

 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0121305 (43) 공개일자 2012년11월05일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C08G 61/12</i> (2006.01) <i>C08G 73/06</i> (2006.01) <i>C07D 213/22</i> (2006.01) <i>H01L 31/042</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2011-0039209 (22) 출원일자 2011년04월26일 심사청구일자 2011년04월26일	(71) 출원인 한국화학연구원 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동) 부경대학교 산학협력단 부산광역시 남구 신선로 365 (용당동, 부경대학교) (72) 발명자 김주현 부산 북구 화명3동 대림쌍용강변타운 704동 506호 문상진 대전 유성구 어은동 한빛아파트 8동 502호 신원석 서울특별시 동대문구 한천로 248, 111동 1301호 (회경동, 주공아파트) (74) 대리인 김성우, 백승준

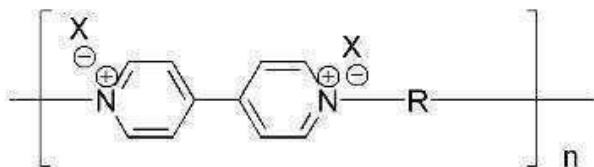
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 **신규한 폴리알킬비올로젠계 화합물과 이를 이용한 유기태양전지 소자**

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 유기태양전지용 수용성 고분자 층간 소재에 사용되는 신규한 폴리알킬비올로젠계 화합물과 이 화합물을 이용한 유기태양전지 소자에 관한 것이다.

(화학식 1)



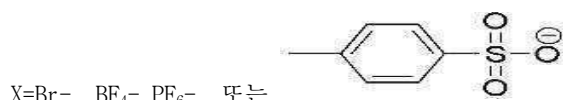
상기에서,

$R = (CH_2)_x$, $x = 4, 6, 8, 10, 12$

또는 $R = CH_2CH_2OCH_2CH_2$

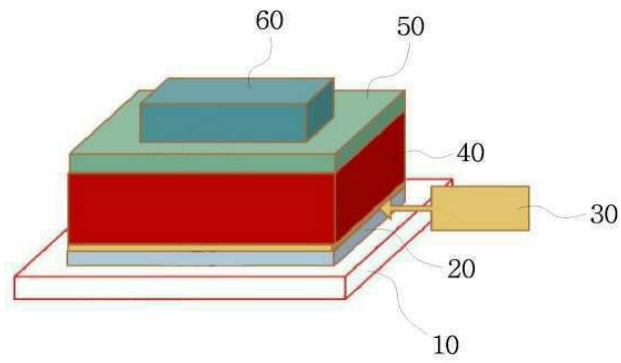
또는 $R = CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2$

또는 R은 탄소수 4 내지 12인 직쇄 알킬기 또는 에틸렌옥시드이다.



본 발명은 유기태양전지 소자의 층간 소재로 사용하는 폴리알킬비올로젠계 화합물인 수용성 고분자 소재가 우수한 전자 주입 및 수송능력을 갖고 있으며 코팅 후 유기용매에 대한 내용매성이 매우 강하여 적층 형태의 유기태양전지 소자의 구현이 가능한 것이 장점이다. 또한 본 발명에 따른 폴리비올로젠계 수용성 고분자를 이용한 역구조 형태의 태양전지 소자는 전구조 형태의 태양전지 소자와 비슷한 효율을 갖고, 이는 일반적인 유기태양전지에서 가장 문제가 되고 있는 강한 산성을 나타내는 PEDOT:PSS와 같은 소재를 배제할 수 있는 장점이 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2010K000970

부처명 교육과학기술부

연구사업명 미래기반기술개발사업

연구과제명 차세대 나노 유기 태양전지의 고차 구조화 소재기술 개발

주관기관 한국화학연구원

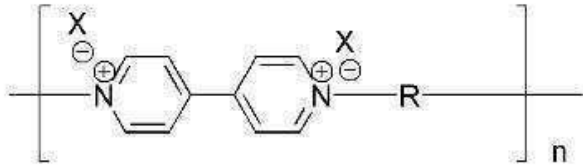
연구기간 2010.07.01 ~ 2011.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기태양전지용 수용성 고분자 층간 소재에 사용되는 폴리알킬비올로겐계 화합물.

(화학식 1)



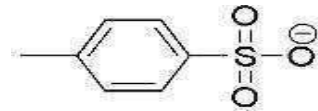
상기에서,

$R = (CH_2)_x$, $x = 4, 6, 8, 10, 12$

또는 $R = CH_2CH_2OCH_2CH_2$

또는 $R = CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2$

또는 R은 탄소수 4 내지 12인 직쇄 알킬기 또는 에틸렌옥시드이다.



$X = Br^-$, BF_4^- , PF_6^- , 또는

청구항 2

제 1항에 있어서,

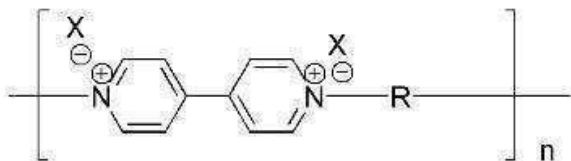
상기 폴리알킬비올로겐계 화합물은 수평균 분자량이 6,000~20,000인 것을 특징으로 하는 폴리알킬비올로겐계 화합물.

청구항 3

유기태양전지 소자는 ITO/전자수송층/활성층/정공수송층/금속전극을 포함하는 구조이되,

상기 전자수송층은 하기 화학식 1로 표시되는 폴리알킬비올로겐계 화합물을 층간 소재로 사용한 것을 특징으로 하는 유기태양전지 소자.

(화학식 1)



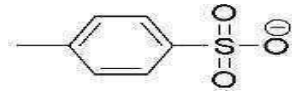
상기에서,

$R = (CH_2)_x$, $x = 4, 6, 8, 10, 12$

또는 $R=CH_2CH_2OCH_2CH_2$

또는 $R=CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2$

또는 R은 탄소수 4 내지 12인 직쇄 알킬기 또는 에틸렌옥사이드이다.



