



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0150083
(43) 공개일자 2023년10월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 61/12 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08G 61/126 (2013.01)

H10K 30/30 (2023.02)

(21) 출원번호 10-2022-0049613

(22) 출원일자 2022년04월21일

심사청구일자 2022년04월21일

(71) 출원인

부경대학교 산학협력단

부산광역시 남구 용소로 45, 부경대학교내 (대연동)

(72) 발명자

김주현

부산광역시 북구 금곡대로 166, 107동 1801호(화명동, 롯데캐슬카이저)

(74) 대리인

김정수

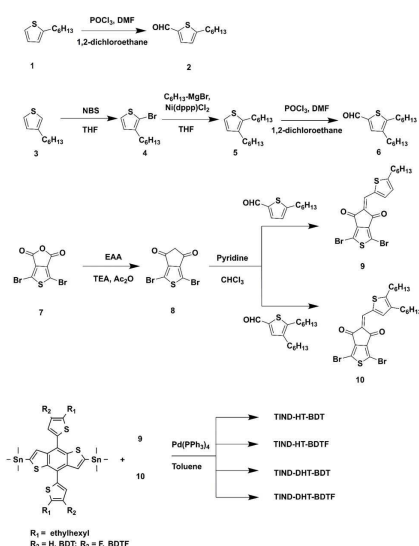
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 고분자 태양전지 도너용 인단디온계 공액 고분자 및 이를 포함하는 고분자 태양전지

(57) 요약

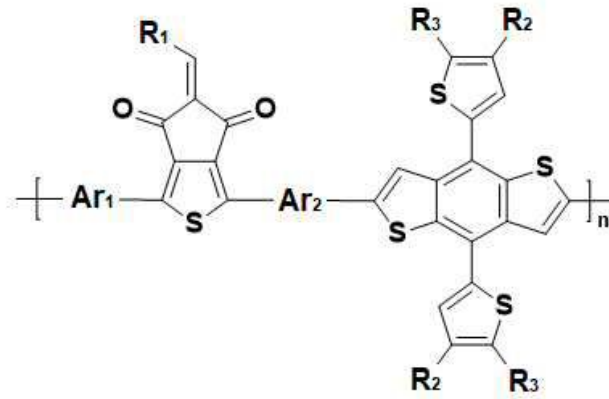
본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 고분자 태양전지 도너용 공액 고분자 화합물 및 이를 포함하는 고분자 태양전지 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



전지에 대한 것이다:

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, n 은 2 이상의 정수이고, Ar_1 및 Ar_2 는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 싸이엔일렌(thienylene), 치환 또는 비치환된 티에노[3,2- b]티오펜(thieno[3,2- b]thiophene) 또는 결합이고, R_1 은 치환 또는 비치환된 2-싸이엔일(2-thienyl)또는 치환 또는 비치환된 페닐이고, R_2 는 수소 또는 불소이고, R_3 는 2-에틸헥실(2-ethylhexyl)임).

(52) CPC특허분류

H10K 30/81 (2023.02)

C08G 2261/145 (2013.01)

C08G 2261/146 (2013.01)

C08G 2261/3223 (2013.01)

C08G 2261/3243 (2013.01)

C08G 2261/91 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415174576
과제번호	2018201010636A
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	에너지수요관리핵심기술개발(에특)(R&D)
연구과제명	스마트 센서의 독립전원을 위한 에너지 하베스팅 소재 및 모듈 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	부경대학교 산학협력단
연구기간	2018.01.01 ~ 2022.10.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711157237
과제번호	2022R1A2C1003891
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	비플러렌계 고효율 유기태양전지를 위한 공액형 유기 소재 설계 및 합성
기 여 율	1/2
과제수행기관명	부경대학교 산학협력단
연구기간	2022.03.01 ~ 2027.02.28

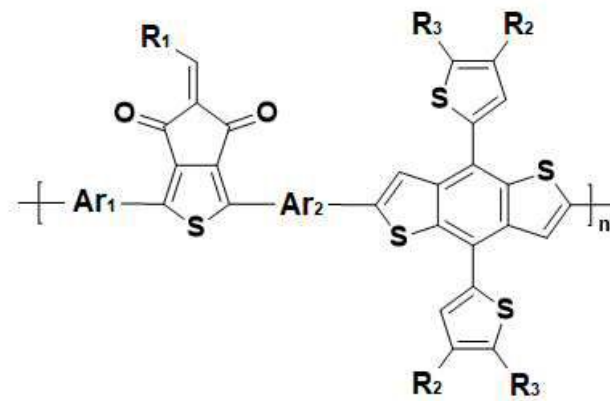
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 고분자 태양전지 도너용 공액 고분자 화합물:

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

n 은 2 이상의 정수이고,

Ar_1 및 Ar_2 는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 싸이엔일렌(thienylene), 치환 또는 비치환된 티에노[3,2-b]티오펜(thieno[3,2-b]thiophene) 또는 결합이고,

R_1 은 치환 또는 비치환된 2-싸이엔일(2-thienyl) 또는 치환 또는 비치환된 페닐이고,

R_2 는 수소 또는 불소이고,

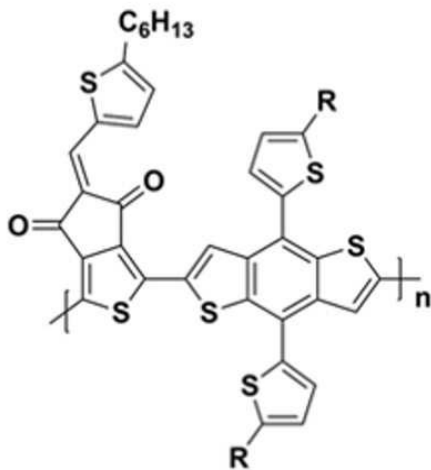
R_3 는 2-에틸헥실(2-ethylhexyl)임).

청구항 2

제1항에 있어서,

하기 화학식 2로 표시되는 고분자 태양전지 도너용 공액 고분자 화합물:

[화학식 2]



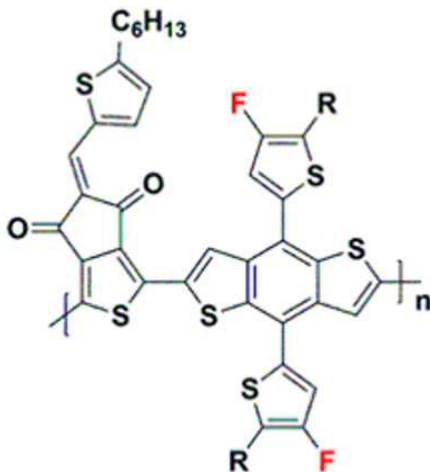
(상기 화학식 2에서, R은 2-에틸헥실(2-ethylhexyl)임).

청구항 3

제1항에 있어서,

하기 화학식 3으로 표시되는 고분자 태양전지 도너용 공액 고분자 화합물:

[화학식 3]



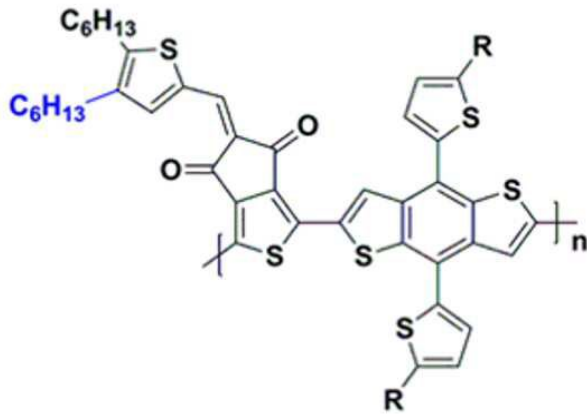
(상기 화학식 3에서, R은 2-에틸헥실(2-ethylhexyl)임).

청구항 4

제1항에 있어서,

하기 화학식 4로 표시되는 고분자 태양전지 도너용 공액 고분자 화합물:

[화학식 4]



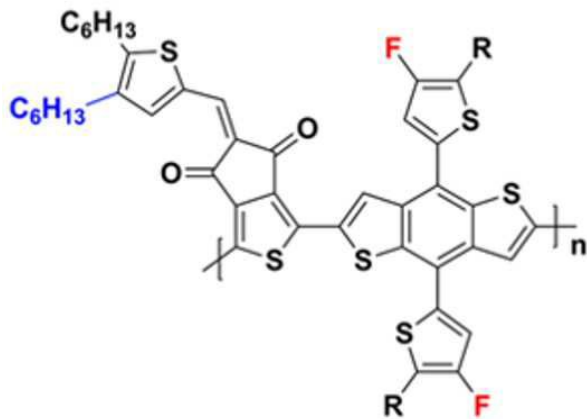
(상기 화학식 4에서, R은 2-에틸헥실(2-ethylhexyl)임).

청구항 5

제1항에 있어서,

하기 화학식 5로 표시되는 고분자 태양전지 도너용 공액 고분자 화합물:

[화학식 5]



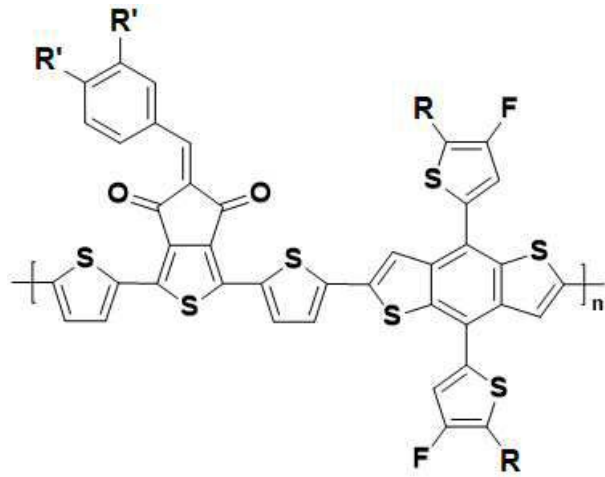
(상기 화학식 5에서, R은 2-에틸헥실(2-ethylhexyl)임).

청구항 6

제1항에 있어서,

하기 화학식 6으로 표시되는 고분자 태양전지 도너용 공액 고분자 화합물:

[화학식 6]



(상기 화학식 6에서,

R은 2-에틸헥실(2-ethylhexyl)이고,

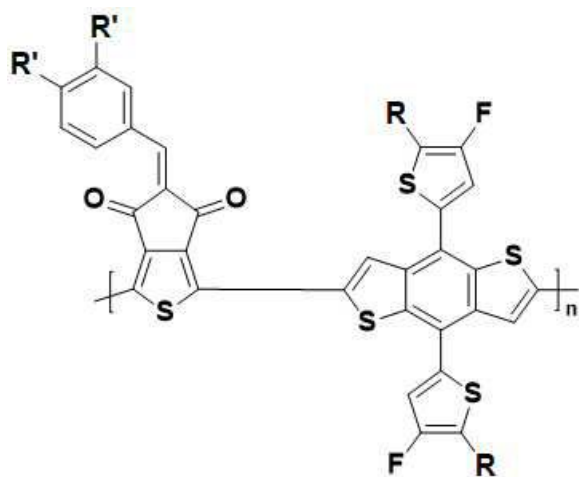
R'는 2-에틸헥실옥시(2-ethylhexyloxy)임).

청구항 7

제1항에 있어서,

하기 화학식 7로 표시되는 고분자 태양전지 도너용 공액 고분자 화합물:

[화학식 7]



(상기 화학식 7에서,

R은 2-에틸헥실(2-ethylhexyl)이고,

R'는 2-에틸헥실옥시(2-ethylhexyloxy)임).

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 공액 고분자 화합물을 도너로 포함하는 광활성층(active layer)을 가지는 고분자 태양전지.

