



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0010065
(43) 공개일자 2018년01월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/42 (2006.01) C07D 417/14 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/4206 (2013.01)
C07D 417/14 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0092170
(22) 출원일자 2016년07월20일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
동5가)
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
박정현
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
우한영
서울특별시 성북구 지봉로21길 19 보문아이파크
103동 1403호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
정순성

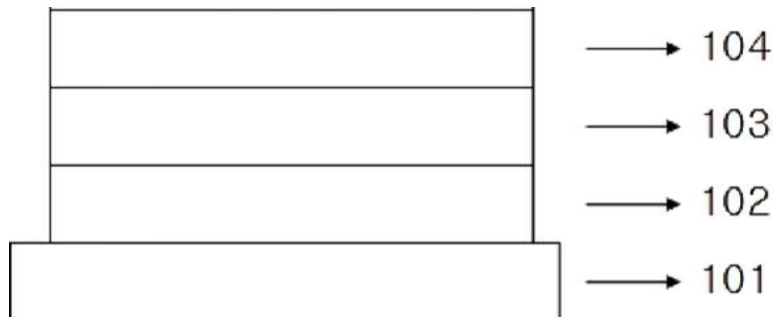
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 유기 태양 전지

(57) 요약

본 명세서에는 유기 태양 전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

Y02E 10/549 (2013.01)

(72) 발명자

김진영

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술대학교

이재철

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

이택호

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술대학교

우딘 모하마드 아프사르

서울특별시 성북구 안암로 145 아산이학관 242호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20153010012110

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 신재생에너지핵심기술

연구과제명 400cm²의 면적에서 효율 7% 이상을 갖는 유기 태양전지 서브모듈 및 이를 위한 소재, 장비, 생산 공정 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 LG화학/기술연구원

연구기간 2015.11.01 ~ 2016.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

제1 전극;

상기 제1 전극에 대향하여 구비된 제2 전극; 및

상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 구비된 광활성층을 포함하는 1 층 이상의 유기물층을 포함하고,

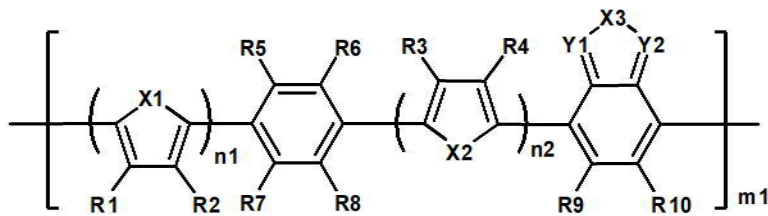
상기 광활성층은 하기 화학식 1로 표시되는 단위를 포함하는 중합체;

하기 화학식 2로 표시되는 단위를 포함하는 중합체; 및

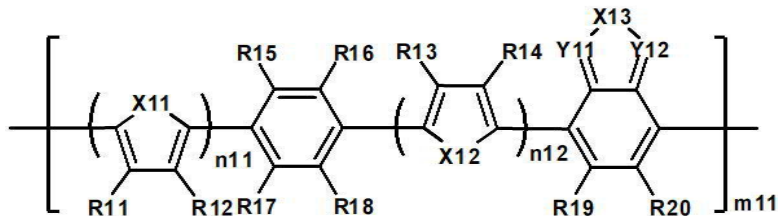
전자 받개 물질을 포함하고,

상기 화학식 1로 표시되는 단위 및 상기 화학식 2로 표시되는 단위는 서로 상이한 것인 유기 태양 전지:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1 및 2에 있어서,

X1 내지 X3 및 X11 내지 X13은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 CRR', NR, O, SiRR', PR, S, GeRR', Se 또는 Te이고,

Y1, Y2, Y11 및 Y12는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 CR'', N, SiR'', P 또는 GeR''이며,

R, R', R'' 및 R1 내지 R20은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠기; 니트릴기; 히드록시기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기이고,

n1, n2, n11 및 n12는 각각 1 이상의 정수이며,

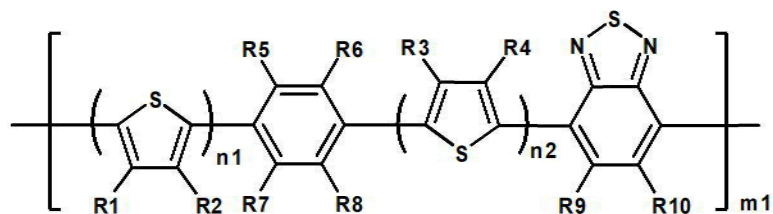
상기 n1, n2, n11 및 n12가 각각 2 이상인 경우, 상기 2 이상의 괄호 내의 구조는 서로 같거나 상이하고,

m1 및 m11은 단위의 반복수로서, 각각 1 내지 10,000의 정수이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 단위는 하기 화학식 1-1로 표시되는 것인 유기 태양 전지:

[화학식 1-1]



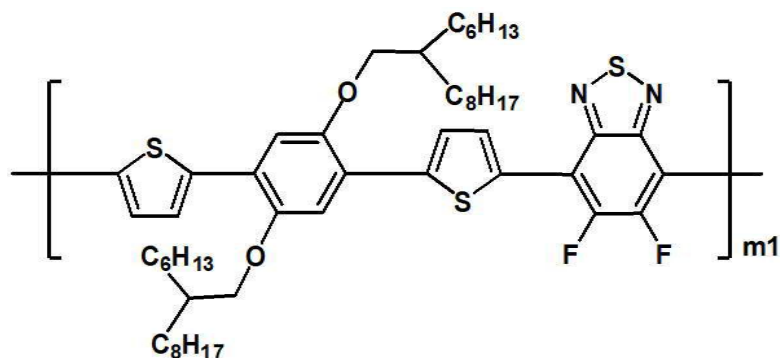
상기 화학식 1-1에 있어서,

R1 내지 R10, n1, n2 및 m1의 정의는 상기 화학식 1과 동일하다.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 단위는 하기 화학식 1-3으로 표시되는 것인 유기 태양 전지:

[화학식 1-3]



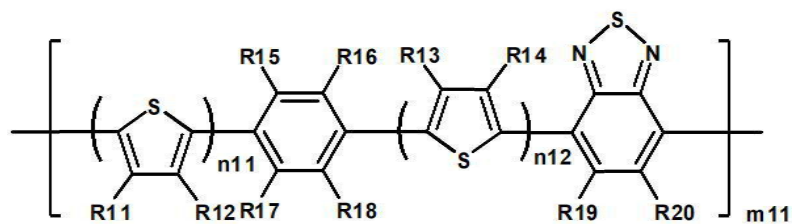
상기 화학식 1-3에 있어서,

m1의 정의는 상기 화학식 1과 동일하다.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 2로 표시되는 단위는 하기 화학식 2-1로 표시되는 것인 유기 태양 전지:

[화학식 2-1]



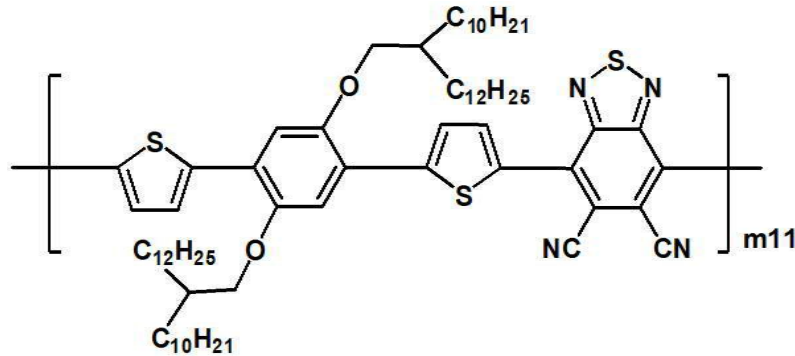
상기 화학식 2-1에 있어서,

R11 내지 R20, n11, n12 및 m11의 정의는 상기 화학식 2와 동일하다.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 2로 표시되는 단위는 하기 화학식 2-3으로 표시되는 것인 유기 태양 전지:

[화학식 2-3]



상기 화학식 2-3에 있어서,

m11의 정의는 상기 화학식 2와 동일하다.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 단위를 포함하는 중합체의 수평균 분자량은 5,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol인 것인 유기 태양 전지.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 2로 표시되는 단위를 포함하는 중합체의 수평균 분자량은 5,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol인 것인 유기 태양 전지.

