(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0053377
(43) 공개일자 2025년04월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 61/12 (2006.01) *H10K 30/00* (2023.01)
(52) CPC특허분류
C08G 61/123 (2013.01)
C08G 61/126 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0136516
(22) 출원일자 2023년10월13일
심사청구일자 2023년10월13일

(71) 출원인
국립금오공과대학교 산학협력단
경상북도 구미시 대학로 61 (양호동)
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
이원호
경상북도 구미시 고아읍 가들로 33, 108동 305호 (문성레이크자이)
심재원
서울특별시 성동구 매봉길 15, 103동 601호 (옥수동, 래미안 옥수 리버젠)
김소영
경상북도 구미시 대학로 19, 203호 (거의동, 제니스)
(74) 대리인
김종선, 이형석

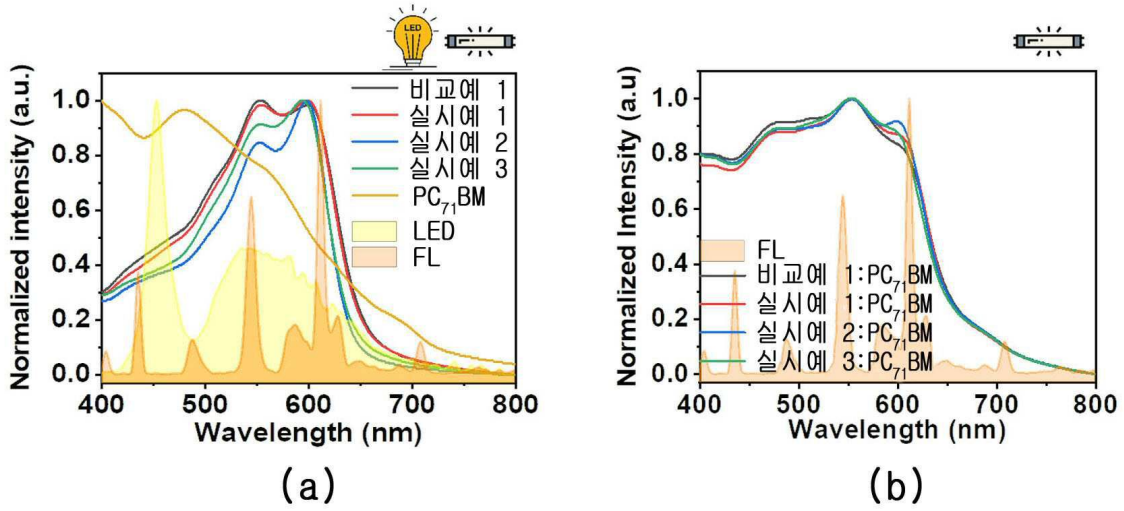
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 광활성층**

(57) 요 약

본 발명은 실내광에서 고효율을 가지는 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 벤조다이사이오펜계 랜덤 높은 개방전압과 단락전류밀도를 가질 수 있다. 또한, 본 발명의 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체를 고분자 도너로서 포함하는 광활성층을 유기 태양전지 및 실내 광전지에 적용함에 따라, 우수한 광전 변환 효율 특성을 나타낼 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H10K 30/00 (2023.02)
C08G 2261/12 (2013.01)
C08G 2261/1432 (2013.01)
C08G 2261/146 (2013.01)
C08G 2261/3223 (2013.01)
C08G 2261/3243 (2013.01)
C08G 2261/91 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345322613
과제번호 2020R1I1A3067796
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 이공학학술연구기반구축(R&D)
연구과제명 Cold Sintering Process를 이용한 유-무기 하이브리드 리튬 이온 전도체 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 금오공과대학교
연구기간 2020.06.01 ~ 2024.05.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711189343
과제번호 2022R1A2C2009523
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 중견연구
연구과제명 전일 동작 광전지 개발을 위한 약광 발전 한계 돌파 연구
기 여 율 1/2
과제수행기관명 고려대학교
연구기간 2022.03.01 ~ 2027.02.28

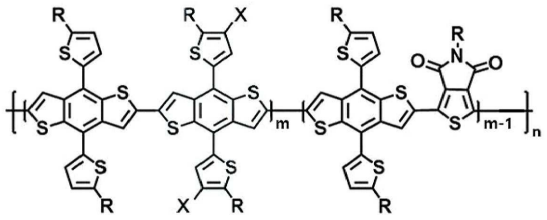
명 세 서

청구범위

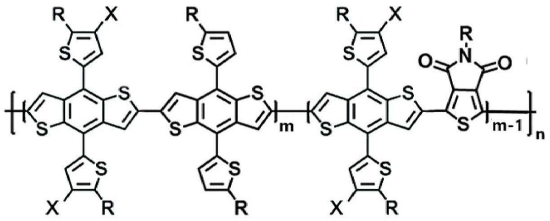
청구항 1

하기 화학식 1 내지 화학식 3 중 어느 하나로 표시되는 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체:

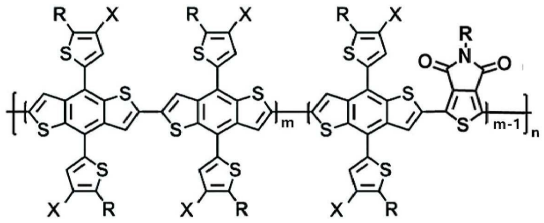
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



여기서, 상기 R은 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 시클로알킬기, 페닐기 또는 벤질기이고,

상기 n은 1 내지 300의 정수이고,

상기 m은 0.3 내지 0.7의 실수이고,

상기 X는 할로겐기이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 R은 2-ethylhexyl기인, 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 X는 Cl인, 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체.

청구항 4

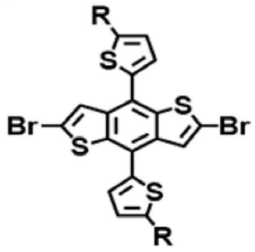
제 1 항에 있어서,

상기 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체는 고분자 도너로서, 광활성층에 포함되는, 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체.

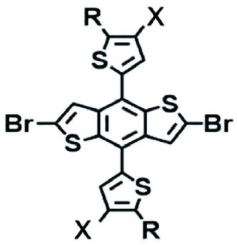
청구항 5

하기 화학식 4 또는 화학식 5로 표시되는 벤조다이사이오펜 단량체, 하기 화학식 6으로 표시되는 사이에피롤로다이온 단량체 및 하기 화학식 7 또는 화학식 8로 표시되는 벤조다이사이오펜 단량체를 랜덤 중합하는 단계를 포함하는, 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체의 제조 방법:

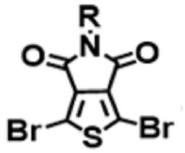
[화학식 4]



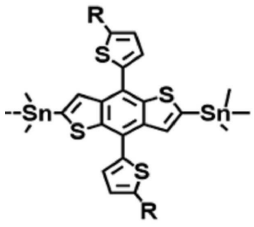
[화학식 5]



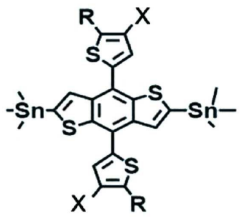
[화학식 6]



[화학식 7]



[화학식 8]



여기서, 상기 R은 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 시클로알킬기, 페닐기 또는 벤질기이고,

상기 X는 할로겐기이다.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 화학식 4 또는 화학식 5로 표시되는 벤조다이사이오펜 단량체는 상기 화학식 6으로 표시되는 사이에피롤로다이온 단량체와 0.3 : 0.7 내지 0.7 : 0.3의 몰비로 중합되는 것인, 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체의 제조 방법.

청구항 7

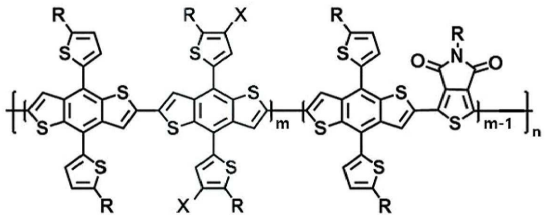
제 5 항에 있어서,

상기 화학식 7 또는 화학식 8로 표시되는 벤조다이사이오펜 단량체는 1의 몰비를 유지하여 중합되는 것인, 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체의 제조 방법.

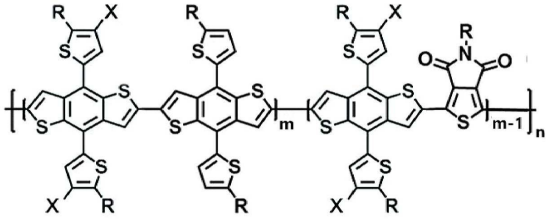
청구항 8

하기 화학식 1 내지 화학식 3 중 어느 하나로 표시되는 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체를 고분자 도너로서 포함하는, 광활성층:

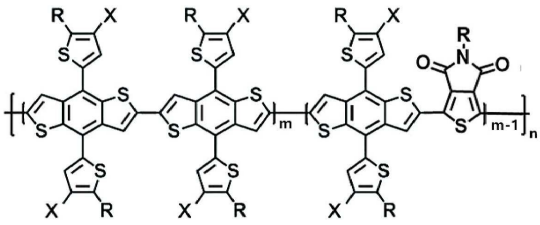
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



여기서, 상기 R은 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 시클로알킬기, 페닐기 또는 벤질기이고,

상기 n은 1 내지 300의 정수이고,

상기 m은 0.3 내지 0.7의 실수이고,

상기 X는 할로겐기이다.

청구항 9

제 8 항에 따른 광활성층을 포함하는, 유기 태양전지.

청구항 10

제 8 항에 따른 광활성층을 포함하는, 실내 광전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 광활성층에 관한 것으로, 보다 구체적으로 벤조다이사이오펜 단량체 및 사이에노피롤로다이온 단량체를 랜덤 중합한 공중합체, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 광활성층에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 실시간 데이터 수집, 분석 및 의사 결정으로 삶의 질을 향상시켜주는 IoT는 실내에서 많이 사용되므로 저조도 환경에서 전력을 생산하여 전원을 공급할 수 있는 무선 전원시스템 개발의 필요성이 대두되고 있다. 그 중 유기 광전지(Organic photovoltaics, OPVs)는 경량화, 유연성, 용액 가공성 및 비용 효율적인 대면적 제조 특성뿐만 아니라, 광활성층 물질의 다양한 분자구조 변경이 가능하다는 점 등 우수한 실내광 적합성으로 인해 학계로부터 많은 관심을 받아왔다. 실내광 유기 태양전지에 있어서, 광활성 물질, 버퍼층(buffer layer), 소자 최적화를 위한 연구가 계속되어 왔고, 최근 30 % 이상의 높은 효율이 보고되었다. 앞서 소개한 실내광 유기 태양전지는 성능이 우수함에도 불구하고, 광활성층 물질의 높은 합성 복잡도에 의해 제조비용이 높아 저조도 환경에서 구동 가능한 저전력 IoT 어플리케이션에 적용시키기 어렵기 때문에, 실생활 적용에 어려움이 있었다.