청구항 9

제8항에 있어서,

ITO 기판;

상기 화학식 1 내지 7 중 어느 하나로 표시되는 공액 고분자 화합물로 이루어진 도너 및 억셉터를 포함하는 광활성층;

산화몰리브덴(MoO₃)를 포함하는 금속산화물층; 및

은(Ag) 전극층;이 순차적으로 적층된 인버티드(inverted) 구조인 것을 특징으로 하는 고분자 태양전지.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 억셉터는,

2,2'-((2Z,2'Z)-((12,13-bis(2-butyloctyl)-12,13-dihydro-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-e]thieno[2'',3'':4',5']thieno[2',3':4,5]pyrrolo[3,2-g]thieno[2',3':4,5]thieno[3,2-b]indole-2,10-diyl)bis(methanylylidene))bis(5,6-difluoro-3-oxo-2,3-dihydro-1H-indene-2,1-diylidene))dimalononitrile (Y6B0)로 이루어진 것을 특징으로 하는 고분자 태양전지.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 ITO 기판 및 상기 광활성층 사이에 산화아연(ZnO) 층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 태양전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고분자 태양전지의 광활성층에 포함되는 도너용 공액 고분자 화합물 및 이를 포함하는 고분자 태양전지에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 공액형 전자 도너(donor)와 전자 억셉터(acceptor)를 블렌딩해 구성되는 벌크 헤테로 접합(bulk heterojunction, BHJ) 구조를 기반으로 하며 용액 공정(solution-processed)으로 제조되는 고분자 태양전지(polymer solar cell, PSC)는 경량, 기계적 유연성 및 대면적의 저비용 제조와 같은 우수한 특성으로 인해 전기 발생 장치로서 큰 주목을 받고 있다.

[0003] 상기 벌크 헤테로 접합 구조의 광활성층에 포함되는 공액형 고분자 도너는 일반적으로 중합체 백본을 따라 전자 공여부(D) 및 전자 수용부(A)를 교대로 포함하는 D-A 타입을 가짐으로써 분자 내 전하 수송(intramolecular charge transfer, ICT) 상태의 생성을 통해 밴드갭을 감소시킬 수 있다.

[0004] 예를 들어, 최근에는 고분자 태양전지의 광전지 성능을 향상시키기 위해 벤조디티오펜(benzodithiophene, BDT), 불소화 벤조디티오펜(fluorinated benzodithiophene, BDTF) 등의 전자 공여기(electron-donating group)와 벤조트리아졸(benzotriazole, BTA), 벤조디티오펜디온(benzodithiophene-dione, BDD) 및 퀴녹살린(quinoxaline, Qx) 등의 전자 수용기(electron-accepting group)로 구성된 D-A 타입의 고성능 고분자 도너가 제시된 바 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 한국 등록특허 제10-2293606호 (등록일 : 2021.08.19)

발명의 내용

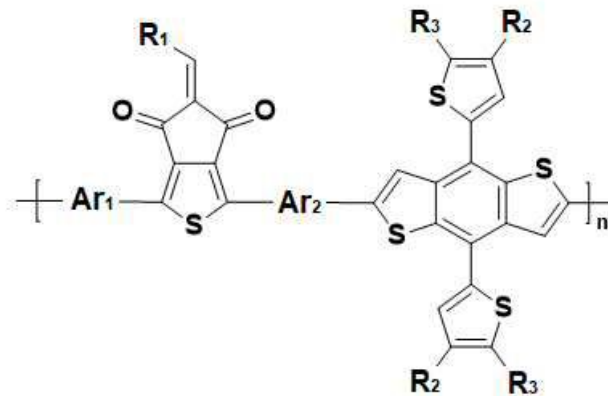
해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 우수한 광전지 성능을 가지는 고분자 태양전지를 구현하기 위한 광활성층 도너용 신규 공액 고분자 화합물 및 이를 포함하는 고분자 태양전지의 제공을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 고분자 태양전지 도너용 공액 고분자 화합물을 제공한다.

[0008] [화학식 1]



[0009]

[0010] (상기 화학식 1에서,

[0011] n은 2 이상의 정수이고,

[0012] Ar₁ 및 Ar₂는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 싸이엔일렌(thienylene), 치환 또는 비치환된 티에노[3,2-b]티오펜(thieno[3,2-b]thiophene) 또는 결합이고,

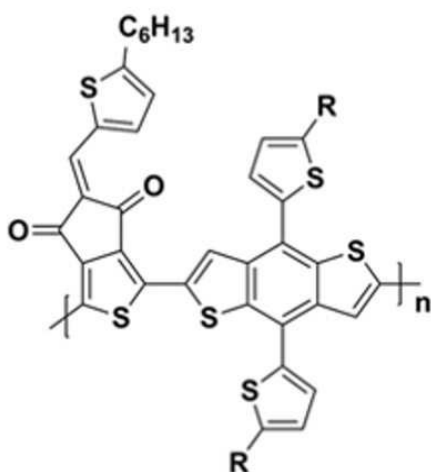
[0013] R₁은 치환 또는 비치환된 2-싸이엔일(2-thienyl) 또는 치환 또는 비치환된 페닐이고,

[0014] R₂는 수소 또는 불소이고,

[0015] R₃는 2-에틸헥실(2-ethylhexyl)임).

[0016] 또한, 하기 화학식 2로 표시되는 고분자 태양전지 도너용 공액 고분자 화합물을 제공한다:

[0017] [화학식 2]

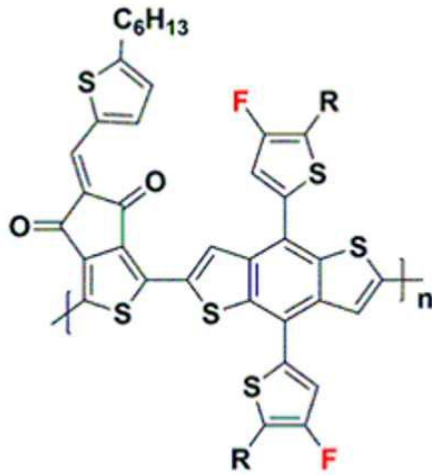


[0018]

[0019] (상기 화학식 2에서, R은 2-에틸헥실(2-ethylhexyl)임).

[0020] 또한, 하기 화학식 3으로 표시되는 고분자 태양전지 도너용 공액 고분자 화합물을 제공한다:

[0021] [화학식 3]

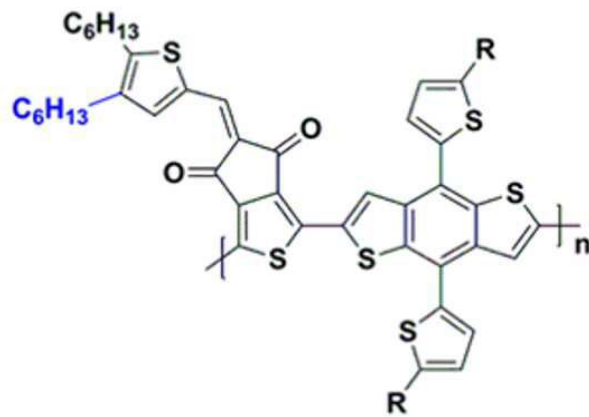


[0022]

[0023] (상기 화학식 3에서, R은 2-에틸헥실(2-ethylhexyl)임).

[0024] 또한, 하기 화학식 4로 표시되는 고분자 태양전지 도너용 공액 고분자 화합물을 제공한다:

[0025] [화학식 4]

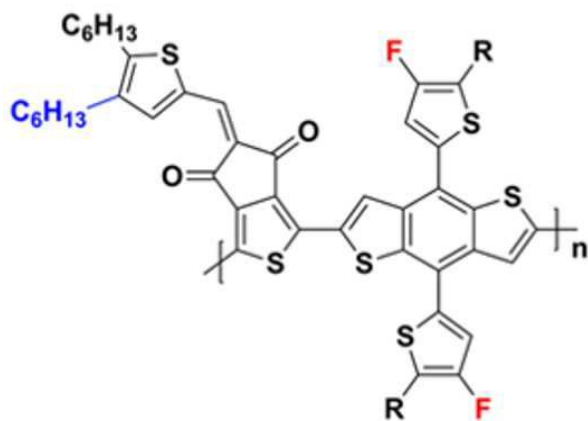


[0026]

[0027] (상기 화학식 4에서, R은 2-에틸헥실(2-ethylhexyl)임).

[0028] 또한, 하기 화학식 5로 표시되는 고분자 태양전지 도너용 공액 고분자 화합물을 제공한다:

[0029] [화학식 5]

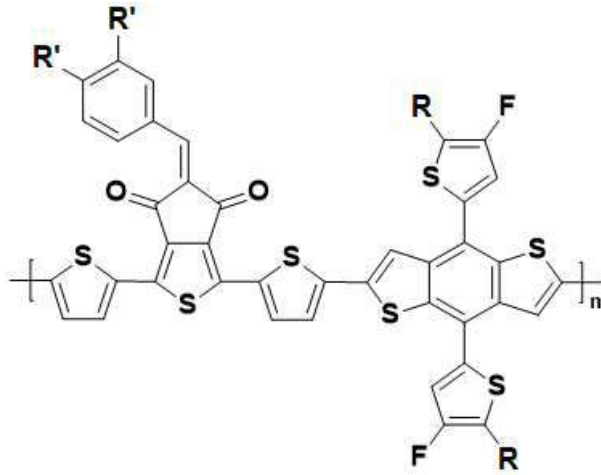


[0030]

[0031] (상기 화학식 5에서, R은 2-에틸헥실(2-ethylhexyl)임).

[0032] 또한, 하기 화학식 6으로 표시되는 고분자 태양전지 도너용 공액 고분자 화합물을 제공한다:

[0033] [화학식 6]



[0034]

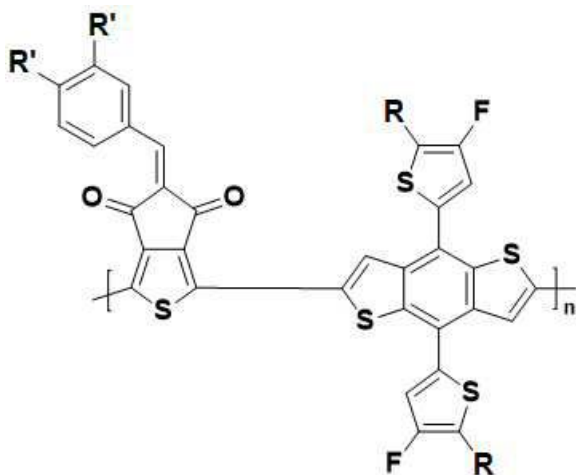
[0035] (상기 화학식 6에서,

[0036] R은 2-에틸헥실(2-ethylhexyl)이고,

[0037] R'는 2-에틸헥실옥시(2-ethylhexyloxy)임).

[0038] 또한, 하기 화학식 7로 표시되는 고분자 태양전지 도너용 공액 고분자 화합물을 제공한다:

[0039] [화학식 7]



[0040]

[0041] (상기 화학식 7에서,

[0042] R은 2-에틸헥실(2-ethylhexyl)이고,

[0043] R'는 2-에틸헥실옥시(2-ethylhexyloxy)임).

[0044] 그리고, 본 발명은 발명의 다른 측면에서 상기 공액 고분자 화합물을 도너로 포함하는 광활성층(active layer)을 가지는 고분자 태양전지를 제공한다.

[0045] 이때, 상기 본 발명에 따른 고분자 태양전지의 적층 구조 및 각 층의 소재는 특별히 제한되지 않는다.

