

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018년 4월 5일 (05.04.2018)



(10) 국제공개번호
WO 2018/062879 A1

- (51) 국제특허분류:
C08G 61/12 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
C08L 65/00 (2006.01) *H01L 51/42* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/010777
- (22) 국제출원일: 2017년 9월 28일 (28.09.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2016-0124943 2016년 9월 28일 (28.09.2016) KR
- (71) 출원인: 한국화학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [KR/KR];
34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 정인환 (JUNG, In Hwan); 34073 대전시 유성구 지족로 240 503-1205, Daejeon (KR). 이창진 (LEE,

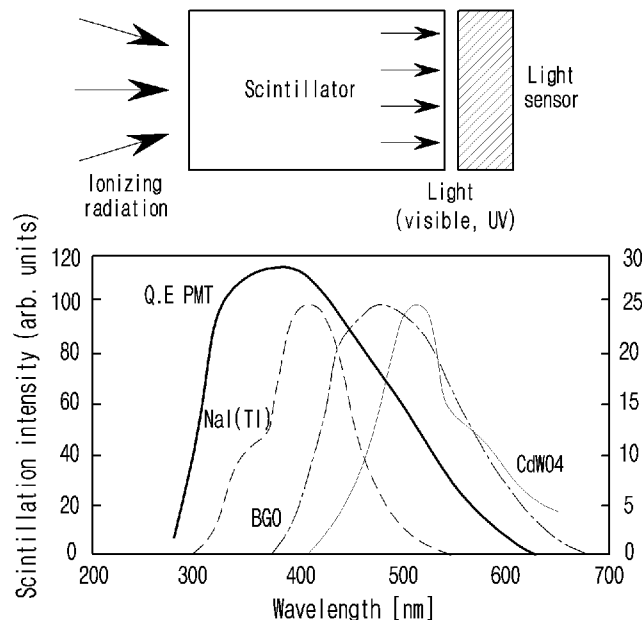
Chang Jin); 34021 대전시 유성구 관평1로 12 702-2102, Daejeon (KR). 윤성철 (YOON, Sung Cheol); 34049 대전시 유성구 엑스포로 448 510-1301, Daejeon (KR). 이재민 (LEE, Jaemin); 34021 대전시 유성구 배울2로 3 809-1201, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 이원희 (LEE, Won Hee); 06132 서울시 강남구 테헤란로 147 성지하이츠 2차 8층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,

(54) Title: NOVEL POLYMER COMPOUND, AND SOLAR CELL OR APPARATUS FOR PHOTODETECTION COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 신규 고분자 화합물 및 이를 포함하는 태양전지 또는 광 검출용 장치



(57) Abstract: The present invention relates to a novel polymer compound and a solar cell or an apparatus for photodetection comprising the same, wherein the novel polymer compound according to the present invention forms a weak donor-weak acceptor structure and can be used as an organic solar cell or an organic photodetector. The novel polymer compound exhibits weak donor and weak acceptor properties, respectively, from fluorination at the donor site and from alkoxy substitution at the acceptor site. The weak donor-weak acceptor structure of the novel polymer compound according to the present invention can effectively increase the band gap as compared to the conventional donor-acceptor structure of the prior art and introduce fluorine and oxygen atoms at appropriate positions of the derivative, and thus can induce a good superposition of π - π orbital to greatly improve the planarity of the entire polymer. As a result, the polymer compound according to the present invention is made as a film and exhibits an absorption spectrum similar to an absorption spectrum of P3HT and exhibits a HOMO energy (-5.57 eV) lower than a HOMO energy of P3HT (-5.06 eV). Due to the low HOMO

SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

value, the improved power conversion efficiency compared with the prior art can be exhibited. For the organic photodetector, the S-F and S-O dipole-dipole interaction of the novel polymer compound according to the present invention maintains a constant responsivity and exhibits excellent photodetectability even in a thick photoactive layer of 470 nm. In particular, the novel polymer compound according to the present invention can be usefully used as an organic solar cell such as a cell having a series structure and a photodetector such as an X-ray detector.

(57) 요약서: 본 발명은 신규 고분자 화합물 및 이를 포함하는 태양전지 또는 광 검출용 장치에 관한 것으로, 본 발명에 따른 신규 고분자 화합물은 약한 주개(weak donor)-약한 받개(weak acceptor) 구조를 형성하여 유기 태양전지 또는 유기 광검출기로 사용할 수 있다. 상기 신규 고분자 화합물은 주개 부분에 불소화 및 받개 부분에 알콕시 치환으로부터, 각각 약한 주개 및 약한 받개 특성을 나타낸다. 상기 본 발명에 따른 신규 고분자 화합물의 약한 주개-약한 받개 구조는 종래의 전형적인 주개-받개 구조와 비교하여 효과적으로 밴드 갭(band gap)을 증가시키고, 상기 유도체의 적절한 위치에 불소 및 산소 원자를 도입함으로써 우수한 π - π 오비탈 겹침을 유도하여, 전체 고분자의 평면성을 크게 향상시킬 수 있고, 이로부터, 상기 본 발명에 따른 고분자 화합물은 필름으로 제조되어 P3HT와 유사한 흡수 스펙트럼을 나타내고, P3HT(-5.06 eV) 보다 낮은 HOMO 에너지(-5.57 eV)를 나타낸다. 이러한 낮은 HOMO 수치로부터, 종래보다 향상된 전력전환 효율을 나타낼 수 있다. 유기 광검출기에 있어서, 본 발명에 따른 신규 고분자 화합물의 S-F 및 S-O 쌍극자-쌍극자 상호작용은 일정한 광감응도(responsivity)를 유지시켜주고, 심지어 470 nm의 두꺼운 광 활성층에서도 우수한 광 검출능을 나타낸다. 특히, 본 발명에 따른 신규 고분자 화합물은 직렬 구조의 전지와 같은 유기 태양전지 및 X-선 검출기와 같은 광 검출기로 유용하게 사용될 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 신규 고분자 화합물 및 이를 포함하는 태양전지 또는 광 검출용 장치

기술분야

- [1] 본 발명은 신규 고분자 화합물 및 이를 포함하는 태양전지 또는 광 검출용 장치에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 고분자 태양전지(polymeric photovoltaic cells)는 수십 년 동안 광 전환 효율을 증가시키기 위하여 연구되어 왔으며, 특히 태양전지의 광 전환 효율은 광 활성층과 큰 관련성이 있다.

[4]

- [5] 상기 고분자의 백본(backbone)을 따라 전자-풍부(electron-rich, D) 단량체와 전자-부족(electron-deficient, A) 단량체를 교대(alternation)로 배치하는 것은 효율적인 광 에너지의 흡수를 위한 낮은 밴드갭(bandgap) 고분자를 얻고, 더 좋은 전하 수송 분리(charge carrier separation)를 위한 충분한 내부 분극(internal polarization)을 유도하기에 가장 성공적인 방법이다.

[6]

- [7] D-A 타입 고분자의 연구를 통해 약한 주개(Weak Donor, WD) 단위가 낮은 HOMO(highest energy occupied molecular orbital) 에너지 준위를 유도하는 반면, 강한 받개(Strong Acceptor, SA) 단위는 내부 전하 전송(Internal Charge Transfer, ICT)을 경유하여 밴드갭(bandgap)을 감소시키는 것이 밝혀졌다.

[8]

- [9] 강한 주개(Strong Donor, SD) 단위에 있어 가장 큰 관심사로는, 상기 SD 단위를 함유하는 고분자를 태양전지의 광 활성층으로서 사용하는 경우, 상기 태양전지가 높은 HOMO 에너지 준위로 인한 낮은 개방회로 전압(open current voltage, Voc)을 갖게되어 고효율의 태양전지를 개발하는데 어려운 문제가 있다는 것이다.

[10]

- [11] 일례로, 4H-디티에노[3,2-b:2',3'-d]피롤(4H-dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole, DTP) 잔기(moiety)는 낮은 밴드갭(bandgap)을 갖는 고분자를 제조하기 위하여 종래에 잘 알려진 SD 빌딩 블록(building blocks)이다. 두 개의 티오펜(thiophenes) 및 전자 주개(electron donating)인 삼차 아민으로 구성되는, 상기 융합된 DTP 고리는 전자가 풍부한 환경을 갖게 된다. 따라서, DTP-기반의 D-A 타입 고분자를 광 활성층으로서 사용하는 태양전지는 높은 HOMO 에너지 준위로 인한 낮은 개방회로 전압(open current voltage, Voc) 값으로 인하여 높은 에너지 변환

효율(Power Conversion Efficiency, PCE)을 얻기 어려운 문제가 있다(Yue, W.; Zhao, Y.; Shao, S.; Tian, H.; Xie, Z.; Geng, Y.; Wang, F. Journal of Materials Chemistry 2009, 19, 2199.).

[12]

[13] 이에, 본 발명자들은 낮은 HOMO 에너지 준위로 인하여 높은 개방회로 전압(open current voltage, Voc) 값을 가져 효율적인 에너지 변환 효율(Power Conversion Efficiency, PCE)을 갖는 고분자 화합물을 개발하기 위하여 연구하던 중, 본 발명에 따른 고분자 화합물 및 이를 광 활성층으로 함유하는 유기태양전지가 종래의 고분자들과 비교하여 현저히 높은 에너지 변환 효율을 갖는 유기태양전지 소자를 구현할 수 있음을 밝히고, 또한, 본 발명의 고분자 화합물을 함유하는 광활성층으로부터 X-선과 같은 광 검출용 장치로 사용할 수 있음을 밝혀, 본 발명을 완성하였다.

[14]

발명의 상세한 설명 기술적 과제

[15] 본 발명의 목적은 높은 개방회로 전압(open current voltage, Voc) 값을 가져 효율적인 에너지 변환 효율(Power Conversion Efficiency, PCE)을 갖는 고분자 화합물을 제공하는 것이다.

[16]

[17] 본 발명의 다른 목적은 상기 고분자 화합물의 제조방법을 제공하는 것이다.

[18]

[19] 본 발명의 다른 목적은 상기 고분자 화합물을 포함하는 광 활성층용 조성물을 제공하는 것이다.

[20]

[21] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 광 활성층용 조성물을 포함하는 유기태양전지를 제공하는 것이다.

[22]

[23] 본 발명의 다른 목적은 상기 고분자 화합물을 포함하는 광 검출 장치를 제공하는 것이다.

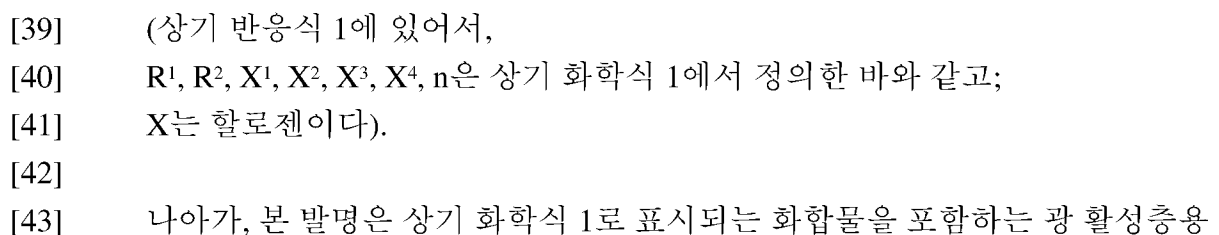
[24]

과제 해결 수단

[25] 상기 목적을 달성하기 위해,

[26] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 고분자 화합물을 제공한다:

[27] [화학식 1]



조성물을 제공한다.

[44]

[45] 또한, 본 발명은 상기 광 활성층용 조성물을 포함하는 유기태양전지를 제공한다.

[46]

[47] 나아가, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 광 검출용 장치를 제공한다.

[48]

발명의 효과

[49]

본 발명에 따른 신규 고분자 화합물은 약한 주개(weak donor)-약한 받개(weak acceptor) 구조를 형성하여 유기 태양전지 또는 유기 광검출기로 사용할 수 있다. 상기 신규 고분자 화합물은 주개 부분에 불소화 및 받개 부분에 알콕시 치환으로부터, 각각 약한 주개 및 약한 받개 특성을 나타낸다. 상기 본 발명에 따른 신규 고분자 화합물의 약한 주개-약한 받개 구조는 종래의 전형적인 주개-받개 구조와 비교하여 효과적으로 밴드 갭(band gap)을 증가시키고, 상기 유도체의 적절한 위치에 불소 및 산소 원자를 도입함으로써 우수한 π - π 오비탈 겹침을 유도하여, 전체 고분자의 평면성을 크게 향상시킬 수 있고, 이로부터, 상기 본 발명에 따른 고분자 화합물은 필름으로 제조되어 P3HT와 유사한 흡수 스펙트럼을 나타내고, P3HT(-5.06 eV) 보다 낮은 HOMO 에너지(-5.57 eV)를 나타낸다. 이러한 낮은 HOMO 수치로부터, 종래보다 향상된 전력전환 효율을 나타낼 수 있다. 유기 광 검출기에 있어서, 본 발명에 따른 신규 고분자 화합물의 S-F 및 S-O 쌍극자-쌍극자 상호작용은 일정한 광감응도(responsivity)를 유지시켜주고, 심지어 470 nm의 두꺼운 광 활성층에서도 우수한 광 검출능을 나타낸다. 특히, 본 발명에 따른 신규 고분자 화합물은 직렬 구조의 전지와 같은 유기 태양전지 및 X-선 검출기와 같은 광 검출기로 유용하게 사용될 수 있다.