[0003] 자외선, 가시광선, 적외선 영역의 스펙트럼에서 높은 조도(100 mW cm^{-2})를 갖는 태양광과는 다르게, 실내 유기 태양전지의 에너지 소스인 형광등과 LED와 같은 실내 조명은 가시광 영역(400 ~ 700 nm)의 좁은 발광영역과 낮은 조도(1000 lx, 0.1 mW cm^{-2})를 갖는다. 이러한 특성을 갖는 실내 조명에서 우수한 광전지 성능을 얻기 위해서는, 전자주개과 전자받개로 구성되는 광활성층 재료들의 흡광 스펙트럼이 실내 조명의 방출 스펙트럼과 잘 매칭되어야 한다. 그러므로 넓은 Eg를 갖는 도너/억셉터를 사용하여 400 ~ 700 nm의 좁고 낮은 광밀도의 실내광을 효율적으로 흡수하는 것이 실내 유기 광전지의 효율을 높이는 데 유리하다. 또한, 실내광의 낮은 조도에서는 $V_{oc} \propto \log(P_{in})$($P_{in}$은 입사광 세기) 식에 따라, 낮은 실내광 하에서 V_{oc}가 더 낮아지는 이슈가 존재하기 때문에 실내 조명에서 우수한 광전지 성능을 얻기 위해서 높은 V_{oc}를 갖는 것이 중요하게 여겨진다. 그러므로 V_{oc}를 높이기 위하여, 도너의 경우는 깊은 HOMO level을, 억셉터의 경우는 얕은 LUMO level을 갖도록 도너/억셉터를 적절하게

매칭하거나 분자구조를 변형하는 연구들이 활발히 진행되어왔다.

[0004] 선행연구에서 PBDTT 호모폴리머(homopolymer)에 TPD 모이어티를 랜덤 공중합함으로써 간단한 합성법과 저비용의 장점이 있는 B30T70 고분자를 보고(대한민국 공개특허공보 제10-2023-0121404호 참조)하였다. 이 고분자는 가시광 영역에 최적화된 흡광영역을 가지도록 설계됨에 따라 FL, LED 하에서 높은 J_{sc}값을 나타내었다. 다만, 상기 고분자는 저조도에서 V_{loss}가 발생하는 문제가 있었기 때문에, 본 발명의 발명자들은 이러한 점을 보완한 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체를 제조하여 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2023-0121404호

발명의 내용

해결하려는 과제

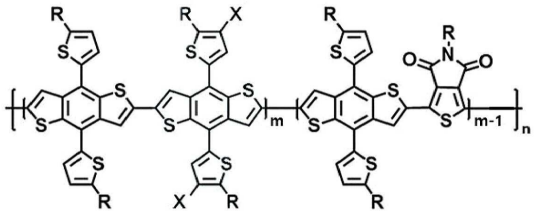
[0006] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 저조도에서의 V_{loss}를 억제하고, 높은 개방전압과 단락전류밀도를 갖는 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체 및 이의 제조 방법을 제공하는 것을 첫 번째 목적으로 한다.

[0007] 또한, 본 발명은 유기 태양전지 및 실내 광전지의 우수한 광전 변환 효율 특성을 나타내는 본 발명의 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체를 고분자 도너로서 포함하는 광활성층을 제공하는 것을 두 번째 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

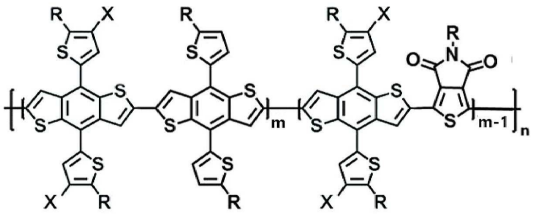
[0008] 상술한 목적을 달성하기 위한 수단으로, 하기 화학식 1 내지 화학식 3 중 어느 하나로 표시되는 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체에 대하여 개시한다.

[0009] [화학식 1]



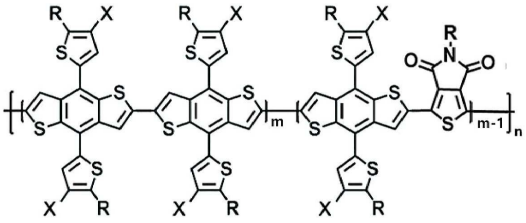
[0010]

[0011] [화학식 2]



[0012]

[0013] [화학식 3]



[0014]

[0015] 여기서, 상기 R은 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 시클로알킬기, 페닐기 또는 벤질기이고, 상기 n은 1 내지 300의 정수이고, 상기 m은 0.3 내지 0.7의 실수이고, 상기 X는 할로겐기일 수 있다.

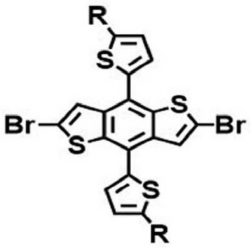
[0016] 여기서 상기 R은 2-ethylhexyl기일 수 있다.

[0017] 여기서 상기 X는 Cl일 수 있다.

[0018] 여기서 상기 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체는 고분자 도너로서, 광활성층에 포함될 수 있다.

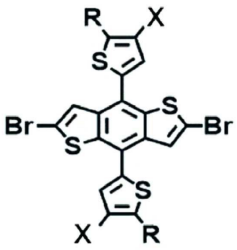
[0019] 또한, 본 발명은 상술한 목적을 달성하기 위한 수단으로, 하기 화학식 4 또는 5로 표시되는 벤조다이사이오펜 단량체, 하기 화학식 6으로 표시되는 사이에피롤로다이온 단량체 및 하기 화학식 7 또는 8로 표시되는 벤조다이사이오펜 단량체를 랜덤 중합하는 단계를 포함하는, 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체의 제조 방법에 대하여 개시한다.

[0020] [화학식 4]



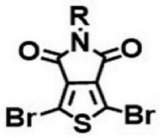
[0021]

[0022] [화학식 5]



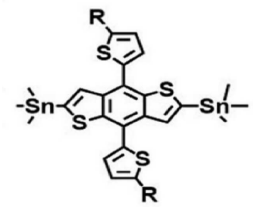
[0023]

[0024] [화학식 6]



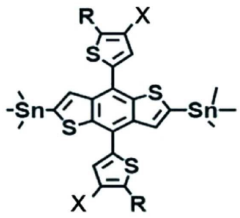
[0025]

[0026] [화학식 7]



[0027]

[0028] [화학식 8]



[0029]

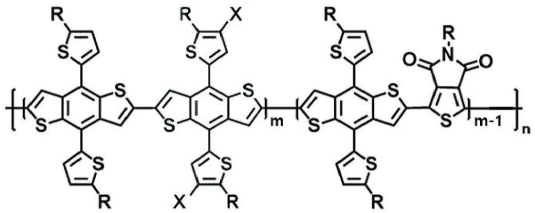
[0030] 여기서 상기 R은 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 시클로알킬기, 페닐기 또는 벤질기이고, 상기 X는 할로겐기일 수 있다.

[0031] 여기서 상기 화학식 4 또는 5로 표시되는 벤조다이사이오펜 단량체는 상기 화학식 6으로 표시되는 사이에피롤로다이온 단량체와 0.3 : 0.7 내지 0.7 : 0.3의 몰비로 중합될 수 있다.

[0032] 여기서 상기 화학식 7 또는 8로 표시되는 벤조다이사이오펜 단량체는 1의 몰비를 유지하여 중합될 수 있다.

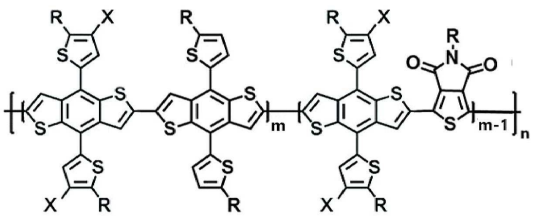
[0033] 한편, 본 발명은 하기 화학식 1 내지 화학식 3으로 표시되는 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체를 고분자 도너로서 포함하는, 광활성층을 추가로 개시한다.

[0034] [화학식 1]



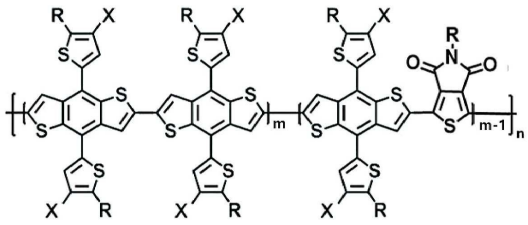
[0035]

[0036] [화학식 2]



[0037]

[0038] [화학식 3]



[0039]

[0040] 여기서 상기 R은 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 시클로알킬기, 페닐기 또는 벤질기이고, 상기 n은 1 내지 300의 정수이고, 상기 m은 0.3 내지 0.7의 실수이고, 상기 X는 할로겐기일 수 있다.

[0041] 한편, 본 발명은 본 발명에 따른 광활성층을 포함하는, 유기 태양전지 및 실내 광전지를 추가로 개시한다.

발명의 효과

[0042] 본 발명의 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체는 장파장의 흡수가 증가되고, 높은 개방전압과 단락전류 밀도를 가질 수 있다.

[0043] 또한, 본 발명의 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체를 고분자 도너로서 포함하는 광활성층을 유기 태양전지 및 실내 광전지에 적용함에 따라, 우수한 광전 변환 효율 특성을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0044] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체의 흡광 스펙트럼이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체의 TGA 스펙트럼 및 DSC 스펙트럼이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 유기 태양전지의 태양광 및 실내 조명에서의 전압에 따른 전류밀도 및 외부양자효율을 도시한 그래프이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체를 PESA(광전자 분광기)로 측정한 결과 및 이를 바탕으로 산출한 에너지 준위를 도시한 그래프이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체의 전하 분리 상태를 도시한 모식도이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체를 순환 전류전압법에 의해 측정한 결과를 도시한 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체의 AFM 이미지이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 유기 태양전지의 TA 스펙트럼이다.