$X=Br^-$, BF_4^- , PF_6^- , 또는

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 신규한 폴리알킬비올로겐계 화합물과 이를 유기태양전지 소자에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 신규한 폴리알킬비올로겐계 화합물은 전자전달능력이 매우 우수하므로 유기태양전지 소자의 층간 소재로 이용하여 유기태양전지의 성능을 향상시키는 것을 특징으로 하는 신규한 폴리알킬비올로겐계 화합물과 이를 이용한 유기태양전지 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

공액 고분자들은 그들이 가지고 있는 고유한 광학적, 전기화학적 특성으로 인해 발광소자, 광전변환소자 또는 박막트랜지스터에 응용되어 왔다. 방향족이나 고리형의 공액 고분자들의 $\pi-\pi^*$ 전이는 일반적으로 200 nm - 600 nm 사이의 흡수를 보이고, 공액의 길이가 길어짐에 따라 밴드 갭이 작아져 흡수 영역대가 장파장으로 이동하는 적색편이(red-shift) 현상을 나타낸다. 이러한 적색편이(red-shift) 현상을 이용하여 작은 밴드 갭을 가지는 유기태양전지의 전자주개 고분자 물질에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 가장 보편적인 유기태양전지의 구조인 복합 박막 구조(bulk hetero-junction, BHJ) 구조에서 주로 사용되는 전자주개 물질은 넓은 흡수 영역대를 가져 태양광 에너지와의 중첩이 큰 고분자 물질이며 전자받개 물질은 풀러렌[fullerene, (C_{60})]계 유도체들이다. 전자주개 물질로는 정공의 이동도가 우수한 PPV[poly(*p*-phenylenevinylene)] 유도체와 전자받개 물질인 C_{60} 유도체인 $PC_{61}BM$ [(6,6)-phenyl- C_{61} -butyric acid methyl ester] 또는 C_{70} 유도체인 $PC_{71}BM$ [(6,6)-phenyl- C_{71} -butyric acid methyl ester]를 이용한 연구 결과가 발표되었다. 1995년에 A. J. Heeger 그룹에서는 시아노(cyano)기를 가진 CN-PPV를 이용한 태양전지 연구결과를 발표하기도 하였다. Sariciftci 그룹에서는 MDMO-PPV[poly[2-methyl-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-*p*-phenylenevinylene]]와 $PC_{71}BM$ 을 블렌딩한 유기태양전지를 제작하여 2.5%의 효율을 2001년에 발표하였고, [7] 전자주개 물질로 MEH-PPV와 티오펜(thiophene)을 기본으로 하는 유도체인 POPT[poly[3-(4-octylphenyl)-thiophene]]를 이용한 태양전지에 대한 연구가 보고되고 있으며, 2005년에는 UCLA의 Yang 그룹에 의해 BHJ 구조(ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al)의 유기태양전지에 대하여 4.4%의 효율을 발표하였다. 국내에서는 이광희 교수팀이 A. J. Heeger 그룹과 공동 하에 직렬(tandem) 형태를 갖는 태양전지의 효율과 V_{oc} 는 각각 6.6%, 1.24 V에 달하는 세계적 수준의 연구 결과를 발표하였다. 그리고 2009년에는 UCLA의 Yang 그룹과 Solarmer Energy사가 공동으로 연구하여 1-(4,6-디브로모티에노[3,4-b]티오펜-2-일-2-에틸헥산-1-온[1-(4,6-dibromothiopheno[3,4-b]thiophen-2-yl)-2-ethylhexan-1-one]과 2,6-비스트리메틸틴-4,8-디도데실옥시-벤조[1,2-b;3,4-b]디티오펜[2,6-bis(trimethyltin)-4,8-didodecyloxy-benzo[1,2-b;3,4-b;4-b]dithiophene]을 교대 공중합 시킨 PBDTTT-C를 전자주개 물질로 사용하고 $PC_{71}BM$ 을 전자받개 물질로 블렌딩하여 제작한 BHJ형 구조(ITO/PEDOT:PSS/PBDTTT-C: $PC_{71}BM$ /Ca/Al)의 직렬(tandem) 구조가 아닌 소전지(single cell) 구조임에도 불구하고 6.58%의 높은 효율을 갖는 연구결과를 발표하였다.

[0003]

최근 수용성 고분자를 이용한 유기태양전지 연구에 대하여 많은 연구결과들이 발표되고 있다. 태양전지의 제작에 이용되는 일반적인 전자주개 고분자 및 PCBM유도는 유기용매(클로로포름, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 톨루엔 등)에 매우 용해가 잘 되는 반면 물 또는 양성자성 용매인 알콜 및 물에는 용해되지 않는다. 따라서 수용성 고분자는 다층구조의 태양전지의 층간 소재로써 매우 적합한 물질이라 할 수 있다. 따라서 수용성 고분자를 층간

소재로 사용할 경우 ITO(Indium Tin Oxide)를 정공 수집전극, 낮은 일함수를 갖는 금속전극을 전자 수집전극으로 이용하는 전구조 형태(conventional type)의 태양전지뿐만 아니라 ITO를 전자 수집전극, 높은 일함수를 갖는 금속 전극을 정공 수집전극으로 이용하는 역구조 형태(inverted type)의 태양전지에도 응용이 가능하다. 역구조 형태의 태양전지는 전구조 형태의 태양전지에 비해 안정성이 우수하고, 소자 구조의 디자인에 대한 다양성을 가질 수 있어 최근 연구자들이 많은 관심을 갖는 분야이기도 하다. 최근 폴리에틸렌글리콜, 공액결합고분자인 수용성 폴리플루오렌 및 무기 반도체인 ZnO를 기반으로 한 태양전지에 관한 연구 결과들이 발표되고 있으며 효율 및 안정성 또한 매우 높다. 하지만 수용성 폴리플루오렌을 이용한 태양전지의 효율을 매우 우수하나 재료의 합성 과정이 매우 복잡하고 대량생산이 매우 어려우며 합성한 고분자 특성의 재현성을 확보하기 매우 어렵다는 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

