



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년03월20일
(11) 등록번호 10-1960614
(24) 등록일자 2019년03월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 61/12 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 61/126 (2013.01)
H01L 51/0034 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0147941
(22) 출원일자 2017년11월08일
심사청구일자 2017년11월08일
(56) 선행기술조사문헌
Macromol. Rapid Commun. 2012, Vol.33,
pp.146-151*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
동5가)
(72) 발명자
최동훈
서울특별시 강남구 학동로38길 22, 101동 205호
박지은
서울특별시 성북구 안암로 87, 504호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
정은열

전체 청구항 수 : 총 2 항

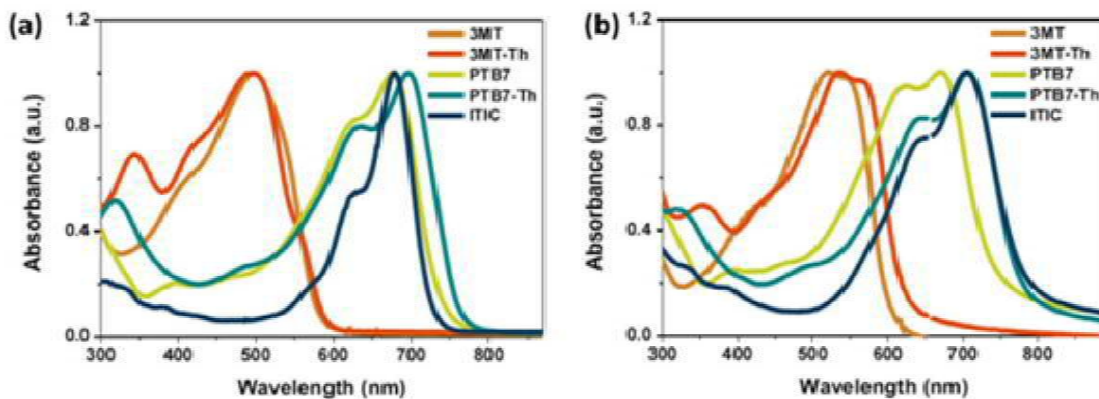
심사관 : 김동원

(54) 발명의 명칭 메틸렌 싸이오펜 카르복실레이트와 벤조다이싸이오펜을 함유하는 공액형 고분자 유도체와 이를 이용한 유기 태양전지

(57) 요약

본 발명은 약한 전자 주게인 벤조다이싸이오펜 (benzodithiophene)과 약한 전자 받게인 메틸렌 싸이오펜 카르복실레이트 (methyl thiophene carboxylate)를 포함하는 큰 에너지 밴드갭을 가지는 반도체 공액형 고분자 유도체 및 이를 이용한 유기태양전지에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 고분자 유도체는 장파장 영역을 흡수하는 n-type 재료와의 상보적인 가시광선 흡수 영역을 갖는, 즉, 단파장 영역을 흡수할 수 있는 p-type 유기 반도체 재료로 활용할 수 있고, 단파장 흡수하여 큰 밴드갭을 갖게 되므로 재료의 HOMO 준위를 낮추어 n-type 반도체와의 junction 형성으로 광전지 소자 특성을 크게 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 51/0036 (2013.01)
C08G 2261/1426 (2013.01)
C08G 2261/145 (2013.01)
C08G 2261/91 (2013.01)

(72) 발명자

조민주

서울특별시 성북구 장월로1길 28, 103동 1302호

박수홍

경기도 성남시 수정구 단대로23번길 32, 101동 503호

(56) 선행기술조사문헌

Polymer, 2012, Vol.53, pp.3835-3841
 J. Mater. Chem. A, 2015, Vol.3, pp.20516-20526*
 CN102585177 B
 JP2011187541 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF2012R1A2A1A01008797

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 개인연구지원사업 (중견연구)

연구과제명 유기반도체 기반 융복합 나노구조체의 특성 및 소자 응용 연구

기 여 율 70/100

주관기관 고려대학교

연구기간 2015.05.01 ~ 2018.04.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF20100020209

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기초연구기반구축사업

연구과제명 π -전자 제어를 통한 신기능성 분자체연구

기 여 율 30/100

주관기관 고려대학교

연구기간 2016.05.01 ~ 2019.04.30

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

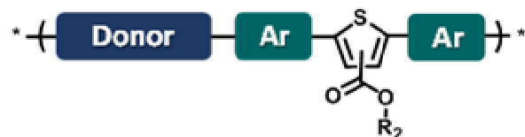
청구항 3

삭제

청구항 4

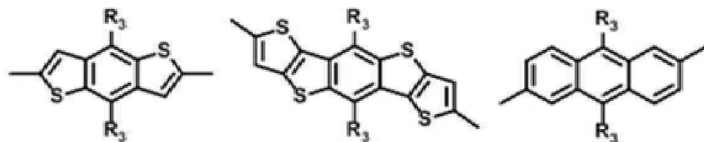
하기 [화학식 4]로 표시되는 구조를 포함하는 3-메틸렌 싸이오펜 카르복실레이트계 고분자 유도체:

[화학식 4]



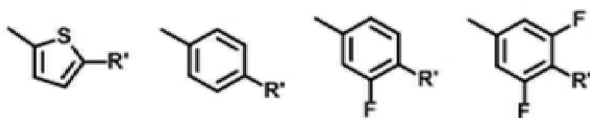
상기 [화학식 4]에서, R₂는 수소, 중수소 및 탄소수 1 내지 60의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이고, Donor는 하기 [구조식 1]에서 선택되는 어느 하나이며,

[구조식 1]



상기 [구조식 1]에서, R₃는 하기 [구조식 2]에서 선택되는 어느 하나이고,

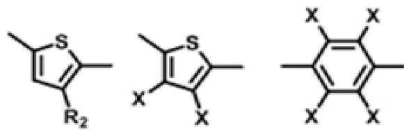
[구조식 2]



상기 [구조식 2]에서, -R'는 R, -O-R, -S-R 및 -Si-RRR 중에서 선택되는 어느 하나이고, 상기 R은 수소, 중수소 및 탄소수 1 내지 60의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이며,

Ar은 하기 [구조식 3]에서 선택되는 어느 하나이고,

[구조식 3]



상기 [구조식 3]에서, X는 수소 (H) 또는 플루오린 (F)이며, R₂는 상기 [화학식 4]에서의 정의와 동일하다.