[0046] 일례로, 상기 본 발명에 따른 고분자 태양전지는 투명 기판 위에 형성된 음극; 상기 공액 고분자 화합물로 이루어진 전자 도너 및 전자 역셉터를 갖는 광활성층; 및 양극을 포함하는 역구조 고분자 태양전지(inverted type polymer solar cell, iPSC) 일 수 있다.

[0047] 상기 기판은 광투과율이 높은 투명한 소재로 이루어진 것을 사용할 수 있고, 유리(glass), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리아미드(polyamide), 폴리에트르술폰(polyethersulfone) 등을 대표적인 예로

들 수 있다.

[0048] 또한, 상기 광활성층은 상기 공액 고분자 화합물로 이루어진 전자 도너 및 전자 억셉터를 포함하는 혼합물이 헥테로접합 구조로 형성된 것일 수 있으며, 이때, 상기 전자 억셉터로는 2,2'-((2Z,2'Z)-((12,13-bis(2-butylloctyl)-12,13-dihydro-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-e]thieno[2'',3'':4',5']thieno[2',3':4,5]pyrrolo[3,2-g]thieno[2',3':4,5]thieno[3,2-b]indole-2,10-diyl)bis(methanylylidene))bis(5,6-difluoro-3-oxo-2,3-dihydro-1H-indene-2,1-diylidene))dimalononitrile (Y6B0) 등의 비폴러렌계 억셉터를 사용하는 것이 바람직하다.

[0049] 상기 양극 및 음극은 ITO(Indium Tin Oxide), SnO_2 , IZO(In_2O_3 -ZnO), AZO(aluminum doped ZnO), GZO(gallium doped ZnO) 등의 금속 산화물, 알루미늄(Al); 은(Ag), 금(Au), 백금(Pt) 등의 전이금속, 희토류 금속, 셀렌(Se) 등의 반금속을 사용할 수 있으며, 일함수를 고려하여 형성시키는 것이 바람직하다.

[0050] 상기 본 발명에 따른 고분자 태양전지의 구체적인 예로는, ITO 기판; 상기 화학식 1 내지 7 중 어느 하나로 표시되는 공액 고분자 화합물로 이루어진 전자 도너 및 Y6B0로 이루어진 전자 억셉터를 포함하는 활성층; 산화물 리브텐(MoO_3)을 포함하는 금속산화물층; 및 은(Ag) 전극층;이 순차적으로 적층된 고분자 태양전지를 들 수 있으며, 이때, 상기 ITO 기판 및 상기 활성층 사이에 산화아연(ZnO)층을 추가로 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0051] 본 발명에 따른 고분자 태양전지 도너용 공액 고분자는, 전자 공여 유닛(benzodithiophene, BDT)으로서 벤조디티오펜(BDT), 불소화 벤조디티오펜(BDTF) 등과 전자 수용 유닛으로서 인단디온 유도체(TIND-HT 또는 TIND-DHT)가 직접적으로 결합한 D-A 구조를 가지며, 우수한 광전변환 효율을 가지는 비폴러렌계 고분자 태양전지를 구현하기 위한 광활성층 도너 소재로서 유용하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0052] 도 1은 본원 실시예에서 도너 고분자(TIND-HT-BDT, TIND-HT-BDTF, TIND-DHT-BDT 및 TIND-DHT-BDTF)를 합성하는 과정을 보여주는 도면이다.

도 2는 본원 실시예에서 합성한 도너 고분자(TIND-HT-BDT, TIND-HT-BDTF, TIND-DHT-BDT 및 TIND-DHT-BDTF)의 분자 구조와 Y6B0 억셉터의 화학 구조를 보여주는 도면이다.

도 3은 본원 실시예에서 제조한 고분자 필름 내 도너 고분자와 Y6B0의 정규화된(normalized) UV-vis 스펙트럼이다.

도 4(a)는 본원 실시예에서 제조한 디바이스의 도너 고분자, Y6B0 및 기타 재료의 에너지 준위 다이어그램이고, 도 4(b)는 1.0 태양 조명(삽입도 : 압조건) 하에서의 PSC의 전류 밀도 대 전압 곡선이다.

도 5(a)는 본원 실시예에서 제조한 PSC의 $J_{\text{ph}}/J_{\text{sat}}-V_{\text{eff}}$ 곡선이고, 도 5(b)는 PSC의 $J_{\text{ph}}-V_{\text{eff}}$ 곡선이다.

도 6(a)는 본원 실시예에서 제조한 PSC의 J_{sc} 와 광 강도(light intensity)의 관계를 보여주는 곡선이고, 도 6(b)는 V_{oc} 와 광 강도(light intensity)의 관계를 보여주는 곡선이다.

도 7(a) 내지 도 7(d)는 본원 실시예에서 제조한 도너 고분자만을 포함하는 필름의 GIWAXS 이미지이고, 도 7(e)는 면내(in-plane, IP) 및 면외(out-of-plane, OOP) 방향의 해당 라인 컷을 나타낸 그래프이다.

도 8(a) 내지 도 8(d)는 본원 실시예에서 제조한 도너 고분자:Y6B0 블렌드 필름의 GIWAXS 이미지이고, 도 8(e)는 면내(IP) 및 면외(OOP) 방향의 해당 라인 컷을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0053] 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다.

[0054] 본 발명의 개념에 따른 실시예는 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있으므로 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본 명세서 또는 출원에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명의 개념에 따른 실시 예를 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변

경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0055] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0056] 그리고, 달리 명시되지 않는 한 본 명세서에서 사용되는 이하의 용어 및 어구는 아래와 같은 의미를 갖는다.

[0057] "알킬"은 노말(normal), 2급(secondary), 3급(tertiary) 또는 사이클릭 탄소원자를 갖는 탄화수소이다. 예를 들면, 알킬기는 1 내지 20개의 탄소원자(즉, C₁-C₂₀ 알킬), 1 내지 10개의 탄소원자(즉, C₁-C₁₀ 알킬), 또는 1 내지 6개의 탄소원자(즉, C₁-C₆ 알킬)를 가질 수 있다. 적합한 알킬기의 예는 메틸(Me, -CH₃), 에틸(Et, -CH₂CH₃), 1-프로필(n-Pr, n-프로필, -CH₂CH₂CH₃), 2-프로필(i-Pr, i-프로필, -CH(CH₃)CH₂CH₃), 1-부틸(n-Bu, n-부틸, -CH₂CH₂CH₂CH₃), 2-메틸-1-프로필(i-Bu, i-부틸, -CH₂CH(CH₃)CH₂CH₃), 2-부틸(s-Bu, s-부틸, -CH(CH₃)CH₂CH₂CH₃), 2-메틸-2-프로필(t-Bu, t-부틸, -C(CH₃)₃), 1-펜틸(n-펜틸, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 2-펜틸(-CH(CH₃)CH₂CH₂CH₃), 3-펜틸(-CH(CH₂CH₃)CH₂CH₃), 2-메틸-2-부틸(-C(CH₃)₂CH₂CH₃), 3-메틸-2-부틸(-CH(CH₃)CH(CH₃)CH₂CH₃), 3-메틸-1-부틸(-CH₂CH₂CH(CH₃)CH₃), 2-메틸-1-부틸(-CH₂CH(CH₃)CH₂CH₃), 1-헥실(-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 2-헥실(-CH(CH₃)CH₂CH₂CH₂CH₃), 3-헥실(-CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₃)), 2-메틸-2-펜틸(-C(CH₃)₂CH₂CH₂CH₃), 3-메틸-2-펜틸(-CH(CH₃)CH(CH₃)CH₂CH₃), 4-메틸-2-펜틸(-CH(CH₃)CH₂CH(CH₃)CH₃), 3-메틸-3-펜틸(-C(CH₃)(CH₂CH₃)CH₂CH₃), 2-메틸-3-펜틸(-CH(CH₂CH₃)CH(CH₃)CH₃), 2,3-디메틸-2-부틸(-C(CH₃)₂CH(CH₃)CH₃), 3,3-디메틸-2-부틸(-CH(CH₃)C(CH₃)₃), 및 옥틸(-(CH₂)₇CH₃)을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다.

[0058] 알킬 등에 관하여 "치환된"이라는 용어, 예를 들면, "치환된 알킬" 등은 각각 하나 이상의 수소 원자가 각각 독립적으로 비(非)수소 치환기로 치환된 알킬, 등을 의미한다. 전형적인 치환기는 -X, -R, -O⁻, =O, -OR, -SR, -S⁻, -NR₂, -N⁺R₃, =NR, -CX₃, -CN, -OCN, -SCN, -N=C=O, -NCS, -NO, -NO₂, =N₂, -N₃, -NHC(=O)R, -C(=O)R, -C(=O)NRR, -S(=O)₂O⁻, -S(=O)₂OH, -S(=O)₂R, -OS(=O)₂OR, -S(=O)₂NR, -S(=O)R, -OP(=O)(OR)₂, -N(=O)(OR)₂, -N(=O)(O⁻)₂, -N(=O)(OH)₂, -N(O)(OR)(O⁻), -C(=O)R, -C(=O)X, -C(S)R, -C(O)OR, -C(O)O⁻, -C(O)O⁻, -C(O)SR, -C(S)SR, -C(O)NRR, -C(S)NRR, -C(=NR)NRR(여기서, 각 X는 독립적으로 할로겐: F, Cl, Br, 또는 I이고, R은 독립적으로 H, 알킬, 아릴, 아릴알킬, 헤테로사이클, 또는 보호기나 전구약물 부분임)을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다.

[0059] 이하, 본 발명을 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다.

[0060] <실시예>

[0061] 1. 단량체(TIND-HT 및 TIND-DHT)의 합성

[0062] 단량체 TIND-HT 및 TIND-DHT는 1,3-디브로모-4H-시클로펜타[c]티오펜-4,6(5H)-디온(1,3-dibromo-4H-cyclopenta[c]thiophene-4,6(5H)-dione)과 5-헥실티오펜-2-카르브알데히드(5-hexylthiophene-2-carbaldehyde) 또는 4,5-데헥실티오펜-2-카르브알데하이드(4,5-dehexylthiophene-2-carbaldehyde) 사이의 Knoevenagel 축합 반응에 의해 합성되었다(도 1).

[0063] (1) 5-hexylthiophene-2-carbaldehyde (화합물 2)의 합성

[0064] DMF 0.548g(7.5 mmol) 및 POCl₃ 1.15g(7.5 mmol)의 혼합물을 0℃에서 30분 동안 교반하여 빌스마이어(vilsmeier) 시약을 제조하였다; 1.30mL의 빌스마이어 시약을 10mL 디클로로에탄 중 0.785g(4.6mmol) 2-헥실티오펜의 용액에 첨가하였다. 반응은 N₂ 가스 하에 90℃에서 밤새 환류시켰다. 실온으로 냉각시킨 후 NaHCO₃ 수용액을 반응 혼합물에 첨가하였다. 혼합물을 디클로로메탄(MC)으로 추출하고, MgSO₄로 건조시키고, 용매를 감압하에 증발시켰다. 적색 액체를 MC/헥산(6:4)을 사용하여 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 추가 정제하여 생성물을 담황색 액체(0.92g, 88.0%)로 수득하였다.