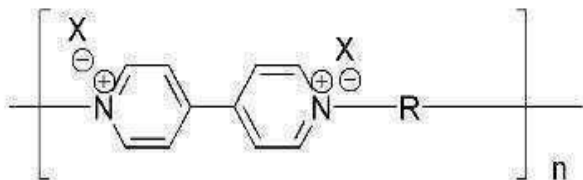
[0004] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 방안으로, 수용성 폴리플루오렌계 화합물의 합성이 매우 어렵다는 단점을 극복할 수 있는 우수한 전자전달능력을 갖는 폴리알킬비올로젠계 화합물인 수용성 고분자로서, 매우 높은 루모에너지 준위를 갖고 있어 전자 주입 및 전달 능력이 우수한 것을 특징으로 하는 신규한 폴리알킬비올로젠계 화합물을 제공함을 과제로 한다.

[0005] 또한 본 발명은 상기에서 제조한 폴리알킬비올로젠계 화합물을 유기태양전지 소자의 층간 소재로 이용하여 유기태양전지의 성능을 향상시키는 것을 특징으로 하는 유기태양전지 소자를 제공함을 또 다른 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기의 과제를 해결하기 위한 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 유기태양전지용 수용성 고분자 층간 소재에 사용되는 폴리알킬비올로젠계 화합물을 과제 해결 수단으로 한다.

[0007] (화학식 1)



[0008]

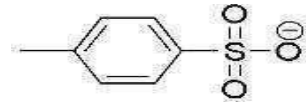
[0009] 상기에서,

[0010] $R=(CH_2)_x$, $x=4, 6, 8, 10, 12$

[0011] 또는 $R=CH_2CH_2OCH_2CH_2$

[0012] 또는 $R=CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2$

[0013] 또는 R은 탄소수 4 내지 12인 직쇄 알킬기 또는 에틸렌옥시드이다.



[0014] X=Br⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, 또는

[0015] 상기 폴리알킬비올로겐계 화합물은 수평균 분자량이 6,000~20,000인 것이 바람직하다.

[0016] 그리고 본 발명은 유기태양전지 소자가 ITO/전자수송층/활성층/정공수송층/금속전극을 포함하는 구조이되,

[0017] 상기 전자수송층은 하기 화학식 1로 표시되는 폴리알킬비올로겐계 화합물을 층간 소재로 사용한 것을 특징으로 하는 유기태양전지 소자를 또 다른 과제 해결 수단으로 한다.

발명의 효과

[0018] 본 발명은 유기태양전지 소자의 층간 소재로 사용하는 폴리알킬비올로겐계 화합물인 수용성 고분자 소재가 우수한 전자 주입 및 수송능력을 갖고 있으며 코팅 후 유기용매에 대한 내용매성이 매우 강하여 적층 형태의 유기태양전지 소자의 구현이 가능한 것이 장점이다. 또한 본 발명에 따른 폴리비올로겐계 수용성 고분자를 이용한 역구조형태의 태양전지 소자는 전구조 형태의 태양전지 소자와 비슷한 효율을 갖고, 이는 일반적인 유기태양전지에서 가장 문제가 되고 있는 강한 산성을 나타내는 PEDOT:PSS와 같은 소재를 배제할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 역구조형태의 태양전지 소자(invert type solar cell)의 모식도.

도 2는 본 발명에 따른 실시예 1인 폴리부틸비올로겐디브로마이드(polybutylviologen dibromide, 이하, 'PVB4'라 한다)의 ¹H-NMR spectrum 그래프.

도 3은 본 발명에 따른 실시예 2인 폴리도데실비올로겐디브로마이드(polydodecylviologen dibromide, 'PVB12'라 한다)의 ¹H-NMR spectrum 그래프.

도 4는 본 발명에 따른 실시예 1인 PVB4와 실시예 2인 PVB12의 TGA 온도 기록의 그래프.

도 5는 본 발명에 따른 실시예 1인 PVB4와 실시예 2인 PVB12의 UV-Vis 흡수 스펙트럼의 그래프.

도 6은 본 발명에 따른 실시예 1인 PVB4와 실시예 2인 PVB12의 순환전압전류 곡선 그래프.

도 7은 본 발명에 따른 실시예 3인 PVB4를 이용한 태양전지 소자의 전압-전류 특성 곡선 그래프.

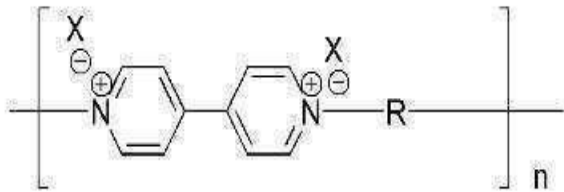
도 8은 본 발명에 따른 실시예 4인 PVB12를 이용한 태양전지 소자의 전압-전류 특성 곡선 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 첨부한 도면인 도 1 내지 도 8에 의거하여 상세히 설명하며, 한편, 각 도면 및 상세한 설명에서 일반적인 고분자 합성분야의 종사자나 또는 유기태양전지 소자 분야의 종사자들이 용이하게 알 수 있는 구성 및 작용에 대한 도시 및 언급은 간략히 하거나 생략하였다.

[0021] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 신규한 폴리알킬비올로겐계 화합물 및 이를 이용한 유기태양전지 소자에 관한 것으로서, 신규한 폴리알킬비올로겐계 화합물은 전자전달능력이 매우 우수하므로 유기태양전지의 층간 소재로 이용하여 유기태양전지의 성능을 향상시키는 것을 특징으로 한다.