청구항 5

제4항에 따른 고분자 유도체를 활성층으로 포함하는 유기태양전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 약한 전자 주개인 벤조다이싸이오펜 (benzodithiophene)과 약한 전자 받개인 메틸렌 싸이오펜 카르복실레이트 (methyl thiophene carboxylate)를 포함하는 큰 에너지 밴드갭을 가지는 반도체 공액형 고분자 유도체 및 이를 이용한 유기태양전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 빛이 조사되었을 때 전자와 정공을 발생시키는 광-흡수 물질을 사용하여 직접적으로 전기를 생산하는 소자를 태양전지라고 하고, 1839년 프랑스의 물리학자 Becquerel에 의하여 최초로 빛으로 유도된 화학적 반응이 전류를 발생시킨다는 광기전력 현상이 발견된 이후에 1954년 Bell 연구소에서 약 6%의 효율을 보인 실리콘 계열의 태양 전지가 최초로 개발되어 무기 실리콘을 중심으로 태양 전지의 연구가 진행되었으며, 1991년 스위스의 마이클 그라첼 연구팀에 의해 염료감응 태양전지를 개발한 후 다양한 유기 소재를 이용한 태양전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0003] 최근에는 p-type과 n-type 반도체 물질을 블렌딩하여 형성한 벌크 이종접합 태양전지를 중점적으로 개발함에 따라 고성능 유기 태양전지 개발을 위해 새로운 p-type과 n-type 반도체 물질을 설계하고 최적의 조합을 찾는 데 많은 연구가 진행되고 있다.

[0004] 기존 광전지 분야에서 소자의 광활성층 내 n-type 반도체 재료로서 풀러렌 (fullerene) 계열의 재료가 널리 사용되어 왔으나, 최근 대체 물질로서 non-fullerene n-type 유기 반도체 재료의 개발이 활발하게 이루어지고 있다. 현재, non-fullerene system에서 개발되고 있는 n-type 반도체 재료들은 주로 donor와 acceptor 조합으로 이루어져 있어 강한 분자 내 상호작용으로 인해 장파장 영역을 주로 흡수하게 되고, 이러한 n-type 반도체 재료가 고효율을 보이고 있다.

[0005] 광전지 소자 구성 시 n-type 반도체 재료와 함께 사용되는 p-type 유기 반도체 재료로서 PTB7 계열 고분자는 주로 550 - 750 nm의 흡수 영역을 가지고 있어 ITIC 재료뿐만 아니라 기존에 개발된 n-type 반도체 재료들과 거의 유사한 가시광선 흡수 영역을 보인다. 광전지 소자의 경우에 가시광선 범위 내에서 광활성층 재료가 넓은 흡수 영역을 가질수록 더 효과적으로 태양광을 흡수해 여기자를 많이 생성할 수 있어 광전지 소자의 효율 향상을 가져올 수 있다. 또한, p-type 반도체 재료와 기존 개발된 non-fullerene n-type 반도체 재료와의 적절한 energy level을 형성하는 것 또한 광전지 소자 특성향상에 도움을 줄 수 있다. 또한, 기존 PTB7 계열에서 사용한 thienothiophene 류의 전자 받개는 합성 수율이 낮고 할로젠 분자를 가지고 있어서 환경적, 안정성에도 단점을 가진다.

[0006] 이러한 점들을 고려하여 기존에 개발된 n-type 유기 반도체 재료들과 상보적인 흡수 영역을 갖는 큰 에너지 밴드갭을 가지는 p-type 유기 반도체 재료에 대한 개발이 필요한 실정이다. 또한, 기존 p-type 반도체 고분자들이 갖는 장파장 영역 흡수의 문제를 보완하기 위해 최근에 들어 단파장 영역의 흡수가 가능한 p-type 반도체재료들의 연구가 이뤄지기 시작했지만, 아직까지는 재료군의 다양성 및 독창성의 확보 면에서는 미비한 실정이다.

[0007] 또한, 친환경 에너지인 태양광을 이용하는 태양전지 제작에 있어 친환경 공정이 가능한 분자 구조 및 공정법에 대한 연구 또한 미비하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 10-2013-0048175 (2013. 05. 09.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 고효율을 보이는 장파장 흡수 영역을 가지는 n-type 반도체와 흡수 파장을 겹치지 않게 큰 밴드갭을 가지는 고분자를 디자인하여 제공하고자 하고, 이를 이용하여 상호보완적인 가시광선 흡수 영역을 가짐으로서 물흡광계수 및 광전기 변환 효율을 향상시킨 태양전지를 제공하고자 한다.

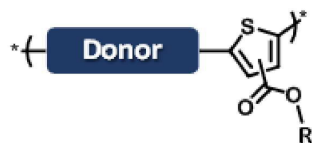
[0010] 또한, 기존의 반도체 공액형 고분자의 경우 복잡한 합성과정으로 낮은 수율을 나타내는 문제점을 해소하기 위하여, 간단하게 합성할 수 있는 공액형 고분자를 제공하고자 한다.

[0011] 나아가, 인체와 환경에 해로운 할로겐 용매를 대체하여 친환경 용매에도 충분한 용해도를 가지는 고분자 디자인을 제시하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여, 하기 [화학식 1]로 표시되는 구조를 반복단위로 포함하는 3-메틸렌 싸이오펜 카르복실레이트계 고분자 유도체를 제공한다.

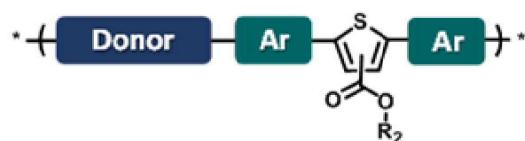
[0013] [화학식 1]



[0014] 상기 [화학식 1]의 구조에 대한 구체적인 설명은 후술하기로 한다.

[0015] 또한, 본 발명은 하기 [화학식 4]로 표시되는 구조를 포함하는 3-메틸렌 싸이오펜 카르복실레이트계 고분자 유도체를 제공한다.

[0016] [화학식 4]



[0017] 상기 [화학식 4]의 구조에 대한 구체적인 설명은 후술하기로 한다.

[0018] 또한, 본 발명은 상기 [화학식 1] 또는 [화학식 4]를 활성층으로 포함하는 유기태양전지를 제공한다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 따른 고분자 유도체는 장파장 영역을 흡수하는 n-type 재료와의 상보적인 가시광선 흡수 영역을 갖는, 즉, 단파장 영역을 흡수할 수 있는 p-type 유기 반도체 재료로 활용할 수 있고, 단파장 흡수하여 큰 밴드갭을 갖게 되므로 재료의 HOMO 준위를 낮추어 n-type 반도체와의 junction 형성으로 광전지 소자 특성을 크게 향상시킬 수 있다.

