



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0052333
(43) 공개일자 2019년05월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 61/12 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
H01L 51/42 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 61/126 (2013.01)
H01L 51/0036 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0147942
(22) 출원일자 2017년11월08일
심사청구일자 2017년11월08일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
최동훈
서울특별시 강남구 학동로38길 22, 101동 205호
박지은
서울특별시 성북구 안암로 87, 504호
조민주
서울특별시 성북구 장월로1길 28, 103동 1302호
(74) 대리인
정은열

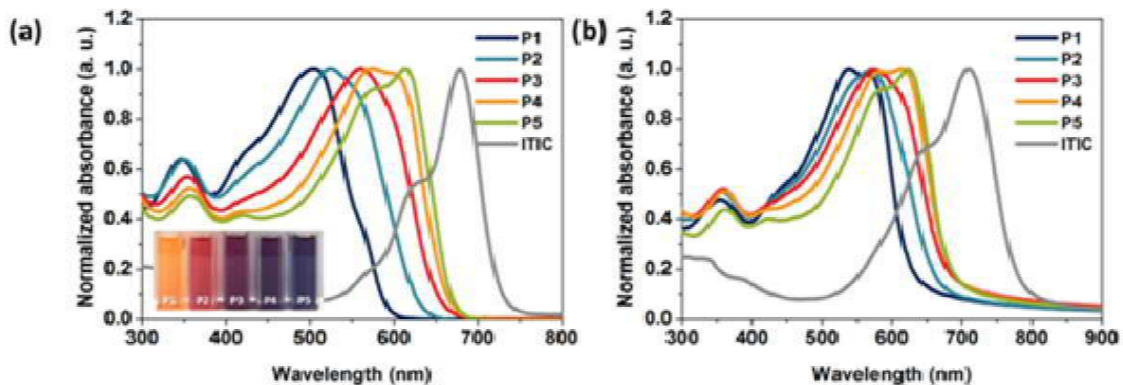
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 메틸렌 싸이오펜 카르복실레이트와 벤조다이싸이오펜을 함유하는 공액형 삼원 공중합체와 이를 이용한 유기태양전지

(57) 요약

본 발명은 메틸렌 싸이오펜 카르복실레이트와 벤조다이싸이오펜을 함유하는 공액형 삼원 공중합체와 이를 이용한 유기태양전지에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 삼원 공중합체는 세 가지 단량체 요소들이 고분자를 이루는 하나의 반복 단위 내에 포함되어, 기존의 전자 주개(donor) - 전자받개(acceptor)의 구조보다 더 고분자의 특성을 다양하게 조절할 수 있고, 이를 통하여 다양한 n-type 재료와 최적화된 조합을 만들 수 있어, 보다 고효율의 태양전지소자를 구현할 수 있다. 또한, 유기태양전지 소자 제조 공정에서 효율을 향상시키기 위한 다양한 후 처리들을 배제 내지 최소화할 수 있어 유기태양전지의 상용화에 큰 역할을 할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 51/42 (2013.01)

C08G 2261/145 (2013.01)

C08G 2261/91 (2013.01)

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

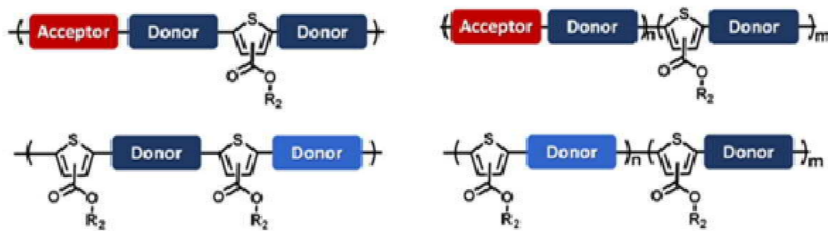
명세서

청구범위

청구항 1

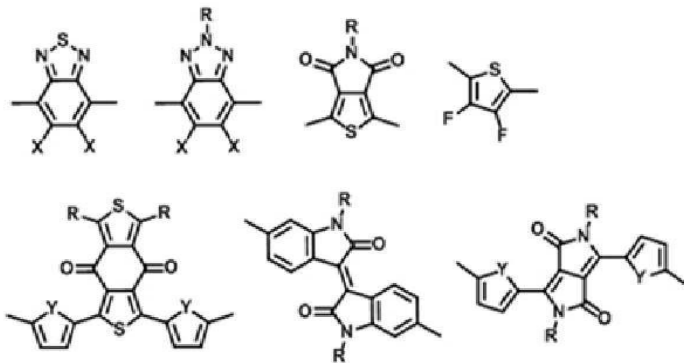
하기 [화학식 1]로 표시되는 구조 중에서 선택되는 어느 하나를 반복단위로 포함하는 삼원 공중합체:

[화학식 1]

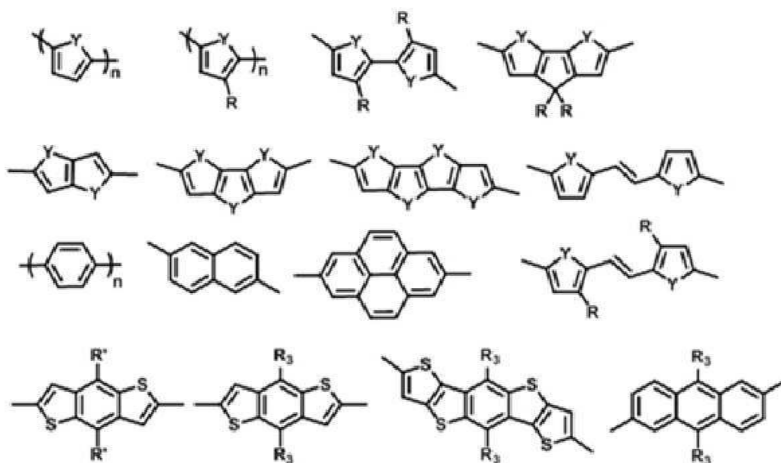


상기 [화학식 1]에서, R_2 는 수소, 중수소 및 탄소수 1 내지 60의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이고, Acceptor는 하기 [구조식 1] 중에서 선택되는 어느 하나이며, Donor는 하기 [구조식 2] 중에서 선택되는 어느 하나이고,

[구조식 1]



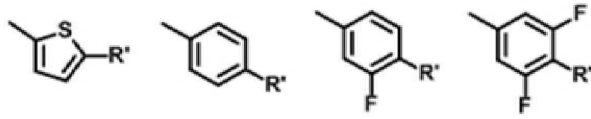
[구조식 2]



상기 [구조식 1] 내지 [구조식 2]에서, R은 수소, 중수소 및 탄소수 1 내지 60의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이고, X는 수소 (H) 또는 플루오린 (F)이며, Y는 S, Se 또는 Te이고, R_3 는 하기 [구조식 3]에서 선택되는

어느 하나이며,

[구조식 3]