[0022] (화학식 1)



[0023]

[0024] 상기에서,

[0025] $R = (CH_2)_x$, $x = 4, 6, 8, 10, 12$

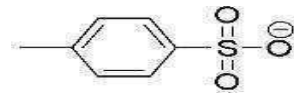
[0026] 또는 $R = CH_2CH_2OCH_2CH_2$

[0027] 또는 $R = CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2$

[0028] 또는 R은 탄소수 4 내지 12인 직쇄 알킬기 또는 에틸렌옥시드이다.

[0029]

$X = Br^-$, BF_4^- , PF_6^- , 또는



[0030] 그리고 본 발명에 따른 폴리알킬비올로겐계 화합물은 수평균 분자량이 6,000~20,000인 것이 바람직하다. 폴리알킬비올로겐계 화합물의 수평균 분자량이 6,000 미만이면 질 좋은 박막 형성이 어렵고, 20,000을 초과하면 용매에 대한 용해도가 저조해 질 우려가 있다.

[0031] 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 신규한 폴리알킬비올로겐계 화합물의 제조방법을 상세히 설명하면 아래 내용과 같다.

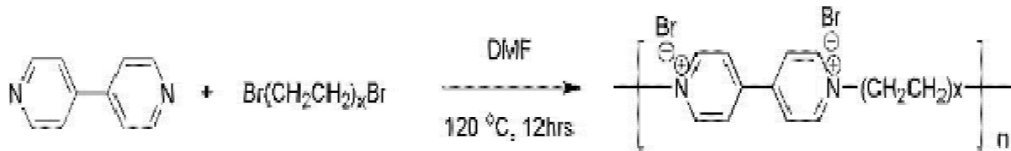
[0032] 본 발명은 4,4'-비피리딜(4,4'-bipyridyl) 단량체의 당량과 동일한 당량의 디브로모 알칸(dibromoalkane) 단량체를 N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide, 이하 'DMF'라 한다) 용매에 용해시킨 후 교반시키면서 110~130℃의 온도에서 10~12시간 동안 반응시켜 제조한다.

[0033] 상기에서 110~130℃의 온도에서 교반하면서 반응시킨 반응용액은 가열한 후 약 2시간 후부터 노란색 고체가 형성되기 시작한다. 약 10시간 동안 더 교반 시킨 후 반응용액을 상온으로 식힌다. 이때 형성된 노란색의 고체를 필터 한 후 순수한 헥산 용매로 세척한 후 세척한 후 감압에서 상온에서 24시간 동안 건조하여 신규한 폴리알킬비올로겐계 화합물을 제조하였다.

[0034] 본 발명에서 용매에 첨가하여 반응시키는 4,4'-비피리딜(4,4'-bipyridyl) 단량체와 디브로모 알칸(dibromoalkane) 단량체의 첨가량은 4,4'-비피리딜(4,4'-bipyridyl) 단량체의 당량과 동일한 당량의 디브로모 알칸(dibromoalkane) 단량체를 첨가하는 것이 바람직하다.

[0035] 본 발명에서 4,4'-비피리딜(4,4'-bipyridyl) 단량체와 디브로모 알칸 단량체를 DMF 용매에 용해시켜 반응시키면 아래 반응식 1과 같이 폴리알킬비올로겐계 화합물인 수용성 고분자가 제조되어진다.

[0036] (반응식 1)



[0037]

[0038] 본 발명에서 상기 반응조건은 $110\sim 130\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 10~12시간 반응시키며, 반응조건이 상기에서 한정된 범위 미만일 경우에는 반응속도가 느리거나 또는 폴리알킬비올로젠계 화합물의 수율이 저하할 우려가 있다.

[0039] 또한 상기 화학식 1의 반응을 통해 생성된 노란색 고체의 폴리알킬비올로젠계 화합물은 필터 한 후 비극성 이며 끓는점이 낮은 헥산, 디에틸에테르 등의 용매로 세척하는 것이 바람직하다.

[0040] 이와 같이 본 발명에 따른 폴리알킬비올로젠계 화합물은 한 단계의 중합단계에 의해 제조되는 수용성 고분자 소재로서, 수율 또한 매우 높고 대량생산이 매우 용이한 장점이 있다. 또한 합성한 고분자는 매우 높은 루모에너지 준위를 갖고 있어 전자 주입 및 전달 능력이 우수하며 코팅 후 유기용매에 대한 내용매성이 매우 강하여 적층 형태의 태양전지소자의 구현이 가능한 것이 특징이다.

[0041] 한편, 본 발명에 따른 신규한 폴리알킬비올로젠계 화합물을 이용한 유기태양전지 소자는 전구조형태의 태양전지 소자(normal type solar cell)와 역구조 형태의 태양전지 소자(inveted solar cells)로 구분되고, 역구조형태의 태양전지 소자를 상세히 설명하면 아래의 내용과 같다.

[0042] 본 발명에 따른 실시예로서 역구조형태의 태양전지 소자(invert type solar cell)는 도 1에 도시된 바와 같이, 기판(10) 위에 ITO(20)/전자수송층(30)/활성층(40)/정공수송층(50)/금속전극(60)을 포함하는 구조이다.

[0043] 상기과 같은 구조를 갖는 본 발명에 따른 유기태양전지 소자는 전자수송층(30)으로 상기 화학식 1의 구조를 갖는 폴리비올로젠계 화합물을 사용함으로써, 매우 높은 루모에너지 준위를 갖고 있어 우수한 전자 주입 및 전달 능력을 갖는다. 또한 매우 얇은 막의 폴리비올로젠계화합물은 박막 간 쌍극자의 배열에 의하여 ITO전극의 일함수를 높여 주는 역할을 하여 우수한 전자 주입 및 전달 능력을 갖는다.