- [0065] MS: $[M]^+$, m/z 196 ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 9.78 (s, 1H), 7.59 (d, 1H), 6.88 (d, 1H), 2.84 (t, 2H), 1.67 (m, 2H), 1.29 (m, 6H), 0.86 (t, 3H). ^{13}C NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 182.75, 141.66, 137.13, 125.91, 31.53, 31.31, 30.91, 28.75, 22.59, 14.11.
- [0066] (2) 2-Bromo-3-hexylthiophene (화합물 4)의 합성
- [0067] 3-헥실티오펜 3g(17.8 mmol)을 테트라히드로푸란(THF) 40mL에 녹인 후, N-브로모숙신이미드(NBS) 3.49g(19.6mmol)을 빙점조(ice bath) 조건에서 천천히 가하였다. 실온에서 3시간 동안 반응을 유지하고 TLC로 모니터링하였다. 물 100mL를 첨가하여 반응을 종료시킨 후, 디에틸에테르 100mL로 추출하였다. 유기상을 수집하고 염수(brine)로 수차례 세척하였다. $MgSO_4$ 로 건조시킨 후, 용매를 감압하에 증발시켰다. 마지막으로 헥산을 용리액(eluent)으로 이용해 컬럼크로마토그래피로 정제하여 투명한 오일(4.10g, 93.4%)을 수득하였다.
- [0068] MS: $[M]^+$, m/z 246. ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 7.20 (d, 1H), 6.82 (d, 1H), 2.60 (t, 2H), 1.61 (m, 2H), 1.35 (m, 6H), 0.93 (t, 3H). ^{13}C NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 142.06, 128.34, 125.23, 108.93, 31.78, 29.86, 29.54, 29.05, 22.76, 14.25.
- [0069] (3) 4,5-dehexylthiophene-2-carbaldehyde (화합물 5)의 합성
- [0070] 2구 플라스크에 2-브로모-3-헥실티오펜 5.41g(21.9 mmol)과 $Ni(dppp)Cl_2$ 0.59g(1 mmol)을 THF 25mL에 녹였다. ice bath 조건에서 hexyl-MgBr을 반응 혼합물에 천천히 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 질소 조건 하에 밤새 환류시켰다. 암모늄 클로라이드 포화 용액을 첨가하여 반응을 종료시키고, 반응 혼합물을 헥산으로 추가로 추출하였다. 염수로 수차례 세척한 후, 혼합물을 $MgSO_4$ 로 건조시키고 용매를 회전 증발기로 증발시켰다. 생성물을 헥산을 용리액으로 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 황색 오일(4.90g, 88.0%)을 수득하였다.
- [0071] ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 7.03 (d, 1H), 6.82 (d, 1H), 2.72 (t, 2H), 2.51 (t, 2H), 1.63 (m, 2H), 1.55 (m, 2H), 1.31 (m, 12H), 0.90 (t, 6H). ^{13}C NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 138.89, 137.78, 128.76, 120.96, 32.03, 31.84, 31.73, 30.94, 29.81, 29.30, 29.14, 28.31, 27.87, 22.73, 22.70, 14.19.
- [0072] (4) 4,5-dehexylthiophene-2-carbaldehyde(화합물 6)의 합성
- [0073] DMF 6.95g(95.1 mmol) 및 $POCl_3$ 14.58g(95.1 mmol)의 혼합물을 0°C에서 30분 동안 교반하여 빌스마이어 시약을 제조하였다. 빌스마이어 시약을 48mL의 디클로로에탄 중 6.15g(24.4 mmol)의 2,3-디헥실티오펜 용액에 천천히 첨가하였다. 반응 혼합물을 N_2 분위기 하에 밤새 환류시켰다. 실온으로 냉각시킨 후, $NaHCO_3$ 수용액을 첨가하였다. 혼합물을 디클로로메탄(MC)으로 추출하고, $MgSO_4$ 로 건조시키고, 용매를 감압하에 증발시켰다. 갈색 오일을 MC/헥산(6:4)을 사용하는 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 추가 정제하여 생성물로서 황색 오일(6.60g, 96.0%)을 수득하였다.
- [0074] MS: $[M]^+$, m/z 280. ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 9.78 (s, 1H), 7.03 (s, 1H), 2.77 (t, 2H), 2.52 (t, 2H), 1.66 (m, 2H), 1.57 (m, 2H), 1.31 (m, 12H), 0.89 (t, 6H). ^{13}C NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 182.69, 151.88, 140.11, 139.47, 138.48, 31.73, 31.60, 31.29, 30.52, 29.12, 29.01, 28.80, 28.13, 22.67, 22.62, 14.13.
- [0075] (5) 1,3-dibromo-4H-cyclopenta[c]thiophene-4,6(5H)-dione (화합물 8)의 합성
- [0076] 1mL의 트리에틸아민 및 0.240g(1.8 mmol)의 에틸아세트 아세테이트를, 질소 하에서 아세트산 무수물 1mL 중 0.406g(1.3 mmol)의 4,6-디브로모-1H,3H-티에노[3,4-c]퓨란-1,2-디온 용액에 첨가하였다. 그 다음, 반응물을 65°C에서 밤새 환류시켰다. 혼합물을 실온으로 냉각시킨 후, ice bath 조건 하에 희석된 HCl에 붓고 MC로 추출하였다. 유기상을 증발시키고 농축 HCl 중에서 60°C에서 2시간 동안 환류시켰다. 혼합물을 MC로 추출하고, $MgSO_4$ 로 건조시키고, 용매를 감압하에 증발시켰다. 용리액으로 MC/헥산(10:1)을 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 분홍색 고체를 정제하여 분홍색 고체(0.207g, 51.0%)를 수득하였다.

- [0077] MS: $[M]^+$, m/z 310. ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 3.51 (s, 2H). ^{13}C NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 187.07, 145.52, 113.05, 53.29.
- [0078] (6)1,3-dibromo-5((5-hexylthiophen-2-yl)methylene)-4H-cyclopenta[c]thiophene-4,6(5H)-dione (화합물 9)의 합성
- [0079] 상기 화합물 2(0.163g, 0.827mmol) 및 상기 화합물 8(0.309g, 1mmol)의 혼합물을 피리딘 3방울과 함께 6mL의 무수 클로로포름에 용해시켰다. 반응 혼합물을 질소 조건 하에 65°C에서 밤새 환류시켰다. 물을 반응 혼합물에 부은 다음 디클로로메탄(MC)으로 추출하고 유기층을 $MgSO_4$ 로 건조시켰다. 감압하에 용매를 제거한 후, 조생성물(crude product)을 MC/헥산(2:1)을 용리액으로 사용하여 컬럼크로마토그래피로 추가 정제하여 황색 고체(0.403g, 84.6%)를 수득하였다.
- [0080] MS: $[M]^+$, m/z 488. ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 7.94 (s, 1H), 7.88 (d, 1H), 6.99 (d, 1H), 2.93 (t, 2H), 1.76 (m, 2H), 1.32 (m, 6H), 0.89 (t, 3H). ^{13}C NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 181.17, 180.93, 164.38, 144.64, 143.65, 143.20, 139.98, 135.42, 129.46, 127.22, 112.12, 112.01, 31.54, 31.34, 28.92, 22.60, 14.13.
- [0081] (7)1,3-dibromo-5((4,5-dihexylthiophen-2-yl)methylene)4Hcyclopenta[c]thiophene -4,6(5H)-dione (화합물 10)의 합성
- [0082] 상기 화합물 6(0.306g, 1.09mmol) 및 상기 화합물 8(0.402g, 1.30mmol)의 혼합물을 피리딘 6방울과 함께 15mL의 무수 클로로포름에 용해시켰다. 반응 혼합물을 질소 조건 하에 65°C에서 밤새 환류시켰다. 물을 반응 혼합물에 부은 다음 MC로 추출하고 유기층을 $MgSO_4$ 로 건조시켰다. 감압하에 용매를 제거한 후, 조생성물(crude product)을 MC/헥산(7:3)을 용리액으로 사용하여 컬럼크로마토그래피로 추가 정제하여 황색 고체(0.357g, 57.0%)를 수득하였다.
- [0083] MS: $[M]^+$, m/z 572. ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 7.88 (s, 1H), 7.79(s, 1H), 2.82 (t, 2H), 2.54 (t, 2H), 1.72 (m, 2H), 1.58 (m, 2H), 1.31 (m, 12H), 0.88 (t, 6H). ^{13}C NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 181.38, 181.02, 159.76, 145.78, 143.68, 143.23, 141.84, 139.93, 133.65, 129.12, 111.80, 111.75, 31.72, 31.60, 31.32, 30.49, 29.42, 29.24, 29.18, 27.89, 22.68, 22.62, 14.17, 14.14.
- [0084] **2. 도너 고분자(TIND-HT-BDT, TIND-HT-BDTF, TIND-DHT-BDT 및 TIND-DHT-BDTF)의 합성**
- [0085] 타겟 폴리머는 모노머 BDT 또는 BDTF와 1,3-디브로모-5((5-헥실티오펜-2-일)메틸렌)-4H-사이클로펜타[c]티오펜-4,6(5H)-다이온(1,3-dibromo-5((5-hexylthiophen-2-yl)methylene)-4H-cyclopenta[c]thiophene-4,6(5H)-dione, TIND-HT) 간의 스틸 중축합 반응(Stille polycondensation reaction)으로 합성되어 TIND-HT-BDT 및 TIND-HT-BDTF 폴리머를 얻는다. TIND-DHT-BDT 및 TIND-DHT-BDTF 폴리머는 TIND-HT 대신 1,3-디브로모-5((4,5-디헥실티오펜-2-일)메틸렌)4H사이클로펜타[c]티오펜-4,6(5H)-다이온(1,3-dibromo-5((4,5-dihexylthiophen-2-yl)methylene)4Hcyclopenta [c]thiophene-4,6(5H)-dione, TIND-DHT)을 사용하여 동일한 방법으로 합성되었다(도 1).
- [0086] (1) TIND-HT-BDT 및 TIND-HT-BDTF의 합성
- [0087] Schlenk 플라스크에서 단량체 TIND-HT(0.2 mmol), BDT 또는 BDTF(0.2 mmol) 및 $Pd(PPh_3)_4$ (5%)를 건조 톨루엔(dry toluene) 4mL에 용해시켰다. TIND-HT-BDTF에 대한 반응 혼합물을 N_2 분위기 하에서 100°C에서 16시간 동안 교반하는 한편, TIND-HT-BDT에 대한 반응 혼합물을 17시간 동안 교반하였다. 이어서, 말단 캡핑제(end-capping agent)로 2-트리부틸스타닐티오펜 및 2-브로모티오펜을 2시간 간격으로 연이어 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고 메탄올에 부었다. 침전물을 모아 건조시킨 후 메탄올, 헥산, 아세톤, 클로로포름으로 속슬렛 추출(S Soxhlet extraction)하여 더 정제하였다. 마지막으로, 메탄올로부터의 침전에 의한 클로로포름 분획물로부터 중합체를 수집하고 진공하에 건조시켰다.
- [0088] TIND-HT-BDT(127mg, 67.9%). ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 2.95 (s), 1.58-0.99 (m). GPC=16909,

PDI=2.38, TIND-HT-BDTF(140 mg, 72.1%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 2.95 (s), 1.57–1.02 (m). GPC: M_n = 10607, PDI= 2.19.

(2) TIND-DHT-BDT 및 TIND-DHT-BDTF의 합성

TIND-DHT-BDT 및 TIND-DHT-BDTF는, 단량체로서 TIND-DHT와 BDT 또는 BDTF를 사용하여 전술한 TIND-HT-BDT과 동일한 방법으로 합성되었다. 이때, TIND-DHT-BDTF 합성을 위한 반응 혼합물은 N_2 분위기 하에 100°C 에서 22시간 동안 교반하였고, TIND-DHT-BDT 합성을 위한 반응 혼합물은 30시간 동안 교반하였다.

TIND-DHT-BDT(160mg, 80%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 1.60–1.02 (m). GPC: M_n = 35746, PDI= 3.38, TIND-DHT-BDTF (108 mg, 54%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 1.57–1.04 GPC: M_n =35009, PDI= 2.45.

