 방법 중 한가지를 선택할 수 있다. 다만, 어느 방법을 이용하든지 공통적으로 제1 전극 또는 기판 표면의 산소이탈을 방지하고 수분 및 유기물의 잔류를 최대한 억제하는 것이 바람직하다. 이 때, 전 처리의 실질적인 효과를 극대화할 수 있다.
- [0276] 구체적인 예로서, UV를 이용하여 생성된 오존을 통해 표면을 산화하는 방법을 사용할 수 있다. 이 때, 초음파 세정 후 패터닝된 ITO 기판을 가열판(hot plate)에서 베이킹(baking)하여 잘 건조시킨 다음, 챔버에 투입하고, UV 램프를 작동시켜 산소 가스가 UV 광과 반응하여 발생하는 오존에 의하여 패터닝된 ITO 기판을 세정할 수 있다.
- [0277] 그러나, 본 명세서에 있어서의 패터닝된 ITO 기판의 표면 개질 방법은 특별히 한정시킬 필요는 없으며, 기판을 산화시키는 방법이라면 어떠한 방법도 무방하다.
- [0278] 상기 제2 전극은 일함수가 작은 금속이 될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 구체적으로 마그네슘, 칼슘, 나트

륨, 칼륨, 티타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석 및 납과 같은 금속 또는 이들의 합금; LiF/Al, LiO₂/Al, LiF/Fe, Al:Li, Al:BaF₂, Al:BaF₂:Ba와 같은 다층 구조의 물질이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

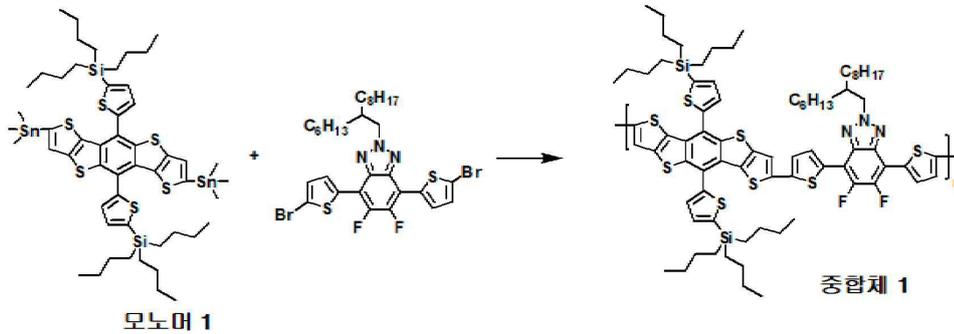
- [0279] 상기 제2 전극은 5x10⁻⁷ torr 이하의 진공도를 보이는 열증착기 내부에서 증착되어 형성될 수 있으나, 이 방법에만 한정되는 것은 아니다.
- [0280] 상기 정공수송층 및/또는 전자수송층 물질은 광활성층에서 분리된 전자와 정공을 전극으로 효율적으로 전달시키는 역할을 담당하며, 물질을 특별히 제한하지는 않는다.
- [0281] 상기 정공수송층 물질은 PEDOT:PSS(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with poly(styrenesulfonic acid)), 몰리브덴 산화물(MoO_x); 바나듐 산화물(V₂O₅); 니켈 산화물(NiO); 및 텅스텐 산화물(WO_x) 등이 될 수 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0282] 상기 전자수송층 물질은 전자추출금속 산화물(electron-extracting metal oxides)이 될 수 있으며, 구체적으로 8-히드록시퀴놀린의 금속착물; Alq₃를 포함한 착물; Liq를 포함한 금속착물; LiF; Ca; 티타늄 산화물(TiO_x); 아연 산화물(ZnO); 및 세슘 카보네이트(Cs₂CO₃) 등이 될 수 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0283] 광활성층은 광활성 물질인 전자 주개 및 전자 받개를 유기용매에 용해시킨 후 용액을 스핀 코팅, 슬롯 다이, 딥 코팅, 스크린 프린팅, 스프레이 코팅, 닥터 블레이드, 브러쉬 페인팅 등의 방법으로 형성할 수 있으나, 이들 방법에만 한정되는 것은 아니다.
- [0284] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 유기 태양 전지는 2cm² 이상 400cm²이하이다. 상기 크기 범위를 만족하는 유기 태양 전지는 소자 제작 및 제작된 소자 성능 측정이 용이하다.
- [0285] 이하, 본 명세서를 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 명세서에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 명세서의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 명세서를 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.
- [0286] 제조예
- [0287] 제조예 1. 모노머 1의 제조