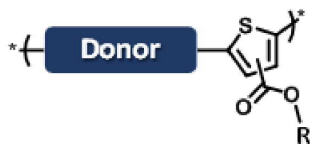
도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 3MT, 3MT-Th, PTB7, PTB7-Th 및 ITIC의 클로로포르름 용액 및 박막에서의 UV-vis 흡수 스펙트럼이다.
- 도 2는 3MT-Th, ITIC (525 및 635 nm)의 필름 상태에서 PL 스펙트럼이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 PSC의 성능 결과로서, (a)는 0.25 % DPE 첨가제를 사용하고 다양한 용매로 3MT-Th:ITIC 기반 PSC 장치의 J-V 곡선이고, (b)는 외부 양자 효율 (EQE) 스펙트럼이다.
- 도 4의 (a) 내지 (c)는 3MT-Th:ITIC 혼합물 필름의 AFM 이미지이고, (d) 내지 (f)는 위상 이미지이며, (g) 내지 (i)는 TEM 이미지이다.
- (a) 0.25 % DPE/톨루엔, (b) 0.25 % DPE/o-자일렌, (c) 0.25 % DPE/메시틸렌, (d) 0.25 % DPE/톨루엔, (e) 0.25 % DPE/o-자일렌, (f) 0.25 % DPE/메시틸렌, (g) 0.25 % DPE/톨루엔, (h) 0.25 % DPE/o-자일렌, (i) 0.25 % DPE/메시틸렌
- 도 5의 (a)는 3MT-Th:ITIC 및 PTB7-Th:ITIC (0.25% DPE) 기반 PSC의 J-V 곡선이고, (b) EQE 스펙트럼이며, (c)는 광전류 밀도 (J_{ph}) 대 유효 전압 (V_{eff}) 특성 결과이고, (d) 어두운 조건에서의 PSC의 J-V 곡선이다.
- 도 6의 (a), (b)는 최대 1100 시간의 대기 상태에서 3MT-Th:ITIC (0.25 % DPE/톨루엔 및 PTB7-Th:ITIC (0.25 % DPE/톨루엔) 기반 PSC 성능의 안정성을 평가한 결과이고, (c), (d)는 3MT-Th:ITIC (0.25 % DPE/톨루엔 및 PTB7-Th:ITIC (0.25 % DPE/톨루엔) 기반의 BHJ PSC의 J-V 곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

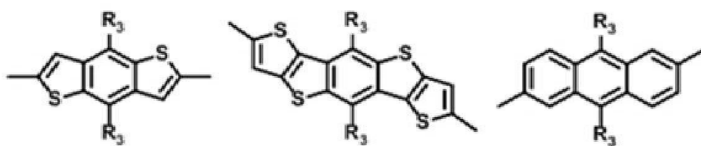
- [0025] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0026] 본 발명은 종래의 전자 받게 재료보다 합성이 용이하고, 카르복실기가 치환된 싸이오펜 구조를 도입함으로써 통상적인 용매에 대한 용해성이 우수하고, 빛 흡수 능력이 우수하고 안정성이 뛰어난 고분자 유도체에 관한 것으로서, 하기 [화학식 1]로 표시되는 3-메틸 싸이오펜 카르복실레이트계 고분자 유도체에 관한 것이다.

- [0027] [화학식 1]



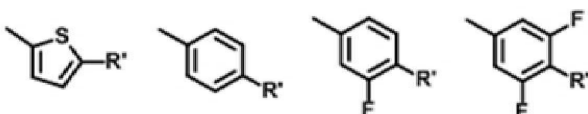
- [0028]
- [0029] 상기 [화학식 1]에서, R은 수소, 중수소 및 탄소수 1 내지 60의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이고, Donor는 하기 [구조식 1]에서 선택되는 어느 하나이다.

- [0030] [구조식 1]



- [0031]
- [0032] 상기 [구조식 1]에서, R_3 는 하기 [구조식 2]에서 선택되는 어느 하나이다.

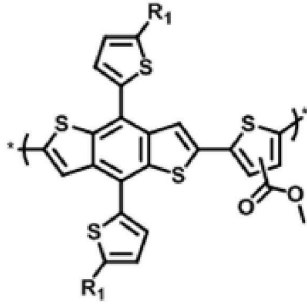
- [0033] [구조식 2]



- [0034]
- [0035] 상기 [구조식 2]에서, $-R'$ 는 R, $-O-R$, $-S-R$, $-Si-RRR$ 이고, 상기 R은 수소, 중수소 및 탄소수 1 내지 60의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이다.

[0036] 본 발명의 구체적인 일 실시예에 의하면, 상기 [화학식 1]은 하기 [화학식 2]로 표시되는 것일 수 있다.

[0037] [화학식 2]

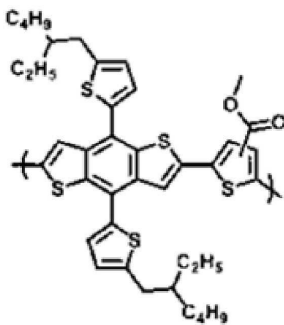


[0038]

[0039] 상기 [화학식 2]에서, R₁은 R, -O-R, -S-R, -Si-RRR이고, 상기 R은 수소, 중수소 및 탄소수 1 내지 60의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이다.

[0040] 또한, 상기 [화학식 2]는 구체적으로 하기 [화학식 3]으로 표시되는 폴리[(2,6-(4,8-비스(5-(2-에틸헥실)싸이오펜-2-일)-벤조[1,2-*b*:4,5-*b'*]다이싸이오펜))-알트-(2,5-(메틸 싸이오펜 카르복실레이트))] (3MT-Th)일 수 있다.

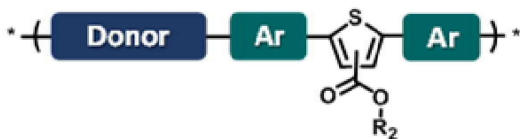
[0041] [화학식 3]



[0042]

[0044] 한편, 본 발명은 하기 [화학식 4]로 표시되는 구조를 포함하는 3-메틸렌 싸이오펜 카르복실레이트계 고분자 유도체를 제공한다.

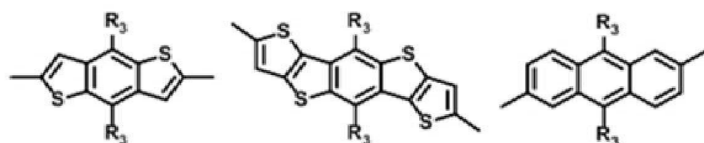
[0045] [화학식 4]



[0046]

[0047] 상기 [화학식 4]에서, R₂는 수소, 중수소 및 탄소수 1 내지 60의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이고, Donor는 하기 [구조식 1]에서 선택되는 어느 하나이다.

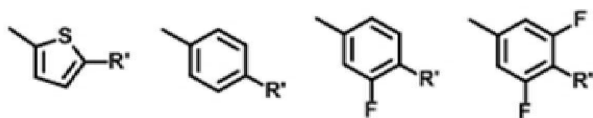
[0048] [구조식 1]



[0049]

[0050] 상기 [구조식 1]에서, R₃는 하기 [구조식 2]에서 선택되는 어느 하나이다.

[0051] [구조식 2]

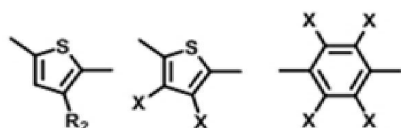


[0052]

[0053] 상기 [구조식 2]에서, -R'는 R, -O-R, -S-R, -Si-RRR이고, 상기 R은 수소, 중수소 및 탄소수 1 내지 60의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이다.

[0054] Ar은 하기 [구조식 3]에서 선택되는 어느 하나이다.

[0055] [구조식 3]



[0056]

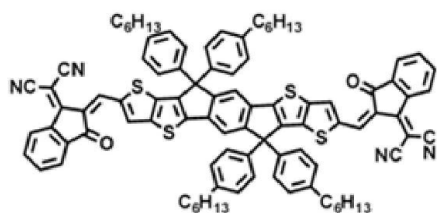
[0057] 상기 [구조식 3]에서, X는 수소 (H) 또는 플루오린 (F)이다.