상기 [구조식 3]에서, -R'는 R, -O-R, -S-R, -Si-RRR'이고, 상기 R은 수소, 중수소 및 탄소수 1 내지 60의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이며,

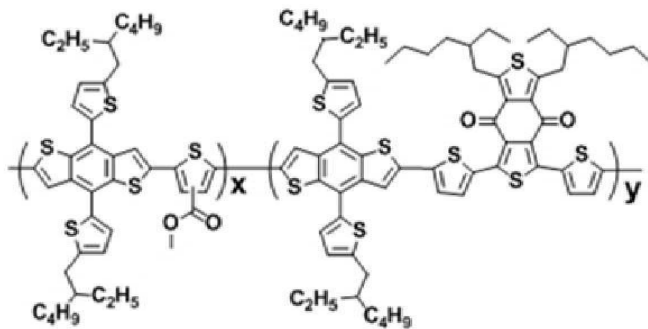
n 및 m은 각각 0보다 크고, n+m은 1이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 [화학식 1]은 하기 [화학식 2]로 표시되는 것을 특징으로 하는 삼원 공중합체:

[화학식 2]



상기 [화학식 2]에서, x는 0.75, y는 0.25; x는 0.5, y는 0.5; x는 0.25, y는 0.75이거나 또는 x는 0.25, y는 0.75이다.

청구항 3

제1항에 따른 삼원 공중합체를 활성층으로 포함하는 유기태양전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다른 하나의 전자 받개 또는 전자 주개를 하나의 빌딩 블록으로 이루고 있는 삼원 공중합체에 관한 것으로서, 단순 공정으로 고효율의 유기태양전지를 구현할 수 있는 삼원 공중합체 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 태양전지가 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] 유기태양전지 연구에서 초창기에 많이 사용되었던 n-type 반도체 물질인 fullerene을 대체하여 다양한 n-type 단분자 또는 고분자를 이용한 non-fullerene 태양전지 연구가 최근에 활발히 진행되고 있다. non-fullerene 소자는 fullerene 기반의 소자보다 흡수 파장을 가시광, 근적외선 영역까지 확장시킬 수 있고, 에너지 밴드갭을

조절하여 개방회로전압 (open circuit voltage, V_{oc}) 향상시킬 수 있다. n-type 물질이 다양화됨에 따라, 이와 동반하여 n-type과 최적의 조합을 위한 p-type 물질 또한 활발히 연구 개발되고 있다.

[0004] 다양한 유기태양전지 연구에서 효율을 향상시키기 위하여 광활성층 제조시 전자주게 고분자와 전자 받게 저분자 또는 고분자를 용해시키기 위하여 두 가지 이상의 용매를 섞어 사용하거나, 활성층 제작 후 다양한 후처리 (thermal annealing, solvent vapor annealing, methanol treatment 등)를 통하여 모폴로지를 개선한다. 뿐만 아니라, 중간층(interlayer)을 삽입하여 직렬 저항을 낮추어 소자의 성능을 최적화하려고 한다.

[0005] 이러한 복잡한 소자 제작공정 과정은 유기 태양전지의 제작비용 등의 경제적인 측면 또는 상업화에 한계점이 될 수 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) J. Mater. Chem. A, 2014,2, 5218-5223 (2014. 01. 21)

발명의 내용

해결하려는 과제

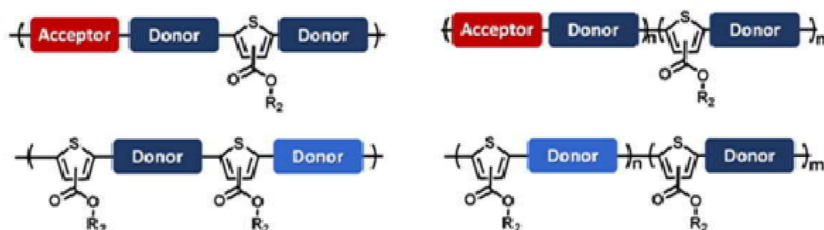
[0007] 따라서, 본 발명은 삼원 공중합체 (터폴리머, terpolymer) 시스템을 도입하여 구조적으로 최적화하고 단순 공정으로도 고효율을 나타내는 새로운 p-type 고분자 재료를 제공하고자 한다.

[0008] 또한, 특성을 다양하게 조절할 수 있는 터폴리머 시스템을 도입하여 고분자를 개질하고, 복잡한 제조 공정이 배제된 단순 공정 과정으로 고효율을 나타낼 수 있는 새로운 p-type 고분자 및 이를 이용한 유기태양전지를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여, 하기 [화학식 1]로 표시되는 구조 중에서 선택되는 어느 하나를 반복 단위로 포함하는 삼원 공중합체를 제공한다.

[0010] [화학식 1]



[0011]

[0012] 상기 [화학식 1]의 구조에 대한 구체적인 설명은 후술하기로 한다.

[0014] 또한, 본 발명은 상기 삼원 공중합체를 활성층으로 포함하는 유기태양전지를 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따른 삼원 공중합체는 세 가지 단량체 요소들이 고분자를 이루는 하나의 반복 단위 내에 포함되어, 기존의 전자 주게(donor) - 전자받게(acceptor)의 구조보다 더 고분자의 특성을 다양하게 조절할 수 있다.

[0016] 또한, 이와 같이 고분자의 특성을 조절하여 다양한 n-type 재료와 최적화된 조합을 만들 수 있어 보다 고효율의 태양전지소자를 구현할 수 있다.

[0017] 또한, 유기태양전지 소자 제조 공정에서 효율을 향상시키기 위한 다양한 후 처리들을 배제 내지 최소화할 수 있

어 유기태양전지의 상용화에 큰 역할을 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018]

도 1은 본 발명의 실시예에 따른 삼원 공중합체의 UV-vis 흡수 스펙트럼으로서, 도 1의 (a)는 클로로프름 용액에서의 스펙트럼이고 (삼도는 용액의 광학이미지임), 도 1의 (b)는 박막(film)에서의 스펙트럼이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 삼원 공중합체 (donor)와 ITIC (acceptor)의 에너지 준위를 나타낸 에너지 다이어그램이다.

도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 PSC의 성능 결과로서, (a) 용매 첨가제가 없는 P1 내지 P5:ITIC (1:1 wt %) 필름으로 만들어진 PSC의 전류 밀도-전압 ($J-V$) 곡선, (b) EQE 스펙트럼, (c) 용매 첨가제 없이 P1, P5 및 ITIC의 혼합 필름으로 제조된 PSC의 $J-V$ 곡선. (d) 본 발명의 비교예로서, 이원 혼합 및 삼원 혼합 (P1:P5:ITIC) 기반 PSC의 PCE 값 비교이다.

도 4는 본 발명에 따른 PSC에 대하여 (a)는 광전류 밀도 (J_{ph}) 대 유효 전압 (V_{eff}) 특성 결과이고, (b) 어두운 조건에서의 PSC의 $J-V$ 곡선이다.