[50]

도면의 간단한 설명

[51]

도 1은 본 발명에 따른 고분자 배열의 3차원 구조를 나타낸 상면도이다.

[52]

도 2는 본 발명에 따른 고분자 배열의 3차원 구조를 나타낸 측면도이다.

[53]

도 3은 PDTFBT:PC₇₁BM(1:1 w/w), CB 조건에서의 AFM 및 TEM 이미지로서, (a) 지형, (b) 상, (c) 3D 이미지(AFM), (d) TEM 이미지이다.

[54]

도 4는 PDTFBT:PC₇₁BM(1:1 w/w) 3 부피% DPE + CB 조건에서의 AFM 및 TEM 이미지로서, (a) 지형, (b) 상, (c) 3D 이미지(AFM), (d) TEM 이미지이다.

[55]

도 5는 PDTFBT:PC₇₁BM(1:1 w/w), -1 V 인가 조건에서의 암전류(J_d)와, 0.33 mW/cm²에서의 광 유도전류(J_{ph})를 광 활성층의 두께에 따른 전류 밀도를 도시한 그래프이다.

[56]

도 6은 PDTFBT:PC₇₁BM(1:1 w/w), -1 V, 0.33 mW/cm²에서의 광 활성층의

두께에 따른 광 검출능(좌측 세로축) 및 광 감응도(우측 세로축)를 도시한 그래프이다.

[57]

[58] 도 7은 다양한 바이어스 인가 조건에서 광 강도(9 mm^2 에서 $30\sim 500 \mu\text{W}$)에 대한 전류 밀도를 도시한 그래프이다.

[59] 도 8은 다양한 역바이어스($0, -0.5, -1$ 및 -2 V)에서 J-V 특성을 도시한 그래프이다.

[60] 도 9는 100nm 또는 350 nm 의 두께에서 다양한 역바이어스($0, -0.5, -1$ 및 -2 V)에서의 PDTFBT:PC₇₁BM의 EQE(%)를 도시한 그래프이다.

[61] 도 10은 350 nm 의 두께에서 -1 V 인가조건에서의 EQE를 토대로 계산된 광 감응도 및 광 검출능을 도시한 그래프이다(붉은 선은 이상적인 광 감응도를 나타낸다).

[62] 도 11은 PDTFBT:PC₇₁BM 또는 P3HT:PC₆₁BM 광활성층을 가지는 유기태양전지 소자의 Voc 특성을 도시한 그래프이다(Normal 또는 Inverted 조건에서 각각 실험).

[63] 도 12는 PDTFBT:PC₇₁BM 광활성층을 가지는 유기태양전지 소자의 파장에 따른 EQE(% , 광전변환 특성)를 도시한 그래프이다.

[64] 도 13은 신틸레이터(scintillator)를 통과한 후, 검출되는 빛의 파장 영역을 나타낸 그래프이다.

[65]

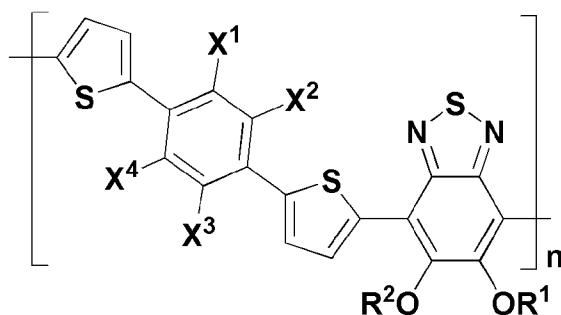
발명의 실시를 위한 최선의 형태

[66] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[67] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 고분자 화합물을 제공한다:

[68] [화학식 1]

[69]



[70] (상기 화학식 1에 있어서,

[71] R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 C₁₋₂₀의 직쇄 또는 C₃₋₂₀의 분지쇄 알킬이고;

[72] X¹, X², X³ 및 X⁴는 각각 독립적으로 수소 또는 할로젠이되,

[73] 상기 X¹, X², X³ 및 X⁴ 중 어느 둘은 할로젠이고, 다른 둘은 수소이고; 및

[74] n은 5 내지 500의 정수이다).

[75]

[76] 바람직하게,

- [77] R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 C_{5-20} 의 직쇄 또는 C_{5-20} 의 분지쇄 알킬이고; 및
 [78] X^2 및 X^4 는 할로젠이고, X^1 및 X^3 은 수소이거나, 또는 X^2 및 X^4 는 수소이고, X^1 및 X^3 은 할로젠이다.

[79]

[80] 더욱 바람직하게,

[81] R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 C_{10-20} 의 직쇄 또는 C_{10-20} 의 분지쇄 알킬이고; 및

[82] X^2 및 X^4 는 플루오르이고, X^1 및 X^3 은 수소이다.

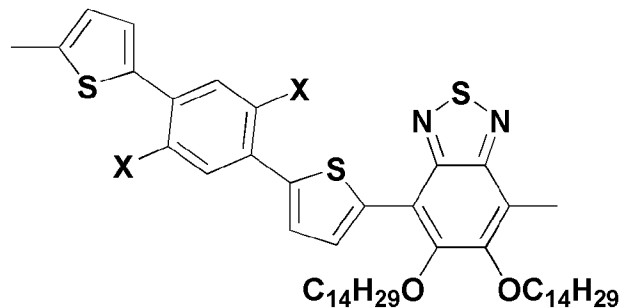
[83]

[84] 한편,

[85] 상기 화학식 1로 표시되는 고분자는 하기 화학식 2 내지 화학식 4로 표시되는 화합물 중 1종 이상으로 형성되는 것을 특징으로 하는 고분자일 수 있다:

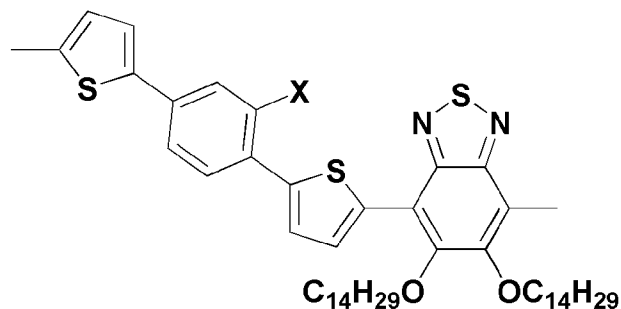
[86] [화학식 2]

[87]



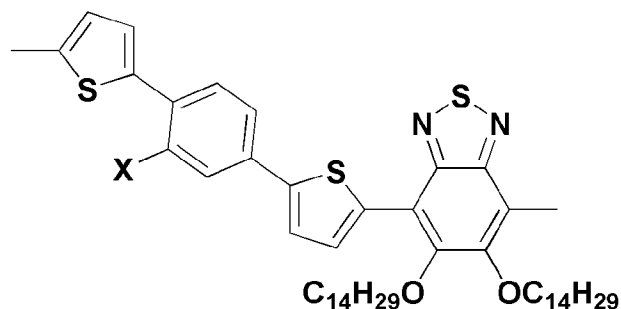
[88] [화학식 3]

[89]



[90] [화학식 4]

[91]



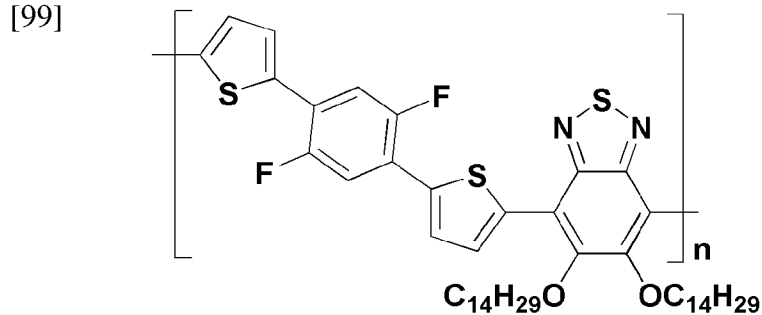
[92] 상기 화학식 2 내지 화학식 4에 있어서,

[93] X 는 F, Cl, Br 또는 I이다.

[94]

- [95] 가장 바람직하게,
 [96] 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은,
 [97] 하기 화학식 5로 표시되는 화합물이다.

[98] [화학식 5]



[100]

- [101] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 상기 X, X' 내지 X⁴의 할로젠 치환으로부터 근접한 S 원자와 쌍극자-쌍극자 상호작용을 유도할 수 있다. 또한, 벤조싸이아디아졸 부분의 알콕시 치환기 산소원자와 근접한 황원자도 역시 쌍극자-쌍극자 상호작용을 유도한다. 이로부터 분자내 및 분자간 상호작용(인력)이 형성되어, 결과적으로 분자 자체의 안정성 및 고분자 자체의 안정성을 향상시키고, 특히 평면 배열의 구조적 안정성이 강화된다. 예를 들어 도 1 및 도 2와 같은 배열을 나타낼 수 있는 것인데,

[102]

- [103] 도 1은 본 발명에 따른 고분자 배열의 3차원 구조를 나타낸 상면도이다.

- [104] 도 2는 본 발명에 따른 고분자 배열의 3차원 구조를 나타낸 측면도이다.

[105]

- [106] 상기 도 1 및 도 2를 살펴보면, 본 발명에 따른 고분자는 일평면상에 원자들이 위치해 있음을 확인할 수 있고, 이로부터 π - π 오비탈 오버랩이 강화될 뿐만 아니라, 분자가 위 아래로 적층시, 즉 π - π 적층이 강화된 구조를 나타내게 된다.

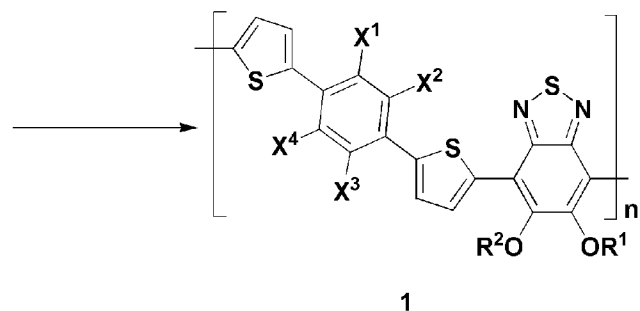
- [107] 이는, 전하의 이동성을 크게 향상시키는 요인이 되고, 상기 π - π 적층의 효과로 수직 전하 수송 능력을 증가시킨다.

[108]

- [109] 따라서, 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 고분자 화합물은 안정된 구조로부터 증가된 전하 수송을 야기하고, HOMO의 에너지를 준위를 종래보다 현저하게 낮출 수 있는 효과가 있다. 이는 유기태양전지, 광 검출 장치 등의 종래에 문제점을 개선시킬 수 있는 핵심적인 효과로 작용한다.

- [110] 보다 구체적으로, 하기 본 발명의 실시예 및 실험예에 나타낸 바를 근거하여, 본 발명에 따른 고분자 화합물의 물성, 열적 특성, 전기적 특성, 전기화학적 특성이 향상되었음을 확인할 수 있고, 태양전지 장치, 광 검출 장치로 제작하여 유용하게 사용될 수 있음을 보였다.

[111]



[125] 이때, 상기 촉매는 팔라듐 촉매인 Pd2(dba)₃, Pd(PPh₃)₄, Pd(OAc)₂, Pd(dppf)Cl₂

등을 사용할 수 있다.

[126]

[127] 한편, 상기 전자 주개 및 전자 받개에 해당하는 즉, 화학식 2로 표시되는 화합물 및 화학식 3으로 표시되는 화합물은 중합반응의 단량체로서 이에 제한되지 않으나, 가장 바람직하게 하기 실시예 1의 단계 1 및 단계 2와 같이 수행하여 제조될 수 있다. 또한, 종래에 개시된 방법으로부터 또는 제조되어 있는 것을 사용하여 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제조할 수 있고, 이는 본 발명의 상기 화학식 1의 제조방법의 범주에 포함되는 방법이다.

[128]

[129] 나아가, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 광 활성층용 조성물을 제공한다.