청구항 8

청구항 1에 있어서, 상기 전자 받개 물질은 플러렌, 플러렌 유도체, 바소쿠프로인, 반도체성 원소 및 반도체성 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 화합물인 것인 유기 태양 전지.

청구항 9

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 단위를 포함하는 중합체 : 상기 화학식 2로 표시되는 단위를 포함하는 중합체 : 상기 전자 받개 물질은 0.01 내지 0.99 : 0.01 내지 0.99 : 0.5 내지 5의 질량비로 포함되는 것인 유기 태양 전지.

청구항 10

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 단위를 포함하는 중합체, 상기 화학식 2로 표시되는 단위를 포함하는 중합체 및 상기 전자 받개 물질은 벌크 헤테로 정션(BHJ)을 구성하는 것인 유기 태양 전지.

청구항 11

청구항 1에 있어서, 상기 광활성층은 n형 유기물층 및 p형 유기물층을 포함하는 이층 박막(bilayer) 구조이며, 상기 p형 유기물층은 상기 화학식 1로 표시되는 단위를 포함하는 중합체 및 상기 화학식 2로 표시되는 중합체를 포함하고,

상기 n형 유기물층은 상기 전자 받개 물질을 포함하는 것인 유기 태양 전지.

발명의 설명

기술 분야

본 명세서는 유기 태양 전지에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

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

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

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 한국 특허 공개공보 2014-0025621호

비특허문헌

[0005] (비특허문헌 0001) Two-layer organic photovoltaic cell(C.W.Tang, Appl. Phys. Lett., 48, 183.(1996))

(비특허문헌 0002) Efficiencies via Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions(G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, Science, 270, 1789. (1995))

발명의 내용

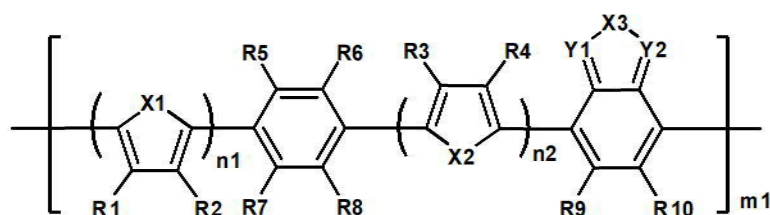
해결하려는 과제

[0006] 본 명세서는 유기 태양 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

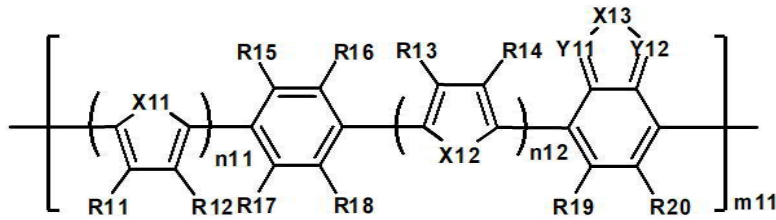
[0007] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 제1 전극; 상기 제1 전극에 대향하여 구비된 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 구비된 광활성층을 포함하는 1 층 이상의 유기물층을 포함하고, 상기 광활성층은 하기 화학식 1로 표시되는 단위를 포함하는 중합체; 하기 화학식 2로 표시되는 단위를 포함하는 중합체; 및 전자 받게 물질을 포함하고, 상기 화학식 1로 표시되는 단위 및 상기 화학식 2로 표시되는 단위는 서로 상이한 것인 유기 태양 전지를 제공한다.

[0008] [화학식 1]



[0009]

[0010] [화학식 2]



[0011]

[0012] 상기 화학식 1 및 2에 있어서,

[0013] X1 내지 X3 및 X11 내지 X13은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 CRR', NR, O, SiRR', PR, S, GeRR', Se 또는 Te이고,

[0014] Y1, Y2, Y11 및 Y12는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 CR'', N, SiR'', P 또는 GeR''이며,

[0015] R, R', R'' 및 R1 내지 R20은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠기; 니트릴기; 히드록시기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기이고,

[0016] n1, n2, n11 및 n12는 각각 1 이상의 정수이며,

[0017] 상기 n1, n2, n11 및 n12가 각각 2 이상인 경우, 상기 2 이상의 괄호 내의 구조는 서로 같거나 상이하고,

[0018] m1 및 m11은 단위의 반복수로서, 각각 1 내지 10,000의 정수이다.

발명의 효과

[0019] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 유기 태양 전지는 광활성층에 ternary system을 도입하여, 전체적인 태양광 흡수 파장 영역의 조절이 용이하다.

[0020] 또한, 본 명세서의 일 실시상태에 따른 유기 태양 전지는 광활성층에 전자 1종의 받게 물질을 포함하고, 2 종의 전자 주개 물질로서, 유사한 백본(backbone)을 가지나, 치환기가 서로 상이한 상기 화학식 1로 표시되는 단위를 포함하는 중합체 및 상기 화학식 2로 표시되는 단위를 포함하는 중합체를 포함함으로써, 서로 상보적인 흡수 영역대를 갖는 2 종의 다른 전자 주개 물질의 에너지 구조를 제어하면서, 화학적 물리적인 성질 차이를 줄이고 마치 한 분자처럼 분자 정렬을 증대시켜, 동일할 결정구조로 정렬될 수 있다.

[0021] 또한, 상기 2 종의 전자 주개 물질은 bulk morphology에서 하나의 상의 결정성 도메인 형성을 유도할 수 있다. 또한, 잘 정렬된 에너지 준위를 가지는 2종의 전자 주개 물질은 전자-정공 재결합 확률을 낮추며 동시에 전하 분리와 이동을 증대시킬 수 있다. 따라서, 상기 광활성층에 ternary blend system이 도입됨에 따라, 단락전류를 증대시키고 동시에 개방전압을 조절할 수 있고, 전하의 재결합을 감소시킴으로서, 높은 효율의 유기 태양 전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 명세서의 일 실시상태에 따른 유기 태양 전지를 나타낸 도이다.

도 2는 본 명세서의 일 실시상태에 따른 유기 태양 전지의 에너지 레벨을 나타낸 그래프이다.

도 3은 상기 화학식 1-3로 표시되는 단위를 포함하는 중합체 및 상기 화학식 2-3으로 표시되는 단위를 포함하는 중합체의 UV-vis 흡수스펙트럼을 나타낸 도이다.

도 4는 상기 화학식 1-3으로 표시되는 단위를 포함하는 중합체(X): 상기 화학식 2-3으로 표시되는 단위를 포함하는 중합체(Y): PC₇₀BM(1.5)를 일정비율로 혼합한 혼합물의 UV-vis 흡수스펙트럼을 나타낸 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하, 본 명세서에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0024] 본 명세서에 있어서 '단위'란 단량체가 중합체에 포함되는 반복되는 구조로서, 단량체가 중합에 의하여 중합체

내에 결합된 구조를 의미한다.

[0025] 본 명세서에 있어서 '단위를 포함'의 의미는 중합체 내의 주쇄에 포함된다는 의미이다.

[0026] 본 명세서에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0027] 본 명세서에서 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0028] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 유기 태양 전지는 광활성층에 상기 화학식 1로 표시되는 단위를 포함하는 중합체; 및 상기 화학식 1로 표시되는 단위와 유사한 주쇄를 포함하나 치환기가 상이하고, 낮은 밴드갭을 갖는 상기 화학식 2로 표시되는 단위를 포함하는 중합체를 전자 주개 물질로 포함하고, 전자 받개 물질을 포함하는 ternary system을 도입한 유기 태양 전지이다.