- [0288]
- [0289] 1) 중간체 1의 제조
- [0290] 둥근플라스크에 Tributyl(thiophen-2-yl)silane 6g 을 테트라하이드로퓨란 150mL 에 녹인 후 0℃ 에서 n-BuLi 12.74 mL를 천천히 주입하였다. 50℃에서 1시간 교반 한 후 Dithienobenzodithiophene-dione 2g을 테트라하이드로퓨란에 녹여 반응 용액에 주입 후 50℃에서 1시간 교반하였다. 상온에서 SnCl₂·2H₂O HCl 2M 수용액을 주입 한 후 상온에서 1시간 더 교반 시켰다. 증류수를 통해 반응을 종료하고 에테르를 통해 추출하였다. 컬럼크로마토그래피를 통해 중간체 1(수득률: 58%)을 수득하였다.
- [0291] 2) 모노머 1의 제조

[0292] 등근플라스크에 중간체 1을 테트라하이드로퓨란 150 mL 에 녹인 후 -78°C 에서 n-BuLi 3.7 mL를 천천히 주입하였다. 30분 교반 후 Trimethyltinchloride 11.1mL를 천천히 주입 후 12시간 상온에서 교반시켰다. 증류수를 통해 반응을 종료 한 뒤 유기 용매를 추출한 후 알코올을 사용하여 재결정하여 모노머 1(수득률: 73%)을 수득하였다.

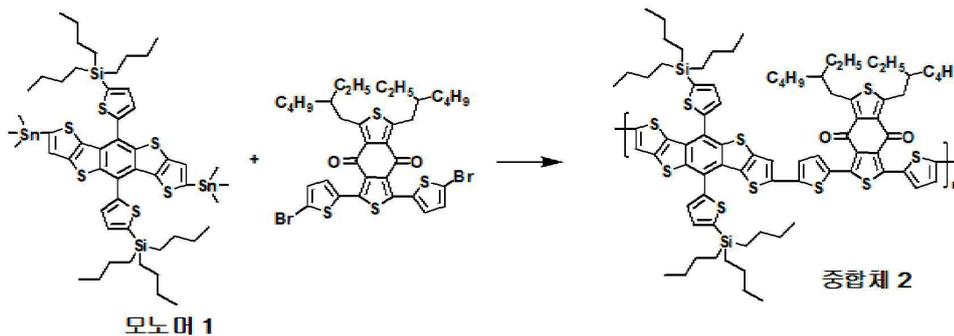
[0293] 제조예 2. 중합체 1의 제조



[0294]

[0295] 컨덴서가 장착된 등근 플라스크에 상기 모노머 1을 300 mg, 4,7-bis(5-bromothiophen-2-yl)-5,6-difluoro-2-(2-hexyldecyl)-2H-benzo[d][1,2,3]triazole 190.47 mg(1.0eq) 및 Pd(PPh₃)₄ 0.01g(0.03eq)을 주입한 후 톨루엔 16mL 및 디메틸포름아마이드(Dimethylformamide, DMF) 1mL를 주입하였다. 이 후 100°C에서 17시간 동안 환류시키고, 메탄올을 통해 반응을 종료한 후, 메탄올, 헥산 및 아세톤을 통해 합성된 중합체 1을 정제하여, 중합체 1을 얻었다.