도 5는 본 발명에 따른 P1 내지 P5:ITIC 필름의 AFM 및 TEM 이미지로서, P1:ITIC (a, f), P2:ITIC (b, g), P3:ITIC (c, h), P4:ITIC (d, i), P5:ITIC (e, j), (활성층에는 용매 첨가제 사용하지 않음).

도 6은 본 발명에 따른 P1 내지 P5와 ITIC 혼합 필름의 (a) 2D GIWAXD 패턴, (b) 필름의 면외 프로파일, (c) 면내 프로파일이다.

도 7은 본 발명에 따른 PSC 성능 안정성에 대한 측정 (최대 1000시간 이상) 결과 및 AFM 이미지로서, (a, c-e)는 본 발명에 따른 삼원 공중합체 기반의 PSC (용매: 클로로벤젠)이고, (b, f-h)는 140 °C에서 어닐링된 필름 (0.25 % DIO)으로 제조된 PSC이며, (c, f)는 P1:ITIC, (d, g) P3:ITIC 및 (e, h) P5:ITIC이다.

도 8 (a)는 연속 조명에서 1 시간 동안의 PSC 성능의 안정성을 평가한 결과로서, 각각 P3:ITIC (용매: 클로로벤젠), P3:ITIC (140 °C 어닐링, 0.25 % DIO함유)이고, (b)는 P3:ITIC (DIO 유무) 각각에 대하여 상이한 파장 (623, 697, 626 및 696 nm)에서 필름의 흡수 강도의 변화를 확인한 결과이고, (c) 및 (d)는 각각 $J-V$ 특성이다 ((c)는 P3:ITIC (클로로벤젠) (d) P3:ITIC (140 °C 어닐링, 0.25 % DIO함유)).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019]

이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0020]

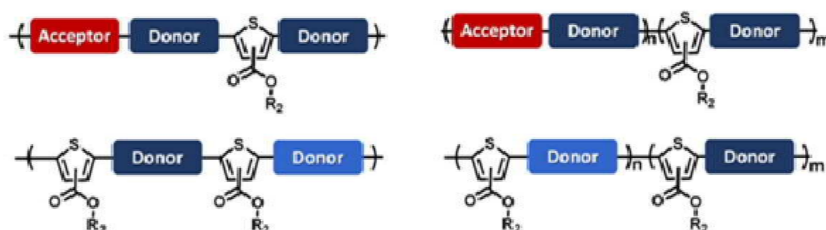
본 발명은 전자 받개로 사용되는 카르복실기가 치환된 싸이오펜 구조를 이용하여 통상적인 용매에 대한 용해성이 우수하고, 단순 공정으로도 뛰어난 소자 능력을 구현할 수 있는 3-메틸 싸이오펜 카르복실레이트계 삼원 공중합체에 관한 것으로서,

[0021]

하기 [화학식 1]로 표시되는 구조 중에서 선택되는 어느 하나를 반복단위로 포함하는 삼원 공중합체에 관한 것이다.

[0022]

[화학식 1]



[0023]

상기 [화학식 1]에서,

[0024]

R_2 는 수소, 중수소 및 탄소수 1 내지 60의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이다.

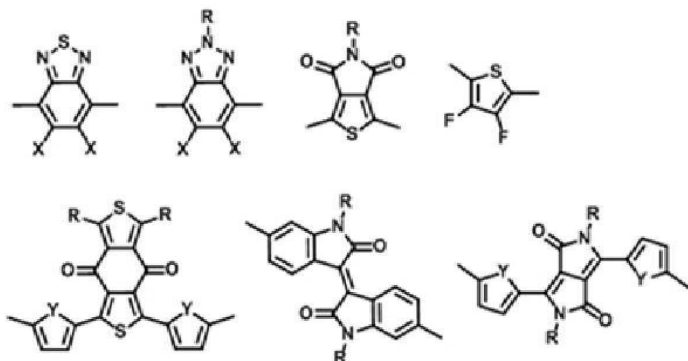
[0025]

Acceptor는 하기 [구조식 1] 중에서 선택되는 어느 하나이며, Donor는 하기 [구조식 2] 중에서 선택되는 어느

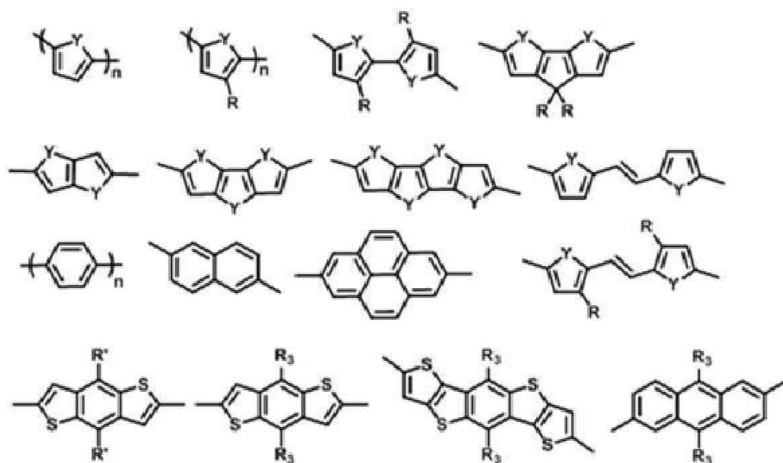
[0026]

하나이다.

[구조식 1]



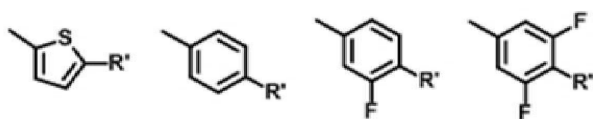
[구조식 2]



상기 [구조식 1] 내지 [구조식 2]에서,

R은 수소, 중수소 및 탄소수 1 내지 60의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이고, X는 수소 (H) 또는 플루오린 (F)이며, Y는 S, Se 또는 Te이고, R₃는 하기 [구조식 3]에서 선택되는 어느 하나이다.

[구조식 3]



상기 [구조식 3]에서,

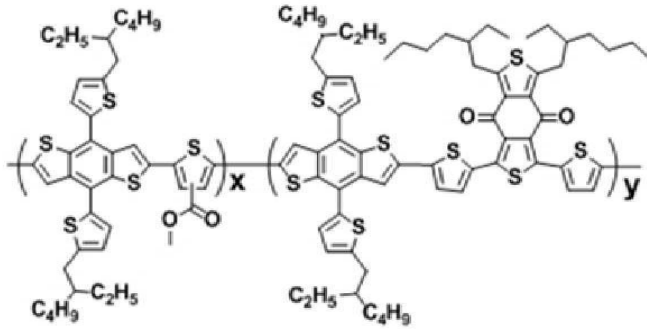
-R'는 R, -O-R, -S-R, -Si-RRR이고, 상기 R은 수소, 중수소 및 탄소수 1 내지 60의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이다.

n 및 m 은 각각 0보다 크고, $n+m$ 은 1로서, 삼원 공중합에서의 단량체의 비율이다.