도 9는 일 실시예에 따라 제조된 유기 태양전지의 TA 동역학을 분석한 결과를 도시한 그래프이다.

도 10는 일 실시예에 따라 제조된 유기 태양전지의 태양광(AM1.5G)에서의 Jph-Veff 곡선, 전압 및 전류밀도를 도시한 그래프이다.

도 11은 일 실시예에 따라 제조된 유기 태양전지의 실내 조명에서의 Jph-Veff 곡선, 전압 및 전류밀도를 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0045] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 구체적으로 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0046] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기판이 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0047] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 또한, 본원 명세서 전체에서, "~하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

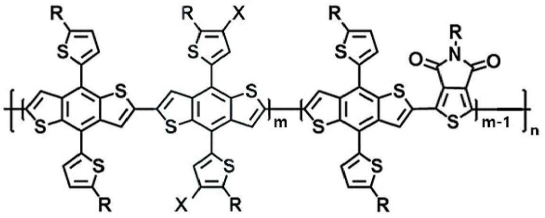
[0048] 본 발명의 기술분야에 속하는 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 요지를 통하여 다양한 응용을 할 수 있으므로, 본 발명의 권리범위는 이하의 실시예로 한정되지 않는다. 본 발명의 권리범위는 특허청구범위에 기판된 사항을 기초로 하여 본 발명의 기술분야에 속하는 통상의 지식을 가진 자가 종래 기술을 이용하여 용이하게 치환 또는 변경하는 것이 자명한 부분에까지 미친다.

[0049] 이하, 필요한 경우에 첨부하는 도면을 참조하면서 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0051] **<벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체>**

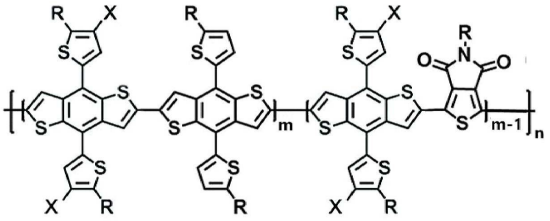
[0052] 상술한 목적을 달성하기 위한 수단으로, 하기 화학식 1 내지 화학식 3 중 어느 하나로 표시되는 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체에 대하여 개시한다.

[0053] [화학식 1]



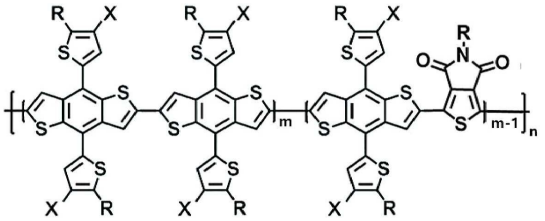
[0054]

[0055] [화학식 2]



[0056]

[0057] [화학식 3]



[0058]

[0059] 상기 R은 탄소수 1 내지 20의 알칼기, 알케닐기, 알키닐기, 시클로알킬기, 페닐기 또는 벤질기인 것이 바람직하며, 가장 바람직하게는 2-ethylhexyl기일 수 있다.

[0060] 상기 n은 1 내지 300의 정수인 것이 바람직하며, 1 내지 200의 정수인 것이 보다 바람직하며, 1 내지 100의 정

수인 것이 특히 바람직하다.

[0061] 상기 m은 0.3 내지 0.7의 실수인 것이 바람직하며, 0.3 내지 0.5의 실수인 것이 보다 바람직하고, 0.3이 가장 바람직하다.

[0062] 상기 X는 할로겐기인 것이 바람직하며, 특히 바람직하게는 Cl일 수 있다.

[0063] 여기서 상기 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체는 고분자 도너로서, 광활성층에 포함될 수 있다.

[0064] 본 발명의 발명자들은 종래 가시광 영역에 최적화된 흡광영역을 가지도록 설계된 B30T70(고분자 도너)의 곁사슬에 할로겐 원소를 도입하여 저조도에서 발생하는 V_{loss}를 감소시키고자 하였다. 고분자 도너의 곁사슬에 F와 Cl과 같은 전자 끌기 그룹(electron withdrawing group, 이하 "EDG"라 함)을 치환시킬 경우, Cl과 F는 고분자 도너의 흡수 스펙트럼 영역에 미치는 영향이 거의 없기 때문에 실내광에 최적화되어 있는 B30T70의 흡광 영역을 희생시키지 않으면서, HOMO 레벨을 낮은 값으로 이동시킴에 따라 실내광에서 유리한 높은 Voc를 기대할 수 있다. 이러한 전략은 고분자 백본(back bone) 변경에 비해 간단하면서 쉬운 공정이다.

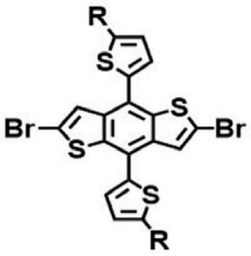
[0065] 나아가, 후술하는 바와 같이 본 발명의 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체는 상기 EDG 밀도가 증가함에 따라, 증가된 개방전압을 나타내고, HOMO 레벨 역시 낮은 값으로 이동하는 것을 확인할 수 있다. 다만, 상기 HOMO 레벨이 일정수준 이하로 감소되게 되면, 억셉터의 HOMO 레벨과의 차이가 작아져, 전지 내 전하 분리상태를 생성하는데 충분한 추진력을 부여하지 못하는 문제가 발생할 수 있다.

[0066] 즉, 본 발명의 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체는 상기 화학식 1 내지 3 중 어느 하나로 표시될 수 있으며, 특히 화학식 1로 표시되는 공중합체를 포함하는 광전지에서 가장 큰 개방전압과 가장 높은 단락전류밀도를 나타내는바, 실내 광전지의 높은 광전변환효율을 갖는 적합한 고분자 도너인 것을 확인할 수 있다.

[0068] **<벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체의 제조 방법>**

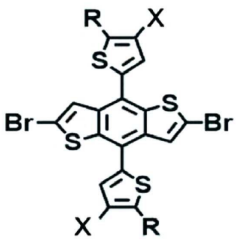
[0069] 또한, 본 발명은 상술한 목적을 달성하기 위한 수단으로, 하기 화학식 4 또는 5로 표시되는 벤조다이사이오펜 단량체, 하기 화학식 6으로 표시되는 사이에피롤로다이온 단량체 및 하기 화학식 7 또는 8로 표시되는 벤조다이사이오펜 단량체를 랜덤 중합하는 단계를 포함하는, 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체의 제조 방법에 대하여 개시한다.

[0070] [화학식 4]



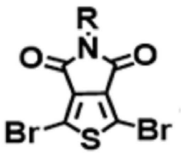
[0071]

[0072] [화학식 5]



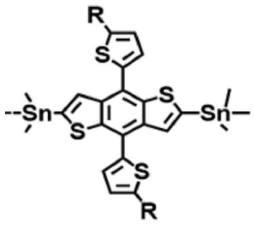
[0073]

[0074] [화학식 6]



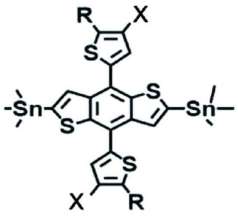
[0075]

[0076] [화학식 7]



[0077]

[0078] [화학식 8]



[0079]

[0080] 여기서 상기 R은 탄소수 1 내지 20의 알칼기, 알케닐기, 알키닐기, 시클로알킬기, 페닐기 또는 벤질기인 것이 바람직하고, 2-ethylhexyl기인 것이 보다 바람직하다.

[0081] 상기 X는 할로겐기인 것이 바람직하고, Cl인 것이 특히 바람직하다.

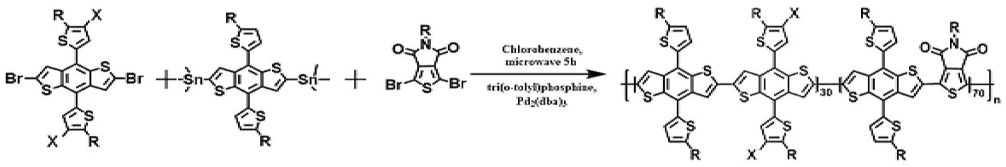
[0082] 여기서 상기 화학식 4 또는 5로 표시되는 벤조다이사이오펜 단량체는 상기 화학식 6으로 표시되는 사이에피롤로다이온 단량체와 0.3 : 0.7 내지 0.7 : 0.3의 몰비로 중합되는 것이 바람직하며, 0.3 : 0.7의 몰비로 중합되는 것이 가장 바람직하다.

[0083] 여기서 상기 화학식 7 또는 8로 표시되는 벤조다이사이오펜 단량체는 1의 몰비를 유지하여 중합될 수 있다.

[0084] 다시 말해, 본 발명의 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체는 상기 화학식 4 또는 화학식 5로 표시되는 벤조다이사이오펜 단량체, 상기 화학식 6으로 표시되는 사이에피롤로다이온 단량체 및 상기 화학식 7 또는 화학식 8로 표시되는 벤조다이사이오펜 단량체가 0.3 : 0.7 : 1 내지 0.7 : 0.3 : 1의 몰비로 랜덤 중합되는 것이 바람직하며, 0.3 : 0.7 : 1의 몰비로 랜덤 중합되는 것이 가장 바람직하다.

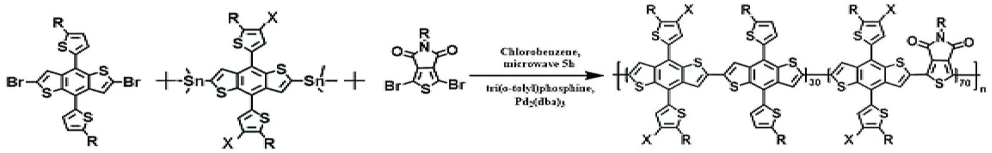
[0085] 본 발명의 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체의 제조 방법은 예컨대, 하기 반응식 1 내지 3과 같은 반응에 의하여 본 발명의 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체를 제조할 수 있다.