[0296] 제조예 3. 중합체 2의 제조



[0297]

[0298] 컨덴서가 장착된 등근 플라스크에 상기 모노머 1을 300 mg, 1,3-bis(5-bromothiophen-2-yl)-5,7-bis(2-ethylhexyl)-4H,8H-benzo[1,2-c:4,5-c']dithiophene-4,8-dione 193.42 mg(1.0eq) 및 Pd(PPh₃)₄ 0.01g(0.03eq)을 주입한 후 톨루엔 16mL 및 디메틸포름아마이드(Dimethylformamide, DMF) 1mL를 주입하였다. 이 후 100°C에서 17시간 동안 환류시키고, 메탄올을 통해 반응을 종료한 후, 메탄올, 헥산 및 아세톤을 통해 합성된 중합체 2를 정제하여, 중합체 2를 얻었다.

[0299] 도 2는 중합체 1 및 2를 각각 클로로벤젠에 녹인 용액의 UV-Vis 흡광 스펙트럼, 중합체 1 및 2를 각각 클로로벤젠에 녹여 만든 필름 샘플의 UV-Vis 흡광 스펙트럼으로 UV-Vis 흡광 스펙트럼(UV-Vis absorption spectrometer)를 이용하여 분석하였다.

[0300] 또한, 상기 중합체 1 및 2의 물성 및 도 2에 따른 분석결과는 하기 표 1과 같다.

표 1

[0301]

	Mn/Mw/D (g/mol)	Solution	Film		Optical E _g ^{opt} (eV)
		λ _{max, abs} (nm)	λ _{max} (nm)	λ _{edge} (nm)	
중합체1	65432/72582/1.10	549	581	645	1.92
중합체2	50401/63262/1.25	574	586	692	1.79

[0302] 상기 표 1에서, Mn은 수평균 분자량을, Mw는 중량평균 분자량을, D는 분자량 분포를 의미한다. 또한, Solution λ_{max} 는 용액상태에서 중합체의 최대 흡수 파장을 의미하고, Film λ_{max} 는 필름상태에서 중합체의 최대 흡수 파장을 의미하며, Film λ_{edge} 는 필름상태에서의 흡수단을 의미하고, Optical E_g^{opt} 는 필름 상태에서의 중합체의 HOMO 및 LUMO 에너지 밴드갭을 의미한다.

[0303] 상기 수평균 분자량, 중량평균 분자량, 분자량분포 및 밴드갭은 전술한 바와 같이 측정할 수 있다.

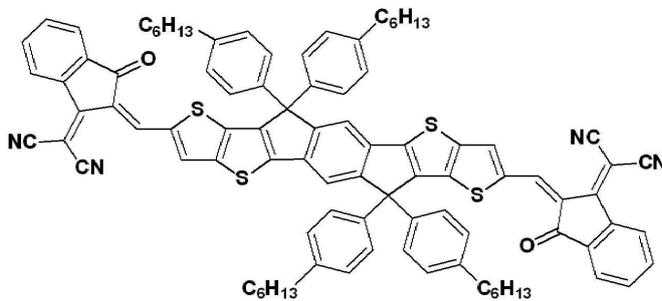
[0304] 실시예. 유기 태양 전지의 제조

[0305] 실시예 1

[0306] 1) 유기 태양 전지용 조성물의 제조

[0307] 상기 중합체 1과 140℃에서 어닐링(annealing)한 하기 화학식 A-1을 1:1로 클로로벤젠(Chlorobenzene, CB)에 녹여 복합용액(composit solution)을 제조하였다. 이 때, 농도는 2 wt%로 조절하였으며, 상기 복합용액에 1,8-다이아이오도옥탄(DIO: 1,8-diiodooctane) 0.5vol%을 첨가하였다.