[0059] 본 발명에 따른 고분자 유도체는 구조적으로 Donor-Acceptor (D-A) 구조에서, Donor로 벤조디싸이오펜 유도체 (4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene, BDT)를, Acceptor로 약한 전자 받게에 해당하는 3-메틸 싸이오펜 카르복실레이트 (3MT)를 포함하는 것을 특징으로 하고, 3MT 부분에 의하여 전체적으로 큰 밴드 갭을 갖고, 이에 의해서 고분자의 흡수 스펙트럼과 최고점유 분자궤도 (HOMO) 에너지 수준을 낮춘다.

[0060] 또한, 본 발명에 따른 구체적인 고분자 유도체에 해당하는 3MT-Th는 수 평균 분자량 (Mn)이 32.5 kDa이고 다분산 지수 (PDI)는 2.34이며, 비할로겐화 용매뿐만 아니라 염소화 용매에서도 양호한 용해도를 나타내고, 특히 톨루엔, 자일렌 등에서도 용해도가 우수하다.

[0062] 본 발명에서, 첨가제로서 디페닐에테르 (DPE)를 갖는 톨루엔의 비할로겐화 용매를 사용하여 활성층으로서 3MT-Th:ITIC의 블렌드 필름으로 제조한 PSC의 경우에 최대 9.73 %의 PCE를 나타낸다. 이는 친환경적인 용매를 사용하여 처리된 비-풀러렌 (non-fullerene) 유형 PSC 중에서 매우 높은 PCE 값이다.

[0063] [ITIC]



[0064]

[0065] 또한, 본 발명에 따른 3MT-Th 기반의 PSC는 1000 시간 이상의 대기중 우수한 저장 (shelf-life) 수명 특성을 보이며, 이는 큰 밴드 갭 에너지, 낮은 값의 HOMO 에너지 레벨 등에 기인하는 것이다.

[0067] 이와 같이, 본 발명의 다른 측면은 상기 [화학식 1] 또는 [화학식 4]로 표시되는 고분자 화합물을 활성층으로 포함하는 유기태양전지에 관한 것이다.

[0068] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기태양전지는 기판, 투명전극, 정공수송층, 활성층, 전자수송층, 금속전극이 순차적으로 적층된 것일 수 있으며, 본 발명에 따른 상기 [화학식 1] 또는 [화학식 4]로 표시되는 고분자 화합물을 활성층의 p-type으로 사용하는 것을 특징으로 한다.

[0069] 일반적으로 본 발명에 따른 유기태양전지는 이하 상술하는 방법으로 제조될 수 있으나 이는 일례를 들어 설명하는 것으로 이에 한정이 있는 것은 아니다.

[0070] 일반적으로 유리기판 / 투명전극 / 정공수송층 / 활성층 / 전자수송층 / 금속전극으로 이루어지며, 구동원리는

빛이 유기기관과 투명전극, 정공수송층을 통과하여 활성층에 도달하게 되면 p-type 고분자 재료와 n-type 고분자 재료 사이에서 여기자(Exciton)가 발생하게 되고 n-type의 물질을 따라 전자가 금속전극으로 이동하게 되고 남은 정공은 정공수송층을 통해 투명전극 층으로 이동하게 된다.

[0071] 이렇게 분리된 전자와 정공은 전류와 전압을 발생시키게 되고 전력을 생성시키게 된다. 정공수송층은 대표적으로 PEDOT:PSS[폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜)]:[폴리(스티렌설포네이트)]로 이루어질 수 있으며, 전자가 양극인 투명전극 층으로 이동하는 것을 막아주면서 정공의 수송을 원활하게 도와준다.

[0072] 또한, 활성층은 생성되는 여기자가 쉽게 전자와 정공으로 분리될 수 있도록 형성하여야 하고, 본 발명에서는 활성층에 특징을 갖는 것으로서, 후술하는 실시예에서 확인할 수 있다.

[0073] 상기 기관은 유기기관 이외에도 플라스틱 기관으로 PET[폴리(에틸렌테레프탈레이트)], PES[폴리(이서술폰)] 등의 소재를 사용할 수 있다.

[0074] 본 발명에 따른 삼원 공중합체 화합물을 사용하는 활성층은 스크린 인쇄법, 프린팅법, 스핀캐스팅법, 스핀코팅법, 딥핑법 또는 잉크분사법을 통하여 박막으로 형성될 수 있다.

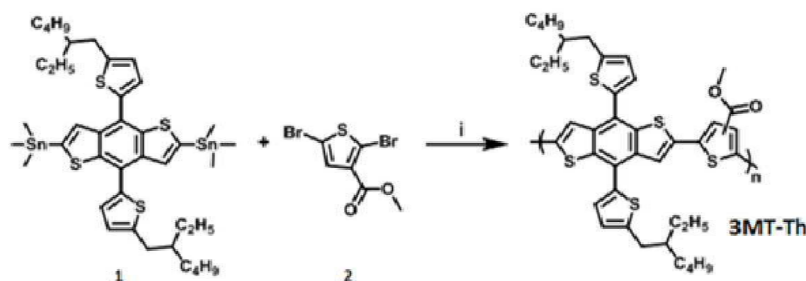
[0075] 상기 금속 전극은 전도성 물질이면 가능하나, 금(Au), 은(Ag), 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 크롬(Cr) 및 인듐틴산화물(ITO)로 이루어진 군으로부터 선택된 물질로 형성되는 것이 바람직하다.

[0076] 또한, 투명전극은 제한이 있는 것은 아니나, ITO(인듐틴옥사이드), ZnO(아연옥사이드), MnO(망간옥사이드)등이 사용될 수 있다.

[0078] 이하, 실시예 및 실험예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기로 한다. 이러한 실시예 및 실험예는 본 발명을 구체적으로 예시하기 위한 것일 뿐이며, 본 발명의 범위가 이러한 실시예 및 실험예에 의하여 제한되는 것은 아니다.

[0080] **합성예 1 : 본 발명에 따른 공액형 고분자 (폴리[(2,6-(4,8-비스(5-(2-에틸헥실)싸이오펜-2-일)-벤조[1,2-b:4,5-b']다이싸이오펜))-알트-(2,5-(메틸 싸이오펜 카르복실레이트))](3MT-Th))의 합성**

[0081] [반응식 1]



[0082]

[0083] 상기 [반응식 1]에 따라 고분자를 합성하였으며, 상기 [반응식 1]의 단량체 1 (200 mg, 0.22 mmol)과 단량체 2 (66.3 mg, 0.22 mmol)를 20 mL의 톨루엔과 2 mL의 다이메틸포름아마이드에 녹인 후에, 질소 조건으로 치환하면서 30 분간 교반하였다. $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (4.0 mg, 2 mol%)과 $\text{P}(\text{o-tolyl})_3$ (5.4 mg, 8 mol%)을 반응기에 넣어주고, 100 °C로 가열하고 24시간 동안 교반하였다. 반응기를 상온으로 식히고, 메탄올에 반응물을 천천히 부가하여 침전물을 수득하였다. 속실텐(soxhlet) 추출을 통하여, 차례대로 메탄올, 헥산, 클로로포름을 통해 정제하였으며, 최종 화합물은 어두운 붉은색 고체로 140 mg, 86.4 %의 수율로 얻었고, 32.5 kDa의 PDI 2.3을 GPC를 통해서 확인하였다.