[0086] [반응식 1]



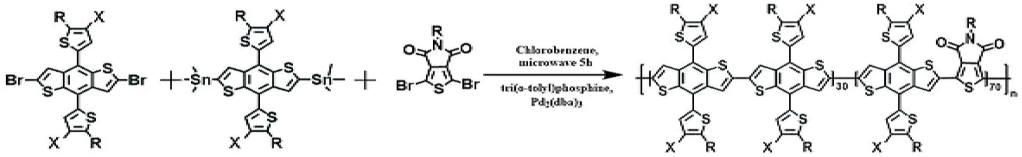
[0087]

[0088] [반응식 2]



[0089]

[0090] [반응식 3]

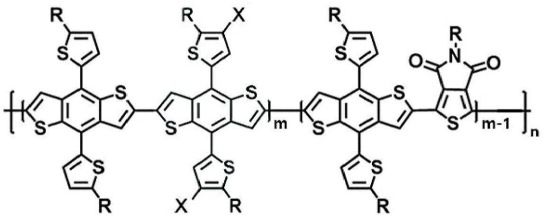


[0091]

[0093] **<벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체를 포함하는 광활성층>**

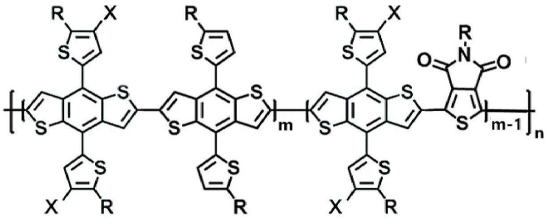
[0094] 한편, 본 발명은 하기 화학식 1 내지 화학식 3으로 표시되는 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체를 고분자 도너로서 포함하는, 광활성층을 추가로 개시한다.

[0095] [화학식 1]



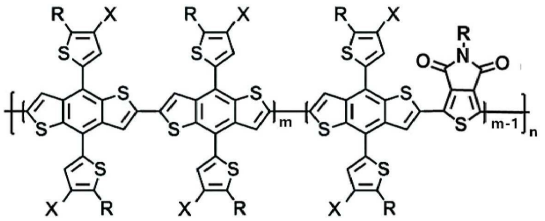
[0096]

[0097] [화학식 2]



[0098]

[0099] [화학식 3]



[0100]

[0101] 여기서 상기 R은 탄소수 1 내지 20의 알칼기, 알케닐기, 알키닐기, 시클로알킬기, 페닐기 또는 벤질기일 수 있으며, 가장 바람직하게는 2-ethylhexyl기 일 수 있다.

[0102] 상기 n은 1 내지 300의 정수인 것이 바람직하며, 1 내지 200의 정수인 것이 보다 바람직하며, 1 내지 100의 정수인 것이 특히 바람직하다.

[0103] 상기 m은 0.3 내지 0.7의 실수인 것이 바람직하며, 0.3 내지 0.5의 실수인 것이 보다 바람직하고, 0.3이 가장 바람직하다.상기 X는 할로겐기일 수 있으며, 가장 바람직하게는 Cl일 수 있다.

[0104] 본 발명의 광활성층은 태양전지에서 음극과 양극 사이에 위치하여 빛을 흡수해 전자와 정공을 형성하는 유기물층을 나타내는 것으로, 일반적으로 빛을 받아 전자를 내놓는 고분자 도너 물질(D)과 전자를 받아서 전극으로 전달해주는 전자 억셉터 물질(A)로 구성된다. 고분자 도너와 전자 억셉터 두 층으로 형성된 두층 구조(D/A bi-layer), 복합 박막((D+A) 블렌드) 구조, 혼합(D/(D+A)/A)구조, 벌크 헤테로접합 구조(bulk heterojunction; BHJ) 등이 있다.

[0105] 본 발명의 광활성층은 본 발명의 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체를 포함할 수 있으며, 이 때 BDT 단량체와 TPD 단량체의 배합량은 용도에 따라 적절히 조절될 수 있다. 또한, 본 발명의 광활성층에는 PCBM 유도체, 첨가제(DIO; 다이아이오도옥탄, ODT; 옥타다이싸이올) 등이 함께 포함될 수 있으며, 용도에 따라 적절하게 배합되어 사용될 수 있다. 광활성층 제조시 본 발명의 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체를 유기용매에 용해시키는데, 바람직하게는 아세톤, 메탄올, THF, 톨루엔, 자일렌, 테트랄린, 클로로포름, 클로로벤젠, 디클로로벤젠 또는 이들의 혼합용매를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0106] 또한, 본 명세서는 상기 화학식 1 내지 3 중 어느 하나로 표시되는 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체를 고분자 도너로서 포함하는, 광활성층을 포함하는 유기 태양전지를 추가로 개시한다. 이 때, 고분자 도너로서 본 발명의 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체 이외에, 유기 태양전지의 기판, 유기 박막, 활성층, 전극 등의 구성은 당해 기술분야의 통상의 기술자가 적절히 채용할 수 있다.

[0107] 나아가, 본 명세서는 상기 화학식 1로 표시되는 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체를 고분자 도너로서 포함하는, 광활성층을 포함하는 실내 광전지를 추가로 개시한다. 이 때, 고분자 도너로서 본 발명의 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체 이외에, 실내 광전지의 기판 유기 박막, 활성층, 전극 등의 구성은 당해 기술분야의 통상의 기술자가 적절히 채용할 수 있다.

[0108] 본 발명의 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체는 유기 태양전지 및 실내 광전지 이외에도 유기 발광소자, 유기 감광체, 유기 트랜지스터 등에도 활용될 수 있다.

[0110] 이하, 첨부한 도면 및 실시예들을 참조하여 본 명세서가 청구하는 바에 대하여 더욱 자세히 설명한다. 다만, 본 명세서에서 제시하고 있는 도면 내지 실시예 등은 통상의 기술자에 의하여 다양한 방식으로 변형되어 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 본 발명에서의 기판사항은 본 발명을 특정 개시 형태에 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 균등물 내지 대체물을 포함하고 있는 것으로 보아야 한다. 또한, 첨부된 도면은 본 발명을 통상의 기술자로 하여금 더욱 정확하게 이해할 수 있도록 돕기 위하여 제시되는 것으로서 실제보다 과장되거나 축소되어 도시될 수 있다.

[0112] **{실시예 및 평가}**

[0113] **<실시예>**

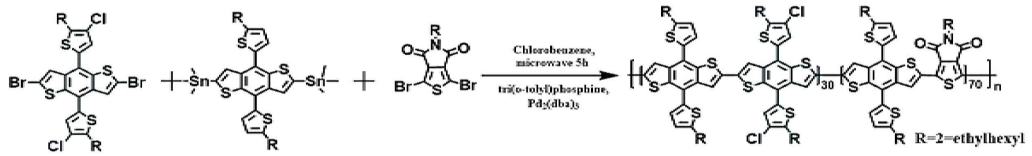
[0114] **1. 시약 및 재료**

[0115] 2,6-Dibromo-4,8-bis(4-chloro-5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene(이하 "BDTTCl-Br"이라 함)과 (4,8-bis(4-chloro-5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl)bis(trimethylstannane)(이하 "BDTTCl-Sn"이라 함)은 "Adv. Mater. 2018, 30, 1800868"을 참고하여 합성하였다. 2,6-Dibromo-4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene (이하 "BDTT-Br"이라 함)은 Suna Tech, Inc. 에서 구매하여 사용하였다. 2,6-Bis(trimethyltin)-4,8-bis(5-ethylhexyl-2-thienyl)benzo[1,2-b:4,5-b']-dithiophene(이하 "BDTT-Sn"이라 함) 과 1,3-dibromo-5-octyl-4H-thieno[3,4-c]pyrrole-4,6(5H)-dione (이하 "TPD-Br"이라 함)는 Solarmer에서 구매하여 사용하였다. $PC_{71}BM$은 Brilliant Matter사의 것을 사용하였으며, 모든 물질은 별도의 정제 과정 없이 사용하였다.

[0116] **2. 고분자 중합**

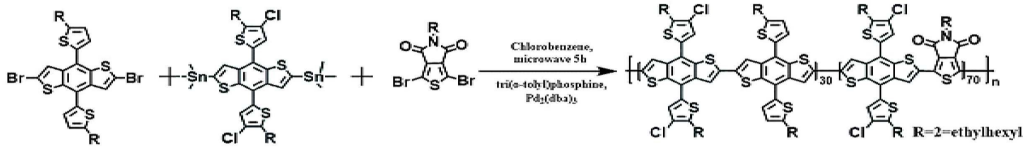
[0117] 고분자는 Stille 중합법으로 중합하였으며, 높은 분자량을 얻기 위해 톨루엔과 DMF을 섞어서 용매로 사용하고, 반응은 마이크로파 합성기를 사용했다. BDTT-Sn 또는 BDTTCl-Sn(1 eq), BDTT-Br 또는 BDTTCl-Br(0.3 eq), TPD-Br(0.7 eq), $Pd_2(dba)_3$ (0.02 eq), tri(otolyl)phosphine (0.08 eq)를 산소를 제거한 톨루엔 (0.04 M)과 DMF(0.01 M)에 녹였다. 용액은 100 ℃에서 5시간 동안 마이크로파 합성기로 반응시켰다. 반응한 용액은 메탄올에 침전시켜 30분 저어주었다. 고분자는 아세톤, 헥세인, 클로로포름, 클로로벤젠 순서로 속실렛(Soxhlet) 추출에 의해 정제되었다. 추가 특성화 및 디바이스 제작을 위해 클로로포름 분획을 수집했다.

[0118] 실시예 1: 랜덤 공중합체 B30T70-2Cl, 수율: 201mg (95%); 수 평균 분자량(Mn) = 47 kg mol-1, 분산도(Đ) = 6.9



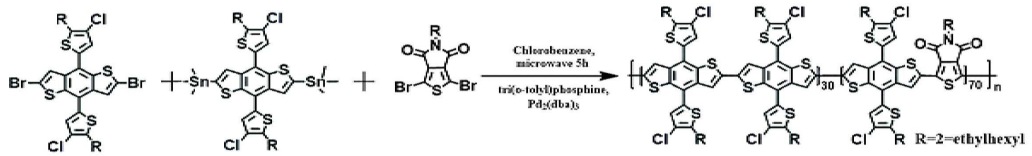
[0119]

[0120] 실시예 2: 랜덤 공중합체 B30T70-4Cl, 수율: 193mg (93%), 수 평균 분자량(Mn) = 31 kg mol^{-1}, 분산도(Đ) =3.9



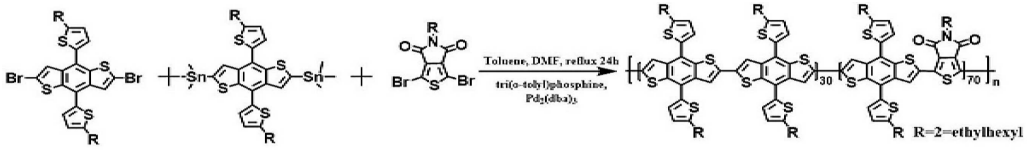
[0121]

[0122] 실시예 3: 랜덤 공중합체 B30T70-6Cl, 수율: 200 mg(95%); 수 평균 분자량(Mn) = 27 kg mol^{-1}, 분산도(Đ) =3.9



[0123]

[0124] 비교예 1: 랜덤 공중합체 B30T70, 수율: 258.8 mg(93%). 수 평균 분자량(Mn) = 24 kg mol^{-1}, 분산도(Đ)=4.5



[0125]

[0126] 상기 실시예 및 비교예에 따라 제조된 고분자의 원소 분석에 의해 측정된 원소 분율을 이하의 표 1에 기재하였다.