[0308] [화학식 A-1]



[0309]

[0310] 2) 유기 태양 전지의 제조

[0311] ITO가 1.5cm×1.5cm의 바타입(bar type)으로 코팅된 유리 기판(11.5Ω/□)을 증류수, 아세톤 및 2-프로판올을 이용하여 초음파 세척하고, ITO 표면을 10분 동안 오존 처리하여 제1 전극을 형성하였다.

[0312] 상기 제1 전극 상에 ZnO 나노입자 용액(N-10, Nanograde Ltd, 2.5wt% in 1-butanol, 0.45μm PTFE에 필터링)을 4,000rpm으로 40초 동안 스핀-코팅(spin-coating)한 후, 80℃에서 10분간 열처리하여 남아있는 용매를 제거함으로써 전자수송층을 형성하였다.

[0313] 이 후, 상기 1)에서 제조한 복합 용액을 상기 전자수송층 상에 70℃에서 1,700rpm으로 25초간 스핀-코팅하여 80 내지 100nm 두께의 광활성층을 형성하고, 상기 광활성층 상에 MoO₃를 0.2Å/s의 속도 및 10⁻⁷ torr 진공 하에서 10nm의 두께로 열 증착하여 정공수송층을 형성하였다.

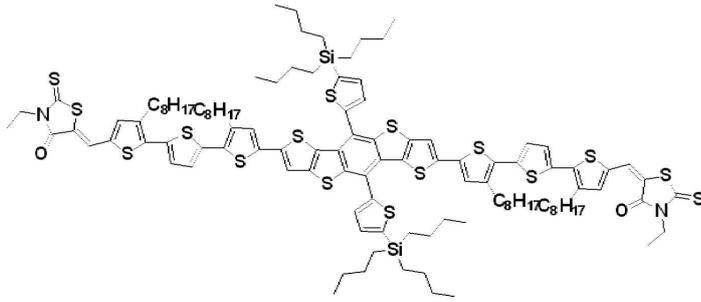
[0314] 이 후 열 증착기 내부에서 Ag를 1Å/s의 속도에서 100nm 두께로 증착하여 제2 전극을 형성함으로써, 인버티드(inverted) 구조의 유기 태양 전지를 제조하였다.

[0315] 실시예 2

[0316] 실시예 1의 1)에서 상기 중합체 1 대신 상기 중합체 2를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 유기 태양 전지를 제조하였다.

[0317] 비교예 1

[0318] 실시예 1의 1)에서 상기 중합체 1 대신 하기 비교예 화합물 1을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 유기 태양 전지를 제조하였다.



[0319]

[0320]

상기 실시예 1, 2 및 비교예 1에서 제조된 유기 태양 전지의 광전변환특성을 100 mW/cm²(AM 1.5) 조건에서 측정하고, 하기 표 2에 그 결과를 나타내었다.

표 2

[0321]

	Spin-speed (rpm)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
실시예 1	1700	0.918	14.563	0.588	7.86
		0.918	14.788	0.609	8.26
실시예 2	1700	0.927	14.890	0.622	8.58
		0.926	14.796	0.607	8.32
비교예 1	1700	0.765	9.169	0.377	2.650
		0.774	9.162	0.385	2.731

[0322]

상기 표 2에 있어서, 상기 Spin-speed는 전자수송층 상에 복합 용액을 스핀-코팅하여 광활성층을 형성할 때 장치의 회전 속도를, V_{oc}는 개방전압을, J_{sc}는 단락전류를, FF는 충전율(Fill factor)을, η는 에너지 변환 효율을 의미한다. 개방전압과 단락전류는 각각 전압-전류 밀도 곡선의 4사분면에서 X축과 Y축 절편이며, 이 두 값이 높을수록 태양 전지의 효율은 바람직하게 높아진다. 또한 충전율(Fill factor)은 곡선 내부에 그릴 수 있는 직사각형의 넓이를 단락전류와 개방전압의 곱으로 나눈 값이다. 에너지 변환 효율(η)은 상기 개방전압(V_{oc}), 단락전류(J_{sc}) 및 충전율(FF)의 곱을 입사된 빛의 세기(P_{in})로 나누면 구할 수 있으며, 이 값이 높을수록 바람직하다.