[130]

이때, 상기 광 활성층용 조성물은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 주요 조성 성분으로 포함하는 것으로 이해될 수 있고, 전하 수송을 증가시키거나, HOMO 에너지 준위를 낮추기 위한 추가적인 방법 및 조성을 포함할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 실험예에서 사용한 PDTFBT:PC₇₁BM을 생각할 수 있다.

[131]

여기서, 상기 광 활성층은 낮은 HOMO(highest energy occupied molecular orbital) 에너지 준위로 인하여 높은 에너지 변환 효율(Power Conversion Efficiency, PCE)을 갖는 유기태양전지 소자로 사용할 수 있다.

[132]

상기 광 활성층용 조성물은 디페닐 에테르(DPE)를 0.01 부피% 내지 10 부피% 함유할 수 있고, 일례로, 0.5 부피% 내지 8 부피%, 바람직하게 1 부피% 내지 5 부피% 함유할 수 있고, 이로부터 상기 광 활성층용 조성물을 포함하는 유기 태양전지 소자 또는 광 검출용 장치에서 최적의 기능을 나타낼 수 있고, 이를 하기 본 발명의 실험예 5를 근거하여 확인하였다.

[133]

한편, 상기 광 활성층용 조성물에 디페닐 에테르(DPE)가 10 부피% 초과로 함유되는 경우, 광 활성층의 모폴로지 제어가 어렵거나 불가하여 소자 성능이 현저하게 감소되는 문제가 있다.

[134]

[135] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기태양전지를 제공한다.

[136]

여기서, 상기 유기태양전지는 종래에 사용되어 왔던 고분자들과 비교하여 높은 개방회로 전압(open current voltage, Voc) 값을 가져 현저히 높은 에너지 변환 효율(Power Conversion Efficiency, PCE)을 갖는 것을 특징으로 한다.

[137]

[138] 상기 에너지 변환 효율을 실험적으로 측정하기 위하여 실시예에서 제조한 고분자 화합물의 태양전지 특성(Photovoltaic properties)을 가한 결과, 현저히 낮은 HOMO 에너지 준위를 갖는 것으로 나타났으며, 이로 인하여 개방회로 전압(open current voltage)이 크게 향상되었다. 뿐만 아니라, 평면구조가 잘 구현되므로, 고분자들 사이의 배열을 용이하게 하여 현저히 높은 단락전류(Jsc)와

충전율(FF)을 갖는 것으로 나타났다. 결론적으로, 유기태양전지 소자성능을 결정짓는 인자인 Voc, Jsc 및 FF가 모두 상승하므로 현저히 높은 에너지 변환 효율(Power Conversion Efficiency, PCE)을 갖는 것으로 나타났다(하기 실험에 참조).

[139]

[140] 따라서, 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 고분자 화합물 및 이를 광 활성층으로 함유하는 유기태양전지는 높은 개방회로 전압(open current voltage, Voc) 값을 가져 현저히 높은 에너지 변환 효율(Power Conversion Efficiency, PCE)을 갖는 유기태양전지 소자를 구현할 수 있다.

[141]

[142] 나아가, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 광 검출용 장치, 일례로 다이오드 센서(Photodiode sensor)를 제공한다.

[143]

본 발명에 따른 광 검출용 장치의 광 활성층은 두꺼운 활성층에서도, 매우 향상된 광 검출능을 나타냈다. 광감응도는 두께에 무관하게 약 0.26 A/W 부근으로 일정하고, 광 검출능은 활성층이 두꺼워질수록, 1.27×10^{12} 존스로 10배 향상되었다. 이는 광감응도에 안좋은 영향 없이, 광 검출능에서의 상기와 같은 향상은 덜 민감한 두께 특성에 기인한 것이다. 또한, 이는 황-불소(S-F) 및 황-산소(S-O) 비-공유 상호작용을 사용한 고분자 구조로부터 비롯된 것이다. 상기 쌍극자-쌍극자 결합은 고분자의 분자내 및 분자간 상호작용을 강화시키고, 전하 수송 과정을 용이하게 하고, 외부 양자 효율(external quantum efficiencies)은 두께와 무관하게 매우 유사하며, 일정한 광감응도 및 Jph(광 유도전류)값과 잘 일치된다. 또한, 도 11 및 도 12에 보이는 바와 같이, 본 발명의 광 활성층용 조성물은 수직 전하 수송이 용이하다. 결과적으로, 높은 광 검출능 및 광감응도를 유지함과 동시에 대량 생산 톨투를 공정에 매우 적합하다.

[144]

이에, 본 발명의 신규 고분자는 X-ray, Visible, IR 센서로 활용될 수 있고, 300 nm 이상의 두꺼운 박막에서도 우수한 광감응도(responsivity) 및 광검출능(detectivity) 특성을 갖고, 광량의 변화에 따라 포토이미지의 밝기조절이 용이한 장점이 있다.

[145]

한편, 상기 본 발명에 따른 광 검출용 장치는 300nm 내지 700nm의 광 검출용일 수 있고, 일례로, 400nm 내지 700nm의 광 검출용 장치일 수 있다.

[146]

이때, 본 발명의 광 검출용 장치는, 하기 실험예 7에 근거하여 X 선을 신틸레이터(scintillator)를 통과시켜 일반적인 신틸레이터의 발광 스펙트럼에서도 확인되는 300-800 nm 영역의 빛을 검출할 수 있는 것으로 확인되었다(도 13 참조).

[147]

발명의 실시를 위한 형태

[148]

이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의하여 상세히 설명한다.

[149]

단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이

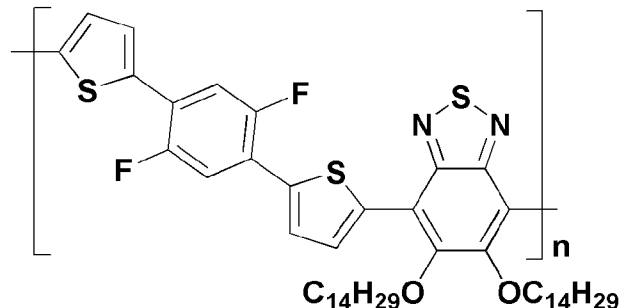
이에 한정되는 것은 아니며, 화합물 명칭에 있어 '-알트(alt)-'는 교대혼성중합고분자(alternating copolymer)를 의미한다.

[150]

[151] <실시예 1>

폴리(((2,5-디플루오로-1,4-페닐렌)비스(싸이오펜-5,2-디일))-alt-(5,6-비스(테트라데실옥시)벤조[c][1,2,5]싸이아디아졸-4,7-디일))[PDTFBT]의 제조

[152]



[153] 단계 1:

((2,5-디플루오로-1,4-페닐렌)비스(싸이오펜-5,2-디일))비스(트리메틸스테인)의 제조(단량체 1의 제조)

[154]

[155] 2,2'-(2,5-디플루오로-1,4-페닐렌)디싸이오펜(1.0 g, 3.60 mmol)을 THF 100 ml에 녹여주었다. 상기로부터 제조된 용액을 -78°C로 냉각시켜준 뒤, 2 M의 리튬디이소프로필아미드(LDA)가 녹아있는 THF/헵탄/에틸벤젠(4.0 ml, 8.0 mmol)을 천천히 상기 용액에 첨가하였다. 상기 반응 혼합물을 -78°C에서 2시간 동안 교반하고, 이후, 1 M의 트리메틸틴 클로라이드(10 ml, 10 mmol)을 적하하였다. 30분 후, 상기 반응의 온도를 천천히 실온으로 만들어 주고, 이어서, 상기 용액을 회전 진공 증발시켰다. 얻어진 열은 황색의 슬러리를 메탄올에 부어주고, 흰색 고체의 침전물을 수득하였다. 상기 흰색 고체의 침전물을 디클로로메탄/메탄올로부터 재결화 하였고, 75%의 수율로 흰색 결정을 수득하였다(1.6 g).

[156] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, ppm): δ 7.62 (d, $J = 3.2$ Hz, 2H), 7.43 (t, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.22 (d, $J = 3.6$ Hz, 2H), 0.44 (s, 18H). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz, ppm): δ 155.88, 153.46, 141.54, 139.76, 136.00, 127.82, 121.89, 121.78, 121.65, 115.49, 115.37, 115.30, 115.18, -8.16.

[157]

[158] 단계 2: 4,7-디브로모-5,6-비스(테트라데실옥시)벤조[c][1,2,5]싸이아디아졸의 제조(단량체 2의 제조)

[159]

[160] 클로로폼(60 ml) 및 아세트사(25 ml) 혼합 용액에 5,6-비스(테트라데실옥시)벤조[c][1,2,5]싸이아디아졸(1.4 g, 2.50 mmol)을 첨가하였다. 브롬(0.87 ml, 17.0 mmol)을 천천히 상기 반응 혼합물에 첨가하고,

밤새도록 교반하였다. 상기 반응 혼합물을 물에 부어주고, 소듐 싸이오설파이트를 사용하여 잔여 브롬을 제거한 후, 상기 용액을 디클로로메탄으로 추출하였다. 황산 마그네슘으로 건조시킨 후, 잔여물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(헥산:디클로로메탄(5:2 v/v))로 정제하여 목적 화합물을 제조하였다(1.6 g, 90%).

[161] ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, ppm): δ 4.16 (t, J = 6.4 Hz, 4H), 1.88 (m, 4H), 1.53 (m, 4H), 1.26 (br, 40H), 0.88 (t, J = 6.4 Hz, 6H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz, ppm): δ 154.53, 150.39, 106.26, 75.16, 31.93, 30.28, 29.70, 29.64, 29.44, 29.37, 26.00, 22.70, 14.11.

[162]

[163] 단계 3:

폴리(((2,5-디플루오로-1,4-페닐렌)비스(싸이오펜-5,2-디일))-alt-(5,6-비스(테트라테실옥시)벤조[c][1,2,5]싸이아디아졸-4,7-디일))[PDFTFBT]의 제조(고분자 중합체의 제조)

[164]

[165] 상기 단계 1에서 제조한 단량체 1(201 mg, 0.332 mmol) 및 상기 단계 2에서 제조한 단량체 2(239 mg, 0.332 mmol), 및 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (11 mg, 1.0 μmol)를 톨루엔/DMF 혼합 용액(6/1 ml)에 녹여주었다. 상기 혼합물을 24시간 동안 환류한 뒤, 메탄올에 부어주었고, 이로부터 얻어진 침전물을 클로로폼에 녹여준 뒤, 셀라이트로 여과하여 금속 촉매를 제거하였다. 얻어진 고분자 섬유를 메탄올, 아세톤, 헥산 및 클로로폼을 사용한 속슬랫 추출법으로 씻어주었다. 메탄올로 재침전시켜 최종 고분자를 수득하였다(220 mg, 82%).

[166] ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.60 (br, 2H), 7.61 (br, 4H), 4.19 (br, 4H), 1.93 - 0.85 (br, 54H). GPC: M_n 123,000; PDI 3.2.

[167]

[168] <실험예 1> 물성(Physical property) 평가

[169] 상기 실시예 1에서 제조한 고분자 화합물의 물성(Physical property)을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[170]

[171] 구체적으로, 제조된 고분자의 수평균 분자량(M_n)은 겔 퍼미션 크로마토그래피(gel permeation chromatography, GPC)를 사용하여 측정하였다. 고분자 1mg을 테트라하이드로퓨란(THF) 1mL에 용해시킨 후, THF를 전개액으로 사용하여 Waters GPC-150C instrument 기기에서 측정하였다. 측정 후, 폴리스타이렌(polystyrene) 레퍼런스를 이용하여 분자량을 측정하였다.

[172]

[173] 그 결과, 본 발명에 따른 실시예 1의 고분자 화합물은 123,000 g/mol(PDI = 3.2)의 수평균 분자량(M_n)을 가지는 것으로 나타났다.

[174]

[175] <실험예 2> 열적 특성 평가

[176] 상기 실시예 1에서 제조한 고분자 화합물의 열적 특성(Thermal property)을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[177]

[178] 구체적으로, 상기 실시예 1 고분자 화합물을 질소 기체하에 TGA(thermal gravimetric analysis)로 열 안정도(Thermal stability)를 측정하였고, 그 결과 본 발명에 따른 실시예 1의 고분자 화합물은 300°C에서 5% 미만의 중량 감소를 나타내는 것으로 확인되었다.