표 1

[0127]

구분		C(%)	H(%)	N(%)	O(%)	S(%)	합계 (%)	Cl(%)
실시예 1	이론값	67.92	6.69	1.03	2.34	19.79	97.77	2.23
	측정값	67.35	6.77	0.81	2.73	19.60	97.26	2.74
실시예 2	이론값	64.66	6.23	0.98	2.23	18.84	92.94	7.06
	측정값	65.73	6.9	0.98	2.23	18.84	92.94	7.06
실시예 3	이론값	63.36	6.04	0.96	2.19	18.46	91.01	9.00
	측정값	62.73	6.13	0.66	2.58	18.51	90.61	9.39
비교예 1	이론값	69.42	6.90	1.05	2.40	20.03	99.8	-
	측정값	69.07	7.01	0.85	2.85	19.49	99.27	-

[0128] **3. 태양전지 제조**

[0129] ITO 코팅된 유리 기판을 세제를 사용하여 초음파 세척기를 통해 20분 간 세척하고, 증류수로 씻어주었다. 그 후, 기판은 증류수, 아세톤, 이소프로필알코올 순서대로 초음파 세척기로 20분간 세척하고, 질소 에어건을 통해 건조시켰다. ZnO층은 5000 rpm 속도로 60초 동안 스핀 코팅하고, 200 ℃에서 30분 동안 열처리했다. 그 후에 PEIE 층은 0.2 ㎛ PTFE필터를 사용하여, 5000 rpm 속도로 60초 동안 스핀코팅하고, 110 ℃에서 10분 동안 열처리했다.

[0130] 광활성층은 총 25mg/㎖의 농도로 도너 : 억셉터 = 1 : 2 비율로 클로로벤젠 용매에 녹여 0.45 ㎛ PTFE 필터를 사용하여 여과했다. 그 용액을 1000 rpm 속도로 60초 동안 스핀 코팅하고 열처리 없이 사용했다(이하 "광활성층 필름"이라 함).

[0131] 마지막으로 정공수송층으로 MoO_3 10 nm, 전극으로 Ag 150 nm를 마스크를 끼워 ~5.1 × 10^{-8} Torr의 저진공에서 열증착기로 증착했다.

[0133] **<평가>**

[0134] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체의 흡광 스펙트럼이다. 보다 구체적으로 도 1a는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에 따라 제조된 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체와 $PC_{71}BM$의 LED 및 FL 하에서의 흡광 스펙트럼이고, 도 1b는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에 따라 제조된 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체(도너)와 $PC_{71}BM$(억셉터)를 1 : 2 비율로 혼합하여 제조한 광활성층 필름의 FL 하에서의 흡광 스펙트럼이다.

[0135] 상기 도 1에서 측정된 흡광 스펙트럼의 λ_{max}, λ_{edge} 및 E_g^{opt}를 하기 표 2에 기재하였다.

표 2

[0136]

	λ_{max} (nm)	λ_{edge} (nm)	E_g^{opt} (eV)
실시예 1	555, 601	658	1.88
실시예 2	553, 598	646	1.92
실시예 3	554, 596	649	1.91
비교예 1	554, 601	658	1.88
$PC_{71}BM$	481	721	1.72

[0137] 도 1 표 2를 참조하면, 본 발명의 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체에 있어서, Cl의 도입이 상기 공중합체의 흡광 영역에 큰 영향을 미치지 않는다는 것을 확인할 수 있고, 나아가, 상기 공중합체가 사용된 FL 및 LED 광원을 효율적으로 흡광하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 밴드갭이 비교예 1의 1.88 eV에서 실시예 2가 1.92 eV 및 실시예 3이 1.91 eV로 약간 증가하는 것을 확인할 수 있으며, λ_{edge}에서 약 12nm의 매우 약간의 청색 이동이 동반되는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과로부터 전자 주개 모이어티(moiety)인 BDTT에 Cl 치환체(전자를 받는

특성)가 치환됨으로써 BDTT에서 TPD 단위로의 분자 내 전하 이동 효과가 어느 정도 억제됨을 유추할 수 있다. 또한, 상기 광활성층 필름의 흡수 스펙트럼을 살펴보면, 실시예 1 내지 3 및 비교예 1을 포함하는 광활성층 필름 모두가 가시광선 영역에서 넓은 범위에 걸쳐 충분한 흡수를 나타내며, 억셉터($PC_{71}BM$)가 단파장에서 고분자 도너의 부족한 흡수를 보완하는 것을 확인할 수 있다. 실시예 2 및 실시예 3의 단일 필름은 더 긴 파장에서의 흡수가 약간 청색 이동되었지만, 모든 광활성층 필름은 $PC_{71}BM$의 흡수 능력으로 인해 최대 720 nm까지 동일한 λ_{edge}를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0138] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체의 TGA 스펙트럼 및 DSC 스펙트럼이다. 보다 구체적으로 도 2a는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1의 TGA 스펙트럼이고, 도 2b는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1의 DSC 스펙트럼이다.

[0139] 도 2를 참조하면, 본 발명의 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체는 400 ℃ 이상의 분해 온도를 나타내어 높은 안정성을 보이는 것을 확인할 수 있다. 나아가, 본 발명의 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체는 50 내지 300 ℃의 넓은 온도 범위 내에서 용융(Tm) 및 결정화 온도(Tc)가 나타나지 않음에 따라, 본 발명의 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체에서의 측쇄(곁사슬) 염소화는 비교예 1의 비정질 특성을 유지하여, 결정화를 유도하지 않았음을 확인할 수 있다.

[0140] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 유기 태양전지의 태양광 및 실내 조명에서의 전압에 따른 전류밀도 및 외부양자효율을 도시한 그래프이다. 보다 구체적으로, 도 3a는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1을 포함하는 유기 태양전지의 태양광에서의 전압에 따른 전류밀도를 나타내는 그래프이고, 도 3b는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1을 포함하는 유기 태양전지의 형광등에서의 전압에 따른 전류밀도를 나타내는 그래프이고, 도 3c는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1을 포함하는 유기 태양전지의 LED에서의 전압에 따른 전류밀도를 나타내는 그래프이고, 도 3d는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1의 파장에 따른 외부양자효율을 나타내는 그래프이다.

[0141] 상술한 실시예 1 내지 3 및 비교예 1을 포함하는 유기 태양전지의 파라미터를 이하의 표 3에 기재하였다. 이하의 표 3에서 각 실시예 및 비교예는 상기 실시예 및 비교예를 포함하여 제조된 유기 태양전지를 의미한다.

표 3

[0142]

구분	조건	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA cm^{-2})	FF (%)	PCE (%)
비교예 1	태양광 (AM1.5G)	914±7	10.9±0.3	71.2±1.8	7.2±0.1
실시예 1		927±10	11.0±0.2	73.0±1.2	7.5±0.2
실시예 2		979±6	6.7±0.2	62.6±1.2	3.4±0.2
실시예 3		991±2	3.6±0.2	61.1±1.3	2.2±0.1
비교예 1	FL 1000lx (Irradiance 0.27 mW cm^{-2})	778±15	117.2±3.7	72.2±1.8	22.4±0.5
실시예 1		797±13	120.7±1.0	74.9±1.7	24.0±1.0
실시예 2		811±8	75.1±1.7	60.7±0.8	12.3±0.2
실시예 3		814±4	41.2±1.2	64.6±1.2	7.2±0.2

[0143] 상기 AM(air mass)은 태양광이 지표면에 도달하기 전까지 통과하여야 하는 대기의 일부분으로서, AM = 1/(cos(Θ))를 의미하고, 여기서 Θ는 천정각을 의미한다. 구체적으로 AM0은 대기 바깥에서의 태양광 스펙트럼이며, AM1.5은 태양광이 대기권을 뚫고 들어와 육상에 실질적으로 비추는 태양광 스펙트럼이며 태양이 천정(zenith)에서 48° 에 위치했을 때를 의미한다. 또한, G는 global을 뜻하며, 직사광과 분산광 모두를 포함하는 것이다.도 3 및 표 3을 참조하면, 각 유기 태양전지는 광활성층을 이루는 공중합체에서의 Cl 밀도가 증가함에 따라, V_{OC}의 뚜렷한 증가 추세를 확인할 수 있다. 구체적으로 비교예 1 기반 태양전지는 태양광에서의 V_{OC}가 914 mV로 나타나는 반면, 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 3 각각을 포함하는 태양전지는 927 mV, 979 mV 및 991 mV로 나타나는 것을 확인할 수 있다. 다만, J_{SC} 값은 비교예 1 및 실시예 1을 포함하는 태양전지에서 각각 10.9 mA cm^{-2} 및 11.0 mA cm^{-2}로 나타났으나, 실시예 2 및 실시예 3을 포함하는 태양전지에서 급격히 감소하여 각각 6.7 mA cm^{-2} 및 3.6 mA cm^{-2}로 나타나는 것을 확인할 수 있다. 마찬가지로 FF 값은 실시예 1 기반 태양전지(73%)에 비해 실시예 2 기반 태양전지에서 52.6%로 감소를 나타내었다. 이러한 결과에 따라 실시예 1 기반 태양전지가 7.5%의 가장 높은

PCE를 나타내었고, 실시예 2 및 실시예 3 기반 태양전지는 3.4% 및 2.2%의 낮은 PCE를 나타내었다. 또한, 외부양자효율(EQE) 역시 실시예 2 및 실시예 3 기반 태양전지에서 실시예 1 및 비교예 1 기반 태양전지에 비해 크게 감소된 것을 확인할 수 있다. 상술한 본 발명의 공중합체를 포함하는 태양전지의 태양광 조건 하에서의 결과값들은 형광등, LED 등 실내 조명에서의 결과값과 유사한 경향성이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 즉, 실시예 1 기반 태양전지는 비교예 1 기반 태양전지 대비 비교적 우수한 성능을 나타내었으며, 특히 실시예 1 기반 태양전지는 태양광 조건일 때와 비교하여 실내 조명 조건일 때 약 3.2배 증가된 PCE를 나타내었다.