$$\eta = \frac{V_{oc} J_{sc} FF}{P_{in}}$$

[0323]

[0324]

상기 표 2의 결과를 살펴보면, 본 명세서의 일 실시상태에 따른 중합체를 유기 태양 전지의 광활성층의 전자 주개로 사용한 실시예 1 및 2의 유기 태양 전지는 단분자 화합물을 광활성층의 전자 주개로 사용한 비교예 1의 유기 태양 전지 보다 개방 전압이 높고, 충전율 등의 소자 효율이 우수하며, 에너지 변환 효율이 우수한 것을 알 수 있다.

[0325]

구체적으로 상기 비교예 화합물 1은 단분자 소재인므로, 유기 태양 전지의 제조 시 균일한 필름 형성에 어려움이 있으며, 이에 의해 소자 공정 기술이 까다로우므로 유기 태양 전지의 양산에 어려움이 있다.

[0326]

그러나, 본 명세서의 일 실시상태에 따른 중합체는 도너-억셉터 유닛(donor-acceptor unit)이 교차 반복되어 형성된 구조로 새로운 에너지 레벨을 형성하여 낮은 HOMO에너지 준위를 나타낸다. 상기와 같이 낮은 HOMO에너지 준위는 유기 태양 전지의 개방전압에 직접적인 영향을 미치므로, 실시예 1 및 2의 유기 태양 전지는 0.9eV이상의 높은 개방전압을 나타내는 반면에 비교예 1의 유기 태양 전지는 0.7eV의 낮은 개방 전압을 나타낸다.

[0327]

따라서, 본 명세서의 일 실시상태에 따른 중합체를 포함하는 유기 태양 전지는 개방전압, 단락전류, 충전률 및 에너지 변환효율이 우수하다.

부호의 설명

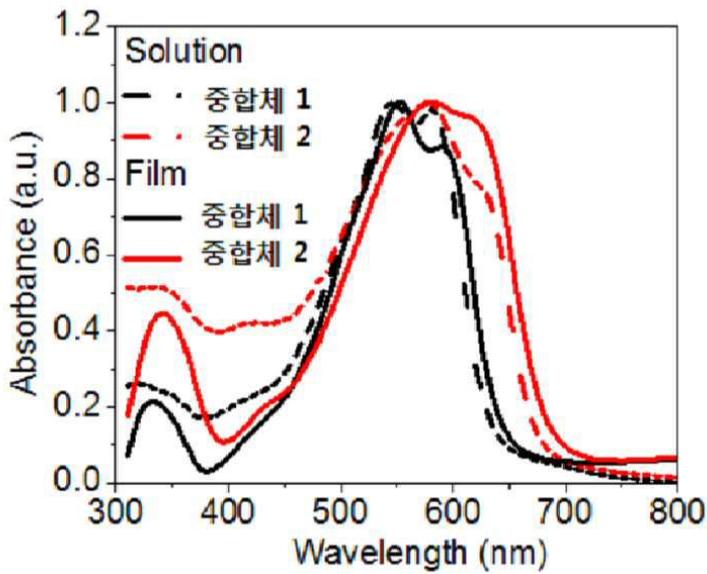
- [0328] 101: 기판
- 102: 제1 전극
- 103: 정공수송층
- 104: 광활성층
- 105: 제2 전극

도면

도면1

105
104
103
102
101

도면2



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

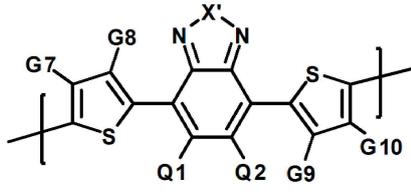
【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 3