상기 [화합식 1]에서, 좌측의 규칙적 삼원 공중합체 (regular terpolymer)는 고분자 반복 서열이 A-D-A'-D (또는 A-D-A-D')로 정확하게 정의할 수 있는 고분자 구조체를 의미하고, 우측의 비규칙적인 랜덤 삼원 공중합체는 단량체에 따라서 고분자 구조를 예상할 수 있는 것으로서, 기존 알려진 다양한 전자 주개 (donor, D)와 전자 받게 (acceptor, A) 단량체를 도입하여 삼원 공중합체의 구조체를 다양화시킬 수 있다.

[0040] 본 발명에 따른 [화학식 1]은 구체적인 일 예시로서 하기 [화학식 2]로 표시될 수 있다.

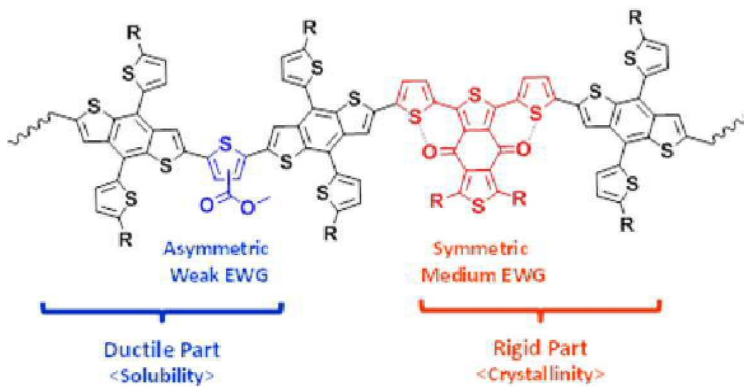
[0041] [화학식 2]



[0042]

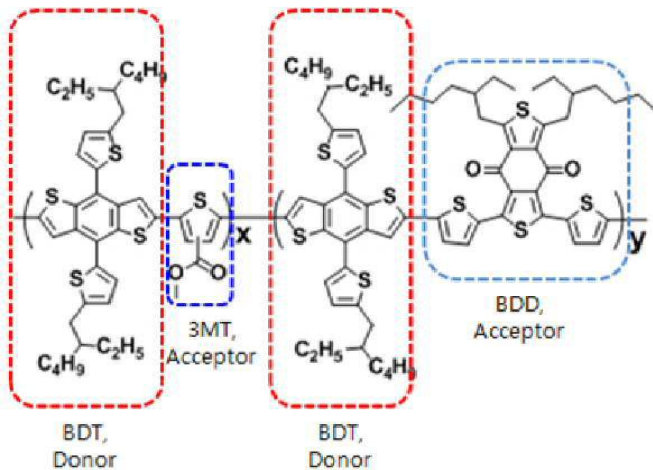
[0043] 상기 [화학식 2]에서, x는 0.75, y는 0.25; x는 0.5, y는 0.5이거나 또는 x는 0.25, y는 0.75이다.

[0045] 본 발명에 따른 삼원 공중합체는 구조적으로 중합체 내에 3-메틸 싸이오펜 카르복실레이트 (3MT)를 포함하여 하기와 같이 비대칭 영역-랜덤한 단량체 배열을 유도하여 상대적으로 비교적 작은 결정 형태를 갖도록 하고, 우수한 용해도를 갖도록 한 것을 특징으로 한다.



[0046]

[0048] 또한, 본 발명에 따른 삼원 공중합체는 단량체를 다양하게 조절하여, 다른 하나의 전자 받개 또는 전자 주개를 하나의 빌딩 블록으로 이루도록 한 것을 특징으로 하고, 구체적으로 상기 [화학식 2]는 아래와 같은 구조를 갖는 것으로 설명할 수 있다.

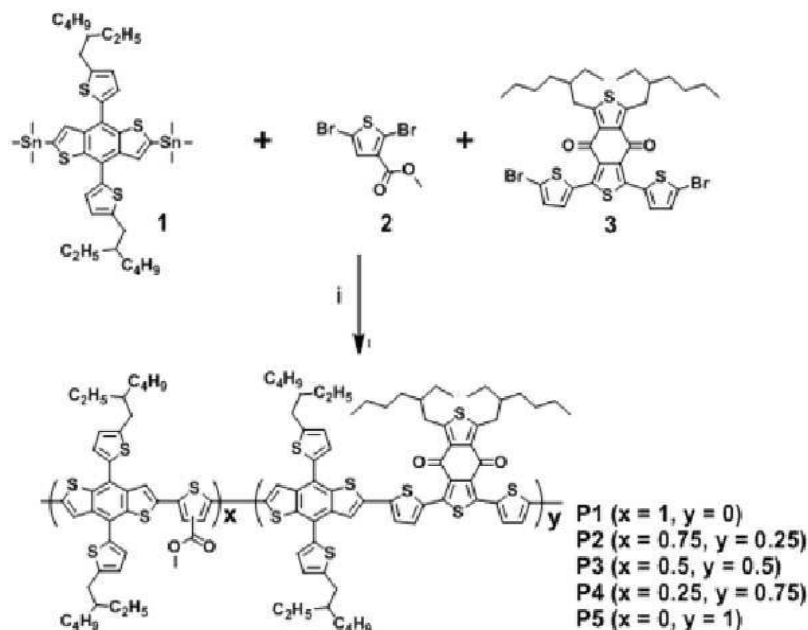


[0049]