[0044] 또한 본 발명에 따른 유기태양전지 소자에서 기판(10), ITO(20), 전자수송층(30), 활성층(40) 및 이 활성층(40) 위에 형성되는 정공수송층(50) 및 금속전극(60)은 통상적인 유기태양전지 소자에 사용하는 소재와 동일한 소재로서, 상기 기판(10)은 주로 유리(glass) 또는 특수 플라스틱을 사용하고, ITO(20)는 양극으로 빛의 투과성이 좋으며, 정공(hole)을 잘 받아들이는 작용을 하는 산화인듐주석(Indium Tin Oxide)을 사용하며, 정공수송층(50)은 활성층(30)에서 발생한 정공을 산화인듐주석전극으로 전달하는 층으로 주로 PEDOT를 사용하며, 그리고 활성층(40)은 활성층 물질로서 주로 유기태양전지에 많이 쓰이는 P3HT(poly(3-hexylthiophene))와 PCBM([6,6]-phenyl- C_{61} -butyric acid methyl ether)의 혼합물로 구성되며, 태양광(photon)이 흡수되면 활성층 물질 내에 짝을 이루고 있는 전자들이 여기(excited)되면서 활성층 물질에 의해 분리된 정공과 전자가 내부 확산 전위에 의해 정공은 양극으로 전자는 음극으로 움직이게 되면서 외부로 전류가 흐르게 된다. 본 발명에서는 정공수송층(50)은 아래에서 설명에 해당되는 단점이 많은 PEDOT대신 산화텅스텐(WO_3)을 사용하였다.

[0045] 또한 본 발명에서 금속전극(60)은 Ag, Ca, Al, Cu, Au, Ca/Ag로 구성된 것으로부터 1종 또는 그 이상 선택하여 사용하는 것이 바람직하다.

- [0046] 이와 같이 본 발명에 따른 유기태양전지 소자는 전자수송층(30)에 상기 화학식 1의 구조를 갖는 폴리비올로젠계 화합물을 사용함으로써, 매우 높은 루모에너지 준위를 갖고 있어 우수한 전자 주입 및 전달 능력을 갖게 되므로 일반적인 태양전지에서 가장 문제가 되고 있는 강한 산성을 나타내는 PEDOT:PSS[(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)):poly(p-styrenesulfonate))]와 같은 소재를 배제할 수 있고, 또한 폴리알킬비올로젠계 화합물의 수용성 고분자 소재는 코팅 후 유기용매에 대한 내용매성이 매우 강하여 적층 형태의 태양전지 소자의 구현이 가능한 것이 특징이다.
- [0047] 이하 본 발명에 따른 폴리알킬비올로젠계 화합물 및 이를 이용한 유기태양전지에 대해 하기의 실시예를 통해 구체적으로 설명하면 다음과 같으며, 본 발명은 하기의 실시예에 의해서만 반드시 한정되는 것이 아니다.
- [0048] 1. 폴리알킬비올로젠계 화합물의 제조
- [0049] (실시예 1)
- [0050] 플라스크에 10 mL의 DMF를 넣고, 여기에 4,4 '-비피리딜(4,4'-bipyridyl) 1 mmol과 1 mmol의 디브로모부탄을 가하여 용해시킨 후 120℃의 온도에서 교반시킨다. 약 2시간 후부터 노란색 고체가 형성되기 시작한다. 약 10시간 동안 더 교반시킨 후 반응용액을 상온으로 식힌다. 이때 형성된 노란색의 고체를 종이필터를 사용하여 필터한 후 순수한 DMF 5 mL로 세척한다. 그리고 다시 20 mL의 디에틸에테르로 세척한 후 감압에서 상온, 진공오븐에서 24시간 동안 건조하여 수평균 분자량이 8,000 ~ 10,000인 폴리부틸비올로젠디브로마이드(polybutylviologen dibromide, **PVB4**) 화합물을 제조하였다.
- [0051] 상기 PVB4의 $^1\text{H-NMR}$ 은 (400 MHz, CDCl_3) δ 9.1~9.2 (br, 2H, Ar-H), 8.5~8.6 (br, 2H, Ar-H), 4.35~4.45 (br, 4H, CH₂), 2.1~2.2 (br, 4H, CH₂)이다.
- [0052] (실시예 2)
- [0053] 플라스크에 10 mL의 DMF를 넣고, 여기에 4,4 '-비피리딜(4,4'-bipyridyl) 1 mmol과 1.0 mmol의 디브로모 도데칸을 가하여 용해시킨 후 120℃의 온도에서 교반시킨다. 약 2시간 후부터 노란색 고체가 형성되기 시작한다. 약 10시간 동안 더 교반시킨 후 반응용액을 상온으로 식힌다. 이때 형성된 노란색의 고체를 종이필터를 사용하여 필터한 후 순수한 DMF 5 mL로 세척한다. 그리고 다시 20 mL의 디에틸에테르로 세척한 후 감압에서 상온, 진공오븐에서 24시간 동안 건조하여 수평균 분자량이 8,000 ~ 10,000인 폴리도데실비올로젠디브로마이드(polydodecylviologen dibromide, **PVB12**) 화합물을 제조하였다.
- [0054] 상기 PVB12의 $^1\text{H-NMR}$ 은 (400 MHz, CDCl_3) δ 9.1~9.2 (br, 2H, Ar-H), 8.5~8.6 (br, 2H, Ar-H), 4.35~4.45 (br, 4H, CH₂), 2.0~2.1 (br, 4H, CH₂), 1.1~1.4 (br, 16H, CH₂)이다.
- [0055] 본 발명에 첨부된 도면인 도 2 및 도 3은 각각 상기 실시예 1의 PVB4 및 실시예 2의 PVB12의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼이다.
- [0056] 그리고 도 4에 나타난 열중량분석 (thermogravimetric analysis, TGA) 기록도를 보면 PVB4와 PVB12는 각각 290℃ 및 270℃에서 5%의 중량감소를 보였다. 따라서 일반적인 태양전지 제작 공정상의 열처리 온도인 150℃에서 본 수용성 고분자들은 매우 안정하다는 것을 알 수 있다.