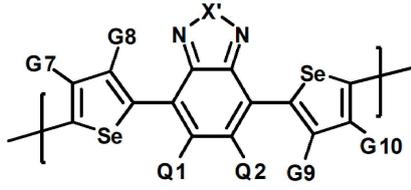
【변경전】

청구항 1에 있어서, 상기 제2 단위는 하기 화학식 2-1 내지 2-3, 3-1 내지 3-3 및 4-3 내지 4-3 중 어느 하나로 표시되는 것인 중합체:

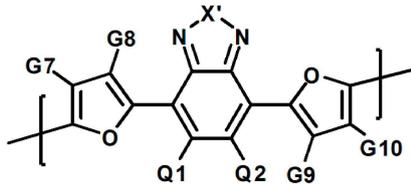
[화학식 2-1]



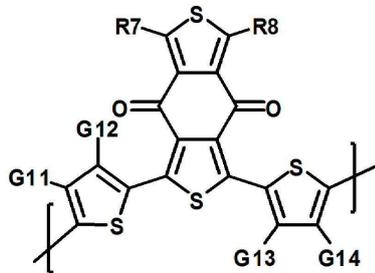
[화학식 2-2]



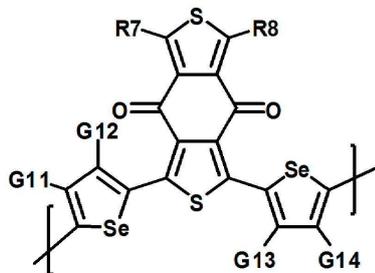
[화학식 2-3]



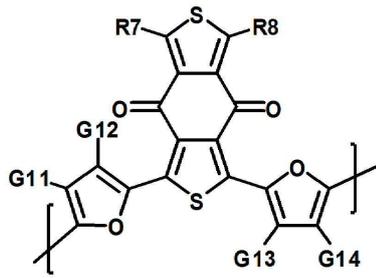
[화학식 3-1]



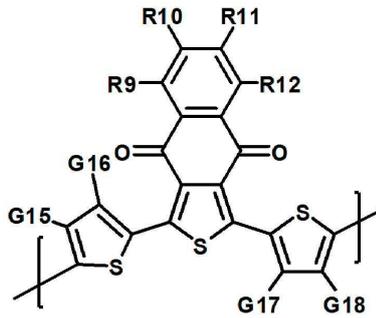
[화학식 3-2]



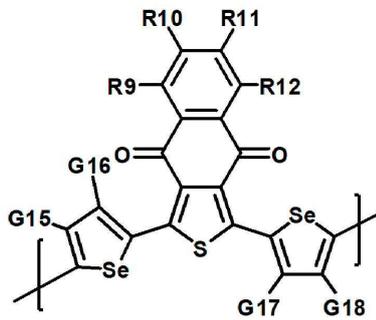
[화학식 3-3]



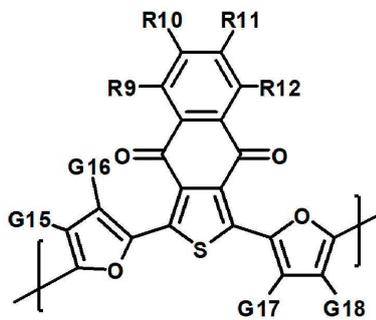
[화학식 4-1]



[화학식 4-2]



[화학식 4-3]



상기 화학식 2-1 내지 2-3, 3-1 내지 3-3 및 4-3 내지 4-3에 있어서,
Q1, Q2, G7 내지 G10 및 X'의 정의는 상기 화학식 2에서 정의한 바와 같고,

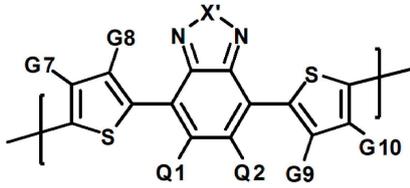
G11 내지 G14, R7 및 R8의 정의는 상기 화학식 3에서 정의한 바와 같으며,

G15 내지 G18 및 R9 내지 R12의 정의는 상기 화학식 4에서 정의한 바와 같다.