도 2는 상기 4가지 폴리머의 분자 구조를 보여준다. 모든 중합체는 클로로포름 및 클로로벤젠에 대한 용해도가 우수하다. 중합체의 수평균 분자량(M_n)은 THF 용리액을 사용한 겔 투과 크로마토그래피(gel permeation chromatography)에 의해 측정되었으며, 해당 값은 TIND-HT-BDT, TIND-HT-BDTF, TIND-DHT-BDT 및 TIND-DHT-BDTF 각각에 대해 16.9, 10.6, 35.8 및 35.0 kDa이었다. N_2 분위기에서 열중량 분석(TGA)에 의해 폴리머의 열 안정성을 평가한 결과, TIND-HT-BDT, TIND-HT-BDTF, TIND-DHT-BDT 및 TIND-DHT-BDTF 각각의 분해 온도(T_d , 5% 중량 손실)는 405°C , 392°C , 382°C 및 378°C 로서 우수한 열 안정성을 나타냈다. 시차주사열량계(differential scanning calorimetry, DSC) 써모그램에 따르면 유리 전이 및 용융 거동과 같은 열 전이(thermal transition)는 관찰되지 않았다.

<실험예>

도 3의 폴리머 필름의 흡수 스펙트럼에 따르면, 폴리머는 두 개의 흡수 밴드, 즉 더 짧은 파장 영역($400\text{--}550\text{ nm}$)과 더 긴 파장 영역($550\text{--}850\text{ nm}$)에서 유사한 흡수 특성을 나타냈는데, 이는 일반적으로 D-A 폴리머에서 감지된다. 첫 번째 피크는 폴리머 백본의 $\pi\text{--}\pi^*$ 전이에 해당하는 한편, 두 번째 밴드는 BDT 또는 BDTF 도너와 TIND-HT 및 TIND-DHT 억셉터 사이의 분자 내 전하 이동(intramolecular charge transfer, ICT)과 관련된다. 고체 필름에서 흡수 최대값(absorption maximum)은 용액과 비교하여 약간 적색 편이(red-shift)되며, 이는 고체 상태에서 폴리머 사슬의 보다 큰 응집에 기인한다. TIND-DHT-BDT의 흡수단(absorption edge)은 TIND-HT-BDT 폴리머와 비교하여 적색 편이되었다. 이는 디헥실티오펜(di-hexylthiophene, DHT) 구조에 여분의 헥실을 추가하면 고분자의 흡수 특성에 영향을 미친다는 것을 시사한다. 흥미롭게도 BDTF를 포함하는 폴리머는 대응하는 BDT 기반 폴리머와 비교하여 청색 편이한다. 이러한 결과는 HOMO 에너지 준위가 더 깊게 감소한 결과로 폴리머의 밴드 갭이 증가하는 것과 관련이 있을 수 있다. TIND-HT-BDT, TIND-HT-BDTF, TIND-DHT-BDT 및 TIND-DHT-BDTF의 광학 밴드갭은 흡수단에서 추론하였으며, 각각 1.52 eV, 1.54 eV, 1.58 eV 및 각각 1.60 eV로 전기화학적 밴드갭의 추세를 따랐다. TIND-HT-BDT, TIND-HT-BDTF, TIND-DHT-BDT 및 TIND-DHT-BDTF의 흡수 계수(The absorption coefficient)는 $4.08 \times 10^4\text{ cm}^{-1}$, $7.31 \times 10^4\text{ cm}^{-1}$, $7.41 \times 10^4\text{ cm}^{-1}$, 및 각각 $9.24 \times 10^4\text{ cm}^{-1}$ 이었다. F-치환체가 있는 폴리머(TIND-HT-BDTF 및 TIND-DHT-BDTF)는 비불소화 폴리머(TIND-HT-BDT 및 TIND-DHT-BDT)보다 더 높은 흡수 계수 값을 가진다. 도 3에서 볼 수 있듯이 폴리머의 흡수 범위는 Y6B0 억셉터와 상보적이며, 이는 자외선-가시광선에서 근적외선 영역으로의 태양 에너지 흡수에 있어서 이점이 된다. TIND-HT-BDT, TIND-HT-BDTF, TIND-DHT-BDT 및 TIND-DHT-BDTF의 광학적 특성은 표 1에 요약되어 있다.

폴리머의 HOMO/LUMO 에너지 준위는 순환 전압전류법(CV)에 따른 산화 및 환원 개시 전위로부터 추정하였다. HOMO 및 LUMO 에너지 준위는 TIND-HT-BDT의 경우 $-5.37\text{ eV}/-3.51\text{ eV}$, TIND-HT-BDTF의 경우 $-5.42\text{ eV}/-3.49\text{ eV}$, TIND-DHT-BDT의 경우 $-5.26\text{ eV}/-3.56\text{ eV}$, TIND-DHT-BDTF의 경우 각각 $-5.34\text{ eV}/-3.54\text{ eV}$ 이었다. TIND-HT-BDTF 및 TIND-DHT-BDTF 중합체의 HOMO 준위는 비불소화 중합체(TIND-HT-BDT 및 TIND-DHT-BDT)에 비해 더 낮았으며, 이러한 경향은 PM6 및 PBDB-T-SF와 같은 도너 폴리머에서도 관찰된 BDT 단위로의 불소 원자 도입으로 설명할 수 있다. 폴리머, Y6B0 및 디바이스의 다른 재료의 에너지 준위 다이어그램은 도 4(a)에 도시했다. 에너지 준위 다이어그램으로부터 인버티드형(inverted-type) 디바이스에서 용이한 전하 분리 및 수송 과정이 예상된다. 활성층에서 엑시톤 해리 및 전하 이동 거동을 살펴보기 위해 순수 폴리머와 도너-억셉터 블렌드에서 PL 측정을 수행했다. TIND-HT-BDT, TIND-HT-BDTF, TIND-DHT-BDT 및 TIND-DHT-BDTF의 PL 방출은 $740\text{--}900\text{ nm}$ 범위인 반면, Y6B0가 있는 폴리머 블렌드의 경우 PL 피크는 모든 폴리머에 대해 효과적으로 소광(quenching)된다. 이들 물질에 대해 관

찰된 PL 퀀칭은 폴리머 도너와 Y6B0 사이의 엑시톤 해리 및 전하 이동이 매우 효과적임을 의미한다.

<표 1> 폴리머의 광학 및 전기화학적 특성

Polymer	(nm)	(eV) ^a	Energy level (eV) ^b		(eV) ^b
			HOMO	LUMO	
TIND-HT-BDT	449, 722	1.52	-5.37	-3.51	1.86
TIND-HT-BDTF	445, 705	1.58	-5.42	-3.49	1.93
TIND-DHT-BDT	455, 725	1.54	-5.26	-3.56	1.70
TIND-DHT-BDTF	455, 705	1.60	-5.34	-3.54	1.80

^a광학 밴드갭은 필름의 개시 흡수단으로부터 얻어짐

^b순환 전압전류도(cyclic voltammogram)의 산화 및 환원 개시 전위에서 얻은 값

Gaussian 09 프로그램의 B3LYP/6-31G** 수준에서 밀도 함수 이론(density functional theory, DFT)을 사용하여 TIND-HT-BDT, TIND-HT-BDTF, TIND-DHT-BDT 및 TIND-DHT-BDTF의 프론티어 분자 오비탈(frontier molecular orbital) 분포를 평가했다. 간단한 계산을 위해 TIND-HT 또는 TIND-HT 엑셉터 또는 BDT(또는 BDTF) 도너의 모든 알킬 사슬을 메틸기로 간소화했다. 또한, 계산을 용이하게 하기 위해 고분자 백본을 2개의 반복단위로 나타내었다. TIND-HT-BDT, TIND-HT-BDTF, TIND-DHT-BDT 및 TIND-DHT-BDTF 각각의 DFT 계산 LUMO 및 HOMO 에너지 준위는 -4.89eV/-2.83eV, -5.12eV/-2.90eV, -4.84eV/-2.68eV 및 -5.01eV/-2.79eV이다. 이러한 결과는 BDT 단위의 불소 원자가 폴리머의 HOMO 및 LUMO 에너지 준위를 동시에 감소시킬 수 있음을 보여준다. 이론적인 분석을 사용하여 계산된 LUMO 및 HOMO 에너지 준위의 경향은 광학 및 전기화학적 실험의 경향을 따랐다.

TIND-HT-BDT, TIND-HT-BDTF, TIND-DHT-BDT 및 TIND-DHT-BDTF의 전자 도너로서의 광전지 성능을 조사하기 위해 ITO/ZnO/Donor:Y6B0/MoO₃/Ag의 인버티드형 구조를 가진 디바이스를 제작하고 테스트했다. 이때, Y6B0는 엑셉터 소재로 사용되었다. 광전지 성능은 도너와 Y6B0 엑셉터 사이의 다양한 혼합 비율과 활성층 두께에서 테스트하였다. 최적 혼합 비율은 TIND-HT-BDT, TIND-HT-BDTF, TIND-DHT-BDT의 경우에는 3 : 3, TIND-DHT-BDTF의 경우 3 : 4이었다. 도 4(a)에 도시된 바와 같이 디바이스에서 효율적인 전하 분리 및 전하 수송/수집 프로세스가 기대된다. AM 1.5G 시뮬레이션 조명 하에서 최적화된 혼합 비율에서 폴리머의 전류 밀도-전압(J - V) 곡선은 도 4(b)에 도시했고 해당 디바이스의 각종 파라미터는 표 2에 요약되어 있다. 폴리머의 PCE는 TIND-HT-BDT(4.99%), TIND-HT-BDTF(6.21%), TIND-DHT-BDT(10.64%), TIND-DHT-BDTF(11.1%)의 순서로 증가했으며, TIND-HT-BDT, TIND-HT-BDTF, TIND-DHT-BDT 및 TIND-DHT-BDTF의 V_{oc} 값은 각각 0.75, 0.84, 0.76 및 0.82V이었다. BDTF 단위를 가지는 폴리머인 TIND-HT-BDTF 및 TIND-DHT-BDTF는 각각에 대응하는 비불소화 폴리머인 TIND-HT-BDT 및 TIND-DHT-BDT에 비해 더 높은 V_{oc} 값을 나타냈는데, 이는 BDT 단위의 불소 원자에 의해 유도되는 하향 이동된(down-shifted) HOMO 준위에 기인한다. 상기 4개 디바이스의 IPCE 곡선에 따르면 300~900nm의 넓은 파장 범위를 커버하는 것으로 확인되었으며, 이는 도너 폴리머가 Y6B0 엑셉터와 함께 상보적으로 태양광 흡수가 잘 이루어지도록 했음을 보여준다.

TIND-DHT-BDT 폴리머(FF = 56.7%)는 헥실(hexyl) 사슬이 추가되어 충전 계수(FF)가 향상되고 TIND-DHT-BDTF(FF = 59.9%)는 강한 전자 수용성을 가지는 불소(F)가 도입되어 충전 계수가 더욱 향상된다. IPCE 스펙트럼에서 계산된 J_{sc} 값은 1.0 태양 조명 하에서의 J_{sc} 를 따른다. J_{sc} 는 TIND-DHT-BDTF를 제외하고는 폴리머의 흡수 계수의 경향을 따랐다. 이것은 아마도 TIND-DHT-BDTF 기반 디바이스가 다른 3가지 폴리머를 사용한 디바이스와 블렌딩 비율이 다르기 때문일 것이다.