[179]

[180] <실험예 3> 광학적 특성(Optical Property) 평가

[181] 실시예 1에서 제조한 고분자 화합물의 광학적 특성(Optical Property)을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[182]

[183] 구체적으로, 본 발명에 따른 실시예 1 고분자 화합물 및 비교예로 P3HT 고분자 화합물의 흡수 스펙트럼을 용액상 및 박막 형상에서 각각 측정하였다. 고분자의 흡수스펙트럼은 Jasco V-530 UV-vis spectrometer를 이용하여 측정하였다. 고분자들의 반복단위당 용액농도가 10-5M이 되도록 클로로포름에 푼 후 용액상에서의 흡수스펙트럼을 측정하였다. 고분자 박막의 경우, 클로로포름을 이용하여 1 wt.% 농도의 고분자 용액을 만들고, 투명한 석영 판(quartz plate) 위에 떨어뜨린 후 1500 rpm에서 30초간 스핀코팅시켜 제작하였다.

[184] 상기 측정된 결과를 표 1에 나타내었다.

[185] [표1]

	용액	박막			산화		환원		
	$\lambda_{\max}$ [nm] ^{a)}	$\lambda_{\max}$ [nm] ^{b)}	λ_{edge} [nm]	E_g^{opt} [eV] ^{c)}	$E_{\text{ox/onset}}$	$E_{\text{HOMO, elec}}^{\text{d)}$	$E_{\text{re/onset}}$	$E_{\text{LUMO, elec}}^{\text{e)}$	$E_{\text{LUMO, opt}}$ [eV] ^{f)}
실시예1	544, 582	549, 587	635	1.95	0.82	-5.57	1.16	-3.59	-3.62
P3HT	450	515	641	1.93	0.31	-5.06	-	-	-3.13

[186] 상기 표 1에서,

[187] a) : 클로로포름에 용해된 희석 용액인 경우이고;

[188] b) : 1 wt.% 클로로포름 용액으로부터 석영 판(quartz plate) 위의 스핀-캐스트 필름(Spin-cast film)을 30초 동안 1500 rpm으로 처리한 경우이고; 및

[189] c) : 고체 필름(solid film)의 흡수 한계(absorption edge)로부터 계산한 밴드갭(band gap)이다.

[190] d) : 페로센, -4.8 eV의 제1 산화 전위의 E_{onset} 으로부터 정해진 HOMO 수치이다.

[191] e) : 페로센, -4.8 eV의 제1 환원 전위의 E_{onset} 으로부터 정해진 LUMO 수치이다.

[192] f) : 상기 HOMO 및 $E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ 으로부터 계산된 LUMO 수치이다.

[193]

[194] <실험예 4> 전기화학적 특성(Electrochemical properties) 평가

[195] 실시예 1에서 제조한 고분자 화합물의 에너지 준위를 측정하기 위하여 전기화학적 특성(electrochemical properties) 및 UV 광전자 분광 기술(ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS)을 사용하였다.

[196]

[197] 첫 번째로, 전기화학적 방법으로는 고분자의 HOMO 및 LUMO 에너지 준위를 AUTOLAB/PG-STAT12 기기에서 순환 전압 전류법(CV)을 이용하여 측정하였고, 상기 CV 곡선을 나타내었으며, 각각 고분자 필름(실시예 1 및 P3HT)의 산화설정(E_{ox}) 및 환원 설정(E_{re}) 으로부터 계산하였다. 아세토나이트릴을 용매로 사용하여 0.1 M 테트라부틸암모늄 테트라플루오르보산염 (tetrabutylammonium tetrafluoroborate, Bu4NBF4) 용액을 만들어 전해액으로 사용하였다. 백금 작업전극에 고분자를 코팅시키고, Ag/AgNO₃을 기준전극으로, 상대전극으로 백금선을 이용하였다. ferrocene/ferrocenium(Fc/Fc⁺) 산화 환원계에서의 페로센의 이온화 전위를 -4.8 eV로 기준을 잡고, 측정된 고분자의 산화 전위 및 환원 전위를 계산하였다.

[198]

[199] 그 결과, 상기 실시예 1의 측정된 산화 전위는 0.82 eV로, -5.57 eV의 HOMO 준위에 상응한다. 환원 전위는 1.16 eV로, -3.59 eV의 LUMO 준위에 상응한다.

[200] 한편, 비교예로 측정된 P3HT의 산화 전위는 0.31로, -5.06 eV의 HOMO 준위에 상응한다.

[201] 또한, 상기 실시예 1의 계산된 전기 화학적 밴드 갭(E_{g}^{CV})은 1.98 eV이고, 이는 $E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ 인 1.95 eV와 잘 상응한다.

[202] 비록, 상기 실시예 1 및 P3HT가 박막 형상에서 유사한 흡수 스펙트럼을 보이지만, 실시예 1이 보다 낮은 HOMO 에너지 준위를 나타낸다. 이것은 주로 실시예 1 고분자 화합물의 약한 주개-약한 받개(WD-WA) 구조에 기인한 것으로; 불소기의 전자 끌기 특성으로부터 HOMO 에너지 준위가 낮춰지고, 벤젠 고리의 높은 공명 에너지가 컨쥬게이션된 골격(back bone)의 결합 길이를 감소시킴으로써, 상기 본 발명의 실시예 1 고분자 화합물의 낮아진 HOMO 에너지 준위를 유지하는 것이다. 상기 낮아진 HOMO 에너지는 유기 태양전지의 V_{oc} 특성에 유리하게 작용한다. 이는 V_{oc} 특성이 주개 고분자의 HOMO와 PC₇₁ BM의 LUMO 사이의 에너지 차이와 밀접하게 관련되기 때문이다.

[203]

[204] <실험예 5> 태양전지 특성(Photovoltaic properties) 평가 1

[205] 본 발명에 따른 광 활성층용 조성물의 조성 함량에 따른 태양전지 특성(Photovoltaic properties)을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[206]

[207] 구체적으로, 본 발명의 실시예 고분자 화합물로 제조된 PDTFBT:PC₇₁BM에 디페닐 에테르(DPE) 부피% 함량에 따른 V_{oc}, J_{sc}, FF, PCE(%)를 측정하였고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[208] [표2]

광 활성층	DPE(부피%)	두께(nm)	V _{oc}	J _{sc}	FF	PCE(%)
PDTFBT:PC ₇₁ BM	1%	77.17	0.9028 ±0.008	9.552 ±0.069	0.696 ±0.008	6.013 ±0.163
	3%	75.53	0.9112 ±0.003	10.061 ±0.017	0.6996 ±0.006	6.420 ±0.066
	5%	76.43	0.8949 ±0.008	9.842 ±0.079	0.6681 ±0.055	5.896 ±0.571
	>10%	광활성층 모폴로지 제어 불가				

[209]

[210] 표 2를 살펴보면, 본 발명에 따른 광 활성층에 DPE가 1 - 5 부피% 함량된 경우, 유기 태양 전지로 우수하게 사용할 수 있는 V_{oc}, J_{sc}, FF, PCE(%)를 갖는 것으로 나타났고, 특히 DPE 함량이 3 부피%인 경우 가장 좋은 효율을 얻을 수 있음이 확인되었으나, DPE가 10 부피% 이상 함량된 경우, 광 활성층의 모폴로지 제어가 불가하여 소자 성능이 매우 떨어지는 것으로 확인되었다.

[211]

[212] 따라서, 본 발명에 따른 고분자 화합물 및 이를 광 활성층으로 함유하는 유기태양전지는 DPE 함량을 0.01 내지 10 부피% 함유하여 높은 개방회로 전압(open current voltage, V_{oc}) 값을 가져 현저히 높은 에너지 변환 효율(Power Conversion Efficiency, PCE)을 갖는 유기태양전지 소자를 구현할 수 있다.

[213]

[214] <실험예 6> 태양전지 특성(Photovoltaic properties) 평가 2

[215] 실시예 1에서 제조한 고분자 화합물의 태양전지 특성(Photovoltaic properties)을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[216]

[217] 먼저, 유기태양전지 소자는 다음과 같은 구조로 제작되었다.

[218] normal mode: ITO/PEDOT:PSS/합성된 고분자(실시예 1):PC₇₁BM/Ca/Al

[219] inverted mode: ITO/ZnO/PDTFBT:PC₇₁BM/MoO₃/Ag

[220] 비교를 위해, P3HT:PC₆₁BM 장치를 동일한 장치 구조 PDTFBT(실시예 1):PC₇₁BM와 비교하였다.

[221]

[222] 스핀 코팅을 위한 디페닐 에테르(DPE)를 3부피% 함유하는 클로로벤젠(CB)에서, 1:1(w/w) PDTFBT:PC₇₁BM의 비율로, 최적의 장치 성능이 확인되었다. AM 1.5G 조도 하에, normal 및 inverted 모드에서 상기 최적 장치의 J-V(전류 밀도-전압) 특성 및 EQEs(external quantum efficiencies)를 도 11, 도 12 및 표 3에 나타내었다.

[223]

[224] [표3]

		혼합 비	J _{sc} [mA/cm ²]	V _{oc} [V]	FF(fill factor)	PCE[%] (Max)
PDTFBT: PC ₇₁ BM	Normal	1:1	10.28±0.08	0.92±0.007	0.64±0.006	6.04±0.013 (6.17)
	Inverted	1:1	10.06±0.02	0.91±0.003	0.70±0.006	6.45±0.07 (6.52)
P3HT : PC ₆₁ BM	Normal	1:0.7	8.63±0.04	0.63±0.002	0.65±0.006	3.54±0.04 (3.58)
	Inverted	1:1	10.48±0.02	0.58±0.004	0.61±0.003	3.73±0.05 (3.78)

[225]

[226] 상기 표 3 및 도 11, 도 12을 살펴보면, 본 발명의 PDTFBT:PC₇₁BM의 광전 특성은 DPE 처리 후 극적으로 강화되고; CB만 처리된 장치는 1.33%의 PCE, 0.92 V의 V_{oc}, 3.43 mA/cm의 J_{sc}, 42%의 FF를 보이나, 3 부피%의 DPE가 함유된 CB에서는 PCE가 6.42%, 0.91 V의 V_{oc}, 10.06 mA/cm의 J_{sc}, 70%의 FF를 나타내는 것으로 확인되었다. 상기와 같은 강화는 필름의 형상(morphology)에 기인한 것이다. AFM(atomic force microscopy) 및 TEM(transmission electron microscopy)을 측정한 결과를 도 3 및 도 4에 나타내었고, 도 3을 살펴보면, DPE가 첨가되지 않은 필름의 경우, 비연속적인 상-분리 필름 형상을 나타내고, 활성층 표면의 RMS(root-mean-square) 조도가 3.48 nm인 것으로 확인되나, DPE가 첨가된 경우(도 4) 매우 균일한 필름 표면으로, RMS 조도가 1.80 nm로, 나노섬유 네트워크 구조가 이연속성 나노-모폴로지를 가지는 것으로 나타났다.

[227] 이에, 본 발명의 PDTFBT:PC₇₁BM 필름의 개선된 주개-받개 계면 영역 및 이연속성 네트워크 구조는 유기 태양전지에서 효율적인 전하 분리 및 생성을 가능하게 하여 극적인 PCE 강화를 나타내는 것이다.

[228]

[229] 따라서, 본 발명에 따른 고분자 화합물 및 이를 광 활성층으로 함유하는 유기태양전지는 높은 개방회로 전압(open current voltage, Voc) 값을 가져 현저히 높은 에너지 변환 효율(Power Conversion Efficiency, PCE)을 갖는 유기태양전지

소자를 구현할 수 있다.

[230]

[231] <실험예 7> 광도전 모드에서 광다이오드(Phodiode)의 특성 평가

[232] 실시예 1에서 제조한 고분자 화합물의 광도전 모드에서 광다이오드(Phodiode) 특성을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[233]

[234] 먼저, 본 발명의 광다이오드 및 비교예로서 광다이오드를 제조하기 위해,

[235] 본 발명의 normal mode 광다이오드: ITO/PEDOT:PSS/PDFTBT:PC₇₁BM

[236] 비교예로서의 normal mode 광다이오드: ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₆₁

BM/Ca(또는 LiF)/AL의 구조를 가지도록 제작하였다.

[237] 상기 제조 과정은, 먼저, ITO 표면을 초음파 처리하여 세정하고, 증류수, 메탄올, 및 아세톤으로 헹구어 준 뒤, 진공 수송층 PEDOT:PSS(45 nm)를 Heraeus(Cleviou™ PVP AI4083)으로 부터 구입한 용액으로 각각의 ITO에 스핀 코팅하고, 각각 PDFTBT:PC₇₁BM 또는 PSS/P3HT:PC₆₁BM 용액을 스핀 코팅하였다. 상기 스핀 코팅을 실시하기 위한 PDFTBT 용액은 클로로벤젠:디페닐 에테르(CB:DPE)(97:3 v/v)에 본 발명의 상기 실시예 1 고분자 화합물(14-45 mg/ml)을 녹여 제조한 것으로 사용했고, 최종적으로 100-470 nm의 두께를 가지는 것으로 나타났다. Ca(또는 LiF) 및 알루미늄 접착부는 $< 3 \times 10^{-6}$ Torr에서 진공 증착함으로써 순차적으로 형성되어, 0.09 cm²의 활성 영역을 제공하였다.