- [0051] 상기 [화학식 2]에서, 4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene (BDT) 단위를 전자 주개 단위로 각각 포함하면서, methyl-3-thiophenecarboxylate (3MT)를 약한 전자 받게 단위로, 1,3-bis(2-ethylhexyl)benzo[1,2-*c*:4,5-*c'*]dithiophene-4,8-dione (BDD)를 강한 전자 받게 단위로 한 것을 특징으로 한다.
- [0052] 상기 구조에서 약한 전자 받게인 3MT와 강한 전자 받게인 BDD의 비율을 다양하게 조절함으로써 가시광에서 근적외선 및 원하는 에너지 준위까지 다양한 흡수 범위와 에너지 수준을 효율적으로 구현할 수 있다.
- [0053] 특히, 본 발명에 따른 상기 [화학식 2] 구조에서, *x*는 0.25이고 *y*는 0.75에 해당하는 삼원 공중합체를 이용하여 비-풀러렌(non-fullerene) 유기태양전지 (PSC)로 적용한 결과, 0.95 V의 높은 개방회로 전압 (V_{oc}) 및 17.18 mA/cm²의 개방 회로 전류 밀도로 10.26 %의 높은 전력 변환 효율을 나타내며, 장수명 특성을 갖는다.
- [0054] 이는 활성층 제작 후 다양한 후처리 (thermal annealing, solvent vapor annealing, methanol treatment 등)를 통하여 모폴로지를 개선하지 않고도, 또한 중간층 삽입 등의 구조적 변경 없이 비-풀러렌(non-fullerene) 유형의 PSC 중에서 가장 높은 PCE를 나타내는 것이라 할 수 있다.
- [0056] 이와 같이, 본 발명의 다른 측면은 상기 [화학식 1]로 표시되는 고분자 화합물을 활성층으로 포함하는 유기태양전지에 관한 것이다.
- [0057] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기태양전지는 기관, 투명전극, 정공수송층, 활성층, 전자수송층, 금속전극이 순차적으로 적층된 것일 수 있으며, 본 발명에 따른 상기 [화학식 2]로 표시되는 삼원 공중합체 화합물을 활성층의 p-type으로 사용하는 것을 특징으로 한다.
- [0058] 일반적으로 본 발명에 따른 유기태양전지는 이하 상술하는 방법으로 제조될 수 있으나 이는 일례를 들어 설명하는 것으로 이에 한정이 있는 것은 아니다.
- [0059] 일반적으로 유리기관 / 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.
- [0060] 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.
- [0061] 또한, 활성층은 생성되는 여기자가 쉽게 전자와 정공으로 분리될 수 있도록 형성하여야 하고, 본 발명에서는 활성층에 특징을 갖는 것으로서, 후술하는 실시예에서 확인할 수 있다.
- [0062] 상기 기관은 유리기관 이외에도 플라스틱 기관으로 PET[폴리(에틸렌테레프탈레이트)], PES[폴리(이서술폰)] 등의 소재를 사용할 수 있다.
- [0063] 본 발명에 따른 삼원 공중합체 화합물을 사용하는 활성층은 스크린 인쇄법, 프린팅법, 스핀캐스팅법, 스핀코팅법, 딥핑법 또는 잉크분사법을 통하여 박막으로 형성될 수 있다.
- [0064] 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.
- [0065] 또한 투명전극은 제한이 있는 것은 아니나, ITO(인듐틴옥사이드), ZnO(아연옥사이드), MnO(망간옥사이드) 등이 사용될 수 있다.
- [0067] 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.
- [0069] **합성예 1 내지 3 : 본 발명에 따른 삼원 공중합체의 합성**

[0070] 하기 [반응식 1]에 따라 합성하였으며, 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.

[0072] [반응식 1]



[0073]

[0075] 합성예 1 : 삼원 공중합체 P2의 합성

[0076] 상기 [반응식 1]의 1 (181 mg, 0.2 mmol), 단량체 2 (45.0 mg, 0.15 mmol)과 단량체 3 (15.0 mg, 0.05 mmol)를 20 mL의 톨루엔과 2 mL의 다이메틸포름아미드에 녹였다. 제조된 용액을 질소 조건으로 치환하면서 30 분간 교반하였다. $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (9.2 mg, 2 mol%)과 $\text{P}(\text{o-tolyl})_3$ (12.2 mg, 8 mol%)을 반응기에 넣어주고, 100 °C로 가열하고 24시간 동안 교반하였다. 반응기를 상온으로 식히고, 메탄올에 반응물을 천천히 부가하여 침전물을 수득한 후에, 속실팳(soxhlet) 추출을 통하여, 메탄올, 헥산, 클로로포름을 통해 순서대로 정제하였다. 최종 화합물은 어두운 붉은색 고체로 84 %의 수율로 얻었고, 24.9 kDa의 PDI 2.69를 GPC를 통해서 확인하였다.

[0078] 합성예 2 : 삼원 공중합체 P3의 합성

[0079] 상기 [반응식 1]의 1 (181 mg, 0.2 mmol), 단량체 2 (30.0 mg, 0.10 mmol)과 단량체 3 (77.0 mg, 0.10 mmol)를 20 mL의 톨루엔과 2 mL의 다이메틸포름아미드에 녹였다. 제조된 용액을 질소 조건으로 치환하면서 30 분간 교반하였다. $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (9.2 mg, 2 mol%)과 $\text{P}(\text{o-tolyl})_3$ (12.2 mg, 8 mol%)을 반응기에 넣어주고, 100 °C로 가열하고 24시간 동안 교반하였다. 반응기를 상온으로 식히고, 메탄올에 반응물을 천천히 부가하여 침전물을 수득한 후에, 속실팳(soxhlet) 추출을 통하여, 차례대로 메탄올, 헥산, 클로로포름을 통해 정제하였다. 최종 화합물은 어두운 붉은색 고체로 83 %의 수율로 얻었고, 24.4 kDa의 PDI 3.52를 GPC를 통해서 확인하였다.

[0081] 합성예 3 : 삼원 공중합체 P4의 합성

[0082] 상기 [반응식 1]의 1 (181 mg, 0.2 mmol), 단량체 2 (15.0 mg, 0.05 mmol)과 단량체 3 (115.0 mg, 0.15 mmol)를 20 mL의 톨루엔과 2 mL의 다이메틸포름아미드에 녹였다. 제조된 용액을 질소 조건으로 치환하면서 30 분간

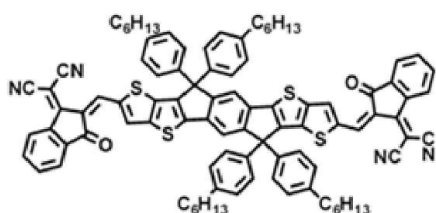
교반하였다. $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (9.2 mg, 2 mol%)과 $\text{P}(\text{o-tolyl})_3$ (12.2 mg, 8 mol%)을 반응기에 넣어주고, 100 °C로 가열하고 24시간 동안 교반하였다. 반응기를 상온으로 식히고, 메탄올에 반응물을 천천히 부가하여 침전물을 수득한 후에, 속실텐(soxhlet) 추출을 통하여, 차례대로 메탄올, 헥산, 클로로포름을 통해 정제하였다. 최종 화합물은 어두운 붉은색 고체로 86 %의 수율로 얻었고, 22.9 kDa의 PDI 2.84를 GPC를 통해서 확인하였다.

실시예 1 내지 3 : 본 발명에 따른 삼원 공중합체와 ITIC를 이용한 비-풀러렌(non-fullerene) 유기태양전지의 제조

하기와 같은 구성 및 구조를 갖는 non-fullerene 유기태양전지를 제조하였다.

인듐 주석 산화물 (ITO) / ZnO (30 nm) / 본 발명에 따른 삼원 공중합체 고분자 (P2, P3, P4):ITIC (85 ~ 95 nm) / MoO_3 (10 nm) / Ag (100 nm)

[ITIC]



UV-오존으로 20 분간 처리한 ITO 패턴 유리 표면에 ZnO 박막을 올리고, ZnO 층을 200 °C에서 1 시간 동안 열처리한 후에, 용매 첨가제를 첨가하지 않은 채로 클로로벤젠 내에서 본 발명에 따른 삼원 공중합체 고분자와 ITIC의 혼합 용액을 스핀-코팅하여 ZnO 층 위에 활성층(0.04 cm^2)으로 제조하였다. 그 후에 10 nm의 MoO_3 층 및 100 nm의 Ag 층을 형성하였다.

태양 시뮬레이터 (Oriel, 1000W)에 의해 공급된 AM 1.5G (100 mW/cm^2)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.