또한, 직렬 저항 (R_s) 및 셉트 저항(R_{sh}) 데이터는 암 조건(dark condition)에서의 J - V 곡선에서 추출했다(도 4(b)의 삽입도). TIND-DHT-BDT($2.38 \Omega \text{cm}^2$) 및 TIND-DHT-BDTF($3.40 \Omega \text{cm}^2$) 기반 디바이스는 TIND-HT-BDT($7.05 \Omega \text{cm}^2$) 및 TIND-HT-BDTF($5.52 \Omega \text{cm}^2$) 기반 디바이스에 비해 더 작은 R_s 값을 나타냈는데, 이는 해당 디바이스의 J_{sc} 및 FF 추세와 일치한다. 디바이스의 R_{sh} 값은 TIND-HT-BDT($0.31 \text{ k}\Omega \text{cm}^2$), TIND-HT-BDTF($0.32 \text{ k}\Omega \text{cm}^2$), TIND-DHT-BDT($0.56 \text{ k}\Omega \text{cm}^2$), TIND-DHT-BDTF($0.57 \text{ k}\Omega \text{cm}^2$)의 순서로 증가했으며, 이는 폴리머의 광전지 성능과도 잘 일치한다.

[0104] 폴리머의 전하 수송 특성을 조사하기 위해 단일 전자소자(electron-only device) 및 단일 정공소자(hole-only device)로서 각각 ITO/ZnO(25nm)/폴리머:Y6B0/LiF/Al(100nm) 및 ITO/PEDOT:PSS(35nm)/폴리머:Y6B0/Au(50nm)의 구조를 가지는 소자를 제작하였다. TIND-HT-BDT, TIND-HT-BDTF, TIND-DHT-BDT 및 TIND-DHT-BDTF를 기반으로 하는 디바이스의 정공 이동도는 각각 $1.24 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $2.01 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $2.18 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 및 $2.06 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 이며, 전자 이동도는 각각 $1.06 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $1.58 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $2.06 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 및 $1.99 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 이었다. 정공/전자 이동도는 TIND-HT-BDT, TIND-HT-BDTF, TIND-DHT-BDTF 및 TIND-DHT-BDT의 순서로 점차 증가했으며, 이는 해당 태양광 장치의 J_{sc} 의 경향과 잘 일치한다. TIND-HT-BDT, TIND-HT-BDTF, TIND-DHT-BDT 및 TIND-DHT-BDTF 기반 디바이스의 정공/전자 이동도 비(ratio)는 각각 0.78, 0.71, 0.86, 0.88로서 TIND-DHT-BDT 및 TIND-DHT-BDTF를 가지는 디바이스는 TIND-HT-BDT 및 TIND-HT-BDTF를 가지는 디바이스에 비해 보다 균형이 잡혀 있다. 이러한 결과는 TIND-DHT-BDT 및 TIND-DHT-BDTF를 기반으로 하는 디바이스가 더 뛰어난 전하 수송 및 추출 특성을 가짐을 의미하며, 이는 해당 디바이스의 더 높은 FF 값과 밀접하게 일치한다.

[0105] 또한, 디바이스의 전하 수송 및 수집 특성을 이해하기 위해, 광전류 밀도(J_{ph})와 유효 전압(V_{eff}) 사이의 관계를 계산했다($J_{ph} = J_L$ (조명 하에서의 전류 밀도) - J_D (암 조건 하에서의 전류 밀도), $V_{eff} = V_0$ ($J_{ph} = 0$ 에서의 전압) - V_a (인가 전압)). 도 5a에 도시한 바와 같이 TIND-HT-BDT, TIND-HT-BDTF, TIND-DHT-BDT 및 TIND-DHT-BDTF를 기반으로 한 디바이스 각각의 포화 광전류 영역(V_{Sat})에서 V_{eff} 값은 0.29, 0.28, 0.27 및 0.23이었으며, 이는 TIND-DHT-BDTF가 공간 전하 제한 영역(space-charge-limited regime)에서 포화 영역(saturation regime)으로의 빠른 전환을 나타냄을 의미한다. 캐리어 수송 및 수집 확률(J_{ph}/J_{Sat})은 J_{ph} 의 포화 영역으로부터 결정될 수 있으며, 포화 전류 밀도 J_{Sat} 는 J_{ph} 의 수렴값으로부터 계산된다. 따라서, TIND-HT-BDT, TIND-HT-BDTF, TIND-DHT-BDT 및 TIND-DHT-BDTF를 구비한 PSC 장치의 J_{sc} 조건에서 J_{ph}/J_{Sat} 값은 각각 87.8, 76.8, 82.9 및 87.9%이었으며, 이는 충전 계수(FF)의 경향과 동일한 것으로 나타났다. 최대 엑시톤 생성 속도(G_{MAX})은 방정식 $G_{MAX} = J_{ph} / q \cdot L$ 을 사용하여 추정되었으며, 이때 q 와 L 은 각각 전자 전하와 활성층의 두께에 나타난다. TIND-HT-BDT, TIND-HT-BDTF, TIND-DHT-BDT 및 TIND-DHT-BDTF 기반 디바이스의 J_{Sat} 에서의 G_{MAX} 는 각각 1.21×10^{28} , 1.34×10^{28} , 1.43×10^{28} 및 1.45×10^{28} 이었다. G_{MAX} 는 활성층의 광흡수 성능과 상관관계가 있는데, 본 실시예에서 디바이스의 G_{MAX} 의 경향은 TIND-DHT-BDTF를 제외하고는 폴리머 필름의 흡수 계수의 경향을 따랐다. 이 또한 TIND-DHT-BDTF 기반 디바이스가 다른 3가지 폴리머를 사용하는 디바이스와 블렌딩 비율이 다르기 때문인 것으로 보인다.

[0106] <표 2> AM 1.5G, 100 mW/cm² 조명 하에서 PSC의 광전지 성능

Polymer	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)	R_s (Ωcm^2)	R_{sh} (k Ω cm ²)	Calculated (mA/cm ²)
TIND-HT-BDT	13.3 (12.8)	0.75 (0.75)	50.0 (50.1)	4.99 (4.84)	7.05	0.31	13.1
TIND-HT-BDTF	16.7 (16.6)	0.84 (0.84)	44.4 (44.5)	6.21 (6.19)	5.52	0.32	16.5
TIND-DHT-BDT	24.9 (24.8)	0.76 (0.75)	56.7 (56.2)	10.6 (10.5)	2.38	0.56	25.0
TIND-DHT-BDTF	22.6 (22.5)	0.82 (0.82)	59.9 (59.3)	11.1 (10.9)	3.40	0.57	22.4

[0107]

[0108] 모든 PSC에서 이분자 재결합(bimolecular recombination)을 살펴보기 위해 4개의 블렌드 필름의 광 강도(light intensity)에 대한 J_{sc} 값의 의존성을 측정했다(도 6(a)). J_{sc} 와 광 강도 간의 관계는 $J_{sc} \propto P_{light}^\alpha$ 이며, 여기서 α 는 대수 좌표의 기울기이다. 모든 자유 전하가 이분자 재결합 없이 수송되고 수집되면 α 값은 1과 같아야 한다. TIND-HT-BDT, TIND-HT-BDTF, TIND-DHT-BDT 및 TIND-DHT-BDTF에 대한 α 값은 각각 1.007, 1.012, 1.009 및 1.012로서 4개의 디바이스에서 이분자 재결합이 최소화됨을 알 수 있다. 또한, 각 디바이스의 트랩 보조 재결합

(trap-assisted recombination)은 V_{oc} 값 대 대수 의존성 P_{light} 를 플로팅하여 평가하였다(도 6(b)). V_{oc} 는 nkT/q 의 기울기로 $\ln P_{light}$ 에 선형적으로 의존하며, 상기 n 은 스케일링 인자(scaling factor)($1 < n < 2$), k 는 볼츠만 상수, q 는 기본 전하, T 는 켈빈 온도를 나타낸다. n 이 1과 같으면(기울기 = $1 kT/q$) 디바이스에서 이온자 재결합이 우세하며, n 이 2와 같으면(기울기 = $2 kT/q$) 단분자 재결합(트랩 보조 재결합)이 우세하다. 본 실시예에서는 TIND-HT-BDT, TIND-HT-BDTF, TIND-DHT-BDT 및 TIND-DHT-BDTF 각각을 기반으로 한 최적화된 장치에 대한 n 값은 1.50, 1.24, 1.33 및 1.25이었다. 이러한 결과는 TIND-HT-BDTF, TIND-DHT-BDT 및 TIND-DHT-BDTF를 기반으로 하는 디바이스에서는 트랩 보조 재결합이 열세에 있음을 나타낸다. 따라서, 디바이스의 전하 재결합 프로세스와 관련된 이들 파라미터는 PCE 값의 추세와 일치한다. 엑시톤 생성, 전하 추출 및 전하 재결합 특성과 같은 디바이스 파라미터는 폴리머 구조를 변경하여 개선되며, 그 결과는 디바이스의 J_{sc} , FF 및 PCE 추세를 강력하게 뒷받침한다.

[0109] 활성층의 분자 정렬 구조는 PSC의 광전지 성능 결정에 중요한 역할을 하기 때문에, 활성층의 구조적 특징을 조사하기 위해 스침각 입사 광각 X-선 산란(grazing incidence wide angle X-ray scattering, GIWAXS) 측정을 실시하였다. 순수 폴리머 필름과 Y6BO를 포함한 블렌드 필름의 GIWAXS 이미지(도 7(a) 내지 도 7(d) 및 도 8(a) 내지 도 8(d)) 및 순수 폴리머 필름과 Y6BO를 포함한 블렌드 필름의 면내(in-plane, IP) 및 면외(out-of-plane, OOP) 방향 해당 라인 컷(도 7(e) 및 도 8(e))은 각각 도 7 및 도 8에 도시되어 있다. 도 7에 나타난 바와 같이, TIND-HT-BDT, TIND-HT-BDTF, TIND-DHT-BDT, TIND-DHT-BDTF 필름은 OOP 방향을 따라 각각 1.69 , 1.70 , 1.59 , $1.61 \text{ \AA}^{-1}$ 에서 넓은 (100) 피크를 나타내는데, 이는 각각 3.72 , 3.69 , 3.95 및 $3.90 \text{ \AA}$ 의 π - π 적층 거리(stacking distance)에 해당한다. TIND-DHT-BDT 및 TIND-DHT-BDTF에 대한 π - π 적층 거리는 핵실기를 갖는 폴리머의 적층 거리보다 더 컸다. BDT 단위의 불소 원자는 π - π 적층 거리에 큰 영향을 미치지 않는다. OOP 방향의 π - π 적층은 표면에 대해 누워있는(face-on) 배향에 해당하며, 이는 광전지의 전극 사이의 수직 전하 수송에 유리하다. TIND-DHT-BDTF 필름에서 또 다른 π - π 적층 피크가 OOP 방향을 따라 $1.97 \text{ \AA}^{-1}$ ($3.19 \text{ \AA}$)에서 관찰되었다. TIND-HT-BDT, TIND-HT-BDTF, TIND-DHT-BDT 및 TIND-DHT-BDTF 각각에 있어서 IP 방향을 따라 0.286 , 0.286 , 0.284 및 $0.252 \text{ \AA}^{-1}$ 에서의 넓은 (100) 피크는 각각 21.96 , 22.04 , 22.11 및 $24.92 \text{ \AA}$ 의 라멜라 도메인(lamellar domain)에 대응한다. 폴리머 측쇄의 핵실기의 수는 폴리머의 라멜라 도메인 간격 거리에 영향을 줄 수 있다.