[238] 한편, inverted 장치를 제조하기 위해, ITO/ZnO/활성층/MoO₃/Ag의 구조로 제작하였다.

[239] 구체적으로, 전자 수송층인 ZnO(30 nm)는 각각의 ITO 기판에 스핀코팅한 뒤, 상기 활성층용 PDFTBT 용액은 본 발명의 고분자(14 mg/mL)를 PC₇₁BM과 클로로벤젠:DPE(97:3 v/v%)에 녹임으로써 제조되었다. 제조된 PDFTBT:PC₇₁BM 혼합 용액을 상기 ZnO 층에 스핀 코팅하고, MoO₃ 및 Ag를 순차적으로 $< 3 \times 10^{-6}$ Torr에서 진공 증착해 주어, 0.09 cm²의 활성 영역을 제공하였다. 상기 활성층의 두께는 KLA Tencor Alpha-step IQ 표면 프로파일로미터로 측정하였다(± 1 nm). 전류 밀도-전압(J-V) 특성은 그린 LED 광 하에 측정되었고(THORLABS, M530L3, 범위 0.33-5.56 mW/cm²), 광 강도는 표준 광 다이오드 파워 센서(THORLABS, S120C)로 측정하였다.

[240]

[241] 상기 최적화된 형상의 광 다이오드 장치(PDFTBT:PC 71 BM (1:1 w/w, CB 및 DPE 3부피%)의 X-선 검출기로서 광-광감응도 및 광-광 검출능을 평가하였다. X-선이 신틸레이터를 지난 후, 유사한 조건을 실현하기 위해 광원으로 33 nm의 FWHM(full width at half maximum)과 530 nm 주파장의 그린 LED를 사용하였고, 그 결과를 도 7에 나타내었다. 활성층의 두께 및 광 강도의 함수로서 J-V 특성을 평가하였고, 상기 결과를 도 5 및 도 6에 나타내었고, 이에 상응하는 파라미터를

표 4에 나타내었다.

[242]

[243] [표4]

두께[nm]	전압[V]	Jd[A/cm ²]	Jph[A/cm ²]	α	광감응도[A/W]	광검출능[Jones]
100	0	3.33×10^{-9}	7.82×10^{-5}	0.956	0.24	7.19×10^{12}
	-1	7.44×10^{-6}	9.00×10^{-5}	0.946	0.27	1.75×10^{11}
	-2	4.82×10^{-5}	1.34×10^{-4}	0.812	0.40	1.03×10^{11}
200	0	2.56×10^{-8}	8.53×10^{-5}	0.966	0.26	2.83×10^{12}
	-1	1.05×10^{-6}	8.99×10^{-5}	0.958	0.27	4.64×10^{11}
	-2	6.99×10^{-6}	9.77×10^{-5}	0.936	0.29	1.96×10^{11}
270	0	1.11×10^{-8}	8.73×10^{-5}	0.957	0.26	4.40×10^{12}
	-1	1.89×10^{-7}	9.11×10^{-5}	0.954	0.27	1.11×10^{12}
	-2	4.8×10^{-7}	9.3×10^{-5}	0.953	0.28	7.11×10^{11}
350	0	1.11×10^{-8}	8.16×10^{-5}	0.948	0.25	4.11×10^{12}
	-1	1.40×10^{-7}	8.58×10^{-5}	0.947	0.25	1.22×10^{12}
	-2	2.75×10^{-7}	8.80×10^{-5}	0.943	0.25	8.91×10^{11}
470	0	8.89×10^{-9}	7.63×10^{-5}	0.942	0.23	4.29×10^{12}
	-1	1.22×10^{-7}	8.37×10^{-5}	0.941	0.25	1.27×10^{12}
	-2	2.58×10^{-7}	8.53×10^{-5}	0.940	0.26	8.91×10^{11}

[244]

[245] 표 4 및 도 5, 도 6을 살펴보면, 활성층의 두께가 증가할수록, J_d 는 극적으로 감소하였으나, J_{ph} (광 유도전류)는 실질적인 변화가 없었다. 심지어 470 nm의 두께에서, PDTFBT:PC₇₁BM 장치는 0.33mW/cm²하에 -1V에서 100 nm(9.00×10^{-5} A·cm²)의 두께에서 값과 유사한 8.37×10^{-5} A·cm²의 J_{ph} (광 유도전류) 값을 나타냈다. 암전류는 활성층의 두께에 지대한 영향을 받고, 470 nm의 두께에서 거의 100배 이상 억제되었다. 결과적으로, 두꺼운 활성층에서도, PDTFBT:PC₇₁BM는 매우 향상된 광 검출능을 나타냈다. 상기 J_{ph} (광 유도전류) 및 J_d 특성으로부터, 광감응도 및 광 검출능을 계산하였고, 도 6에 나타내었다. 광감응도(responsivity)는 J_{ph} (광 유도전류)를 광 강도로 나누어 직접 변환하였고, 광 검출능은 식 1에 따라 수득되었고, 여기서 L_{light} 는 광 강도이고, R 은 광감응도, q 는 기본전하(elementary charge, 1.602×10^{-19} C) 및 D^* 는 일반적으로 존스 단위(cm Hz^{0.5} W⁻¹)로 표현되는 광 검출능을 나타낸다.

[246] [식 1]

[247] **Responsivity**(감도) **Detectivity**(검출능)

$$R = \frac{J_{ph}}{L_{light}} [A/W] \quad D^* = \frac{R}{(2qJ_d)^{0.5}} [cm\sqrt{Hz}/W]$$

[248] 광감응도는 두께에 무관하게 약 0.26 A/W 부근으로 일정하고, 광 검출능은 활성층이 두꺼워질수록, 1.27×10^{12} 존스로 10배 향상되었다. 광감응도에 안좋은 영향 없이, 광 검출능에서의 상기와 같은 향상은 PDTFBT:PC₇₁BM 혼합 필름의 덜 민감한 두께 특성에 기인한 것이다. 또한, 이는 황-불소(S-F) 및 황-산소(S-O) 비-공유 상호작용을 사용한 고분자 구조로부터 비롯된 것이다. 상기 쌍극자-쌍극자 결합은 고분자의 분자내 및 분자간 상호작용을 강화시키고, 전하 수송 과정을 용이하게 한다. 도 4e에 확인되는 바와 같이, PDTFBT:PC₇₁BM 장치의 외부 양자 효율(external quantum efficiencies)은 100 및 350 nm의 활성층 두께의 두 장치에서 매우 유사하며, 이는 두께와 무관한 일정한 광감응도 및 J_{ph}(광 유도전류)값과 잘 일치되는 것이다. 도 5에 보이는 바와 같이, 2차원 GIXRD(two-dimensional grazing-incidence X-ray diffraction) 패턴은 분자 패킹 및 배향에 대한 세부적인 정보를 제공한다. 순수한 PDTFBT 고분자는 (010) 평면 외(Q_z) 피크 1.68 Å⁻¹에 의해 예상되는 바와 같이, 강한 면 배향을 보이고, 3.7 Å의 분자내 π-π 적층 거리와 상응하고, 수직 전하 수송을 용이하게 한다. PDTFBT:PC₇₁BM 혼합 필름에서, PC₇₁BM의 배열은 4.6 Å에서 반사각적으로 균일한 반사를 보였고, PDTFBT의 π-π 적층은 평면 모드 ~3.7 Å에서 관찰되었다. 상기와 같은 평면 배향 π-π 적층은 OPD에서 효율적인 수직 전하 수송을 돕는다. 결과적으로, PDTFBT:PC₇₁BM의 덜 민감한 두께 특성은 높은 광 검출능 및 광감응도를 유지함과 동시에 대량 생산 톨투를 공정에 매우 적합하다.

[249]

[250] 350 nm의 활성층 두께에서 PDTFBT:PC₇₁BM 장치의 J-V 특성을 도 8에 나타내었다. J_{ph}(광 유도전류) 값은 역바이어스에서 일정하였고, 광 강도에 따라 선형적으로 증가하였다. 보다 중요한 점은, 100 nm의 두께의 장치와 비교하여, -1 및 -2 V 사이의 J_d 값 차이가 최소화 되었다는 것이다. 이는, J_d값이 배경 이미지를 결정짓고, J_{ph}(광 유도전류)가 광-이미지를 표시하기 때문에, 다양한 전압 환경에서 고 해상도 X-선 이미지를 얻을 수 있게 한다. 광조사에 따른 전류 밀도의 전력 법칙 의존도는 J_{ph}(광 유도전류) ∝ I^α로 표시될 수 있고, 여기서 I는 광 강도, α는 지수 인자이다. 상기 α가 1에 가까운 경우, 이분자 재조합은 전하 소출(sweep-out) 동안 최소화된다.

[251]

[252] PDTFBT:PC₇₁BM 장치의 0 - -2V 범위에서 α값은 0.95로 거의 일정하였다. 상기 다양한 역바이어스에서의 일정한 α값은 다양한 역 바이어스에서 균일한 J_{ph}(광 유도전류)값을 나타내고, 이는 상기 J-V 특성과 잘 일치하는 것이고, 전류 밀도 및 광 강도 사이의 우수한 선형적인 관계를 나타낸다.

[253]

[254] 0.5 ~ 2V 350 nm의 두께에서, 상기 J_{ph} (광 유도전류) 및 EQE 곡선으로부터 광감응도를 계산하였다. $0.33 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 조도에서 J_{ph} (광 유도전류)로부터 광감응도는 $0.25 \sim 0.26 \text{ A/W}$ 이고, 상기 EQE로부터 계산된 광감응도는 $0.28 \sim 0.29 \text{ A/W}$ 이었다. 측정 방법의 차이를 고려하여, PDTFBT:PC₇₁BM 장치는 광감응도에 대한 신뢰성 있는 실험 결과를 제공한다. 상기 EQE 스펙트럼 및 암전류를 근거하여, PDTFBT:PC₇₁BM 장치의 광감응도 및 검출 스펙트럼을 제공한다. 상기 PDTFBT:PC₇₁BM 장치의 광감응도는 350 내지 600 nm의 범위에서 이상 광감응도선에 근접하게 나타나고, -1 V, 600 nm의 파장에서 1.5×10^{12} 의 가장 높은 검출도 및 0.32 A/W 의 가장 높은 광감응도를 나타낸다. 이는 광원의 파장에 따른 PDTFBT:PC₇₁BM 장치의 광감응도 및 광 검출능에 대한 유용한 정보를 제공한다.

[255] 이에, 본 발명의 신규 PDTFBT 고분자는 X-ray, Visible, IR 센서활용을 위한 organic photodiode detector (OPDs) 특성을 최초 보고하였고, 300 nm 이상의 두꺼운 박막에서도 우수한 광감응도(responsivity) 및 광검출능(detectivity) 특성을 입증하였다. 특히, 전압의 변화(0-2V)에 따른 광유도전류(J_{ph})의 변화량이 최소화되고 광량의 세기($30 \mu\text{W} \sim 500 \mu\text{W}$)에 따른 광유도전류(J_{ph})의 증가도 거의 1에 근접하기 때문에 OPD 특성이 외부전압변화에 상관없이 균일한 값을 얻을 수 있고, 광량의 변화에 따라 포토이미지의 밝기조절이 용이한 장점이 있다.

[256] 따라서 본 발명의 PDTFBT 고분자 및 이의 유도체들을 포함하는 고분자들이 유기태양전지 및 유기 광 검출 장치로 유용하게 사용될 수 있다.