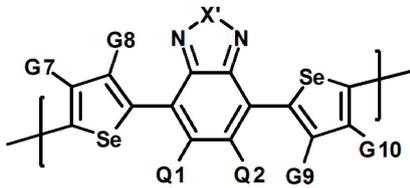
【변경후】

청구항 1에 있어서, 상기 제2 단위는 하기 화학식 2-1 내지 2-3, 3-1 내지 3-3 및 4-1 내지 4-3 중 어느 하나로 표시되는 것인 중합체:

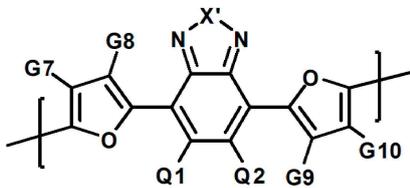
[화학식 2-1]



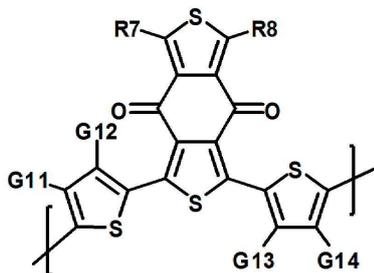
[화학식 2-2]



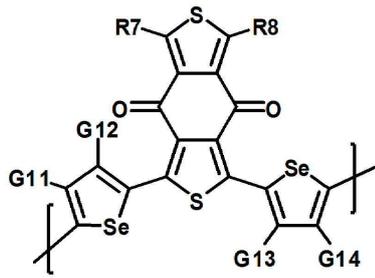
[화학식 2-3]



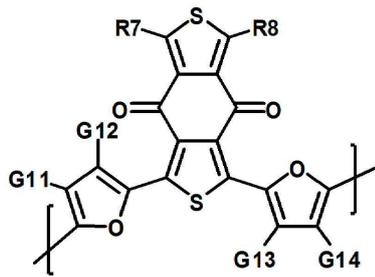
[화학식 3-1]



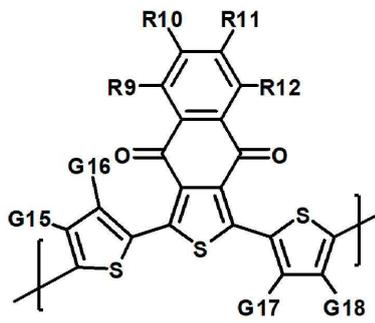
[화학식 3-2]



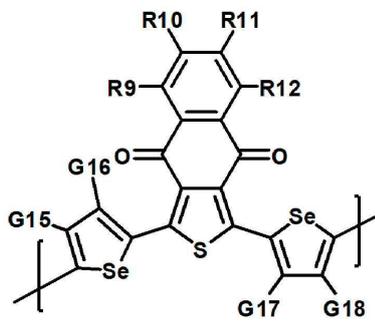
[화학식 3-3]



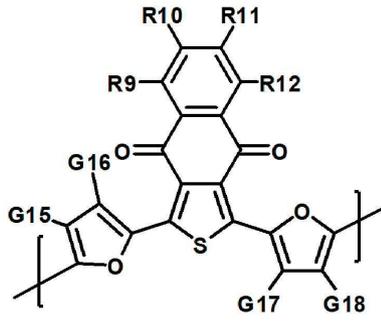
[화학식 4-1]



[화학식 4-2]



[화학식 4-3]



상기 화학식 2-1 내지 2-3, 3-1 내지 3-3 및 4-3 내지 4-3에 있어서,
 Q1, Q2, G7 내지 G10 및 X'의 정의는 상기 화학식 2에서 정의한 바와 같고,
 G11 내지 G14, R7 및 R8의 정의는 상기 화학식 3에서 정의한 바와 같으며,
 G15 내지 G18 및 R9 내지 R12의 정의는 상기 화학식 4에서 정의한 바와 같다.