[0144] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체를 PESA(광전자 분광기)로 측정한 결과 및 이를 바탕으로 산출한 에너지 준위를 도시한 그래프이다. 보다 구체적으로, 도 4a는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1를 PESA로 측정한 결과값을 나타내는 그래프이고, 도 4b는 상기 결과값을 바탕으로 산출한 실시예 1 내지 3 및 비교예 1의 에너지 준위를 나타내는 그래프이다.

[0145] 도 4를 참조하면, 본 발명의 공중합체는 Cl 원자의 전자 당기는 특성으로 인해 Cl 밀도가 증가함에 따라 고분자의 이온화 에너지가 점진적으로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 또한 본 발명의 공중합체는 Cl 밀도가 증가함에 따라 HOMO 레벨이 점진적으로 하향 이동하는 것을 확인할 수 있다. 나아가 억셉터인 $PC_{71}BM$과의 LUMO 레벨 차이(이하 "E_{LUMO}"라 함) 및 HOMO 레벨 차이(이하 "E_{HOMO}"라 함)는 Cl 밀도가 증가함에 따라 감소하는 것을 확인할 수 있는데, 특히 실시예 2 및 실시예 3에서의 E_{HOMO}는 각각 0.22 eV 및 0.12 eV를 나타내어, 전하 분리 상태를 생성하는 데 충분한 추진력을 제공하지 못해 J_{SC} 및 FF의 급격한 감소를 초래할 수 있음을 유추할 수 있다.

[0146] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체의 전하 분리 상태를 도시한 모식도이다. 보다 구체적으로 도 5a는 비교예 1의 전하 분리 상태를 도시한 모식도이고, 도 5b는 실시예 2의 전하 분리 상태를 도시한 모식도이다.

[0147] 도 5를 참조하여 설명하면, 상기 도 4에서 기술한 바와 같이, 비교예 1(혹은 실시예 1)은 억셉터인 $PC_{71}BM$과의 E_{HOMO}가 충분히 높은 값을 나타내어 전하 분리 상태를 생성하는 데에 유리할 수 있으나, 실시예 2(혹은 실시예 3)의 경우, E_{HOMO} 값이 전하 분리 상태를 생성하는 데 충분히 높은 값을 나타내지 않아, 전하를 분리하는 데 불리할 수 있다.

[0148] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체를 순환 전류전압법에 의해 측정한 결과를 도시한 그래프이다. 보다 구체적으로 도 6a는 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1을 순환 전류전압법에 의해 측정한 결과값을 나타내는 그래프이고, 도 6b는 상기 결과값을 기반으로 산출한 에너지 준위를 나타내는 그래프이다.

[0149] 도 6을 참조하면, E_{LUMO} 값은 비교예 1에서 0.52 eV, 실시예 1에서 0.47 eV, 실시예 2에서 0.42 eV, 실시예 3에서 0.36 eV이고, E_{HOMO} 값은 비교예 1에서 0.3 eV, 실시예 1에서 0.25 eV, 실시예 2에서 0.16 eV, 실시예 3에서 0.1 eV인 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 상기 도 4 및 도 5에서 기술한 바와 동일하게, 실시예 2 및 실시예 3은, E_{HOMO} 값이 전하 분리 상태를 생성하는 데 충분히 높은 값을 나타내지 않는 것을 시사한다.

[0150] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체의 AFM 이미지이다. 보다 구체적으로, 도 7a는 비교예 1의 AFM 이미지이고, 도 7b는 실시예 1의 AFM 이미지이고, 도 7c는 실시예 2의 AFM 이미지이고, 도 7d는 실시예 3의 AFM 이미지이다.

[0151] 도 7을 참조하면, 본 발명의 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체는 Cl 밀도가 증가함에 따라 상분리된 형태가 유도되는 것을 확인할 수 있다. 구체적으로 비교예 1에서는 비교적 매끈한 형태를 관찰할 수 있으며, 실시예 3에서는 심한 상분리 형태가 유도된 것을 관찰할 수 있다. 또한, 평균제곱근 거칠기(RMS roughness)가 Cl 밀도가 증가함에 따라 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0152] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 유기 태양전지의 TA 스펙트럼이다. 보다 구체적으로, 도 8a는 비교예 1 기반 태양전지의 TA 스펙트럼이고, 도 8b는 실시예 1 기반 태양전지의 TA 스펙트럼이고, 도 8c는 실시예 2 기반 태양전지의 TA 스펙트럼이고, 도 8d는 실시예 3 기반 태양전지의 TA 스펙트럼이다. 도 8은 400 nm ~ 850 nm의 TA 스펙트럼을 보여 주며, 도너와 억셉터 사이의 계면에서 수명이 긴 캐리어 생성 및 재결합을 최대 500 ns까지 GSB를 모니터링하였다.

[0153] 도 8을 참조하면, 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 기반 태양전지는 620 nm에서 접지 상태 표백(ground state

bleach, 이하 "GSB"라 함)을 확인할 수 있다. 상기 약 620 nm에서 확인된 GSB의 동역학을 분석하여 도 9에 도시하였다.

[0154] 도 9는 일 실시예에 따라 제조된 유기 태양전지의 TA 동역학을 분석한 결과를 도시한 그래프이다.

[0155] 도 8 및 도 9를 참조하면, 620 nm에서 GSB의 동역학을 분석한 결과, 실시예 1 기반 태양전지가 수 나노 초에서 가장 높은 전하 생성 수율과 상대적으로 긴 수명을 보이는 것을 확인할 수 있다. 이는 전하 이동(current transfer) 상태에서의 재결합과 효과적인 전하 분리를 극복하는 긴 수명의 캐리어에 기인한 것으로서, 비교예 1, 실시예 2 및 실시예 3 기반 태양전지에 비해 상대적으로 최적화된 에너지 오프셋을 확인할 수 있다.

[0156] 도 10는 일 실시예에 따라 제조된 유기 태양전지의 태양광(AM1.5G)에서의 J_{ph}-V_{eff} 곡선, 전압 및 전류밀도를 도시한 그래프이다. 보다 구체적으로 도 10a는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 기반 태양전지의 J_{ph}-V_{eff} 곡선을 도시한 그래프이고, 도 10b는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 기반 태양전지의 태양광에서의 V_{OC}를 나타내는 그래프이고, 도 10c는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 기반 태양전지의 태양광에서의 J_{SC}나타내는 그래프이다.

[0157] 도 11은 일 실시예에 따라 제조된 유기 태양전지의 실내 조명에서의 J_{ph}-V_{eff} 곡선, 전압 및 전류밀도를 도시한 그래프이다. 보다 구체적으로 도 11a는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 기반 태양전지의 J_{ph}-V_{eff} 곡선을 도시한 그래프이고, 도 11b는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 기반 태양전지의 실내 조명에서의 V_{OC}를 나타내는 그래프이고, 도 11c는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 기반 태양전지의 실내 조명에서의 J_{SC}나타내는 그래프이다.

[0158] 상기 도 10 및 도 11에 나타난, 태양광(AM1.5G) 및 실내 조명에서의 광전류(J_{ph})의 유효 전압(V_{eff})에 대한 의존성을 측정하여 엑시톤 해리 확률(P_{diss}, J_{SC}/J_{sat})을 계산하여, 하기 표 4에 기재하였다. 이하의 표 4에서 각 실시예 및 비교예는 상기 실시예 및 비교예를 포함하여 제조된 태양전지를 의미한다.

표 4

[0159]

	AM1.5G			실내 조명		
	J_{SC}	J_{sat}	P_{diss} (J_{CS}/J_{sat})	J_{SC}	J_{sat}	P_{diss} (J_{CS}/J_{sat})
비교예 1	10.9	11.07	0.98	117.2	119.73	0.98
실시예 1	11.0	11.70	0.94	120.7	121.67	0.99
실시예 2	6.7	N.A	N.A	75.1	N.A	N.A
실시예 3	3.6	N.A	N.A	41.2	N.A	N.A

[0160] 도 10a, 도 11a 및 표 4를 참조하면, 비교예 1 및 실시예 1 기반 태양전지는 태양광에서 V_{eff}가 1 V인 경우, J_{ph}는 포화된 값을 나타내며, 이로부터 산출된 P_{diss}는 각각 0.98 및 0.94인 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과를 나타내는 태양전지는 엑시톤이 효과적으로 분리되어 전하 수송 및 수집이 유리하다는 특징을 갖는다. 반면, 실시예 2 및 실시예 3 기반 태양전지는 V_{eff}가 2 V로 증가하더라도 J_{ph}값이 불포화된 값을 나타내는 것을 확인할 수 있는데, 이러한 결과는 단분자 재결합 과정이 우세하여 전하 수송 및 수집이 불량하고 결과적으로 J_{SC} 및 FF가 낮은 값을 나타낼 수 있다. 이러한 경향은 실내 조명 조건에서도 유사하게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 또한, 도 10b 및 도 11b를 참조하면, 비교예 1(1.088) 및 실시예 1(1.040) 기반 광전지는 1에 가까운 n 값을 보였으나, 실시예 2 및 실시예 3 기반 광전지는 각각 1.132 및 1.161로 n 값이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 상기 n은 2에 가까워질수록 유기 태양전지 소자에서 단분자 재결합이 증가하는 것을 의미한다. 즉, 상술한 결과는 E_{HOMO}가 작은 값을 나타내는 실시예 2 및 실시예 3 기반 태양전지의 높은 전하 이동 상태 재조합으로 인한 것으로 판단할 수 있다.