[0110] 도 8에 따르면, TIND-HT-BDT 및 TIND-HT-BDTF의 경우 Y6BO를 포함하는 블렌드 필름이 IP 방향보다 OOP 방향에서 더 강한 π - π 적층을 가지며, 이는 표면에 대해 누워있는(face-on) 배향을 가짐을 의미한다. TIND-HT-BDT 및 TIND-HT-BDTF 블렌드 필름의 (010) 피크는 각각 3.64 및 $3.66 \text{ \AA}$ 의 π - π 적층 거리에 해당하는 1.77 및 $1.71 \text{ \AA}^{-1}$ 에서 관찰되었다. Y6BO를 포함하는 TIND-HT-BDT 및 TIND-HT-BDTF 블렌드 필름에서 IP 및 OOP 방향으로 (100) 및 (010) 피크의 피크 강도는 각각에 대응하는 순수한 폴리머 필름에 비해 더 강했으며, 이는 폴리머 및 Y6BO의 회절이 결합됨에 따른 것이다. TIND-HT-BDTF의 회절 패턴 (100)은 Y6BO의 회절 패턴 (110)과 겹쳐지만 TIND-HT-BDT 블렌드의 패턴은 분석할 수 있다.

[0111] Y6B를 포함하는 TIND-DHT-BDT 및 TIND-DHT-BDTF 블렌드 필름에 있어서, IP 및 OOP 방향을 따라 (010) 피크의 피크 강도가 각각에 대응하는 순수 폴리머 필름에 비해 더 강했으며, 이 또한 폴리머 및 Y6BO의 회절이 결합됨에 따른 것이다. TIND-HT-BDT 및 TIND-HT-BDTF 블렌드 필름의 π - π 적층 피크는 각각 $1.83 \text{ \AA}^{-1}$ ($3.43 \text{ \AA}$) 및 $1.87 \text{ \AA}^{-1}$ ($3.36 \text{ \AA}$)에서 나타났다. TIND-DHT-BDT 블렌드 필름은 낮은 q_{xy} 영역($0.2 \sim 0.5 \text{ \AA}^{-1}$)에서 3개의 회절 피크가 각각 0.211 , 0.279 및 $0.417 \text{ \AA}^{-1}$ 에서 나타났으며, 이는 Y6BO의 (020), (110) 및 (11-1)로 표시될 수 있다. IP 방향을 따라 Y6BO의 (020) 면과 (11-1) 면이 존재하기 때문에 결정 단위 격자가 표면에 위치했다. Y6BO 분자는 Y6BO의 강한 (110) 면 및 (11-1) 면이 IP 방향을 따라 나타났기 때문에 상대적으로 표면에 대해 뒤 틀릴 것이다. TIND-DHT-BDTF 블렌드 필름에서도 유사한 특징이 관찰되었다. 따라서, 분자 배향은 디바이스에서 수직 전하 수송을 개선할 수 있으며, 이는 TIND-DHT-BDT 및 TIND-DHT-BDTF 기반 디바이스에서 관찰되는 더 높은 전자 이동도에 직접 반영되었다. GIWAXS 측정 결과는 디바이스 성능과 연관성이 높다. 흥미롭게도 OOP 방향을 따라 TIND-DHT-BDT 블렌드 필름의 경우에는 $1.41 \text{ \AA}^{-1}$ ($4.44 \text{ \AA}$) 및 $1.53 \text{ \AA}^{-1}$ ($4.11 \text{ \AA}$)에서 2개의 알려지 않은 피크가 관찰되었고, TIND-DHT-BDTF 블렌드 필름의 경우에는 $1.44 \text{ \AA}^{-1}$ ($4.37 \text{ \AA}$) 및 $1.56 \text{ \AA}^{-1}$ ($4.03 \text{ \AA}$)에서 2개의 알려지 않은 피크가 관찰되었다. 이것은 TIND-DHT-BDT 및 TIND-DHT-BDTF 기반 디바이스의 PCE가 TIND-HT-

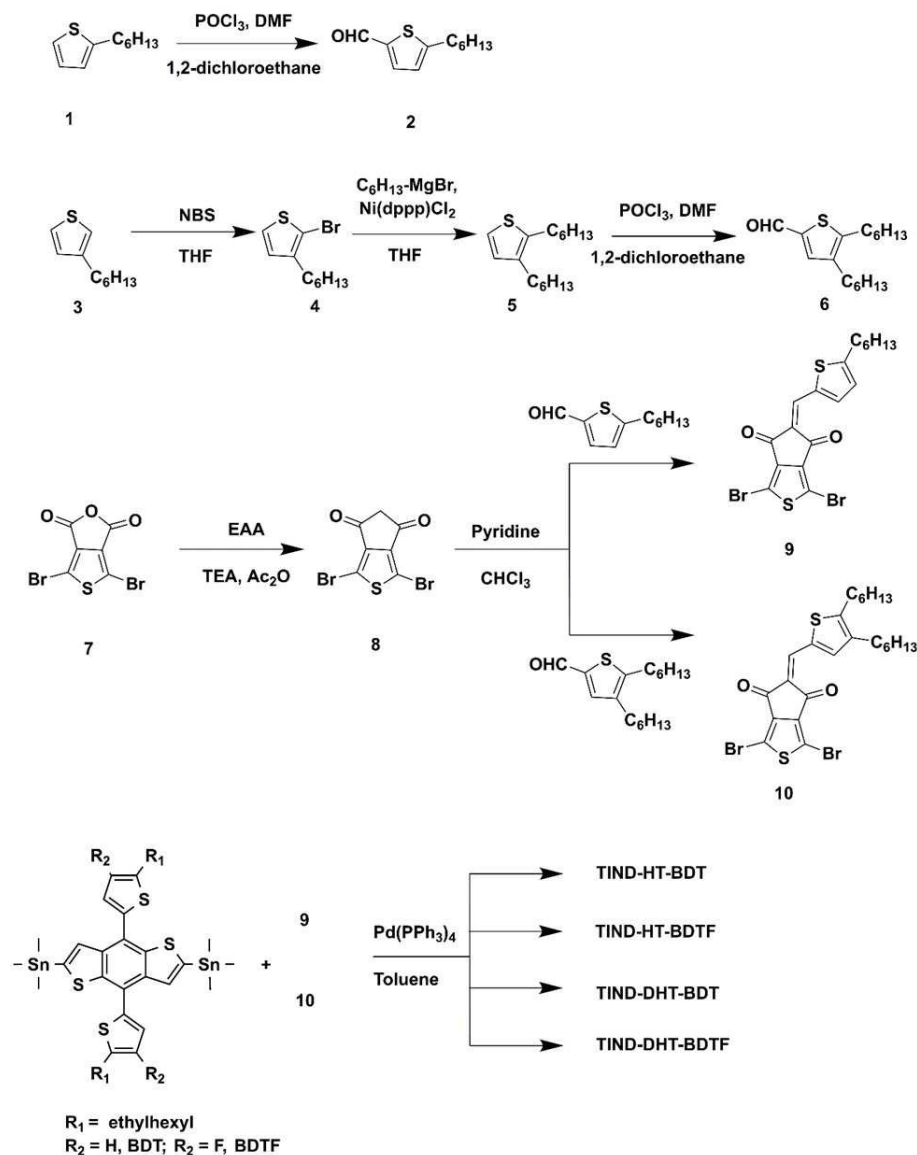
BDTF 및 TIND-DHT-BDT 기반 디바이스의 PCE보다 우수하다는 또 다른 증거일 수 있다.

[0112] 또한, 활성층의 형태를 이해하기 위해 투과 전자 현미경(TEM) 측정을 실시한 결과, 4개의 블렌드 필름의 활성층(폴리머:Y6B0)은 균일한 분포를 보여 폴리머 도너가 Y6B0 액셉터와 잘 혼합되었음이 확인되었다. 그러나, TIND-DHT-BDTF 기반 활성층이 조사한 모든 활성층 중에서 최고의 나노 스케일 상 분리와 보다 나은 이중 연속 상호침투 네트워크(bicontinuous interpenetrating network)를 나타냈다. 필름들의 활성층 형태는 FF 값의 추세와 일치했으며, 그 중 TIND-DHT-BDTF 기반 디바이스가 59.9%의 가장 높은 FF 값을 가지며 효율적인 전하 분리 및 전하 수송을 통해 PCE의 향상으로 이어졌다.

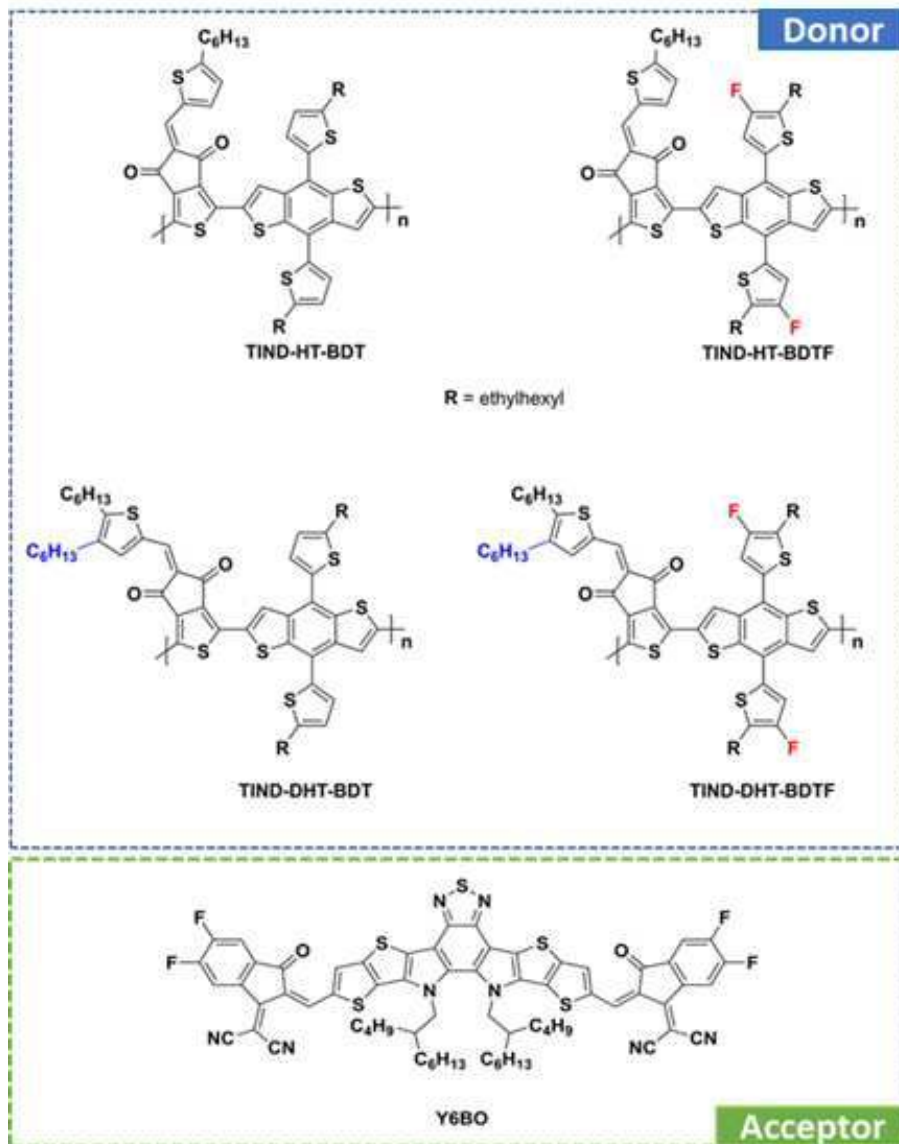
[0113] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