[0057] 그리고, 도 5는 PVB4와 PVB12의 흡수 스펙트럼에서 나타난 바와 같이, 모두 400 nm 이하에서 흡수를 봉우리를 나타낸다. 흡수의 edge로부터 구한 각 물질의 밴드갭은 각각 3.2 및 4.1 eV이다. 또한 도 6은 PVB4 및 PVB12의 순환 전압전류 곡선으로, PVB4 및 PVB12는 모두 전기화학적으로 매우 높은 전위에서 환원반응을 일으키며 전기화학적으로 환원되는 봉우리로부터 구한 루모 에너지 준위는 PVB4의 경우 -4.27 eV, PVB12의 경우 -3.83 eV로 매우 낮은 루모에너지준위를 갖고 있어, ITO (-4.7 eV) 및 Al (-4.2 eV)의 일함수와 매우 비슷한 값을 갖고 있어, 전자 전달 재료로 매우 적합함을 알 수 있다.

[0058] 2. 유기태양전지 소자의 제작

[0059] (실시예 3)

[0060] 상기 실시예 1의 시료인 PVB4를 사용하여 제작한 유기태양전지 소자의 구성은 GLASS(0.5 mm)/ITO(15ohm/sq)/PVB4(5nm)/P3HT:PCBM(150 nm)/WO₃(15 nm)/Ag(100 nm)와 같다. 상기에서 P3HT:PCBM은 활성층을 의미하며 조사된 태양에너지를 전기 에너지로 변환시켜 주는 역할을 한다. 상기 활성층은 폴리티오펜(Rieke Metal Co. 제품) 15 mg과 PCBM(nano-C제품) 15 mg을 1mL의 디클로로벤젠을 넣어 준 후 40℃에서 12시간 동안 질소분위기 하에서 용해시켜 준다. 초순수(18 MΩcm⁻¹), 메탄올, 아세톤, 이소프로필알콜의 순서대로 ITO glass를 깨끗이 세척한 후 1 mg/mL 농도의 폴리부틸비올로겐 용액을 이소프로필알콜과 초순수 혼합용액(이소프로필알콜 : 초순수 = 2 : 1, 부피비)에 1 mg/mL의 농도로 용해시킨 후 2000 rpm에서 스핀 코팅한다. 박막에 잔존하는 용매를 완전히 제거하기 위하여 110℃에서 10분간 열처리한다. 이렇게 형성된 박막의 두께는 약 5 nm정도 이다. 폴리부틸비올로겐 박막 위에 위에서 제조한 활성층 용액을 0.45 μm 시린지 필터로 거른 후 600 rpm에서 스핀코팅한다. 활성층을 스핀코팅 한 후 페트리디쉬로 덮어준 후 상온에서 30분 동안 활성층을 건조시킨다. 이렇게 형성된 박막의 두께는 약 150 nm 정도이다. 박막을 건조시킨 후 진공증착기에 옮긴 후 WO₃를 2×10⁻⁶ torr에서 0.1 nm/s의 속도에서 15nm의 두께로 증착한다. 그 후 바로 같은 압력에서 Ag를 0.3 ~ 0.5 nm/s의 속도로 100 nm의 두께로 증착하여 유기태양전지 소자를 제작하였다. 제작한 소자의 면적은 12~13 mm² 이다.

[0061] (실시예 4)

[0062] 상기 실시예 2의 시료인 PVB12를 사용하여 제작한 유기태양전지 소자의 구성은 GLASS(0.5 mm)/ITO(15ohm/sq)/PVB12(5nm)/P3HT:PCBM(150 nm)/WO₃(15 nm)/Ag(100 nm)와 같다. 상기에서 P3HT:PCBM은 활성층을 의미하며 조사된 태양에너지를 전기 에너지로 변환시켜 주는 역할을 한다. 그리고 상기 활성층은 상기 실시예 3의 방법과 동일한 방법에 의해 형성시킨 유기태양전지 소자를 제작하였다.

[0063] 상기 실시예 3 및 실시예 4의 방법에 의해 제작한 소자를 질소분위기하에서 140℃에서 10분 동안 열처리한 후 태양전지의 특성을 평가한다. 특성 평가에 사용한 광원은 150 W Xe lamp에 AM 1.5G 조건을 맞추어 줄 수 있는 필터를 관원 입구에 장착하고, 광원의 세기를 1.0 sun (100 mW/cm²)조건을 맞추어 주기 위하여 KG5 필터가 장착되어 있는 표준 Si 태양전지를 이용하였다.

[0064] 본 발명에서, 도 7은 PVB4를 기반으로 한 태양전지소자에 AM 1.5G, 1 sun 조건의 빛을 쏘여 주었을 때의 전압-전류 곡선이며, 도 8은 PVB12를 기반으로 한 태양전지소자에 AM 1.5G, 1 sun 조건의 빛을 쏘여 주었을 때의 전압-전류 곡선이다. PVB4를 사용한 태양전지의 경우 평균적인 효율은 2.46%, 개방전압은 0.55 V, 충전인자는 58.1%로 매우 우수함을 알 수 있으며, 또한 PVB12를 사용한 태양전지의 경우 평균적인 효율은 2.38%, 개방전압은 0.55 V, 충전인자는 46.3%로 매우 우수함을 알 수 있었다. 본 결과는 일반적인 전구조 형태의 태양전지인 GLASS(0.5 mm)/ITO(15 ohm/sq)/PEDOT(40 nm)/P3HT:PCBM(150 nm)/Al(100 nm)의 효율인 2.7%, 개방전압 0.56V, 충전인자 59.9%와 비슷한 성능을 갖고 있으며, 강한 산성을 갖는 다는 단점을 갖는 PEDOT을 배제한 태양전지소

자를 제작할 수 있다는 장점을 갖고 있다.