[0161] 한편, 도 10c 및 도 11c를 참조하면, 비교예 1, 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 3 기반 태양전지의 s 값은 각각 0.933, 0.927, 0.915 및 0.913으로 약간 감소하는 경향을 확인할 수 있다. 상기 s 값은 1을 기준으로 더 크게 감소된 값을 나타낼수록 이분자 재결합이 증가하는 것을 의미한다. 즉, 상술한 결과는 본 발명의 태양전지에 포함되는 공중합체에 있어서, Cl 밀도가 증가함에 따라 이분자 재결합이 증가한다는 것을 시사한다. 정리하면, 공중합체에서 Cl 밀도가 증가함에 따라 상분리가 점차적으로 일어나고 이에 따라 상호 침투 네트워크가 감소하여

고분자 도너 상에서 자유 정공과 고분자 억셉터 상에서 자유 전자의 재결합으로 이어질 수 있다.

[0162] 본 발명의 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체는 장파장의 흡수가 증가되고, 높은 개방전압과 단락전류 밀도를 가질 수 있다.

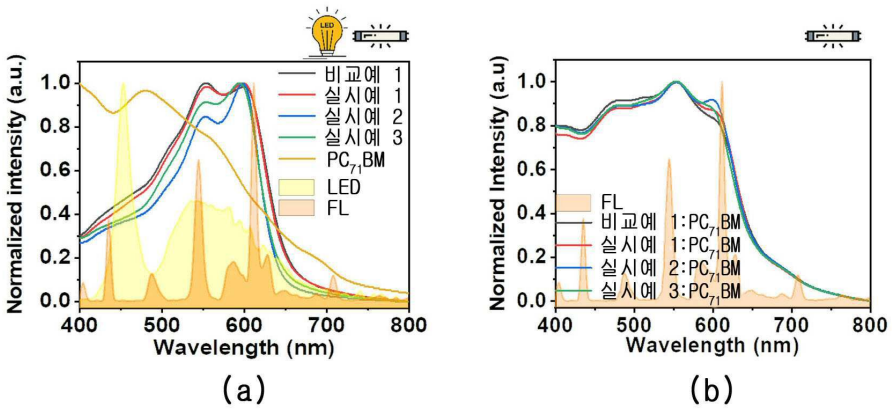
[0163] 또한, 본 발명의 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체를 고분자 도너로서 포함하는 광활성층을 유기 태양전지 및 실내 광전지에 적용함에 따라, 우수한 광전 변환 효율 특성을 나타낼 수 있다.

[0164] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다.

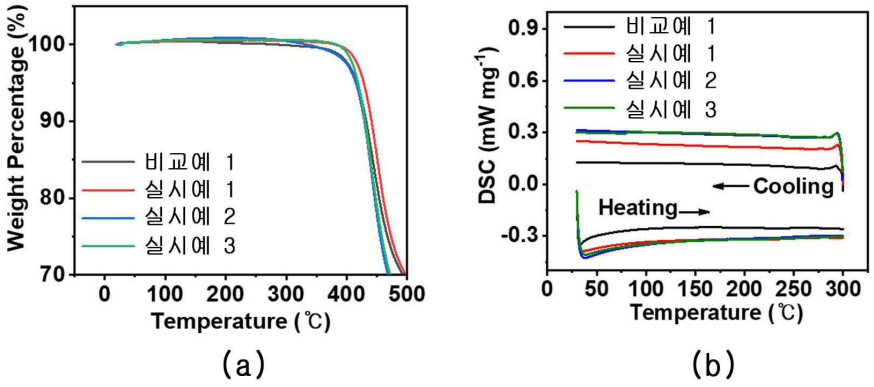
[0165] 따라서, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

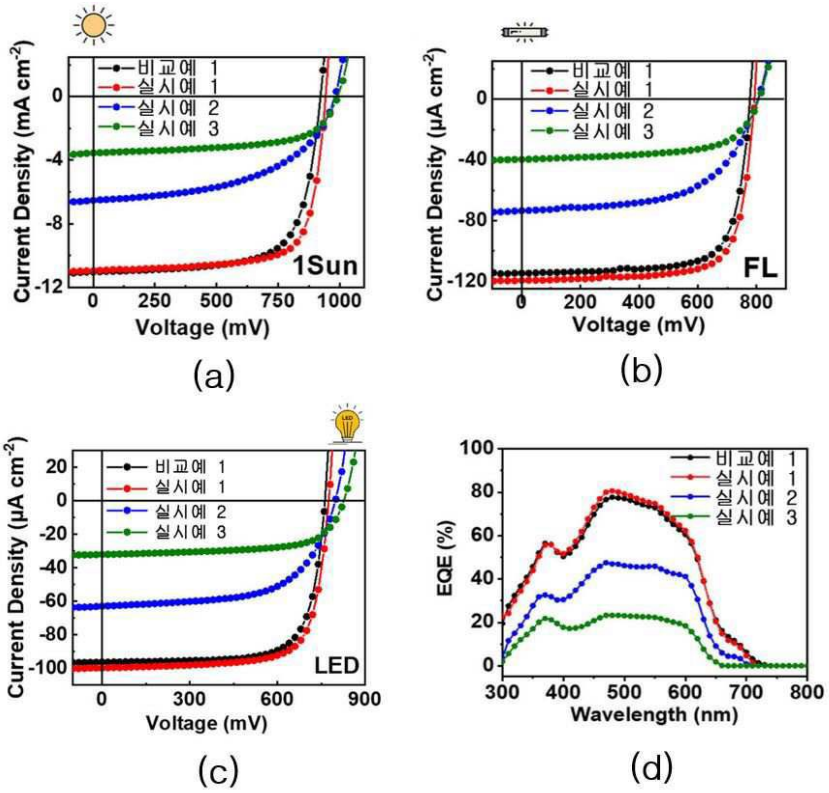
도면1



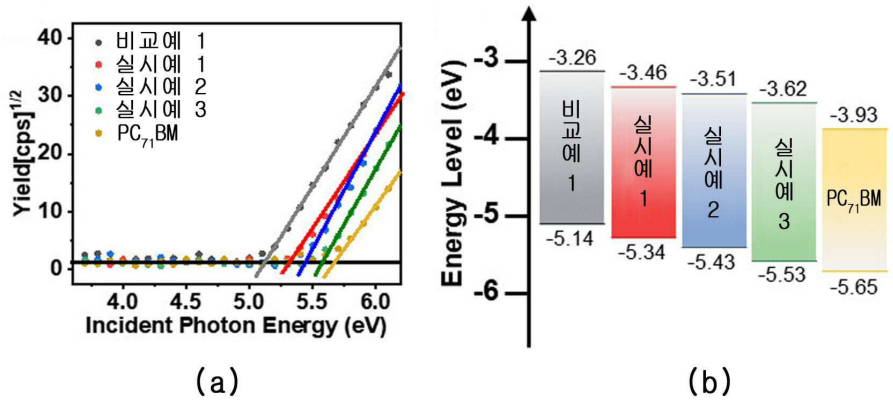
도면2



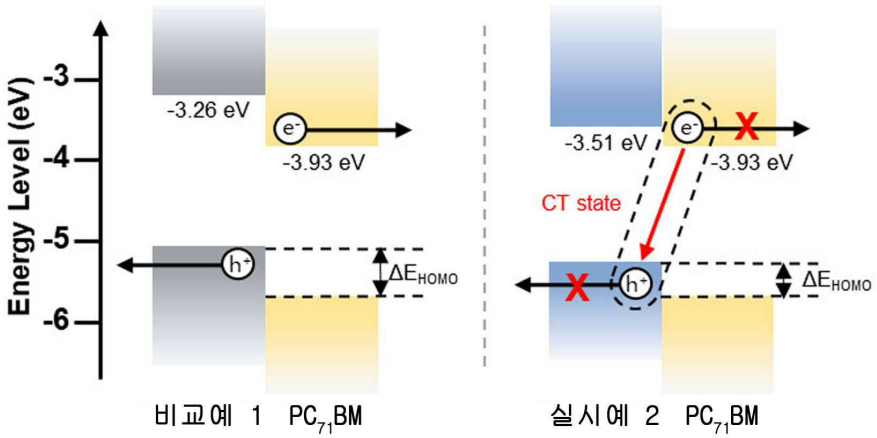
도면3


비교예 1
실시예 1
실시예 2
실시예 3
Current Density (mA cm-2)
Voltage (mV)
1Sun
(a)
Current Density (μA cm-2)
FL
(b)
LED
(c)
EQE (%)
Wavelength (nm)
(d)

도면4

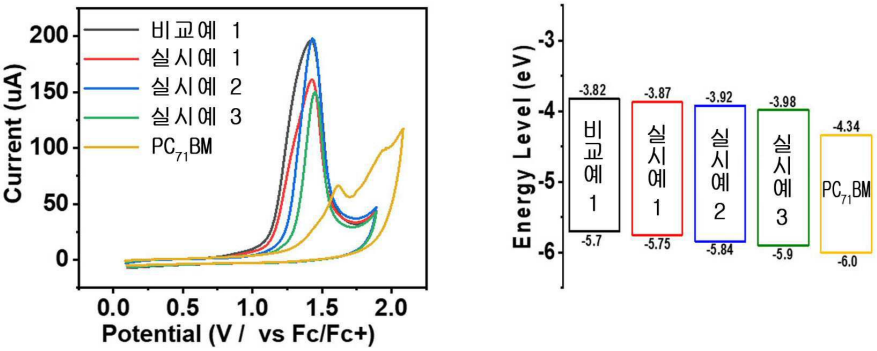

비교예 1
실시예 1
실시예 2
실시예 3
PC71BM
Yield[cps]1/2
Incident Photon Energy (eV)
(a)
Energy Level (eV)
-3.26
-3.46
-3.51
-3.62
-3.93
비교예 1
실시예 1
실시예 2
실시예 3
PC71BM
-5.14
-5.34
-5.43
-5.53
-5.65
(b)

도면5


Energy Level (eV)
-3
-4
-5
-6
-3.26 eV
e⁻
-3.93 eV
h⁺
ΔE_HOMO
비교예 1 PC71BM
-3.51 eV
e⁻
-3.93 eV
CT state
h⁺
ΔE_HOMO
실시예 2 PC71BM