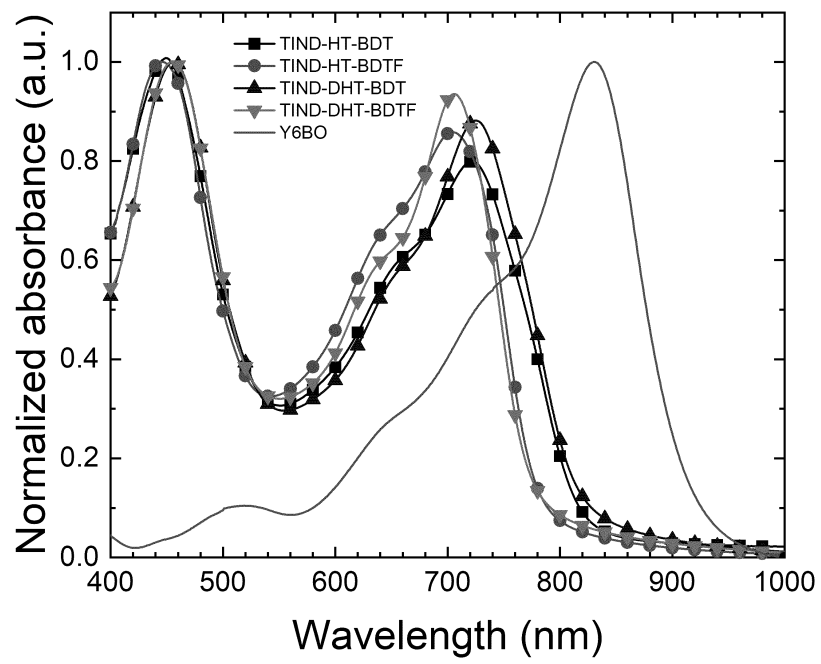
도면1



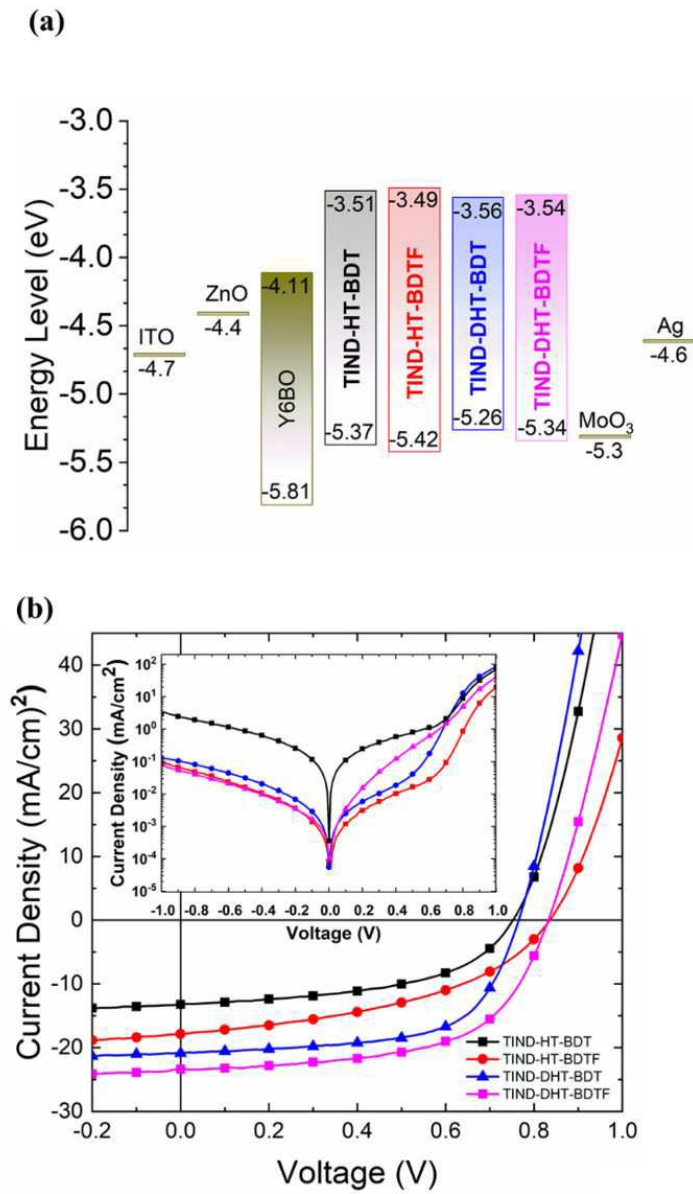
도면2



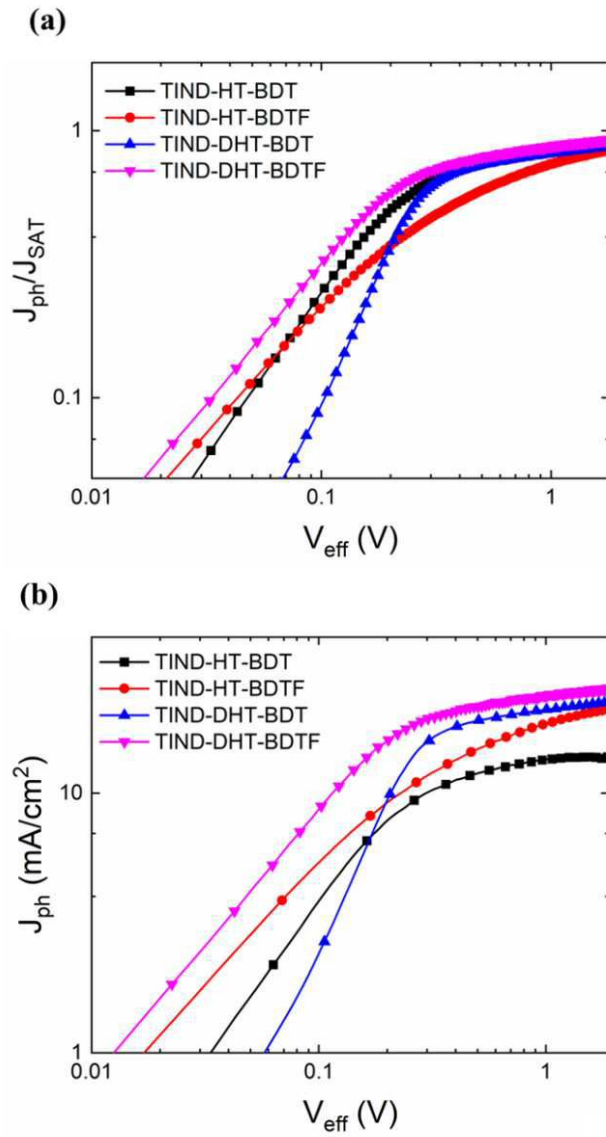
도면3



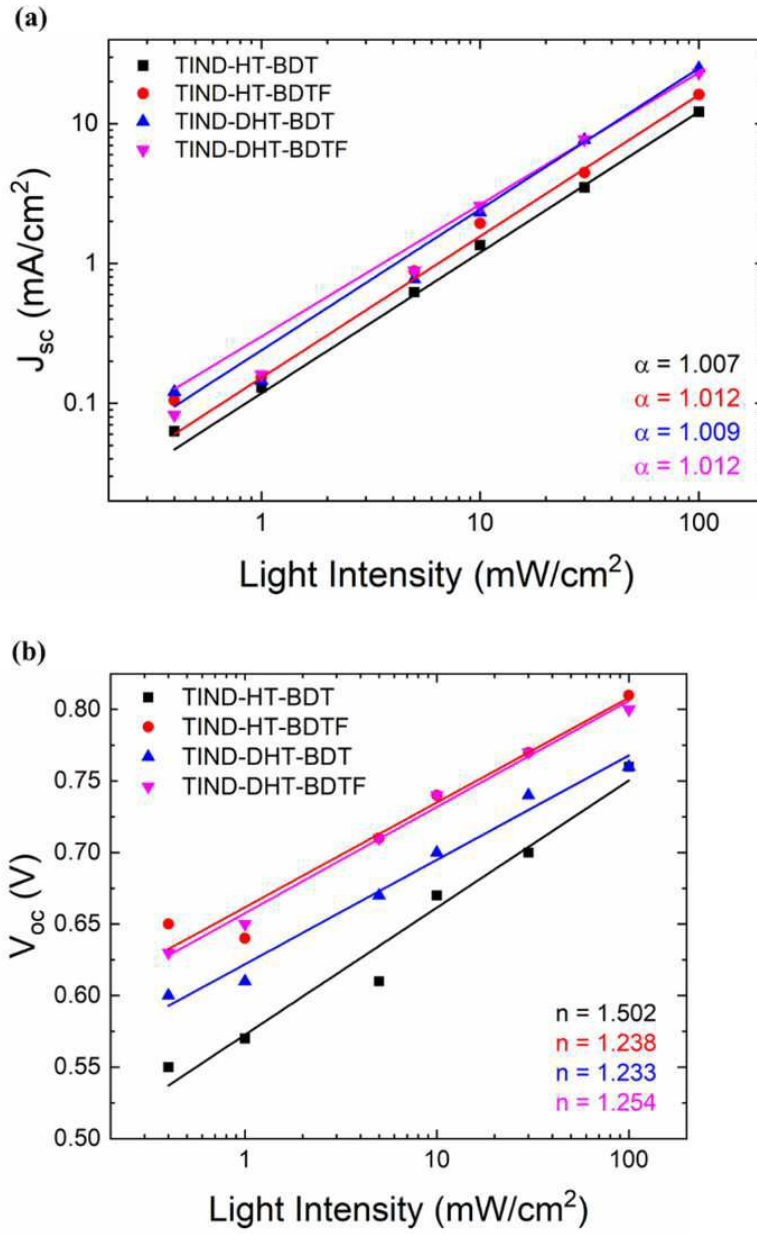
도면4



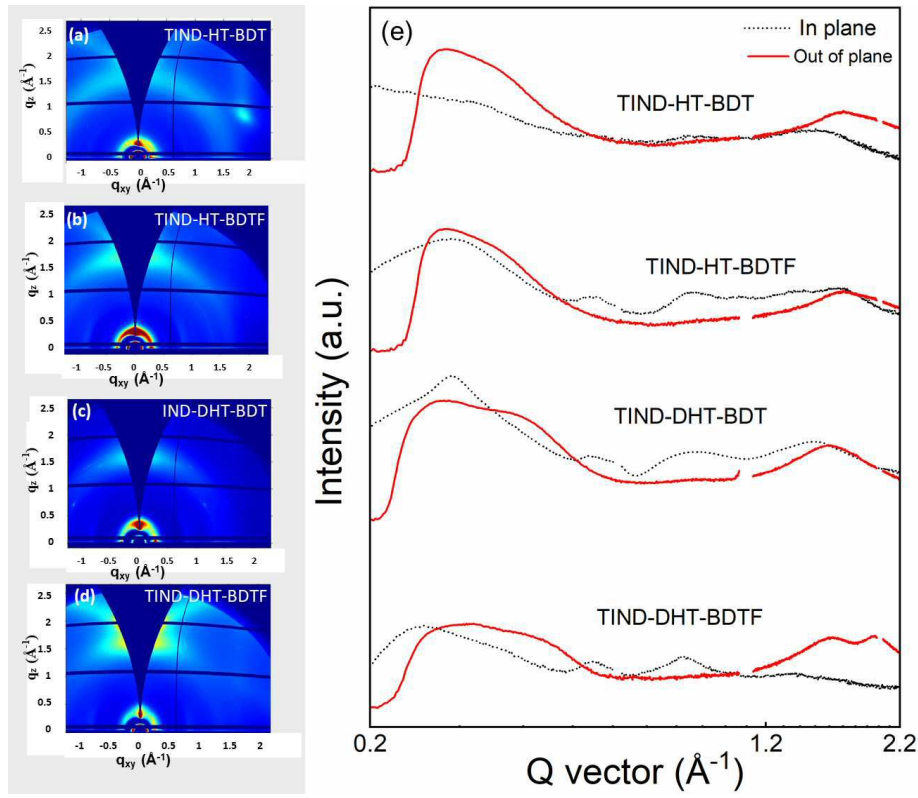
도면5



도면6



도면7



도면8