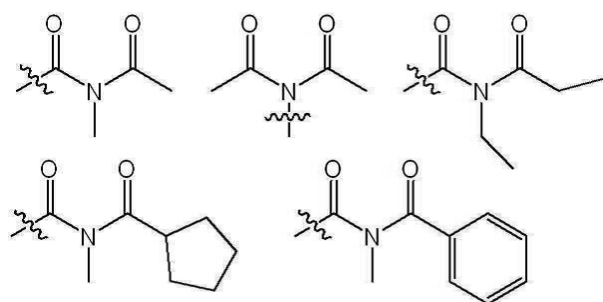
[0029] 상기 유기 태양 전지는 광활성층에 상기 화학식 1로 표시되는 단위를 포함하는 중합체; 및 상기 화학식 1로 표시되는 단위와 유사한 주쇄를 포함하나 치환기가 상이하고, 낮은 밴드갭을 갖는 상기 화학식 2로 표시되는 단위를 포함하는 중합체를 전자 주개 물질로 포함함으로써, 태양광 흡수 영역을 증대 시킴과 동시에 기존의 binary system의 nano-fibrillar film을 유지시킬 수 있다.

[0030] 상기 치환기들의 예시들은 아래에서 설명하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0031] 상기 "치환"이라는 용어는 화합물의 탄소 원자에 결합된 수소 원자가 다른 치환기로 바뀌는 것을 의미하며, 치환되는 위치는 수소 원자가 치환되는 위치 즉, 치환기가 치환 가능한 위치라면 한정하지 않으며, 2 이상 치환되는 경우, 2 이상의 치환기는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

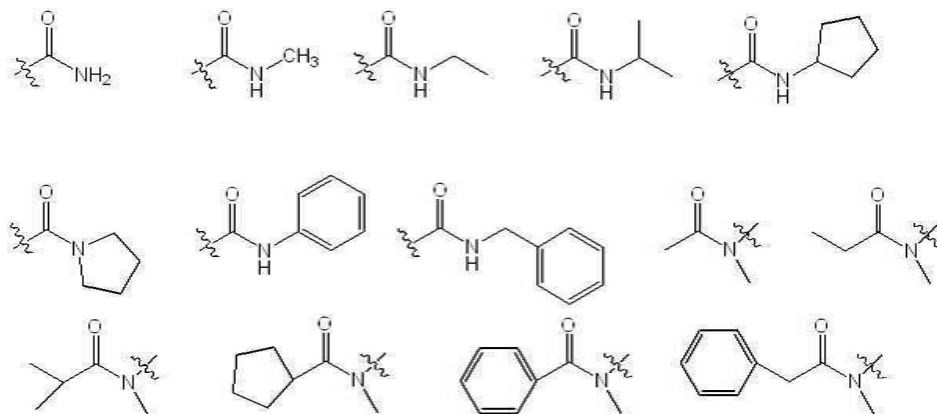
[0032] 본 명세서에서 "치환 또는 비치환된"이라는 용어는 중수소; 할로젠기; 니트릴기; 니트로기; 이미드기; 아미드기; 히드록시기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 알킬티옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴티옥시기; 치환 또는 비치환된 알킬술폰시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폰시기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 및 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택된 1개 이상의 치환기로 치환되었거나 상기 예시된 치환기 중 2 이상의 치환기가 연결된 치환기로 치환되거나, 또는 어떠한 치환기도 갖지 않는 것을 의미한다. 예컨대, "2 이상의 치환기가 연결된 치환기"는 비페닐기일 수 있다. 즉, 비페닐기는 아릴기일 수도 있고, 2개의 페닐기가 연결된 치환기로 해석될 수 있다.

[0033] 본 명세서에 있어서, 이미드기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 1 내지 30인 것이 바람직하다. 구체적으로 하기와 같은 구조의 화합물이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



[0034]

[0035] 본 명세서에 있어서, 아미드기는 아미드기의 질소가 수소, 탄소수 1 내지 30의 직쇄, 분지쇄 또는 고리쇄 알킬기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 1 또는 2 치환될 수 있다. 구체적으로, 하기 구조식의 화합물이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



[0036]

[0037]

[0038]

본 명세서에 있어서, 할로젠기의 예로는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드가 있다.

본 명세서에 있어서, 상기 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 1 내지 50인 것이 바람직하다. 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, n-프로필, 이소프로필, 부틸, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, sec-부틸, 1-메틸-부틸, 1-에틸-부틸, 펜틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, tert-펜틸, 헥실, n-헥실, 1-메틸펜틸, 2-메틸펜틸, 4-메틸-2-펜틸, 3,3-디메틸부틸, 2-에틸부틸, 헵틸, n-헵틸, 1-메틸헥실, 시클로헵틸메틸, 시클로헥실메틸, 옥틸, n-옥틸, tert-옥틸, 1-메틸헵틸, 2-에틸헥실, 2-프로필헵틸, n-노닐, 2,2-디메틸헵틸, 1-에틸-프로필, 1,1-디메틸-프로필, 이소헥실, 2-메틸헵틸, 4-메틸헥실, 5-메틸헥실 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.

[0039]

본 명세서에 있어서, 시클로알킬기는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 3 내지 60인 것이 바람직하며, 구체적으로 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 3-메틸시클로펜틸, 2,3-디메틸시클로펜틸, 시클로헥실, 3-메틸시클로헥실, 4-메틸시클로헥실, 2,3-디메틸시클로헥실, 3,4,5-트리메틸시클로헥실, 4-tert-부틸시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0040]

본 명세서에 있어서, 상기 알콕시기는 직쇄, 분지쇄 또는 고리쇄일 수 있다. 알콕시기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 1 내지 20인 것이 바람직하다. 구체적으로, 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, i-프로필옥시, n-부톡시, 이소부톡시, tert-부톡시, sec-부톡시, n-펜틸옥시, 네오펜틸옥시, 이소펜틸옥시, n-헥실옥시, 3,3-디메틸부틸옥시, 2-에틸부틸옥시, n-옥틸옥시, n-노닐옥시, n-데실옥시, 벤질옥시, p-메틸벤질옥시 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0041]

본 명세서에 있어서, 상기 알케닐기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 2 내지 40인 것이 바람직하다. 구체적인 예로는 비닐, 1-프로페닐, 이소프로페닐, 1-부테닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 1-펜테닐, 2-펜테닐, 3-펜테닐, 3-메틸-1-부테닐, 1,3-부타디에닐, 알릴, 1-페닐비닐-1-일, 2-페닐비닐-1-일, 2,2-디페닐비닐-1-일, 2-페닐-2-(나프틸-1-일)비닐-1-일, 2,2-비스(디페닐-1-일)비닐-1-일, 스티베닐기, 스티레닐기 등이 있으나 이들에 한정되지 않는다.

[0042]

본 명세서에서 상기 아릴기가 단환식 아릴기인 경우 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 6 내지 25인 것이 바람직하다. 구체적으로 단환식 아릴기로는 페닐기, 바이페닐기, 터페닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0043]

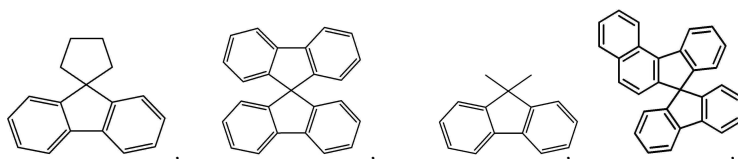
본 명세서에서 상기 아릴기가 다환식 아릴기인 경우 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 10 내지 24인 것이 바람직하다. 구체적으로 다환식 아릴기로는 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트릴기, 파이레닐기, 페릴레닐기, 크라이세닐기, 플루오레닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

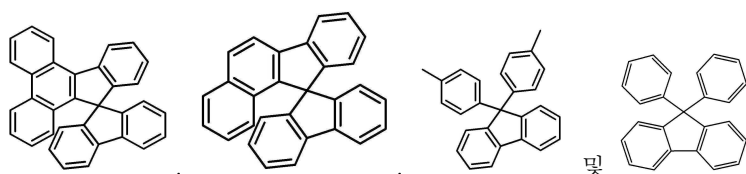
[0044]

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

[0045]