[0065] 본 발명에서 실시예 3 및 4의 대조구로 제작한 전구조 형태인 ITO/PEDOT:PSS(40 nm)/P3HT:PCBM(150 nm)/Al(100 nm)의 유기태양전지 소자의 평균적인 효율이 2.67%, 개방전압이 0.57 V, 충전인자가 57.7%로서, PVB4 또는 PVB12를 이용한 역구조 형태의 소자의 특성과 큰 차이가 없음을 알 수 있었다.

[0066] 따라서 본 발명에서의 수용성 폴리비올로겐은 매우 우수한 전자전달 능력을 갖고 있음을 알 수 있으며, 이를 이용한 경우 강한 산성을 띄고 있는 PEDOT:PSS를 배제한 태양전지를 제작할 수 있다는 장점이 있다.

[0067] 상술한 바와 같은, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 신규한 폴리알킬비올로겐계 화합물 및 이를 이용한 유기 태양전지 소자에 대하여 상기한 설명 및 도면에 따라 도시하였지만, 이는 예를 들어 설명한 것에 불과하며 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 변화 및 변경이 가능하다는 것을 이 분야의 통상적인 기술자들은 잘 이해할 수 있을 것이다.

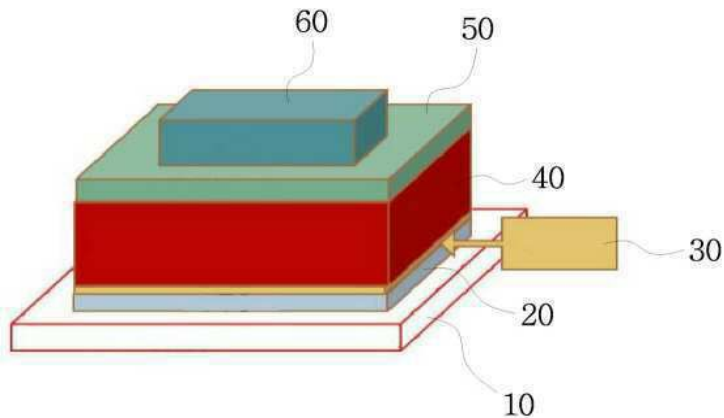
부호의 설명

[0068]

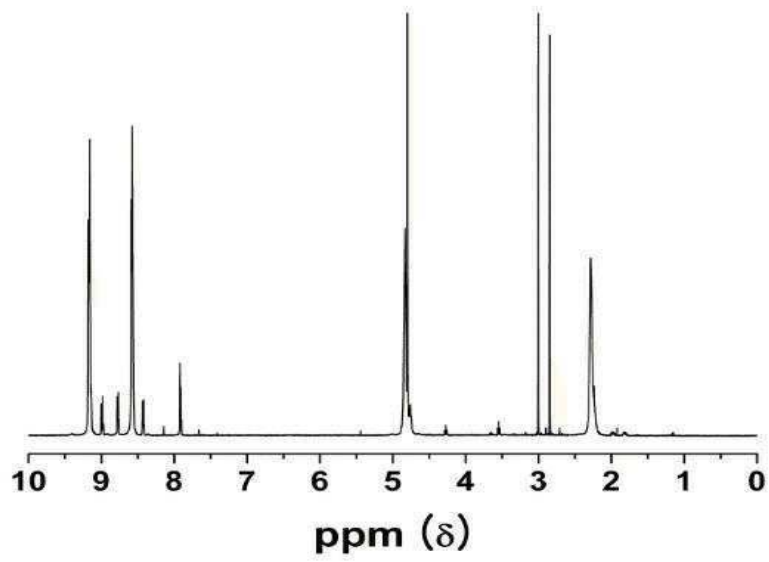
10 : 기판	20 : ITO
30 : 전자수송층	40 : 활성층(P3HT:PCBM)
50 : 정공수송층	60 : 금속전극