[0085] 합성된 고분자에 대한 분자량 분석은 gel permeation chromatography (GPC)를 통해 확인하였으며, 고분자의 산화 환원 특성을 사이클릭 볼타메트리 (cyclic voltammetry, Model : EA161eDAQ)를 사용하여 조사하였다. 전해질 용액으로는 정제된 (freshly dried) 아세토나이트라일 (acetonitrile) 중의 0.10 M 테트라부틸아모늄 헥사플루오로포스페이트 (Bu_4NPF_6)를 사용하였다. Ag/AgCl 및 Pt 와이어 전극을 각각 참조전극 및 대향전극으로 사용하였다. 스캔 속도는 100 mV/s 이었다.

[0087] **실시예 : 본 발명에 따른 고분자 유도체를 이용한 유기태양전지의 제조**

[0088] 하기와 같은 구성 및 구조를 갖는 유기태양전지를 제조하였다.

[0089] 인듐 주석 산화물 (ITO) / ZnO (30 nm) / 활성층 / MoO₃ (10 nm) / Ag (100 nm)

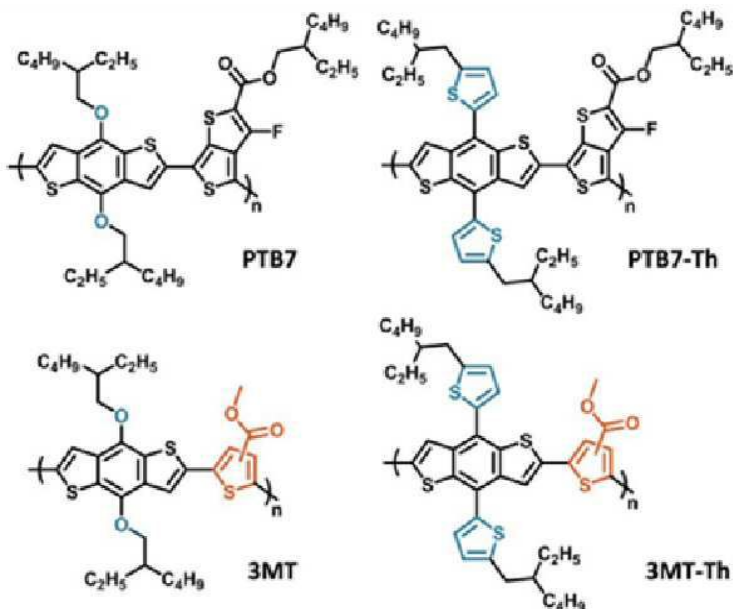
[0090] 캐소드 전극으로 패터닝된 ITO 유리 (150 nm)를 사용하고, 상기 ITO 유리를 아세톤, 탈이온수 및 이소프로판올로 각각 10 분씩 순차적으로 초음파 처리하여 세척하였다. 질소로 표면을 블로잉한 후에, 세척된 ITO 유리를 1 시간 동안 진공 건조시킨 다음 20 분 동안 UV-오존 처리하였다.

[0091] ITO 유리 기판의 표면에 스핀 코팅 법으로 ZnO 층을 증착한 후 160 °C에서 1 시간 동안 열처리하였다. 활성층을 ZnO 층 위에 스핀 코팅하였다. 이어서 열 증발기를 사용하여 새도우 마스크를 통해 10 nm의 MoO₃와 100 nm의 Ag를 활성층 위에 증착하여 0.04 cm²의 활성 영역을 형성하였다

[0093] 태양 시뮬레이터 (Oriel, 1000W)에 의해 공급된 AM 1.5G (100 mW/cm²)의 조명에서, Keithley 2400 소스 미터를 사용하여 전류 밀도-전압 (J-V) 특성을 측정하였다. 요구되는 광 강도는 오리엘사(Oriel)의 AM 1.5 기단 필터 (Air Mass Filter)를 이용하고 필요에 따라서는 중성 농도 필터(neutral density filter)를 사용하여 빛의 세기를 조절하였다. PSC에 조사된 입사광 세기는 보정된 광대역 광 파워 미터 (Spectra Physics, Model 404)로 측정하였다.

[0095] 실험예

[0096] (1) 본 발명의 실시예에 따라 합성된 고분자 유도체의 광학 특성을 확인하였으며, 하기 도 1은 3MT, 3MT-Th, PTB7, PTB7-Th 및 ITIC의 클로로포름 용액 및 박막에서의 UV-vis 흡수 스펙트럼이다.



[0097]

[0098] 하기 도 1에서 보는 바와 같이, PTB7 및 PTB7-Th 필름의 흡수 스펙트럼은 600 ~ 800 nm의 파장 범위에서 ITIC의 흡수 스펙트럼과 상당히 겹치며, 이에 반향려 3MT 및 3MT-Th의 스펙트럼은 ITIC의 스펙트럼과 매우 상보적이고 300 내지 800 nm의 넓은 범위에서 흡수한다. 따라서, 3MT-Th:ITIC 혼합 필름은 PTB7-Th:ITIC 혼합 필름보다 더 우수한 광 수확 특성을 갖는다.

[0100] (2) 하기 [표 1]은 MT, 3MT-Th, PTB7, PTB7-Th, ITIC의 물리적, 광학적, 전기화학적 특성을 나타낸 것으로서, HOMO 준위와 광 밴드 갭을 이용하여 HOMO 에너지 준위를 전기화학적 순환전압법 (CV)으로 측정하였고, LUMO 에너지 준위를 계산 하였다.

[표 1]

	M_n [kDa]	PDI	λ_{peak}^a [nm]	λ_{peak}^b [nm]	$E_g^{optical}$ [eV]	$E_{onset}^{optical}$ [eV]	Energy levels	
							HOMO[eV]	LUMO[eV]
3MT	19.5	2.6	498	521	2.13 ^a , 2.06 ^b	1.00	-5.43	-3.37
3MT-Th	32.5	2.3	499	530	2.10 ^a , 2.02 ^b	0.99	-5.42	-3.40
PTB7	128.0	2.5	677	669	1.66 ^a , 1.66 ^b	0.87	-5.30	-3.63
PTB7-Th	48.0	2.5	696	707	1.62 ^a , 1.59 ^b	0.91	-5.34	-3.75
ITIC	-	-	678	705	1.70 ^a , 1.58 ^b	1.28	-5.72	-4.14

a : 용액 / b : 필름

M_n : 수평균 분자량

PDI (Poly dispersity index) : 다분산지수

HOMO (highest occupied molecular orbital) : 최고점유 분자궤도

LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) : 최저비점유 분자궤도

E_g : UV-vis 흡수 스펙트럼으로 측정된 에너지 밴드갭

E_{ox} : 온셋 산화 전위

HOMO 및 LUMO 에너지 준위는 3MT-Th의 경우 - 5.42 및 3.40 eV, ITIC의 경우 - 5.72 및 4.14 eV로 계산되었다.