상기 플루오레닐기가 치환되는 경우,





등이 될 수 있다. 다만, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0046] 본 명세서에 있어서, 헤테로 고리기는 탄소가 아닌 원자, 이종원자를 1 이상 포함하는 것으로서, 구체적으로 상기 이종 원자는 O, N, Si, Se 및 S 등으로 이루어진 군에서 선택되는 원자를 1 이상 포함할 수 있다. 헤테로 고리기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 2 내지 60인 것이 바람직하다. 헤테로 고리기의 예로는 티오펜기, 퓨란기, 피롤기, 이미다졸기, 티아졸기, 옥사졸기, 옥사디아졸기, 트리아졸기, 피리딘기, 비피리딘기, 피리미딘기, 트리아진기, 트리아졸기, 아크리딘기, 피리다진기, 피라지닐기, 퀴놀리닐기, 퀴나졸린기, 퀴녹살리닐기, 프탈라지닐기, 피리도 피리미디닐기, 피리도 피라지닐기, 피라지노 피라지닐기, 이소퀴놀린기, 인돌기, 카바졸기, 벤즈옥사졸기, 벤즈이미다졸기, 벤조티아졸기, 벤조카바졸기, 벤조티오펜기, 디벤조티오펜기, 벤조퓨라닐기, 페난쓰롤린기(phenanthroline), 티아졸릴기, 이소옥사졸릴기, 옥사디아졸릴기, 티아디아졸릴기, 벤조티아졸릴기, 페노티아지닐기 및 디벤조퓨라닐기 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0047] 본 명세서에 있어서, 아민기는 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 1 내지 30인 것이 바람직하다. 아민기는 N 원자에, 아릴기, 알킬기, 아릴알킬기, 및 헤테로고리기 등으로 치환될 수 있으며, 아민기의 구체적인 예로는 메틸아민기, 디메틸아민기, 에틸아민기, 디에틸아민기, 페닐아민기, 나프틸아민기, 비페닐아민기, 안트라세닐아민기, 9-메틸-안트라세닐아민기, 디페닐아민기, 페닐나프틸아민기, 디톨릴아민기, 페닐톨릴아민기, 트리페닐아민기 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0048] 본 명세서에 있어서, 아릴옥시기, 아릴티옥시기 및 아릴술포시기 중의 아릴기는 전술한 아릴기의 예시와 같다. 구체적으로 아릴옥시기로는 페녹시, p-토릴옥시, m-토릴옥시, 3,5-디메틸-페녹시, 2,4,6-트리메틸페녹시, p-tert-부틸페녹시, 3-비페닐옥시, 4-비페닐옥시, 1-나프틸옥시, 2-나프틸옥시, 4-메틸-1-나프틸옥시, 5-메틸-2-나프틸옥시, 1-안트릴옥시, 2-안트릴옥시, 9-안트릴옥시, 1-페난트릴옥시, 3-페난트릴옥시, 9-페난트릴옥시 등이 있고, 아릴티옥시기로는 페닐티옥시기, 2-메틸페닐티옥시기, 4-tert-부틸페닐티옥시기 등이 있으며, 아릴술포시기로는 벤젠술포시기, p-톨루엔술포시기 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

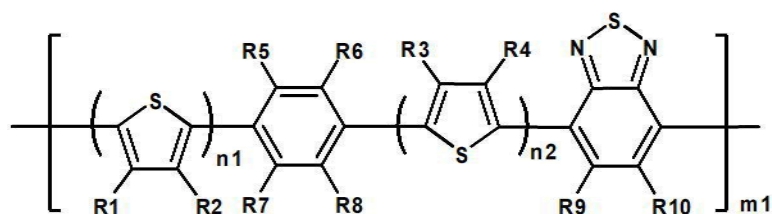
[0049] 본 명세서에 있어서, 알킬티옥시기 및 알킬술포시기 중의 알킬기는 전술한 알킬기의 예시와 같다. 구체적으로 알킬티옥시기로는 메틸티옥시기, 에틸티옥시기, tert-부틸티옥시기, 헥실티옥시기, 옥틸티옥시기 등이 있고, 알킬술포시기로는 메실, 에틸술포시기, 프로필술포시기, 부틸술포시기 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0050] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1에 있어서, X1 내지 X3는 S이다.

[0051] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1에 있어서, Y1 및 Y2는 N이다.

[0052] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 단위는 하기 화학식 1-1로 표시된다.

[0053] [화학식 1-1]



[0054]

[0055] 상기 화학식 1-1에 있어서,

[0056] R1 내지 R10, n1, n2 및 m1의 정의는 상기 화학식 1과 동일하다.

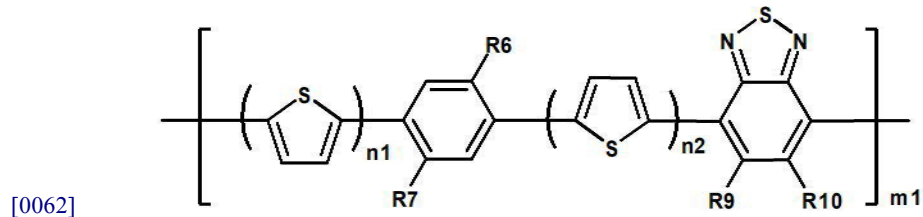
[0057] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1에 있어서, R1 내지 R10은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 할로젠기; 또는 알콕시기이다.

[0058] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1에 있어서, R1 내지 R10은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 불소; 또는 분지쇄의 알콕시기이다.

[0059] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1에 있어서, R1 내지 R10은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 불소; 또는 2-헥실테실옥시기이다.

[0060] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 단위는 하기 화학식 1-2로 표시된다.

[0061] [화학식 1-2]



[0063] 상기 화학식 1-2에 있어서,

[0064] R6, R7, R9, R10, n1, n2 및 m1의 정의는 상기 화학식 1과 동일하다.

[0065] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1에 있어서, R6 및 R7은 서로 같거나 상이하고 각각 독립적으로 알콕시기이다.

[0066] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1에 있어서, R6 및 R7은 서로 같거나 상이하고 각각 독립적으로 분지쇄의 알콕시기이다.

[0067] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1에 있어서, R6 및 R7은 2-헥실테실옥시기이다.

[0068] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1에 있어서, R9 및 R10은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로겐기이다.

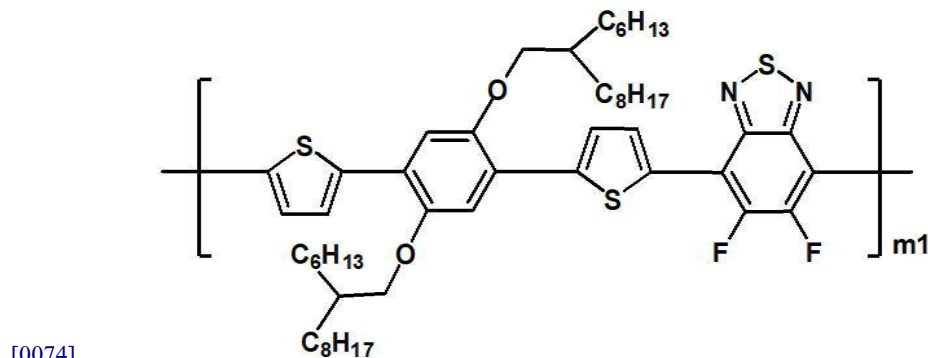
[0069] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1에 있어서, R9 및 R10은 불소이다.

[0070] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1에 있어서, n1 및 n2는 각각 1 또는 2이다.

[0071] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1에 있어서, n1 및 n2는 1이다.

[0072] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 단위는 하기 화학식 1-3으로 표시된다.

[0073] [화학식 1-3]



[0075] 상기 화학식 1-3에 있어서,

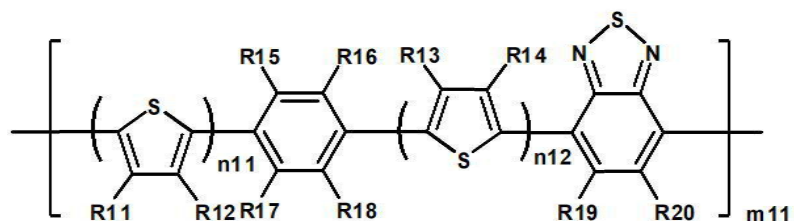
[0076] m1의 정의는 상기 화학식 1과 동일하다.