실시예 4 내지 9 : 본 발명에 따른 삼원 공중합체와 ITIC를 이용한 비-풀러렌(non-fullerene) 유기태양전지의 제조

상기 실시예 1 내지 3과 대비하여 용매 첨가제인 DIO, DPE 등을 첨가한 것과, 상기 활성층에 대해서 다양한 온도 범위에서 어닐링한 것을 제외하고는 상기 실시예 1 내지 3과 동일한 방법으로 제조하였다.

상기 실시예 1 내지 9에 대해서 하기 [표 1]에 구체적으로 나타내었다.

표 1

구분	용매 첨가제(Solvent Additive)	어닐링 온도 (Annealing Temp.)
실시예 1 (P2)	-	-
실시예 4 (P2)	-	140 °C
실시예 5 (P2)	0.25% DPE	140 °C
실시예 2 (P3)	-	-
실시예 6 (P3)	-	140 °C
실시예 7 (P3)	0.25% DIO	140 °C
실시예 3 (P4)	-	-

실시예 8 (P4)	-	140 °C
실시예 9 (P4)	0.25% DIO	140 °C

[0099] 실험예

[0100] (1) 본 발명의 실시예에 따라 합성된 삼원 공중합체의 광학 특성을 확인하였으며, 하기 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 삼원 공중합체의 클로로프름 용액 및 박막에서의 UV-vis 흡수 스펙트럼이다.

[0101] 도 1에서 확인할 수 있는 바와 같이, 삼원 공중합체 P2 내지 P4는 분자 내 전하이동 흡수밴드 (각각 523, 559 및 575 nm에서)가 전자 받개에 해당하는 BDD 조성이 증가함에 따라 적색 편이가 일어남을 알 수 있으며, 용액 스펙트럼에 비해서 박막의 흡수 스펙트럼은 적색 편이가 더 많이 일어났다.

[0102] 또한, 하기 [표 2]는 본 발명에 따른 P1 내지 P5 중합체의 물리적, 광학적, 전기화학적 특성을 나타낸 것으로서, P1 내지 P5 중합체 박막의 광 밴드갭은 각각 1.98, 1.87, 1.83, 1.82 및 1.80 eV이고, 역시 BDD 단위의 조성이 증가하면서 광학 밴드갭이 점차 감소한다.

[0103] 즉, P1 내지 P5 중합체에서, 약한 전자 받개인 3MT 단위와, 강한 전자 받개인 BDD 단위를 각각 조절함으로써 본 발명에 따른 삼원 공중합체의 흡수 스펙트럼 범위를 용이하게 조절할 수 있음을 알 수 있다.

표 2

구분	M _n (kDa)	PDI	Absorption (nm)		$\lambda_{\text{cut-off}}$ (nm)	E _g (eV)	E _{ox} (V)	Energy levels (eV)	
			solution	film				HOMO	LUMO
P1	26.7	2.52	504	539	625	1.98	0.99	-5.42	-3.44
P2	24.9	2.69	523	569	664	1.87	0.95	-5.38	-3.51
P3	24.4	3.52	559	574	677	1.83	0.94	-5.37	-3.54
P4	22.9	2.84	575	616	681	1.82	0.94	-5.37	-3.55
P5	20.5	4.13	613	623	687	1.80	0.91	-5.34	-3.54

[0105] M_n : 수평균 분자량

[0106] PDI (Poly dispersity index) : 다분산지수

[0107] HOMO (highest occupied molecular orbital) : 최고점유 분자궤도

[0108] LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) : 최저비점유 분자궤도

[0109] E_g : UV-vis 흡수 스펙트럼으로 측정된 에너지 밴드갭

[0110] E_{ox} : 온셋 산화 전위

[0112] (2) P1 내지 P5 중합체의 에너지 다이어그램을 하기 도 2에 나타내었으며, 상기 [표 2]에서 보는 바와 같이, P1 내지 P5 중합체의 개시 산화 전위 (E_{ox})는 0.99, 0.95, 0.94, 0.94 및 0.91 V이고, 이에 대응하는 HOMO 수준은 각각 -5.42, -5.38, -5.37, -5.37 및 -5.34 eV이다. HOMO 준위와 광학 밴드 갭에서 계산된 LUMO 준위는 각각 P1 내지 P5에 대해 -3.44, -3.51, -3.54, -3.55 및 -3.54 eV이다.

[0113] BDD 함유 반복 그룹이 증가함에 따라, HOMO 및 LUMO는 각각 상층 및 하층으로 이동하며, 이로써 대응하게 밴드 갭이 낮아진다. 이는 중합체 구조에서 3MT와 BDD 단위를 조절하여 중합체의 에너지 준위를 조절할 수 있음을 보여주며, 하기 도 2에서 ITIC의 에너지 레벨과 비교된 중합체의 에너지 레벨을 보면, 본 발명에 따른 중합체와 ITIC 사이에서 광유도에 의한 강한 전하 이동이 가능함을 알 수 있다.

[0115] (3) 상기 실시예 1 내지 9의 본 발명에 따른 삼원 공중합체와 ITIC를 이용한 비-풀러렌(non-fullerene) 유기태 양전지에 대한 성능을 하기 [표 3]에 나타내었다.

표 3

구분	Solvent Additive	Annealing Temp.	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
실시예 1 (P2)		-	0.95	15.76	59.76	8.95
실시예 4 (P2)	-	140 °C	0.94	16.09	63.28	9.57
실시예 5 (P2)	0.25% DPE	140 °C	0.93	16.25	63.66	9.62
실시예 2 (P3)	-	-	0.94	17.18	63.52	10.26
실시예 6 (P3)	-	140 °C	0.91	17.49	66.53	10.59
실시예 7 (P3)	0.25% DIO	140 °C	0.92	17.22	69.56	11.02
실시예 3 (P4)	-	-	0.90	17.19	61.77	9.56
실시예 8 (P4)	-	140 °C	0.89	15.93	67.63	9.59
실시예 9 (P4)	0.25% DIO	140 °C	0.87	16.52	62.07	8.92

본 발명에 따른 삼원 공중합체 기반의 단순 PSC (실시예 1 내지 3)는 0.9 mA 이상의 비교적 높은 개방 회로 전압(V_{oc}) 및 15 mA/cm² 이상의 개방 회로 전류 밀도 (J_{sc}) 값을 각각 나타내었으며, 그리고 BDD 단위의 조성이 증가함에 따라, V_{oc} 는 0.95 V에서 0.90 V로 점차적으로 감소하였으며, 이는 하기 도 2에 나타난 바와 같이 중합체의 HOMO 수준과 ITIC의 LUMO 수준 사이의 차이와 잘 일치하고, P2 내지 P4 기반 단순 PSC는 8.95 ~ 10.26 %로 PCE 값을 나타냈다.