3MT-Th의 HOMO는 PTB7-Th (HOMO = - 5.34 eV)보다 상대적으로 낮고, 메틸싸이오펜 카르복실레이트는 상대적으로 약한 전자 받게로서, HOMO 에너지 준위를 낮추는데 효과적이고, 낮은 HOMO와 3MT-Th의 더 큰 밴드 갭은 PTB7-Th와 비교할 때, 높은 Voc 및 향상된 소자 안정성을 갖게 한다.

(3) 하기 도 2는 3MT-Th, ITIC (525 및 635 nm)의 필름 상태에서 PL 스펙트럼으로서, 3MT-Th 및 ITIC 박막은 각각 600-750 및 750-850 nm의 영역에서 강한 PL 방출을 갖는다. 이는 3MT-Th와 ITIC를 활성층으로 사용할 경우에 효율적인 광유도 전하 이동이 일어난다는 것을 의미하며, 이는 이종접합(bulk heterojunction, BHJ) 타입의 PSC의 성능을 크게 향상시킬 수 있다.

(4) 상기 실시예에 따라 본 발명에 따른 3MT-Th와 함께 비교예로서 PTB7-Th를 ITIC와 1:1 wt%로 하고, 톨루엔, o-자일렌 및 메시틸렌과 같은 다양한 메틸벤젠 (MB)을 사용하였으며, DPE는 용매 첨가제로 사용하여 유기태양전지를 제조하고 이에 대한 성능을 하기 도 3 및 [표 2]에 나타내었다.

[표 2]

Active layer		additive	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF	PCE [%]
3MT-Th:ITIC	mesitylene	-	0.87	5.32	56.03	2.58
3MT-Th:ITIC	o-xylene	-	0.93	12.04	59.56	6.64
3MT-Th:ITIC	Toluene	-	0.95	15.96	53.60	8.09
3MT-Th:ITIC	mesitylene	0.25% DPE	0.89	6.21	66.09	3.65
3MT-Th:ITIC	o-xylene	0.25% DPE	0.94	11.95	63.38	7.13
3MT-Th:ITIC	Toluene	0.25% DPE	0.95	17.10	60.08	9.73

메시틸렌 (1,3,5-트리메틸벤젠) 용액으로 제조된 장치는 o-자일렌 및 톨루엔 용액으로 제조된 장치와 비교하여 특성이 매우 낮았다. 한편, 톨루엔 용액으로 제조된 장치는 V_{oc} = 0.95 V, J_{sc} = 17.01 mA/cm², FF = 60.08 및 PCE = 9.73 %로서 가장 우수한 성능을 나타냈다.

(5) 도 4는 (a) 내지 (c)는 3MT-Th:ITIC 혼합물 필름의 AFM 이미지이고, (d) 내지 (f)는 위상 이미지이며, (g) 내지 (i)는 TEM 이미지로서, 각각 (a) 0.25 % DPE/톨루엔, (b) 0.25 % DPE/o-자일렌, (c) 0.25 % DPE/메시틸렌, (d) 0.25 % DPE/톨루엔, (e) 0.25 % DPE/o-자일렌, (f) 0.25 % DPE/메시틸렌, (g) 0.25 % DPE/톨루엔, (h) 0.25 % DPE/o-자일렌, (i) 0.25 % DPE/메시틸렌이다.

[0121] 도 4에서 확인할 수 있는 바와 같이, 메시틸렌 용액으로 제조된 3MT-Th 필름은 상당히 큰 결정자 도메인 (1 μm 이상)을 가지는 반면에, 톨루엔 및 o-자일렌을 사용한 블렌드 필름은 결정질 도메인 크기가 상대적으로 더 작았다. 이는 3 개의 상이한 메틸벤젠 (MB)에서의 상이한 용해도 때문이며, 본 발명에 따른 고분자 유도체와 ITIC 혼합물은 톨루엔이 가장 적합함을 알 수 있다.

[0122] 또한, TEM 이미지에서 확인할 수 있는 바와 같이, 메시틸렌과 o-자일렌을 함유한 혼합 필름과 비교하여 톨루엔과 3MT-Th:ITIC 혼합 필름의 내부 형태는 훨씬 균일하고 나노 크기의 분리 결정으로 채워져 있다. 이러한 구조는 효과적인 전하 수송 채널로서, 효과적인 엑시톤 확산, 전하 분리 및 수송에 보다 유리하다.

[0124] (6) 하기 도 5의 (a)는 3MT-Th:ITIC 및 PTB7-Th:ITIC (0.25% DPE) 기반 PSC의 J-V 곡선이고, (b) EQE 스펙트럼이며, (c)는 광전류 밀도 (J_{ph}) 대 유효 전압 (V_{eff}) 특성 결과이고, (d) 어두운 조건에서의 PSC의 J-V 곡선이고, 그 결과를 하기 [표 3]에도 나타내었다.

[0125] [표 3]

Active layer	additive	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF	PCE [%]
3MT:ITIC	-	0.91	6.32	32.85	1.89
3MT-Th:ITIC	-	0.95	15.96	53.60	8.09
PTB7:ITIC	-	0.81	11.63	50.41	4.72
PTB7-Th:ITIC	-	0.80	15.30	52.15	6.38
3MT:ITIC	0.25% DPE	0.91	6.84	33.22	2.08
3MT-Th:ITIC	0.25% DPE	0.95	17.10	60.08	9.73
PTB7:ITIC	0.25% DPE	0.81	11.78	51.90	4.94
PTB7-Th:ITIC	0.25% DPE	0.81	14.94	58.46	7.09

[0126]

[0127] 3MT-Th:ITIC 기반의 PSC는 0.95 V의 V_{oc} , 17.01 mA/cm²의 J_{sc} 및 60.01 %의 FF와 함께 상당히 높은 PCE 9.73 %를 나타내지만, PTB7-Th:ITIC 기반 PSC는 V_{oc} (0.81 V)가 낮고 14.94 mA/cm²의 J_{sc} 가 작아짐에 따라 7.09 %의 더 작은 PCE를 나타내었다.

[0128] 본 발명에 따른 3MT-Th 기반의 소자는 큰 밴드 갭에 의해 유도된 낮은 HOMO 값 때문에 상대적으로 높은 V_{oc} 값이 하나의 뚜렷한 장점이다. 따라서, 약한 전자 주게 및 약한 전자 받게 단위 구조를 갖는 3MT-Th 중합체가 보다 적합한 Donor 재료이고, ITIC와 함께 우수한 특성을 보인다.

[0130] 또한, 하기 도 5의 (b)에서 확인할 수 있는 바와 같이, 각각 소자의 EQE는 입사광의 파장 함수로 표시되고, 3MT-Th와 ITIC의 조합에 기반한 소자의 경우 340 내지 800 nm에서 비교적 넓은 EQE 스펙트럼을 나타내며, EQE 값은 대부분의 파장에서 60 %를 초과하고 430 nm에서 최대 피크는 76 %를 초과한다. PTB7-Th 기반 장치와 비교하여, 3MT-Th 기반의 PSC는 특히, 340 - 600 nm의 범위에서 더 높은 광응답을 보이며, 이는 3MT-Th와 ITIC의 혼합 필름의 흡수 스펙트럼과 일치한다.