[257]

산업상 이용가능성

[258] 본 발명에 따른 신규 고분자 화합물은 약한 주개(weak donor)-약한 받개(weak acceptor) 구조를 형성하여 유기 태양전지 또는 유기 광검출기로 사용할 수 있다. 상기 신규 고분자 화합물은 주개 부분에 불소화 및 받개 부분에 알콕시 치환으로부터, 각각 약한 주개 및 약한 받개 특성을 나타낸다. 상기 본 발명에 따른 신규 고분자 화합물의 약한 주개-약한 받개 구조는 종래의 전형적인 주개-받개 구조와 비교하여 효과적으로 밴드 갭(band gab)을 증가시키고, 상기 유도체의 적절한 위치에 불소 및 산소 원자를 도입함으로써 우수한 π - π 오비탈 겹침을 유도하여, 전체 고분자의 평면성을 크게 향상시킬 수 있고, 이로부터, 상기 본 발명에 따른 고분자 화합물은 필름으로 제조되어 P3HT와 유사한 흡수 스펙트럼을 나타내고, P3HT(-5.06 eV) 보다 낮은 HOMO 에너지(-5.57 eV)를 나타낸다. 이러한 낮은 HOMO 수치로부터, 종래보다 향상된 전력전환 효율을 나타낼 수 있다. 유기 광 검출기에 있어서, 본 발명에 따른 신규 고분자 화합물의 S-F 및 S-O 쌍극자-쌍극자 상호작용은 일정한 광감응도(responsivity)를

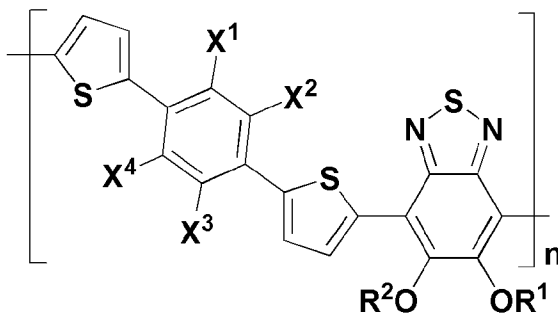
유지시켜주고, 심지어 470 nm의 두꺼운 광 활성층에서도 우수한 광 검출능을 나타낸다. 특히, 본 발명에 따른 신규 고분자 화합물은 직렬 구조의 전지와 같은 유기 태양전지 및 X-선 검출기와 같은 광 검출기로 유용하게 사용될 수 있다.

[259]

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 고분자 화합물:

[화학식 1]



(상기 화학식 1에 있어서,

R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 C_{1-20} 의 직쇄 또는 C_{3-20} 의 분지쇄 알킬이고;

X^1 , X^2 , X^3 및 X^4 는 각각 독립적으로 수소 또는 할로젠이되,

상기 X^1 , X^2 , X^3 및 X^4 중 어느 둘은 할로젠이고, 다른 둘은 수소이고; 및 n 은 5 내지 500의 정수이다).

[청구항 2] 제1항에 있어서,

R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 C_{5-20} 의 직쇄 또는 C_{5-20} 의 분지쇄 알킬이고; 및 X^2 및 X^4 는 할로젠이고, X^1 및 X^3 은 수소이거나, 또는 X^2 및 X^4 는 수소이고, X^1 및 X^3 은 할로젠이다.

[청구항 3] 제1항에 있어서,

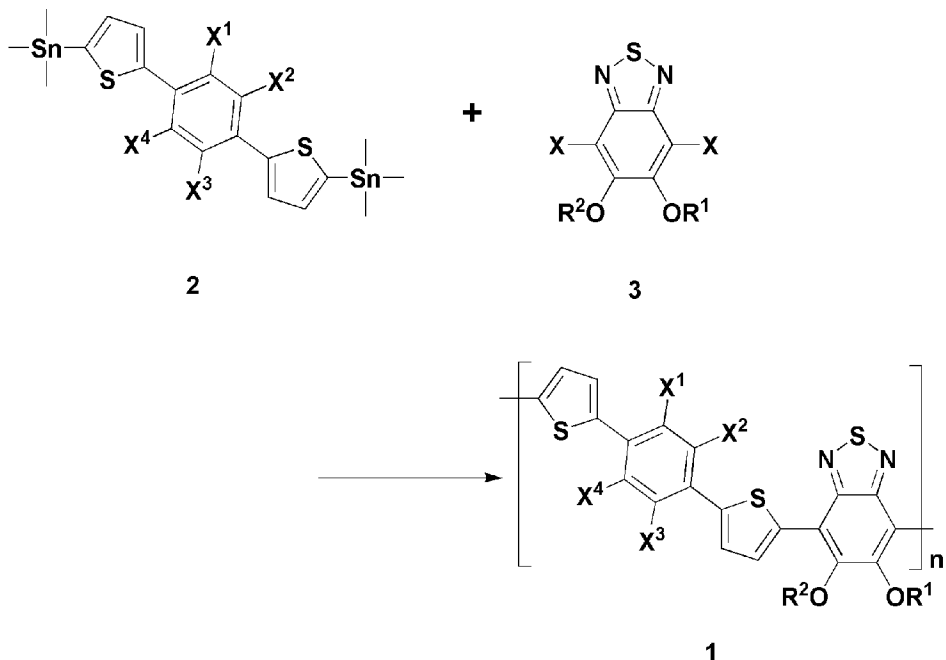
R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 C_{10-20} 의 직쇄 또는 C_{10-20} 의 분지쇄 알킬이고; 및

X^2 및 X^4 는 플루오르이고, X^1 및 X^3 은 수소이다.

[청구항 4] 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이,

화학식 2로 표시되는 화합물과 화학식 3으로 표시되는 화합물을 반응시켜 화학식 1로 표시되는 화합물을 제조하는 단계를 포함하는 제1항의 화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법:

[반응식 1]



(상기 반응식 1에 있어서,

$R^1, R^2, X^1, X^2, X^3, X^4, n$ 은 제1항의 화학식 1에서 정의한 바와 같고;
 X 는 할로젠이다).

[청구항 5] 제1항의 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 광 활성층용 조성물.

[청구항 6] 제5항에 있어서,

광 활성층용 조성물은 디페닐 에테르(DPE)를 0.01 부피% 내지 10 부피% 함유하는 것을 특징으로 하는 광 활성층용 조성물.

[청구항 7] 제5항의 광 활성층용 조성물을 포함하는 유기태양전지.

[청구항 8] 제7항에 있어서,

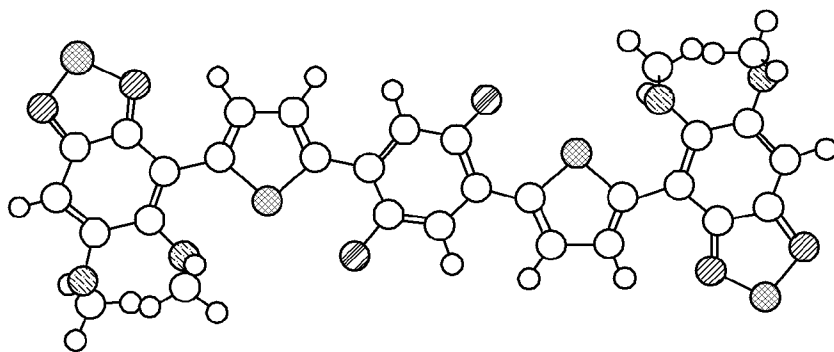
유기태양전지는 낮은 HOMO(highest energy occupied molecular orbital) 에너지 준위로 인하여 높은 에너지 변환 효율(Power Conversion Efficiency, PCE)을 갖는 것을 특징으로 하는 유기태양전지.

[청구항 9] 제1항의 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 광 검출용 장치.

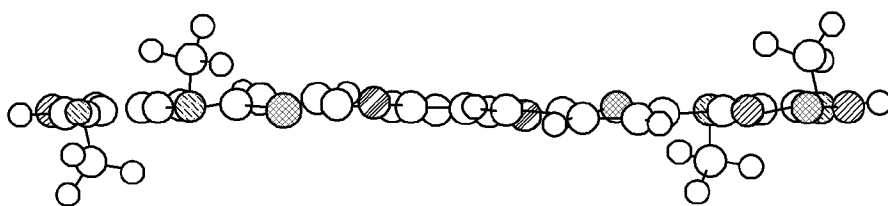
[청구항 10] 제9항에 있어서,

광 검출용 장치는 300nm 내지 700nm의 광 검출용인 것을 특징으로 하는 광 검출용 장치.

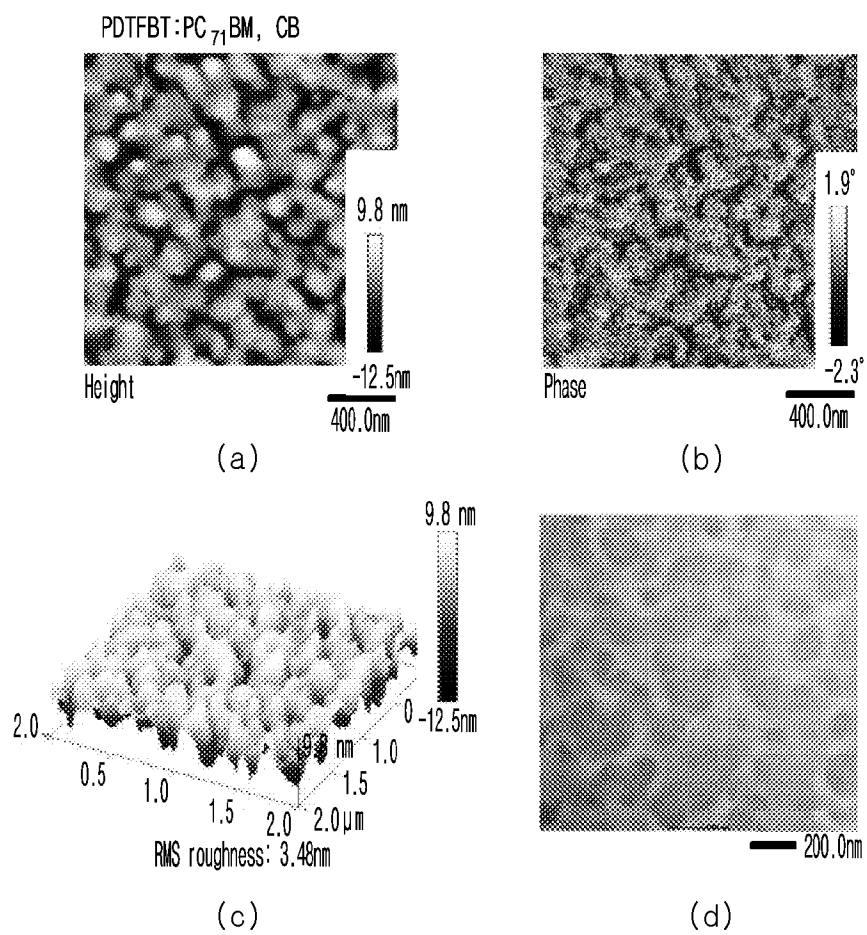
[도1]



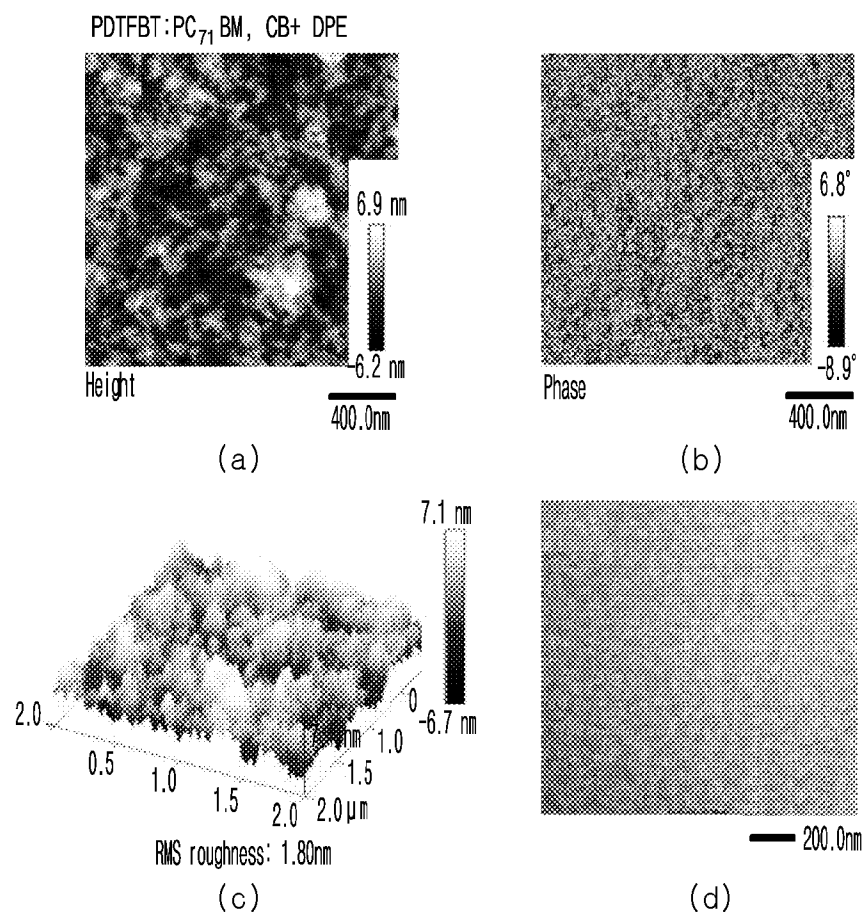
[도2]