[0077] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 2에 있어서, X11 내지 X13는 S이다.

[0078] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 2에 있어서, Y11 및 Y12는 N이다.

[0079] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 2로 표시되는 단위는 하기 화학식 2-1로 표시된다.

[0080] [화학식 2-1]



[0081]

[0082] 상기 화학식 2-1에 있어서,

[0083] R11 내지 R20, n11, n12 및 m11의 정의는 상기 화학식 2와 동일하다.

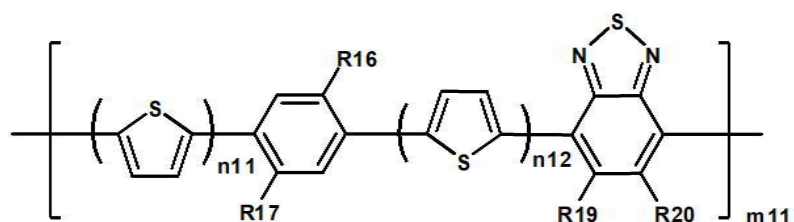
[0084] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 2에 있어서, R11 내지 R20은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 니트릴기; 또는 알콕시기이다.

[0085] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 2에 있어서, R11 내지 R20은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 니트릴기; 또는 분지쇄의 알콕시기이다.

[0086] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 2에 있어서, R11 내지 R20은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 니트릴기; 또는 2-테실테트라테실옥시기이다.

[0087] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 2로 표시되는 단위는 하기 화학식 2-2로 표시된다.

[0088] [화학식 2-2]



[0089]

[0090] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 2에 있어서, R16 및 R17은 서로 같거나 상이하고 각각 독립적으로 알콕시기이다.

[0091] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 2에 있어서, R16 및 R17은 서로 같거나 상이하고 각각 독립적으로 분지쇄의 알콕시기이다.

[0092] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 2에 있어서, R16 및 R17은 2-테실테트라테실옥시기이다.

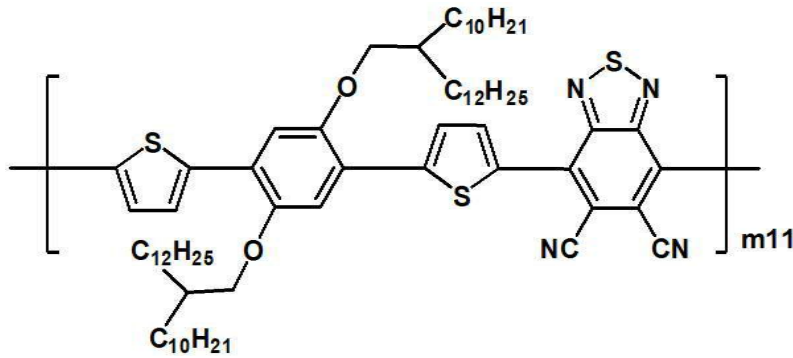
[0093] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 2에 있어서, R19 및 R20은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 니트릴기이다.

[0094] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 2에 있어서, n11 및 n12는 각각 1 또는 2이다.

[0095] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 2에 있어서, n11 및 n12는 1이다.

[0096] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 2로 표시되는 단위는 하기 화학식 2-3으로 표시된다.

[0097] [화학식 2-3]



[0098]

[0099] 상기 화학식 2-3에 있어서,

[0100] m11의 정의는 상기 화학식 2와 동일하다.

[0101] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 단위 및 상기 화학식 2로 표시되는 단위는 서로 상이하다.

[0102] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 단위를 포함하는 중합체 및 상기 화학식 2로 표시되는 단위를 포함하는 중합체는 각각 클로로벤젠에 대한 용해도가 0.1 wt% 내지 20 wt%이며, 바람직하게는 0.1 wt% 내지 5 wt% 이다. 상기 용해도 측정은 상온에서 측정된 값을 의미할 수 있다.

[0103] 본 명세서의 하나의 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 단위를 포함하는 중합체 및 상기 화학식 2로 표시되는 단위를 포함하는 중합체의 말단기는 각각 트라이플루오로-벤젠기(trifluoro-benzene) 및/또는 4-Bromodiphenyl ether를 사용하나, 일반적으로 공지된 말단기를 당업자의 필요에 따라 변경하여 사용할 수 있으며, 이를 한정하지 않는다.

[0104] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 단위를 포함하는 중합체 및 상기 화학식 2로 표시되는 단위를 포함하는 중합체의 수평균 분자량은 각각 5,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 5,000 g/mol 내지 100,000 g/mol 이다.

[0105] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 단위를 포함하는 중합체 및 상기 화학식 2로 표시되는 단위를 포함하는 중합체는 각각 1 내지 10의 분자량 분포를 가질 수 있다. 바람직하게는 1 내지 3의 분자량 분포를 가진다.

[0106] 또한, 일정 이상의 용해도를 가져서 용액도포법 적용이 유리하도록 하기 위해 수평균 분자량은 100,000 g/mol이 하인 것이 바람직하다.

[0107] 본 명세서에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 단위를 포함하는 중합체 및 상기 화학식 2로 표시되는 단위를 포함하는 중합체는 다단계 화학반응으로 제조할 수 있다. 알킬화 반응, 그리냐르(Grignard) 반응, 스즈끼(Suzuki) 커플링 반응 및 스틸(Stille) 커플링 반응 등을 통하여 모노머들을 제조한 후, 스틸 커플링 반응 등의 탄소-탄소 커플링 반응을 통하여 최종 중합체들을 제조할 수 있다. 도입하고자 하는 치환기가 보론산(boronic acid) 또는 보론산 에스터(boronic ester) 화합물인 경우에는 스즈끼 커플링 반응을 통해 제조할 수 있고, 도입하고자 하는 치환기가 트리부틸틴(tributyltin) 또는 트리메틸틴(trimethyltin) 화합물인 경우에는 스틸 커플링 반응을 통해 제조할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0108] 본 명세서의 일 실시예에 따른 유기 태양 전지는 제1 전극, 광활성층 및 제2 전극을 포함한다. 상기 유기 태양 전지는 기관, 정공수송층 및/또는 전자수송층이 더 포함될 수 있다.

[0109] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 유기 태양 전지가 외부 광원으로부터 광자를 받으면 전자 주개와 전자 받개 사이에서 전자와 정공이 발생한다. 발생된 정공은 전자 도너층을 통하여 양극으로 수송된다.

[0110] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 전자 주개는 상기 화학식 1로 표시되는 단위를 포함하는 중합체 및 상기 화학식 2로 표시되는 중합체이다.

[0111] 도 1 본 명세서의 일 실시상태에 따른 유기 태양 전지를 나타낸 도이다.