[0132] 또한, 두 PSC 소자의 성능과 관련하여 최대 엑시톤 생성 속도 (G_{max})는 하기 도 5의 (c)에서 유효 전압 (V_{eff})의 변화에 따라 광전류 밀도 (J_{ph})로 결정된다. G_{max} 값은 방정식 $J_{sat} = qLG_{max}$ 를 사용하여 계산할 수 있으며, 여기서 J_{sat} 는 포화 된 광전류 밀도이고, q 는 전자 전하이며, L 은 PSC의 활성층의 두께이다.

[0133] 3MT-Th:ITIC 기반의 PSC는 G_{max} 및 J_{sat} 값은 PTB7-Th 기반의 소자에 비하여 약 20 % 정도 높고, 이는 3MT-Th:ITIC 기반의 PSC에서 더 많은 자유 전하 캐리어를 발생시킴으로써 우수한 엑시톤 해리 효율 및 전하 캐리어 형성을 보여주는 것이다.

[0135] (7) PSC의 유효 수명 특성과 작동 안정성에 대하여 확인하였으며, 하기 도 6의 (a), (b)는 최대 1100 시간의 대기 상태에서 3MT-Th:ITIC (0.25 % DPE/톨루엔 및 PTB7-Th:ITIC (0.25 % DPE/톨루엔) 기반 PSC 성능의 안정성을 평가한 결과이고, (c), (d)는 3MT-Th:ITIC (0.25 % DPE/톨루엔 및 PTB7-Th:ITIC (0.25 % DPE/톨루엔) 기반의 BHJ PSC의 J-V 곡선이다.

[0136] 톨루엔을 사용한 3MT-Th:ITIC 기반 소자의 PCE는 최대 1100 시간 동안 초기 값의 약 97 %를 유지한 반면에, PTB7-Th:ITIC 기반의 소자는 안정성이 약 22 % 감소함을 확인할 수 있는 바, 본 발명에 따른 3MT-Th:ITIC 기반

으로 하여 향상된 장수명 특성과 구동 안정성이 우수한 유기태양전지를 구현할 수 있다.

(8) 또한, 하기 [표 4]에서 보는 바와 같이, 종래의 PTB7-Th, PC₇₁BM 등의 재료를 사용하는 것보다 본 발명에 따른 3MT-Th:ITIC 기반의 PSC가 가장 우수함을 확인할 수 있고 나아가서 조건을 다양하게 변경하여 특성을 확인한 결과, 하기 [표 5]에서 확인할 수 있는 바와 같이, 3MT-Th와 ITIC의 혼합비를 1:1 wt%로 하는 것이 가장 바람직함을 알 수 있다.

[표 4]

Active layer	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF	PCE [%]
3MT-Th:PC ₇₁ BM	0.98	7.83	45.65	3.50
3MT:ITIC	0.92	5.51	32.28	1.64
3MT-Th:ITIC	0.95	15.63	58.41	8.66
PTB7:ITIC	0.82	10.87	52.24	4.67
PTB7-Th:ITIC	0.83	12.08	61.06	6.12

[표 5]

Active layer	Ratio	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF	PCE [%]
3MT-Th:ITIC	2:1	0.93	16.30	55.80	8.49
3MT-Th:ITIC	1:1	0.92	17.12	58.24	9.15
3MT-Th:ITIC	1:2	0.92	16.47	52.18	7.87

[표 6]

Active layer	Additive [vol%]	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF	PCE [%]
3MT-Th:ITIC	0% DPE	0.95	15.96	53.60	8.09
3MT-Th:ITIC	0.25% DPE	0.95	17.10	60.08	9.73
3MT-Th:ITIC	0.5% DPE	0.95	16.61	57.63	9.12
3MT-Th:ITIC	1% DPE	0.96	16.03	55.98	8.61
3MT-Th:ITIC	2% DPE	0.95	15.98	54.66	8.31
3MT-Th:ITIC	0.25% DIO	0.98	16.24	53.34	8.50

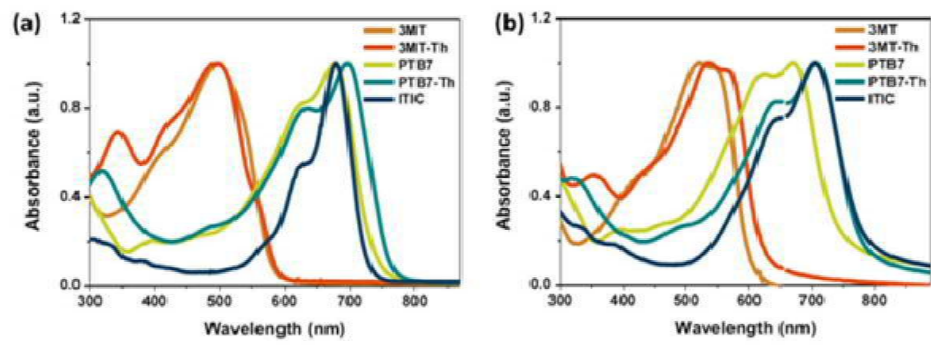
또한, 상기 [표 6]에서 보는 바와 같이, 활성층 제조시에 용매 첨가제로서 diphenylether (DPE)를 0.25%로 톨루엔 용매에 첨가하는 것이 가장 바람직함을 알 수 있다.

상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 고분자 유도체는 ITIC와 함께 상보적으로 넓은 범위의 광흡수를 가능하게 하기 위하여, 상대적으로 약한 도너 (Donor)와 억셉터 (Acceptor) 부분을 갖는 넓은 밴드 갭의 고분자 (3MT-Th)인 것을 특징으로 하고, 구조체 내에 할로겐화된 원자를 포함하지 않는 것을 특징으로 한다.

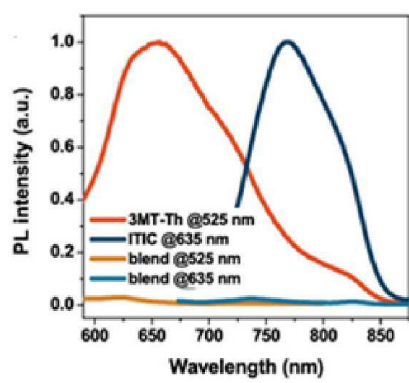
본 발명에 따른 3MT-Th 중합체는 비할로겐화 용매에서도 양호한 용해도를 나타내며, 특히, 3MT-Th:ITIC 혼합물을 비할로겐 용매 첨가제인 0.25 % DPE를 함유하는 톨루엔 용액으로 활성층을 제조하여 PSC를 구현한 경우 최대 9.30 %의 높은 PCE를 나타내며, 이는 친환경 용매를 이용하여 개발된 비-풀러렌 (nonfullerene) type PSC에서 가장 높은 값이며, PTB7-Th:ITIC 기반 PSC와 비교하여 1000 시간 이상의 우수한 장수명 특성을 보여 작동 안정성이 뛰어나, 본 발명에 따라 저비용, 간단한 공정으로 높은 안정성과 우수한 효율을 갖는 PSC를 구현할 수 있다.