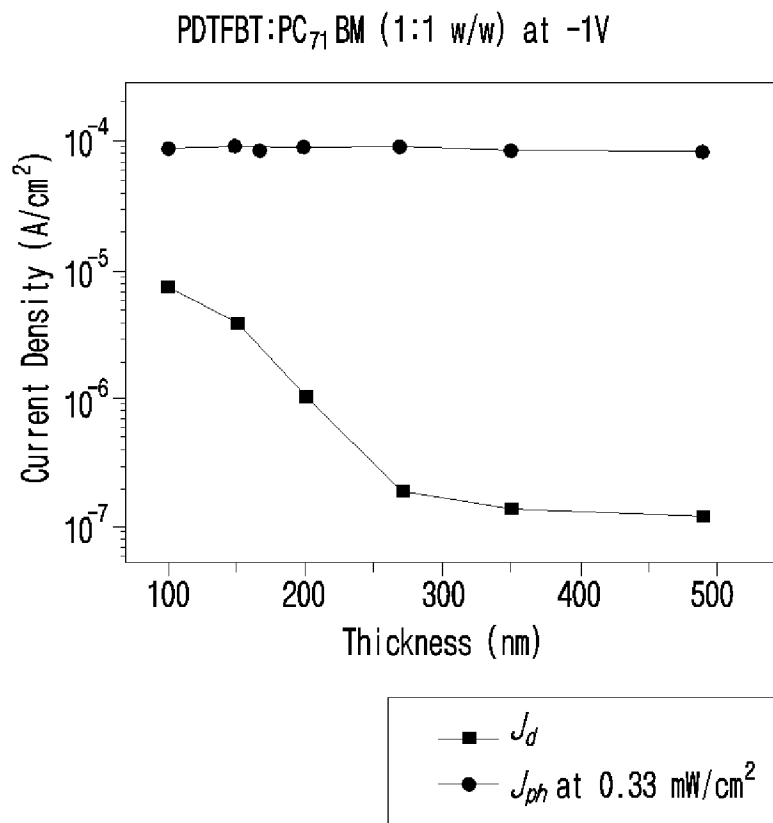
[도3]



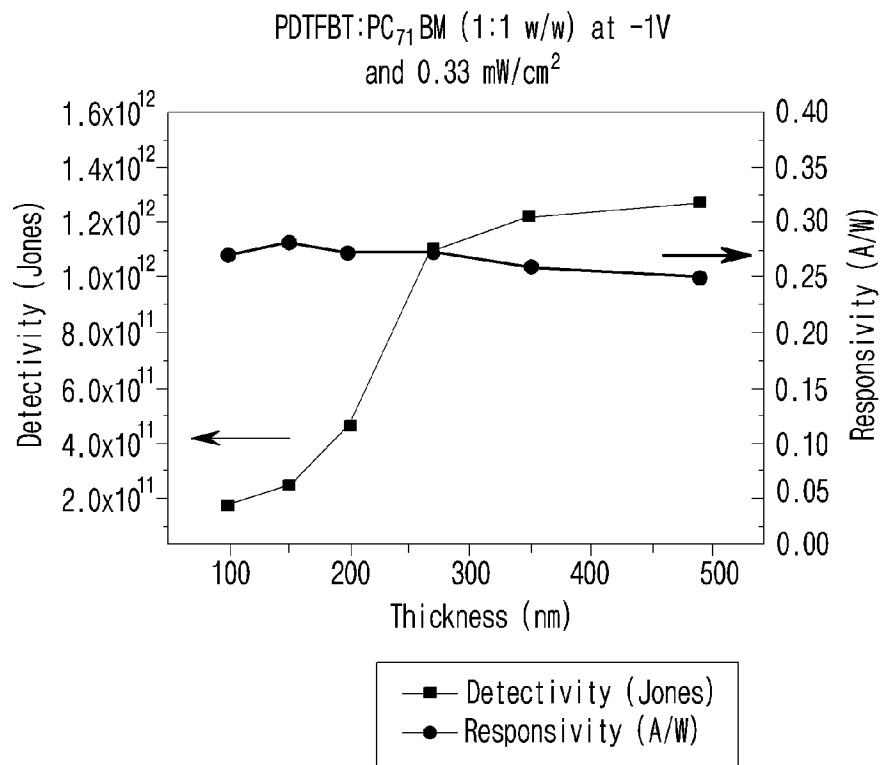
[도4]



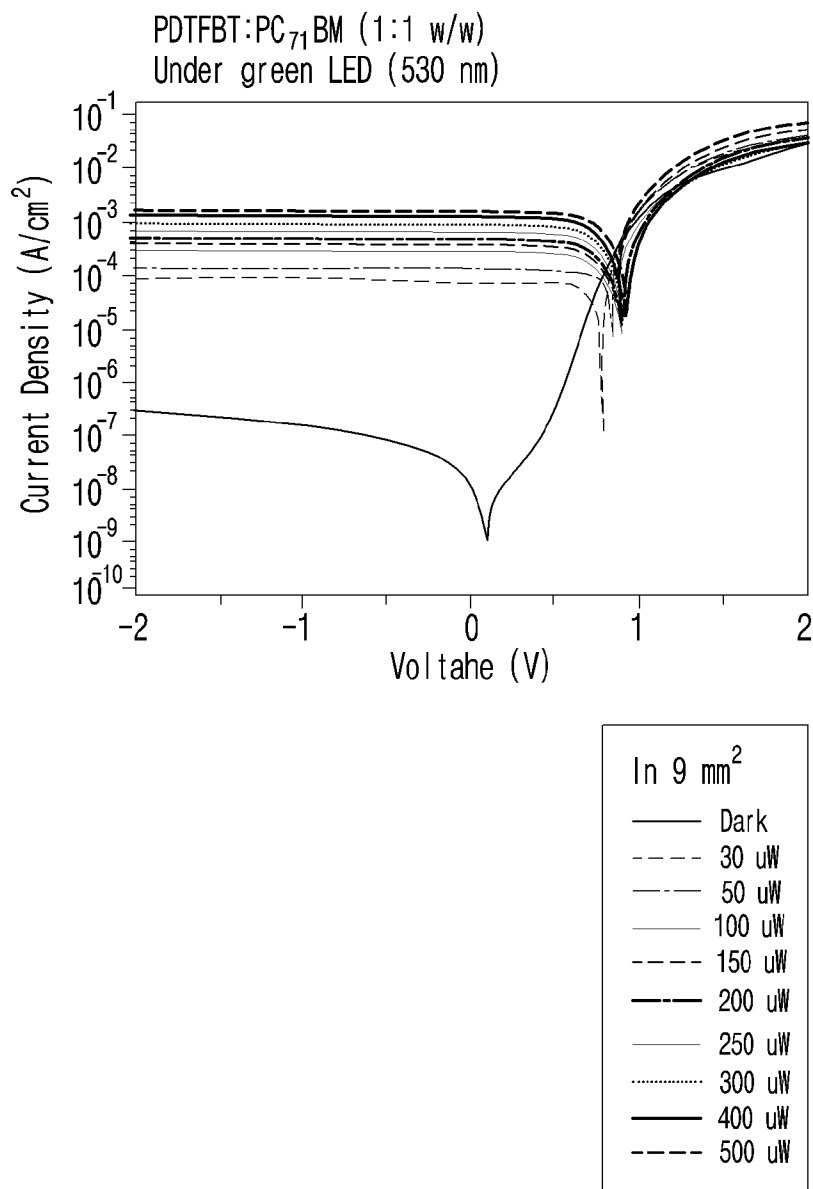
[도5]



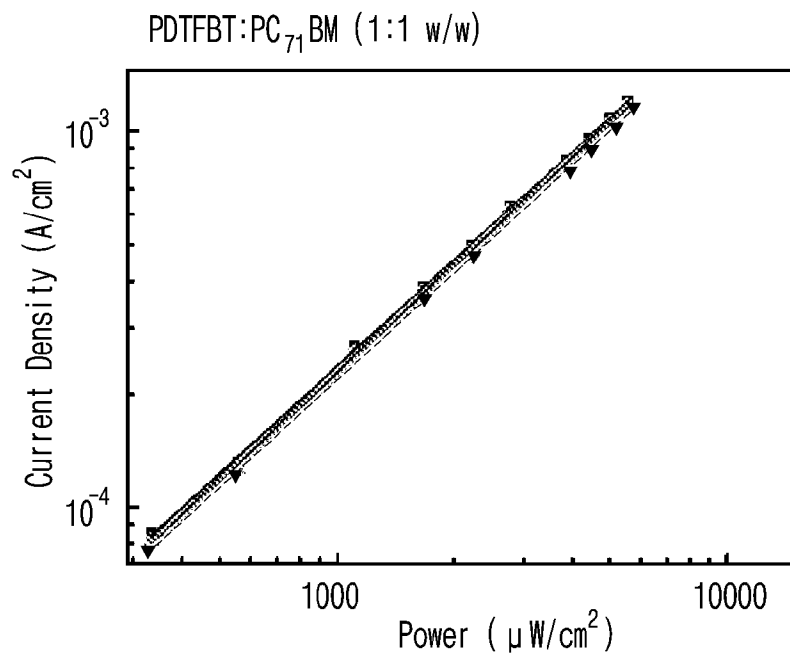
[도6]



[도7]

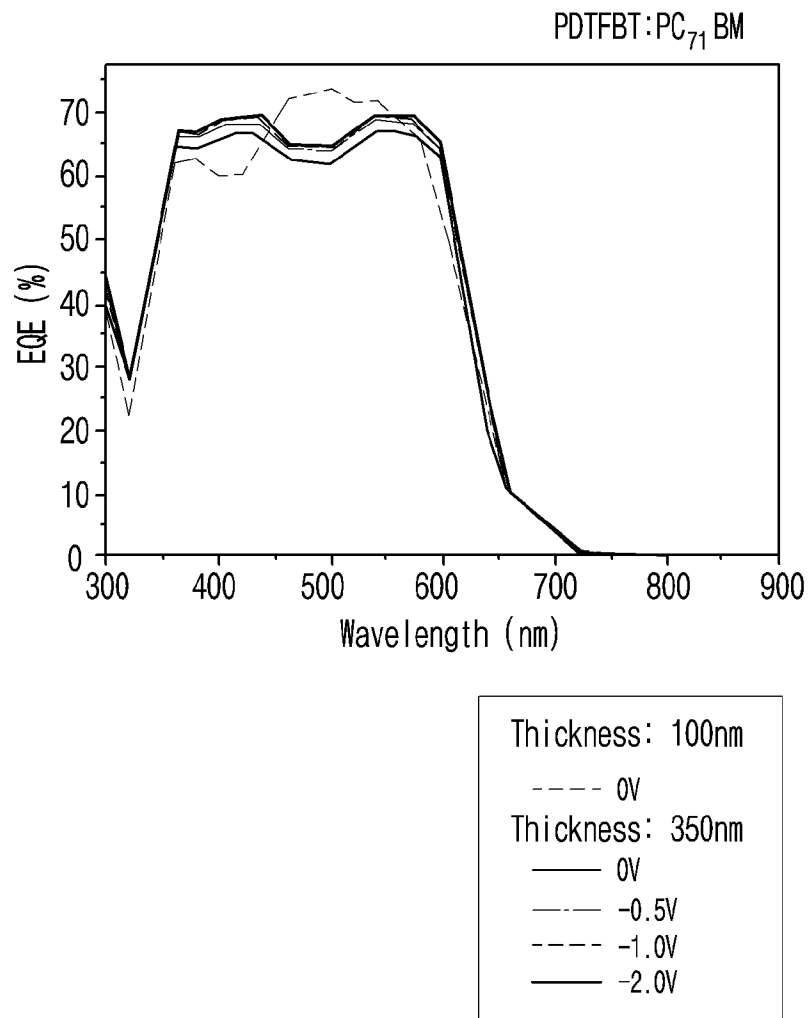


[도8]