특히, 상기 실시예 2 (P3 : ITIC, 1 : 1 wt %)는 용매 첨가제나 별도의 열처리 과정 없이 제조한 PSC로서, 0.94 V의 높은 V_{oc} 및 17.18 mA/cm²의 J_{sc} , 및 10.26 %의 높은 PCE를 나타내었으며, 이는 특정 중간층 구조와 열처리 없이 용매 첨가제를 첨가하지 않은 비-폴러렌 유기태양전지에서 보고된 값 중에서 가장 높은 것이다.

또한, 본 발명에 따른 유기태양전지 소자의 비교예로서, 본원 발명에 따른 삼원 공중합체 구조가 아닌, P1과 P5의 중량비를 다르게 하여 혼합한 삼원 혼합 (P1:P5:ITIC) 필름 기반의 PSC는 하기 도 3의 (c) 및 (d)에서 보는 바와 같이 상대적으로 열악한 성능을 나타내었다.

이러한 결과에서 확인할 수 있는 바와 같이, 제3 단량체 단위 (예를 들면, BDD)의 상승 효과로 인하여, 본원 발명에 따른 삼원 공중합체를 이용한 소자가 P1, P5를 갖는 삼원 혼합물을 이용한 소자의 경우보다 성능이 월등히 우수하다.

다음으로, 어닐링된 활성층을 사용하고 DIO의 용매 첨가제를 첨가한 P3 기반 PSC의 성능에 대해서 확인한 결과, 0.25 % DIO의 P3 : ITIC와 140 °C에서 10 분의 열 어닐링을 통해 최대 11 %의 PCE 값을 얻었으며, P2 : ITIC 및 P4 : ITIC는 0.25 중량 % DIO 140 °C에서의 열처리는 각각 9.62 %와 9.56 %의 PCE를 보였다(상기 [표 3] 참고). 즉, 동일한 공정 조건에서, P3 삼원 공중합체가 가장 우수한 것으로 확인되었다.

또한, 본 발명 실시예 2에 따른 PSC (P3:ITIC 기반 PSC)는 첨가제의 유무, 활성층에 대한 어닐링 후처리, 특정 중간층 등을 사용한 경우와 비교하여도 성능 수준이 유사함을 확인할 수 있다. 이는 본 발명에 의하여, PSC 제조 공정의 단순화, 우수한 재현성 및 제조 시간 단축과 같은 다양한 이점을 제공한다는 것을 의미한다.

(4) 본 발명에 따른 삼원 공중합체:ITIC-기반 PSC의 외부 양자 효율 (EQE) 스펙트럼을 하기 도 3의 (b)에 나타내었다.

모든 소자는 가시 파장에서 근적외선 파장까지 높은 EQE를 나타내며, 활성층이 효율적으로 엑시톤을 생성하였다. 또한, 500 ~ 700 nm 범위의 높은 EQE 값은 본 발명에 따른 삼원 공중합체 및 ITIC 모두에 의해 기인한 것이고, 특히, 큰 bandgap과 중간 bandgap 단량체 세그먼트를 도너 (donor)로 결합시켜서 보다 바람직한 상보적 흡수 거동에 기인하는 약 500-700 nm에서의 향상된 EQE 값이 확인되었다.

따라서, 500 내지 700 nm의 파장 범위가 태양 방출 스펙트럼에서 가장 강하기 때문에 광 수확 특성을 정확하게 향상시키는데 매우 유리하다.

- [0130] (5) 하기 도 4는 본 발명에 따른 PSC에 대하여 (a)는 광전류 밀도 (J_{ph}) 대 유효 전압 (V_{eff}) 특성 결과이고, (b) 어두운 조건에서의 PSC의 J-V 곡선이고, 최대 엑시톤 생성 속도 (G_{max})는 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.
- [0131] 본 발명에 따른 P3:ITIC 기반 PSC의 G_{max} 및 J_{sat} 값은 다른 PSC의 G_{max} 및 J_{sat} 값보다 높은 것을 알 수 있고, 이는 낮은 수준의 전하 재조합 때문이며, 더 많은 자유 전하 캐리어를 발생시킴으로써 우수한 엑시톤 해리 효율 및 전하 캐리어 형성을 보여주는 것이다.
- [0133] (6) 하기 도 5는 본 발명에 따른 삼원 공중합체:ITIC 필름의 AFM 및 TEM 이미지로서, 각각 P1:ITIC (a, f), P2:ITIC (b, g), P3:ITIC (c, h), P4:ITIC (d, i), P5:ITIC (e, j) 이다 (활성층에 용매 첨가제 사용하지 않음).
- [0134] 도 5에 도시된 바와 같이, 삼원 공중합체:ITIC (1 : 1) 블렌드로 제조된 모든 활성층은 P5:ITIC에 비해 상대적으로 0.4 nm보다 작은 평균 제곱근 거칠기를 갖는 매우 미세하다는 것을 확인할 수 있다. 이는 본원 발명에 따른 랜덤 삼원 공중합체는 고분자 백본의 규칙적인 배열을 방해하여 고분자 백본의 결정화 정도를 완화시켜, ITIC가 중합체 쇄의 네트워크에 쉽게 삽입될 수 있음을 의미한다.
- [0135] 또한, TEM 이미지에서, P1 및 P5와 비교하여 본 발명과 같이 삼원 공중합체로 제조된 PSC가 우수한 성능을 발휘함을 확인할 수 있다.
- [0136] P1 및 P5를 함유하는 블렌드 필름과 비교하여, P3:ITIC 블렌드 필름의 내부 형태는 훨씬 균일하고 나노 크기의 결정 구조로 되어 있으며, 이 구조는 효과적인 전하 수송 채널로서, 효과적인 엑시톤 확산, 전하 분리 및 수송에 보다 유리하다.
- [0137] 따라서, P1 및 P5 보다 최적의 결정성을 갖는 삼원 공중합체를 사용하여 PSC 성능을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0139] (7) 광전지 성능과 고분자 사슬 배열의 관련성을 확인하기 위하여 삼원 공중합체:ITIC 필름에 대하여 그레이징 입사 광각 X선 산란 (grazing incidence wide-angle X ray scattering, GIWAXS)을 수행하고, 하기 도 6은 본 발명에 따른 P1 내지 P5와 ITIC 혼합 필름의 (a) 2D GIWAXD 패턴, (b) 필름의 면외 프로파일, (c) 면내 프로파일이다.
- [0140] P1 내지 P5 고분자는 모두 면외 방향에서 (010) π -스태킹 피크와 면내 방향에서 뚜렷하게 정면 방향으로 (100) 회절을 갖는 것을 확인할 수 있다. 또한, 면내 방향의 (100) 회절 피크의 반치폭 (FWHM)은 3MT 부분의 함유량이 감소함에 따라 점차적으로 감소한다. 즉, 도너 (Donor)에 랜덤하게 결합되는 3MT 부분을 도입하면 사슬 규칙성이 교란되고 필름내의 정렬된 도메인이 감소된다. 또한, BDD 단위의 조성을 증가시키면 rigidity 및 패킹 거동이 촉진되어 고분자 사슬의 결정화가 촉진되는 것을 알 수 있다.
- [0141] P2 내지 P4와 ITIC 블렌드 필름은 하기 도 6에서와 같이, 면외 프로파일에서 π - π 스태킹의 강한 (010) 회절을 나타낸다. 또한, 삼원 공중합체의 회절 거동은 P1과 P5 블렌드 필름의 회절 결과와 유사하게 기관 상에서 직면하는 수직 방향을 나타내었으며, 이는 샌드위치형 PSC에서 전하 캐리어를 수직 방향으로 이송하는 것에 유리하다.
- [0142] 또한, P3:ITIC 필름은 45.75 Å의 가장 작은 결정 응집 길이를 가지며, P3:ITIC가 나노상의 분리 작용을 갖는 최적의 형태임을 알 수 있고, 이러한 GIWAXD 결과에서, 삼원 공중합체 사슬의 기관 상에서 직면하는 수직 방향 지향성 및 ITIC와의 혼합에서 작은 결정 크기를 갖는 경향이 고성능 PSC를 구현할 수 있게 한다.
- [0144] (8) PSC의 유효 수명 특성과 작동 안정성에 대하여 확인하였으며, 하기 도 7은 본 발명에 따른 PSC 성능 안정성에 대한 측정 (최대 1000시간 이상) 결과 및 AFM 이미지로서, (a, c-e)는 P1-P5 PSC (클로로벤젠)이고, (b, f-h)는 140 °C에서 어닐링된 필름(0.25 % DIO)으로 제조된 PSC이며, (c, f)는 P1:ITIC, (d, g) P3:ITIC 및 (e,