도면

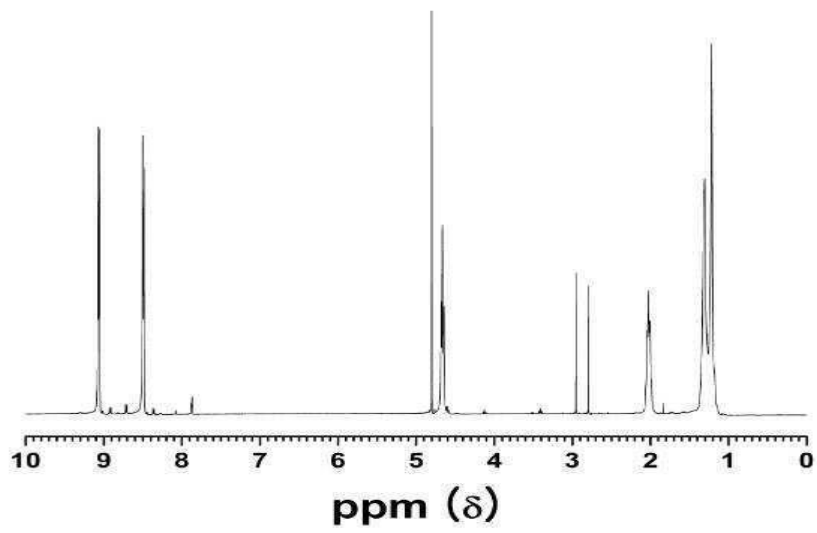
도면1



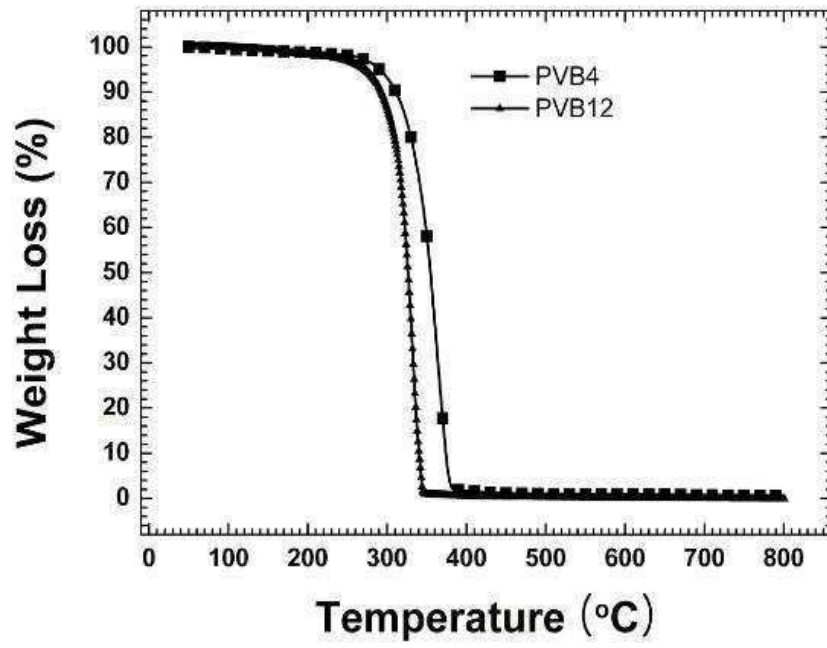
도면2



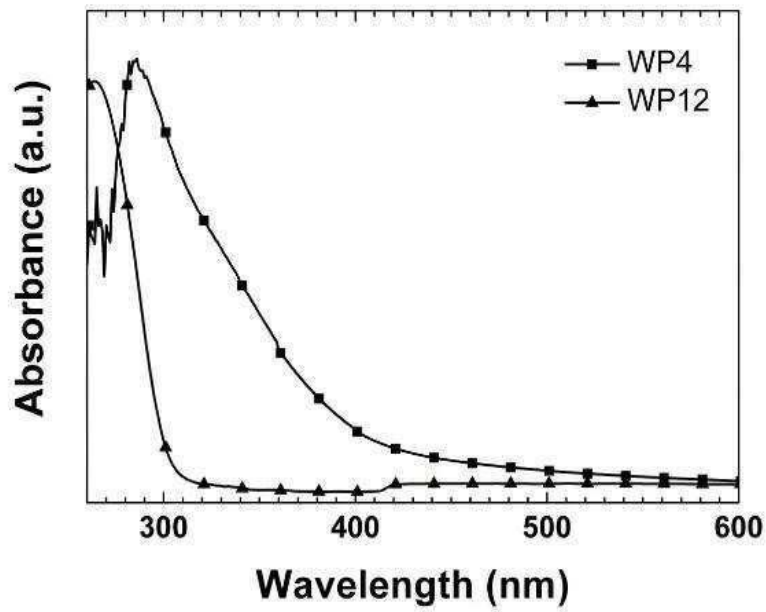
도면3



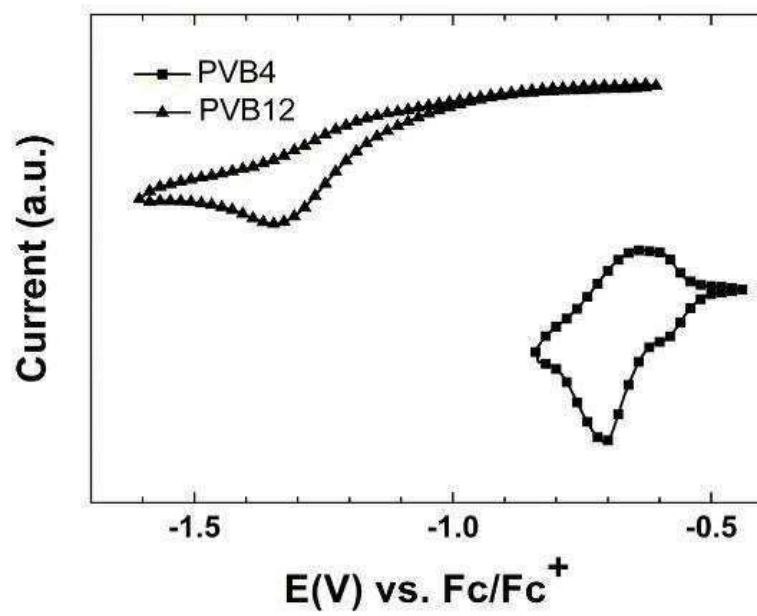
도면4



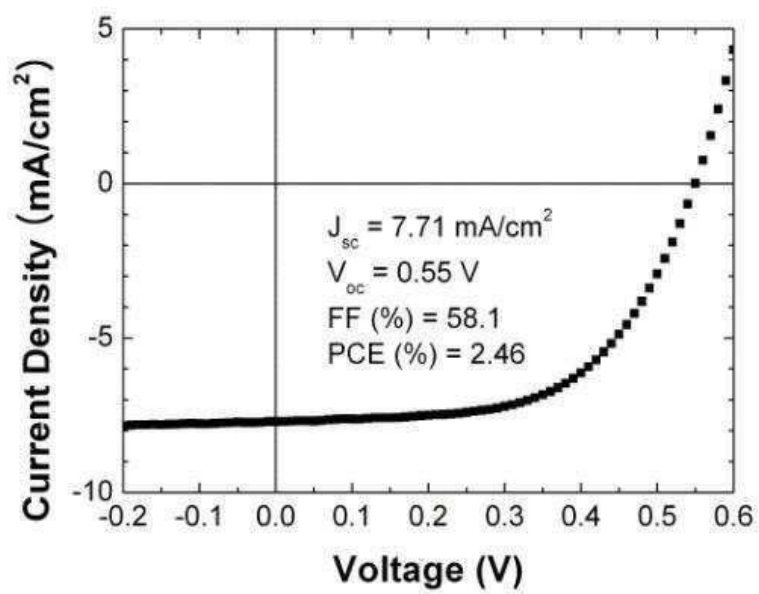
도면5



도면6



도면7



도면8