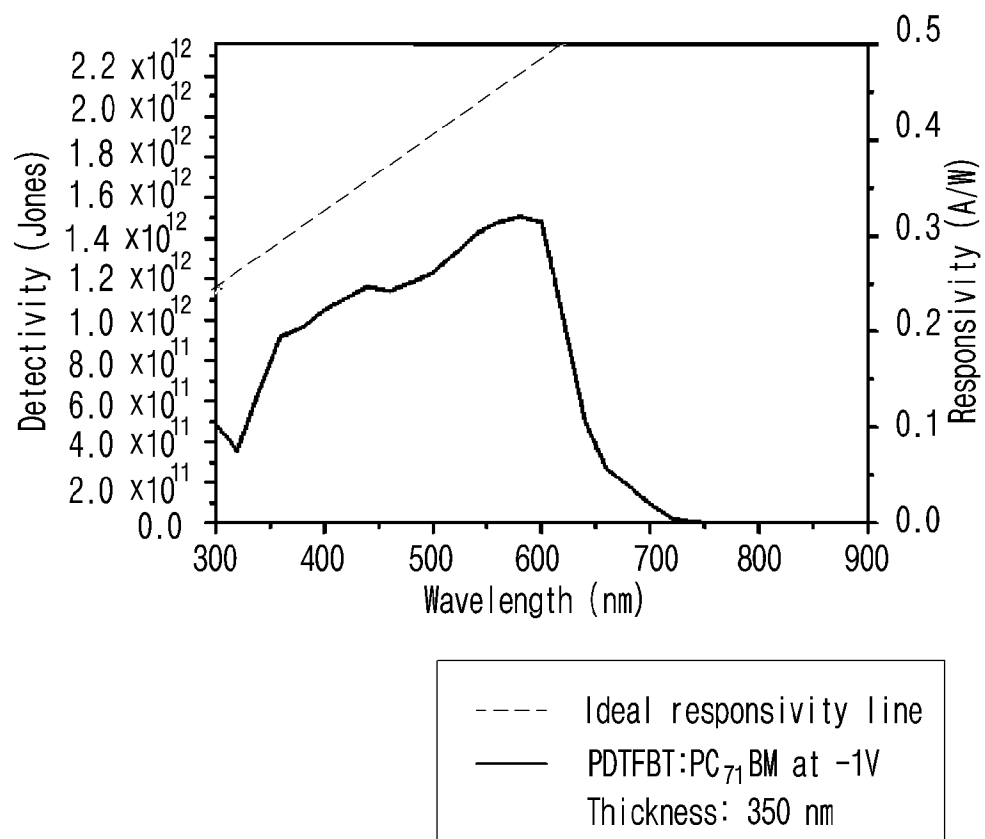


- at -2V
— Linear fit, slope (α): 0.943
- at -1V
— Linear fit, slope (α): 0.947
- ▲ at -0.5V
--- Linear fit, slope (α): 0.949
- ▼ at 0V
--- Linear fit, slope (α): 0.948

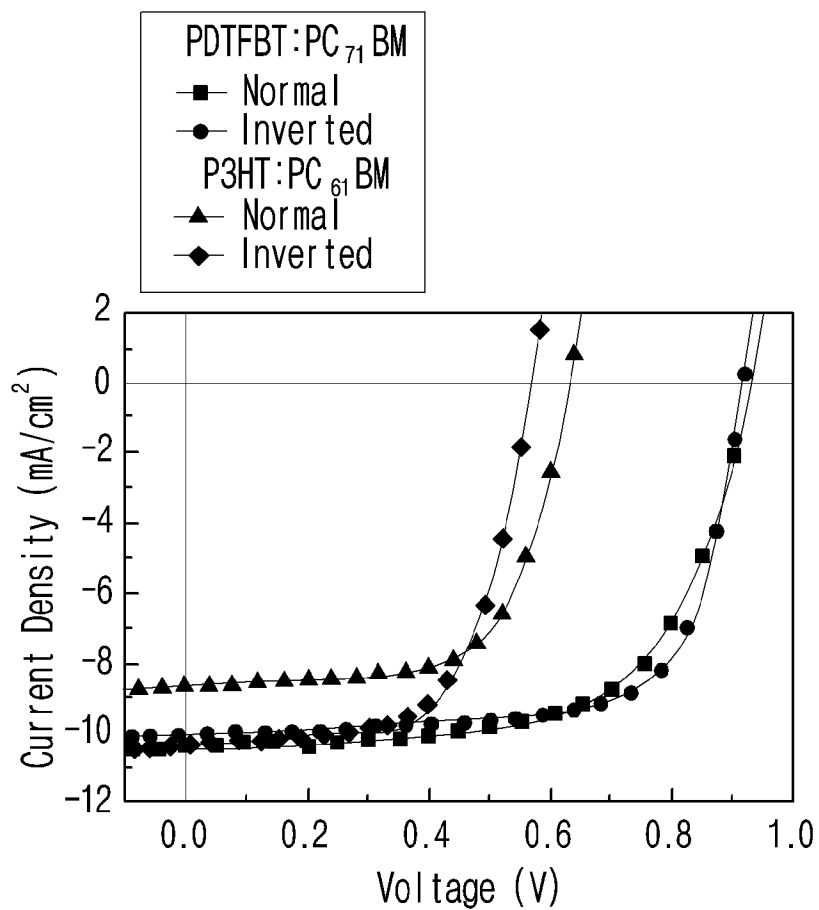
[59]



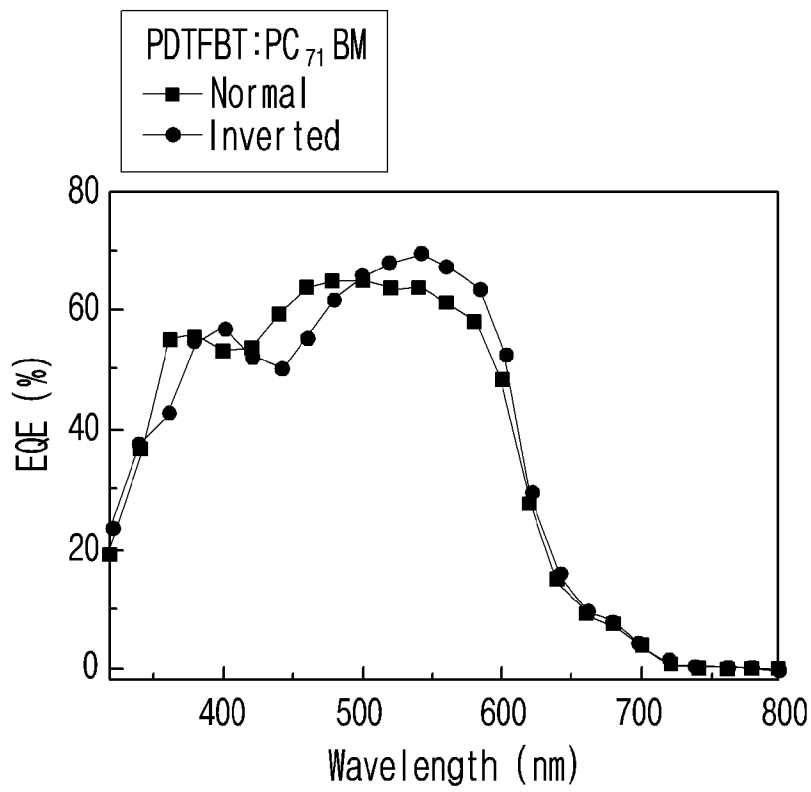
[도10]



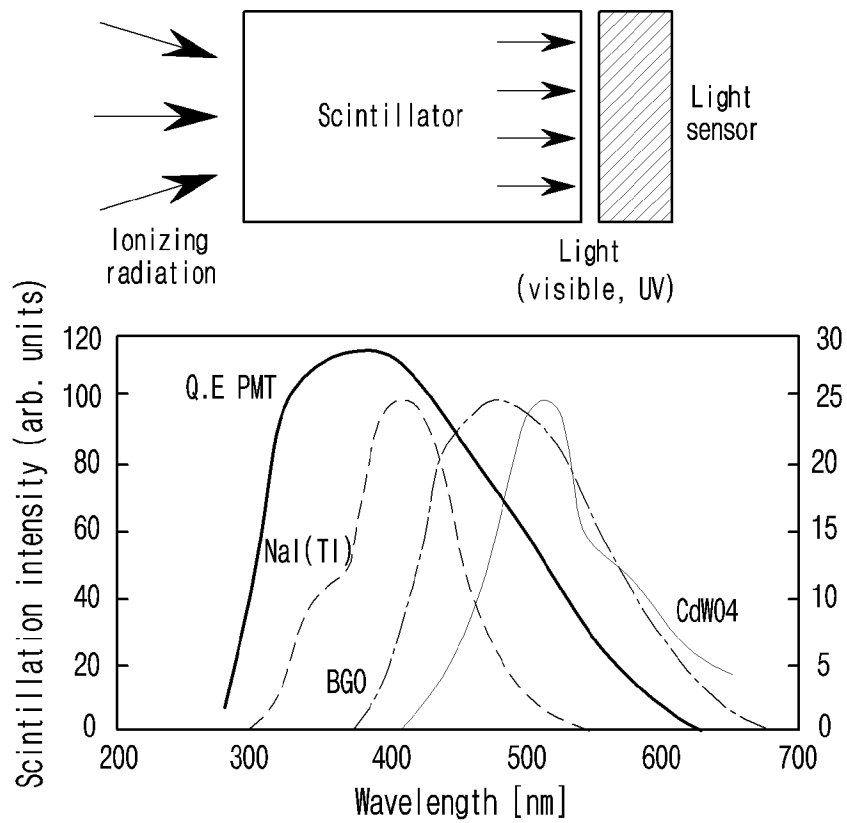
[도11]



[도12]



[도13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/010777

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 61/12(2006.01)i, C08L 65/00(2006.01)i, H01L 51/50(2006.01)i, H01L 51/42(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G 61/12; C08L 65/00; C08G 73/06; H01L 31/042; H01L 51/50; H01L 51/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: photovoltaic cell, solar cell, solar cell, solar cell, benzothiadiazole, benzothiadiazole, benzothiadiazole, diphenyl ether

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2015-0130192 A (LG CHEM, LTD. et al.) 23 November 2015 See claim 8; and paragraphs [0330], [0341], [0360].	1-3,5,7-10
Y		4,6
Y	LEE, Y.-S. et al., "A Feasible Random Copolymer Approach for High-efficiency Polymeric Photovoltaic Cells", Journal of Materials Chemistry A, 21 June 2016, vol. 4, no. 29, pages 11439-11445 See figure 1.	4
Y	KR 10-2014-0099424 A (PUSAN NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION et al.) 12 August 2014 See paragraphs [0068], [0154].	6
Y	NGUYEN, T. L. et al., "Semi-crystalline Photovoltaic Polymers with Efficiency Exceeding 9% in a ~300 nm Thick Conventional Single-cell Device", Energy & Environmental Science, 2014, vol. 7, no. 9, pages 3040-3051 See page 3044, right column.	6
A	KR 10-2013-0141896 A (KONKUK UNIVERSITY INDUSTRIAL COOPERATION CORP.) 27 December 2013 See claims 1-10.	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 JANUARY 2018 (16.01.2018)

Date of mailing of the international search report

16 JANUARY 2018 (16.01.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/010777

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2015-0130192 A	23/11/2015	NONE	
KR 10-2014-0099424 A	12/08/2014	JP 2016-518462 A KR 10-1626128 B1 US 2015-0361223 A1 US 9296864 B2 WO 2014-119962 A1	23/06/2016 31/05/2016 17/12/2015 29/03/2016 07/08/2014
KR 10-2013-0141896 A	27/12/2013	KR 10-1386049 B1	21/04/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08G 61/12(2006.01)i, C08L 65/00(2006.01)i, H01L 51/50(2006.01)i, H01L 51/42(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08G 61/12; C08L 65/00; C08G 73/06; H01L 31/042; H01L 51/50; H01L 51/42

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 태양전지, 솔라셀, 쏘라셀, 쏘라셀, 벤조티아디아졸, 벤조싸이아디아졸, 벤조사이아디아졸, 디페닐 에테르

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2015-0130192 A (주식회사 엘지화학 등) 2015.11.23 청구항 8; 및 단락 [0330], [0341], [0360] 참조.	1-3, 5, 7-10
Y		4, 6
Y	LEE, Y.-S. 등, "A feasible random copolymer approach for high-efficiency polymeric photovoltaic cells", Journal of Materials Chemistry A, 2016.06.21, 4권, 29호, 페이지 11439-11445 도면 1 참조.	4
Y	KR 10-2014-0099424 A (부산대학교 산학협력단 등) 2014.08.12 단락 [0068], [0154] 참조.	6
Y	NGUYEN, T. L. 등, "Semi-crystalline photovoltaic polymers with efficiency exceeding 9% in a ~300 nm thick conventional single-cell device", Energy & Environmental Science, 2014, 7권, 9호, 페이지 3040-3051 페이지 3044, 우측 컬럼 참조.	6
A	KR 10-2013-0141896 A (건국대학교 산학협력단) 2013.12.27 청구항 1-10 참조.	1-10

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2018년 01월 16일 (16.01.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 01월 16일 (16.01.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

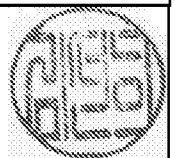
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김선희

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0130192 A	2015/11/23	없음	
KR 10-2014-0099424 A	2014/08/12	JP 2016-518462 A KR 10-1626128 B1 US 2015-0361223 A1 US 9296864 B2 WO 2014-119962 A1	2016/06/23 2016/05/31 2015/12/17 2016/03/29 2014/08/07
KR 10-2013-0141896 A	2013/12/27	KR 10-1386049 B1	2014/04/21