- [0112] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 유기 태양 전지가 외부 광원으로부터 광자를 받으면 전자 주개와 전자 받개 사이에서 전자와 정공이 발생한다. 발생한 정공은 전자 도너층을 통하여 양극으로 수송된다.
- [0113] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 유기 태양 전지는 부가적인 유기물층을 더 포함할 수 있다. 상기 유기 태양 전지는 여러 기능을 동시에 갖는 유기물을 사용하여 유기물층의 수를 감소시킬 수 있다.
- [0114] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 전극은 애노드이고, 상기 제2 전극은 캐소드이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 제1 전극은 캐소드이고, 상기 제2 전극은 애노드이다.
- [0115] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 유기 태양 전지는 캐소드, 광활성층 및 애노드 순으로 배열될 수도 있고, 애노드, 광활성층 및 캐소드 순으로 배열될 수도 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0116] 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 유기 태양 전지는 애노드, 정공수송층, 광활성층, 전자수송층 및 캐소드 순으로 배열될 수도 있고, 캐소드, 전자수송층, 광활성층, 정공수송층 및 애노드 순으로 배열될 수도 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0117] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 유기 태양 전지는 노멀(Normal)구조이다. 상기 노말 구조는 기판 상에 애노드가 형성되는 것을 의미할 수 있다. 구체적으로, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 유기 태양 전지가 노말 구조인 경우, 기판 상에 형성되는 제1 전극이 애노드일 수 있다.
- [0118] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 유기 태양 전지는 인버티드(Inverted) 구조이다. 상기 인버티드 구조는 기판 상에 캐소드가 형성되는 것을 의미할 수 있다. 구체적으로, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 유기태양전지가 인버티드 구조인 경우, 기판 상에 형성되는 제1 전극이 캐소드일 수 있다.
- [0119] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 유기 태양 전지는 탠덤 (tandem) 구조이다. 이 경우 상기 유기 태양 전지는 2 층 이상의 광활성층을 포함할 수 있다. 본 명세서의 일 실시상태에 따른 유기태양 전지는 광활성층이 1층 또는 2층 이상일 수 있다.
- [0120] 또 하나의 실시상태에 따르면, 버퍼층이 광활성층과 정공수송층 사이 또는 광활성층과 전자수송층 사이에 구비될 수 있다. 이때, 정공 주입층이 애노드와 정공수송층사이에 더 구비될 수 있다. 또한, 전자주입층이 캐소드와 전자수송층 사이에 더 구비될 수 있다.
- [0121] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 광활성층은 전자 주개 및 받개로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2 이상을 포함하고, 상기 전자 주개는 상기 화학식 1로 표시되는 단위를 포함하는 중합체 및 상기 화학식 2로 표시되는 중합체를 포함한다.
- [0122] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 전자 받개 물질은 플러렌, 플러렌 유도체, 바소쿠프로인, 반도체성 원소, 반도체성 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 화합물이다. 구체적으로 플러렌(fullerene), 플러렌 유도체(PC₆₁BM((6,6)-phenyl-C61-butyric acid-methylester), PC₇₁BM((6,6)-phenyl-C71-butyric acid-methylester), PC₇₀BM((6,6)-phenyl-C70-butyric acid-methylester), 또는 PC₆₁BCR((6,6)-phenyl-C61-butyric acid-cholesteryl ester), 페릴렌(perylene) PBI(polybenzimidazole), 및 PTCBI(3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic bis-benzimidazole)로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 화합물이다.
- [0123] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 유기 태양 전지는 광활성층에 전자 1종의 받개 물질을 포함하고, 2 종의 전자 주개 물질로서, 유사한 백본(backbone)을 가지나, 치환기가 서로 상이한 상기 화학식 1로 표시되는 단위를 포함하는 중합체 및 상기 화학식 2로 표시되는 단위를 포함하는 중합체를 포함함으로써, 서로 상보적인 흡수 영역대를 갖는 2 종의 다른 전자 주개 물질의 에너지 구조를 제어하면서, 화학적 물리적인 성질사이를 줄이고 마치 한 분자처럼 분자 정렬을 증대시켜, 동일한 결정구조로 정렬될 수 있다.
- [0124] 또한, 상기 2 종의 전자 주개 물질은 bulk morphology에서 하나의 상의 결정성 도메인 형성을 유도할 수 있다. 또한, 잘 정렬된 에너지 준위를 가지는 2종의 전자 주개 물질은 전자-정공 재결합 확률을 낮추며 동시에 전하 분리와 이동을 증대시킬 수 있다. 따라서, 상기 광활성층에 ternary blend system이 도입됨에 따라, 단락전류를 증대시키고 동시에 개방전압을 조절할 수 있고, 전하의 재결합을 감소시킴으로서, 높은 효율의 유기 태양 전지를 제공할 수 있다.
- [0125] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 단위를 포함하는 중합체 : 상기 화학식 2로 표시되는 단위를 포함하는 중합체 : 상기 전자 받개 물질은 0.01 내지 0.99: 0.01 내지 0.99: 0.5 내지 5의 질량비

로 포함하고, 바람직하게는 0.1 내지 0.9: 0.1 내지 0.9: 1.5의 질량비로 포함한다.