도면

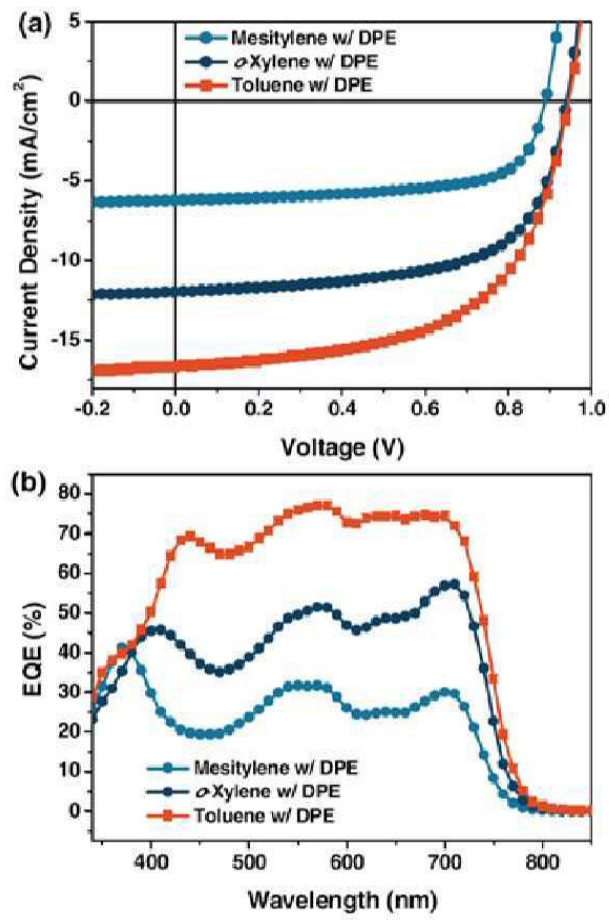
도면1



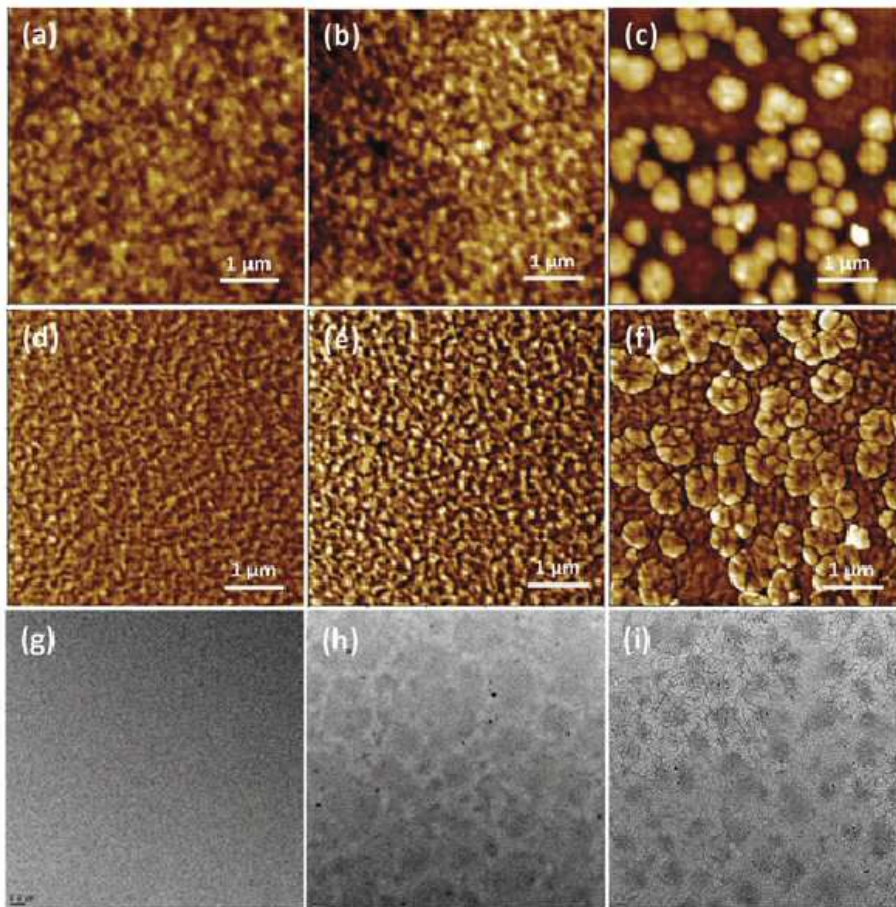
도면2



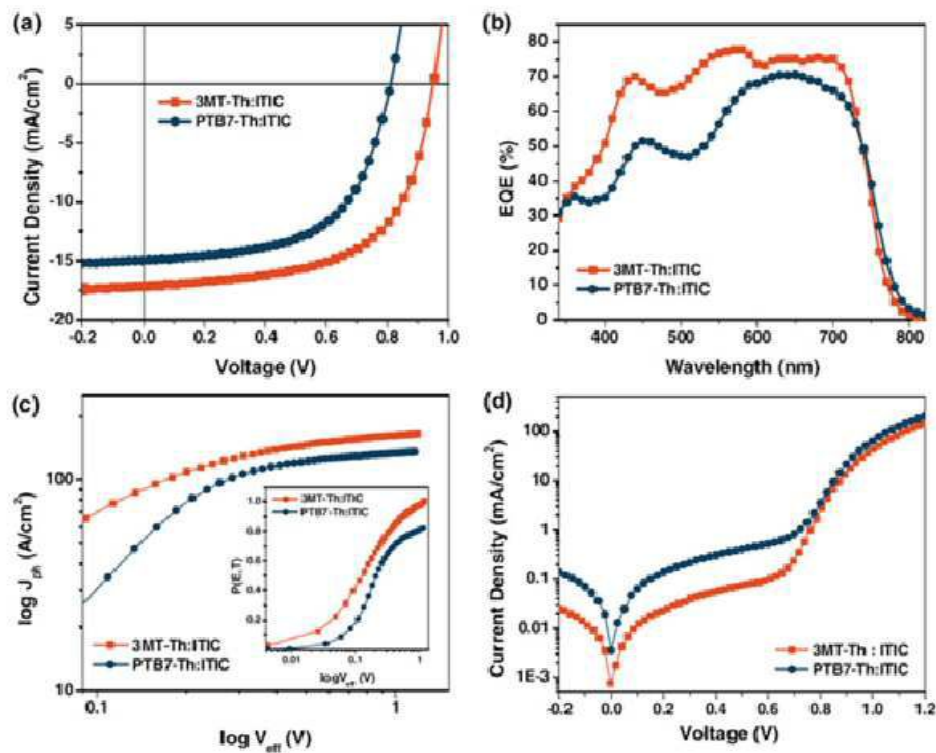
도면3



도면4



도면5



도면6