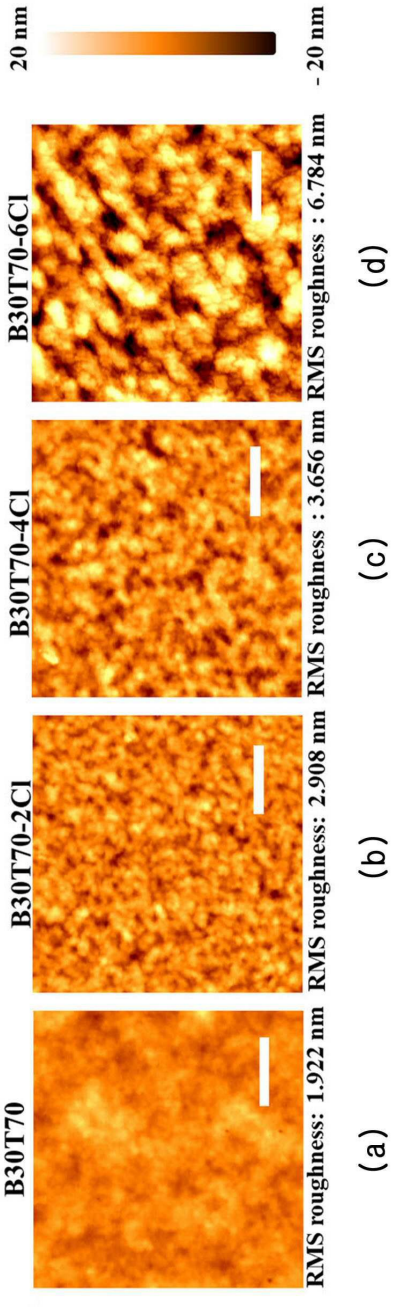
(a) (b)

도면6

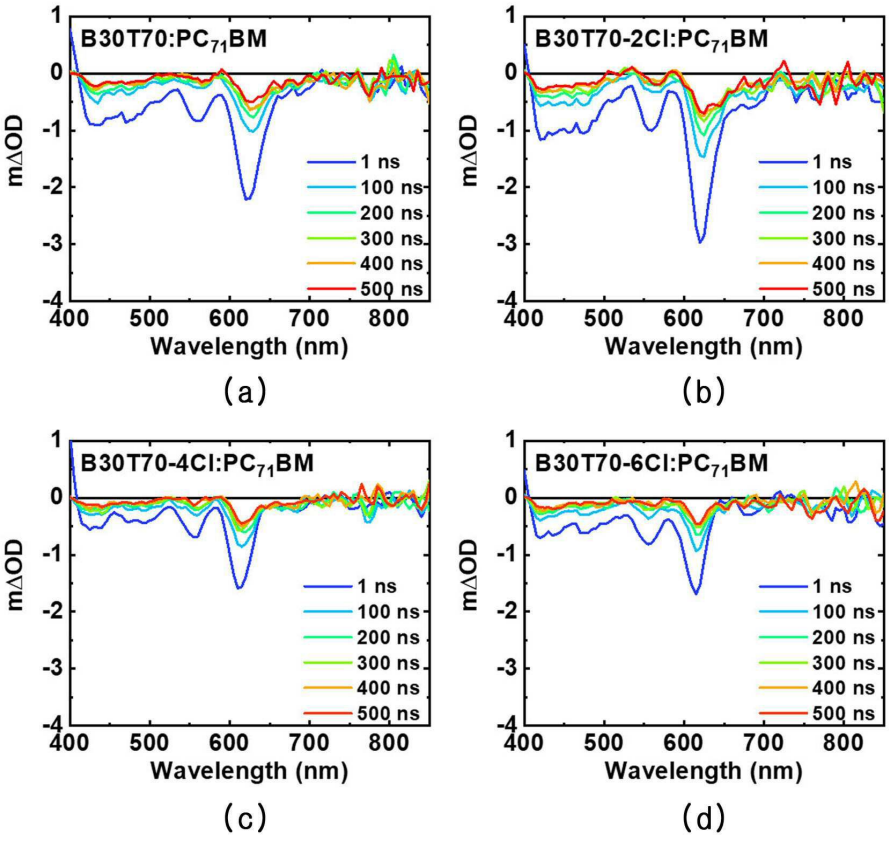

Current (uA)
200
150
100
50
0
비교예 1
실시예 1
실시예 2
실시예 3
PC71BM
0.0 0.5 1.0 1.5 2.0
Potential (V / vs Fc/Fc+)
Energy Level (eV)
-3
-4
-5
-6
-3.82
비교예 1
-5.7
-3.87
실시예 1
-5.75
-3.92
실시예 2
-5.84
-3.98
실시예 3
-5.9
-4.34
PC71BM
-6.0

(a) (b)

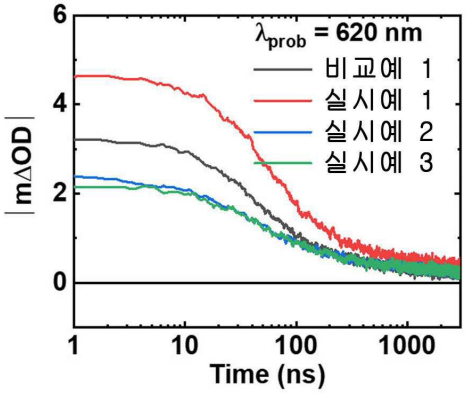
도면7


20 nm
- 20 nm
B30T70
RMS roughness: 1.922 nm
(a)
B30T70-2Cl
RMS roughness: 2.908 nm
(b)
B30T70-4Cl
RMS roughness : 3.656 nm
(c)
B30T70-6Cl
RMS roughness : 6.784 nm
(d)

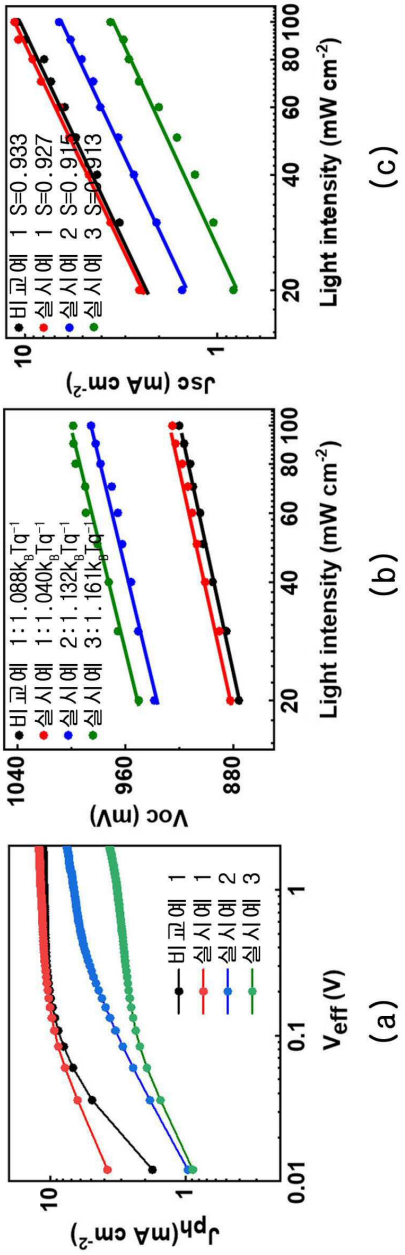
도면8


B30T70:PC71BM
B30T70-2Cl:PC71BM
B30T70-4Cl:PC71BM
B30T70-6Cl:PC71BM
mΔOD
Wavelength (nm)
1 ns
100 ns
200 ns
300 ns
400 ns
500 ns
(a)
(b)
(c)
(d)

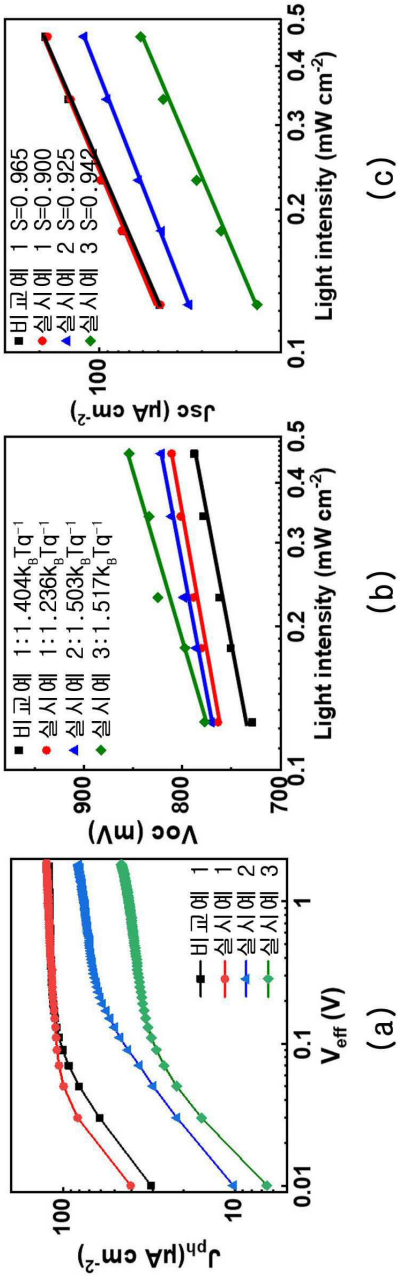
도면9


λprob = 620 nm
비교예 1
실시예 1
실시예 2
실시예 3
|mΔOD|
Time (ns)

도면10


Jph(mA cm-2)
10
1
0.01
0.1
1
Veff (V)
비교예 1
실시예 1
실시예 2
실시예 3
(a)
Voc (mV)
1040
960
880
20
40
60
80 100
Light intensity (mW cm-2)
비교예 1 : 1.088kBTq-1
실시예 1 : 1.040kBTq-1
실시예 2 : 1.132kBTq-1
실시예 3 : 1.161kBTq-1
(b)
Jsc (mA cm-2)
10
1
20
40
60
80 100
Light intensity (mW cm-2)
비교예 1 S=0.933
실시예 1 S=0.927
실시예 2 S=0.915
실시예 3 S=0.913
(c)

도면11


(a)
J_{ph}(μA cm^{-2})
100
10
0.01
0.1
1
V_{eff} (V)
비교예 1
실시예 1 1
실시예 1 2
실시예 1 3
(b)
Voc (mV)
900
800
700
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
Light intensity (mW cm^{-2})
비교예 1:1.404k_BTq^{-1}
실시예 1:1.236k_BTq^{-1}
실시예 2:1.503k_BTq^{-1}
실시예 3:1.517k_BTq^{-1}
(c)
Jsc (μA cm^{-2})
100
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
Light intensity (mW cm^{-2})
비교예 1 S=0.965
실시예 1 S=0.900
실시예 2 S=0.925
실시예 3 S=0.942