- [0126] 상기 화학식 1로 표시되는 단위를 포함하는 중합체, 상기 화학식 2로 표시되는 단위를 포함하는 중합체 및 상기 전자 받개 물질을 상기 질량비로 포함하는 경우, 서로 상보적인 흡수 영역대를 갖는 2 종의 다른 전자 주개 물질의 에너지 구조를 제어하면서, 화학적 물리적인 성질 차이를 줄이고 마치 한 분자처럼 분자 정렬을 증대시켜, 동일할 결정구조로 정렬될 수 있다. 또한, 상기 2 종의 전자 주개 물질은 bulk morphology에서 하나의 상의 결정성 도메인 형성을 유도할 수 있다. 또한, 잘 정렬된 에너지 준위를 가지는 2종의 전자 주개 물질은 전자-정공 재결합 확률을 낮추며 동시에 전하 분리와 이동을 증대 시킬 수 있다. 따라서, 상기 광활성층에 ternary blend system이 도입됨에 따라, 단락전류를 증대시킴과 동시에 개방전압을 조절할 수 있고, 전하의 재결합을 감소시킴으로서, 높은 효율의 유기 태양 전지를 제공할 수 있다.
- [0127] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 전자 주개 및 전자 받개는 벌크 헥세로 정선(BHJ)을 구성한다.
- [0128] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 단위를 포함하는 중합체, 상기 화학식 2로 표시되는 단위를 포함하는 중합체 및 상기 전자 받개 물질은 벌크 헥세로 정선(BHJ)을 구성한다.
- [0129] 벌크 헥세로 정선이란 광활성층에서 전자 주개 물질과 전자 받개 물질이 서로 섞여 있는 것을 의미한다.
- [0130] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 광활성층은 첨가제를 더 포함한다.
- [0131] 상기 첨가제는 상기 광활성층의 전체에 대하여, 1 내지 5 중량% 포함한다. 상기 첨가제를 1 내지 5 중량% 포함하는 경우, 상기 화학식 1로 표시되는 단위를 포함하는 중합체 및 상기 화학식 2로 표시되는 단위를 포함하는 중합체와 전자 받개 물질의 첨가제에 대한 선택적 용해도 및 용매와 첨가제의 끓는점 차이로 유도되는 효과적인 상분리를 유도할 수 있다. 또한, 전자 받개 물질이나 전자 주개 물질을 가교화시켜 모폴로지를 고정시켜 상분리가 일어나지 않도록 할 수가 있고, 전자주개물질의 분자 구조의 변화를 통해서도 모폴로지를 컨트롤할 수 있다.
- [0132] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 첨가제의 분자량은 50 g/mol 내지 1000 g/mol이다.
- [0133] 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 첨가제의 끓는점은 30 내지 300 의 유기물이다.
- [0134] 본 명세서에서 유기물이란 탄소 원자를 적어도 1 이상 포함하는 물질을 의미한다.
- [0135] 하나의 실시상태에 따르면, 상기 첨가제는 1,8-디아이오도옥탄(DIO:1,8-diiodooctane), 1-클로로나프탈렌(1-CN:1-chloronaphthalene), 다이페닐에테르 (DPE:diphenylether), 옥탄디티올(octane dithiol) 및 테트라브로모싸이오펜(tetrabromothiophene)으로 이루어진 군에서 선택되는 첨가제 중에서 1 또는 2 종의 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0136] 유기 태양 전지에서 엑시톤의 원활한 분리와 분리된 전하의 효과적인 수송을 위해서는 전자 주개와 받개 사이의 계면을 최대한으로 늘리되 적당한 상분리를 통해 전자 주개와 받개의 연속적 통로를 확보하여, 모폴로지의 향상을 유도하는 것이 요구된다.
- [0137] 본 명세서의 일 실시상태에 따라, 첨가제를 활성층에 도입함으로써 상기 화학식 1로 표시되는 단위를 포함하는 중합체 및 상기 화학식 2로 표시되는 단위를 포함하는 중합체와 전자 받개 물질의 첨가제에 대한 선택적 용해도 및 용매와 첨가제의 끓는점 차이로 유도되는 효과적인 상분리를 유도할 수 있다. 또한, 전자 받개 물질이나 전자 주개 물질을 가교화시켜 모폴로지를 고정시켜 상분리가 일어나지 않도록 할 수가 있고, 전자주개물질의 분자 구조의 변화를 통해서도 모폴로지를 컨트롤할 수 있다.
- [0138] 추가로 전자주개 물질의 입체규칙성 제어를 통한 모폴로지 향상뿐만 아니라, 고온에서의 열처리와 같은 후처리를 통해 모폴로지를 향상시킬 수 있다. 이는 본 명세서의 일 실시상태에 따른 중합체의 배향 및 결정화를 유도할 수 있고, 광활성층의 거칠기를 증가시켜, 전극과 접촉이 용이하게 하여 효과적인 전하의 이동을 유도할 수 있다.
- [0139] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 광활성층은 n 형 유기물층 및 p 형 유기물층을 포함하는 이층 박막(bilayer) 구조이며, 상기 p형 유기물층은 상기 중합체를 포함한다.
- [0140] 본 명세서에서 상기 기판은 투명성, 표면평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리기판 또는 투명 플라스틱 기판이 될 수 있으나, 이에 한정되지 않으며, 유기 태양 전지에 통상적으로 사용되는 기판이면 제한되지 않는다. 구체적으로 유리 또는 PET(polyethylene terephthalate), PEN(polyethylene naphthalate), PP(polypropylene), PI(polyimide), TAC(triacetyl cellulose) 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0141] 상기 애노드 전극은 투명하고 전도성이 우수한 물질이 될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연 산화물, 인듐 산화물, 인듐주석 산화물(ITO), 인듐아연 산화물(IZO)과 같은 금속 산화물; ZnO:Al 또는 SnO₂ : Sb와 같은 금속과 산화물의 조합; 폴리(3-메틸싸이오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)싸이오펜](PEDOT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0142] 상기 애노드 전극의 형성 방법은 특별히 한정되지 않으나, 예컨대 스퍼터링, E-빔, 열증착, 스핀코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅, 닥터 블레이드 또는 그라비아 프린팅법을 사용하여 기판의 일면에 도포되거나 필름형태로 코팅됨으로써 형성될 수 있다.
- [0143] 상기 애노드 전극을 기판 상에 형성하는 경우, 이는 세정, 수분제거 및 친수성 개질 과정을 거칠 수 있다.
- [0144] 예컨대, 패터닝된 ITO 기판을 세정제, 아세톤, 이소프로필 알코올(IPA)로 순차적으로 세정한 다음, 수분 제거를 위해 가열판에서 100~150에서 1~30분간, 바람직하게는 120에서 10분간 건조하고, 기판이 완전히 세정되면 기판 표면을 친수성으로 개질한다.
- [0145] 상기와 같은 표면 개질을 통해 접합 표면 전위를 광활성층의 표면 전위에 적합한 수준으로 유지할 수 있다. 또한, 개질 시 애노드 전극 위에 고분자 박막의 형성이 용이해지고, 박막의 품질이 향상될 수도 있다.
- [0146] 애노드 전극의 전 처리 기술로는 a) 평행 평판형 방전을 이용한 표면 산화법, b) 진공상태에서 UV 자외선을 이용하여 생성된 오존을 통해 표면을 산화하는 방법, 및 c) 플라즈마에 의해 생성된 산소 라디칼을 이용하여 산화하는 방법 등이 있다.
- [0147] 애노드 전극 또는 기판의 상태에 따라 상기 방법 중 한가지를 선택할 수 있다. 다만, 어느 방법을 이용하든지 공통적으로 애노드 전극 또는 기판 표면의 산소이탈을 방지하고 수분 및 유기물의 잔류를 최대한 억제하는 것이 바람직하다. 이 때, 전 처리의 실질적인 효과를 극대화할 수 있다.
- [0148] 구체적인 예로서, UV를 이용하여 생성된 오존을 통해 표면을 산화하는 방법을 사용할 수 있다. 이 때, 초음파 세정 후 패터닝된 ITO 기판을 가열판(hot plate)에서 베이킹(baking)하여 잘 건조시킨 다음, 챔버에 투입하고, UV 램프를 작동시켜 산소 가스가 UV 광과 반응하여 발생하는 오존에 의하여 패터닝된 ITO 기판을 세정할 수 있다.
- [0149] 그러나, 본 명세서에 있어서의 패터닝된 ITO 기판의 표면 개질 방법은 특별히 한정시킬 필요는 없으며, 기판을 산화시키는 방법이라면 어떠한 방법도 무방하다.
- [0150] 상기 캐소드 전극은 일함수가 작은 금속이 될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 구체적으로 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 티타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석 및 납과 같은 금속 또는 이들의 합금; LiF/Al, LiO₂/Al, LiF/Fe, Al:Li, Al:BaF₂, Al:BaF₂:Ba와 같은 다층 구조의 물질이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0151] 상기 캐소드 전극은 5x10⁻⁷ torr 이하의 진공도를 보이는 열증착기 내부에서 증착되어 형성될 수 있으나, 이 방법에만 한정되는 것은 아니다.
- [0152] 상기 정공수송층 및/또는 전자수송층 물질은 광활성층에서 분리된 전자와 정공을 전극으로 효율적으로 전달시키는 역할을 담당하며, 물질을 특별히 제한하지는 않는다.
- [0153] 상기 정공수송층 물질은 PEDOT:PSS(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)), 몰리브덴 산화물(MoO_x); 바나듐 산화물(V₂O₅); 니켈 산화물(NiO); 및 텅스텐 산화물(WO_x) 등이 될 수 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0154] 상기 전자수송층 물질은 전자추출금속 산화물(electron-extracting metal oxides)이 될 수 있으며, 구체적으로 8-히드록시퀴놀린의 금속착물; Alq₃를 포함한 착물; Liq를 포함한 금속착물; LiF; Ca; 티타늄 산화물(TiO_x); 아연 산화물(ZnO); 및 세슘 카보네이트(Cs₂CO₃), 폴리 에틸렌 이민(PEI) 등이 될 수 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0155] 광활성층은 전자공여체 및/또는 전자수용체와 같은 광활성 물질을 유기용매에 용해시킨 후 용액을 스핀 코팅, 딥코팅, 스크린 프린팅, 스프레이 코팅, 닥터 블레이드, 브러쉬 페인팅 등의 방법으로 형성할 수 있으나, 이들

방법에만 한정되는 것은 아니다.

- [0156] 이하, 본 명세서를 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 명세서에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 명세서의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 명세서를 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.
- [0157] 실험예 1. 유기 태양 전지의 제조
- [0158] 상기 화학식 1-3로 표시되는 단위를 포함하는 중합체, 상기 화학식 2-3으로 표시되는 단위를 포함하는 중합체와 PC₇₀BM 을 0.9:0.1:1.5의 질량비로 클로로벤젠:다이페닐에테르(chlorobenzene:diphenyl ether, CB:DPE = 97:3 (v/v))에 녹여 복합 용액(composite solution)을 제조하였다. 이때 중합체의 농도는 1.2 wt%로 조절하였으며, 유기 태양전지는 ITO/PEDOT:PSS/광활성층/Al의 구조로 하였다. ITO가 바 타입($1.0 \times 1.5 \text{ cm}^2$)으로 코팅된 $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ 크기의 유리 기판을 증류수, 아세톤, 2-프로판올 순서로 초음파 세척하고 하루 정도 건조하였다. ITO 표면을 20 분 동안 오존 처리한 후 40 nm 두께의 PEDOT:PSS(AI4083)를 4000 rpm으로 40~60 초간 스핀코팅 하고, 140 에서 10분 동안 열처리하였다. PEDOT:PSS층 위에 상기 화학식 1-3로 표시되는 단위를 포함하는 중합체: 상기 화학식 2-3으로 표시되는 단위를 포함하는 중합체 : PC₇₀BM 복합용액을 1,000 rpm으로 60초간 스핀코팅 하여 250 내지 300 nm 두께의 광활성층을 코팅하였다. 열 증착기(thermal evaporator)를 이용해 10⁻⁶ Torr 이하의 진공에서 1 Å/s 속도로 100nm 두께의 Al 을 증착하여 유기 태양전지를 제조하였다.
- [0159] 실험예 2. 유기 태양 전지의 제조
- [0160] 상기 실험예 1에서 상기 화학식 1-3로 표시되는 단위를 포함하는 중합체, 상기 화학식 2-3으로 표시되는 단위를 포함하는 중합체와 PC₇₀BM을 0.7:0.3:1.5으로 한 것을 제외하고는 동일하게 유기 태양 전지를 제조하였다.
- [0161] 실험예 3. 유기 태양 전지의 제조
- [0162] 상기 실험예 1에서 상기 화학식 1-3로 표시되는 단위를 포함하는 중합체, 상기 화학식 2-3으로 표시되는 단위를 포함하는 중합체와 PC₇₀BM을 0.5:0.5:1.5으로 한 것을 제외하고는 동일하게 유기 태양 전지를 제조하였다.
- [0163] 실험예 4. 유기 태양 전지의 제조
- [0164] 상기 실험예 1에서 상기 화학식 1-3로 표시되는 단위를 포함하는 중합체, 상기 화학식 2-3으로 표시되는 단위를 포함하는 중합체와 PC₇₀BM을 0.3:0.7:1.5으로 한 것을 제외하고는 동일하게 유기 태양 전지를 제조하였다.
- [0165] 실험예 5. 유기 태양 전지의 제조
- [0166] 상기 실험예 1에서 상기 화학식 1-3로 표시되는 단위를 포함하는 중합체, 상기 화학식 2-3으로 표시되는 단위를 포함하는 중합체와 PC₇₀BM을 0.1:0.9:1.5으로 한 것을 제외하고는 동일하게 유기 태양 전지를 제조하였다.
- [0167] 비교예 1. 유기 태양 전지의 제조
- [0168] 상기 실험예 1에서 상기 화학식 1-3로 표시되는 단위를 포함하는 중합체, 상기 화학식 2-3으로 표시되는 단위를 포함하는 중합체와 PC₇₀BM을 1:0:1.5으로 한 것을 제외하고는 동일하게 유기 태양 전지를 제조하였다.
- [0169] 비교예 2. 유기 태양 전지의 제조
- [0170] 상기 실험예 1에서 상기 화학식 1-3로 표시되는 단위를 포함하는 중합체, 상기 화학식 2-3으로 표시되는 단위를 포함하는 중합체와 PC₇₀BM을 0:1:1.5으로 한 것을 제외하고는 동일하게 유기 태양 전지를 제조하였다.
- [0171] 상기 실험예 1 내지 5, 비교예 1 및 2에서 제조된 유기 태양 전지의 관전변환특성을 100 mW/cm²(AM 1.5) 조건에서 측정하고, 하기 표 1에 그 결과를 나타내었다.

표 1

	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	J _{sc} (Calc.) (mA/cm ²)
실험예 1	0.771	18.1	0.661	9.21	17.2

실험예 2	0.786	17.6	0.546	7.64	17.1
실험예 3	0.804	15.7	0.439	5.54	15.8
실험예 4	0.811	9.37	0.412	3.13	13.6
실험예 5	0.859	5.38	0.416	1.91	5.29
비교예 1	0.747	16.8	0.658	8.28	15.9
비교예 2	0.921	6.53	0.469	2.74	6.14

[0173] 상기 V_{oc} 는 개방전압을, J_{sc} 는 단락전류를, FF는 충전율(Fill factor)를, $PCE(\eta)$ 는 에너지 변환 효율, $J_{sc}(Calc.)$ 는 단락전류의 계산값을 의미한다. 개방전압과 단락전류는 각각 전압-전류 밀도 곡선의 4사분면에서 X축과 Y축 절편이며, 이 두 값이 높을수록 태양전지의 효율은 바람직하게 높아진다. 또한 충전율(Fill factor)은 곡선 내부에 그릴 수 있는 직사각형의 넓이를 단락전류와 개방전압의 곱으로 나눈 값이다. 이 세 가지 값을 조사된 빛의 세기로 나누면 에너지 변환 효율을 구할 수 있으며, 높은 값일수록 바람직하다. 상기 표 1의 결과로 본 명세서의 일 실시상태에 따른 ternary system의 광활성층은 binary system의 광활성층 보다 높은 효율을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0174] 도 2는 본 명세서의 일 실시상태에 따른 유기 태양 전지의 에너지 레벨을 나타낸 그래프이다.

[0175] 도 3은 상기 화학식 1-3로 표시되는 단위를 포함하는 중합체 및 상기 화학식 2-3으로 표시되는 단위를 포함하는 중합체의 UV-vis 흡수스펙트럼을 나타낸 도이며, 도 3의 UV 흡광 스펙트럼은 필름 상태의 샘플의 흡광 스펙트럼으로, UV-Vis 흡광 스펙트럼(UV-Vis absorption spectrometer)를 이용하여 분석하였다.

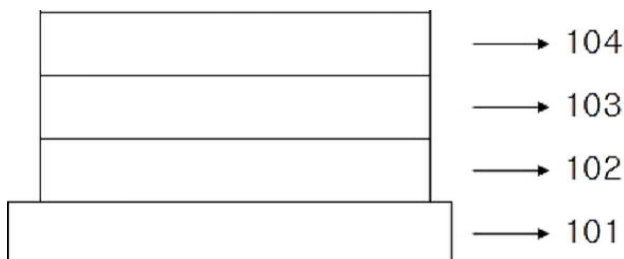
[0176] 도 4는 상기 화학식 1-3으로 표시되는 단위를 포함하는 중합체(X): 상기 화학식 2-3으로 표시되는 단위를 포함하는 중합체(Y): PC₇₀BM(1.5)를 일정비율로 혼합한 혼합물의 UV-vis 흡수스펙트럼을 나타낸 도이다. 구체적으로, 도 4의 UV 흡광 스펙트럼은 필름 상태의 샘플의 흡광 스펙트럼으로, UV-Vis 흡광 스펙트럼(UV-Vis absorption spectrometer)를 이용하여 분석하였다.

부호의 설명

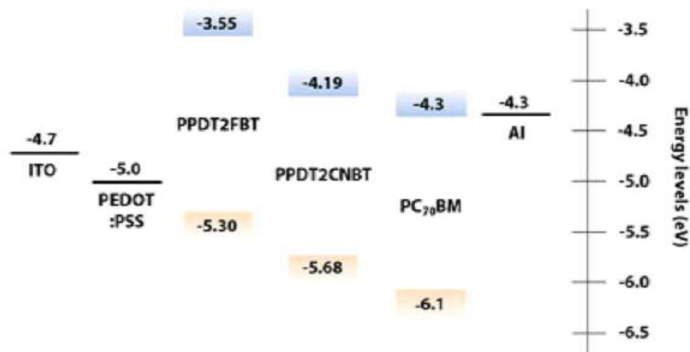
- [0177]
- 101: 기판
 - 102: 제1 전극
 - 103: 정공수송층
 - 104: 광활성층
 - 105: 제2 전극

도면

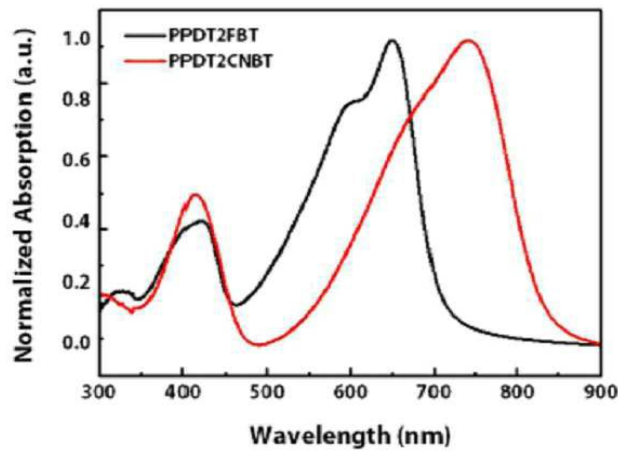
도면1



도면2



도면3



도면4