h) P5:ITIC이다.

[0145] P1 내지 P5:ITIC 활성층 박막을 갖는 PSC의 PCE는 최대 1000 시간 이상 동안 초기 값의 96.5 %를 유지하였으며, 이에 반하여 DIO 첨가제를 이용한 경우에는 작동 안정성이 16% 정도 감소됨을 확인하였다. 또한, DIO 첨가제를 함유한 활성층은 1000 시간 이후에 많은 마이크로미터 규모의 응집체가 생성됨이 확인되었으며, 이에 반하여 DIO 첨가제를 이용하지 않은 경우에는 균일한 형태를 유지하고 대기 조건에서 1000 시간 후에도 응집체가 생성되지 않았다.

[0147] 또한, DIO가 첨가된 P3:ITIC PSC에 대하여 작동 안정성을 확인하기 위하여 PSC 장치를 연속 조명 (AM 1.5 G 100 mW/cm² 조명) 상태로 유지하고 성능을 주기적으로 측정한 결과, 하기 도 8에서 확인할 수 있는 바와 같이 모든 장치의 성능은 조명/작동시간의 증가에 따라 감소하지만, DIO를 함유하지 않은 P3:ITIC 기반 PSC가 보다 우수한 안정성을 나타내었다.

[0148] 하기 도 8의 (b)에서 보는 바와 같이 0.25 % DIO를 함유하는 P3:ITIC 필름의 흡수 강도는 1 시간의 조명 후에 초기 흡수 강도의 P3 (626 nm에서) 및 ITIC (696 nm에서)의 피크 이하로 떨어졌다. 이는 DIO 첨가제로 인하여 P3와 ITIC 모두에서 공액 고리 구조의 분해가 쉽게 발생하기 때문이다.

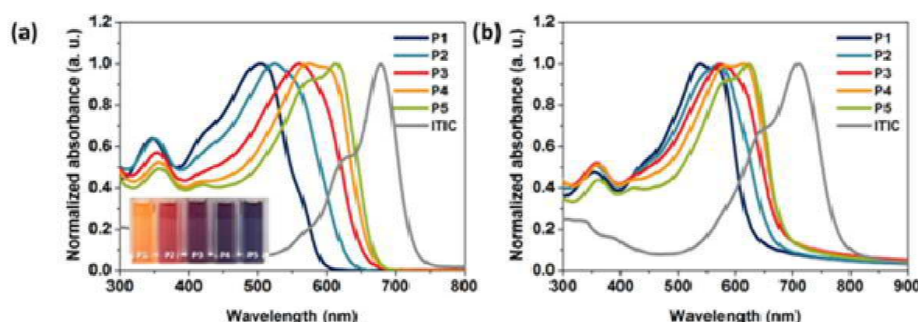
[0149] 또한, 연속 조명 전후의 형태학적 변화와 비교하기 위해 AFM을 측정한 결과, DIO 혼합 필름은 1 시간의 조명 후에 많은 마이크로미터 규모의 응집체를 생성되고, 반면에, DIO를 함유하지 않은 경우에는 동질 형태로 강한 지속성을 나타내고, 1 시간의 조명 후에도 응집체가 관찰되지 않았다. 이러한 결과로부터 본 발명에 따른 P3:ITIC의 작동 안정성은 매우 우수하고 광 안정성에 기인하는 것임을 알 수 있다.

[0151] 상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 삼원 공중합체 유도체는 BDT, 3MT 및 BDD에 기초한 것을 특징으로 하고, 3MT 및 BDD 단량체를 중합체 구조에 첨가하고 그 양을 조절함으로써, 광학, 전기 화학적 특성을 효과적으로 제어할 수 있고, 우수한 전기 화학적 특성을 구현한다.

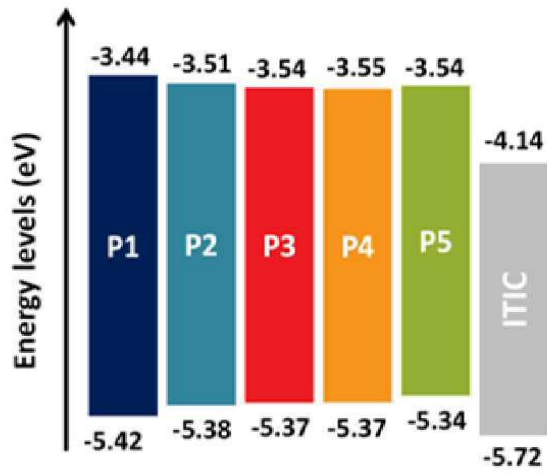
[0152] 특히, P3:ITIC (1:1 wt %)의 필름은 PSC에서 0.95 V의 높은 V_{oc} 및 17.18 mA/cm²의 J_{sc} 로 10.26 %의 높은 PCE를 나타내며, 이는 활성층으로 특별한 처리 없이 캐스팅된 혼합 필름으로 제조된 비-폴러렌 PSC에서 가장 높은 값이며, 종래의 PTB7-Th:ITIC 기반 PSC 보다 훨씬 높다. 또한, 본 발명에 따른 삼원 공중합체 유도체 기반의 PSC 장치는 1100 시간 동안의 우수한 장수명 특성을 보여 작동 안정성이 뛰어나, 본 발명에 따라 저비용, 간단한 공정으로 높은 안정성과 우수한 효율을 갖는 PSC를 구현할 수 있다.

도면

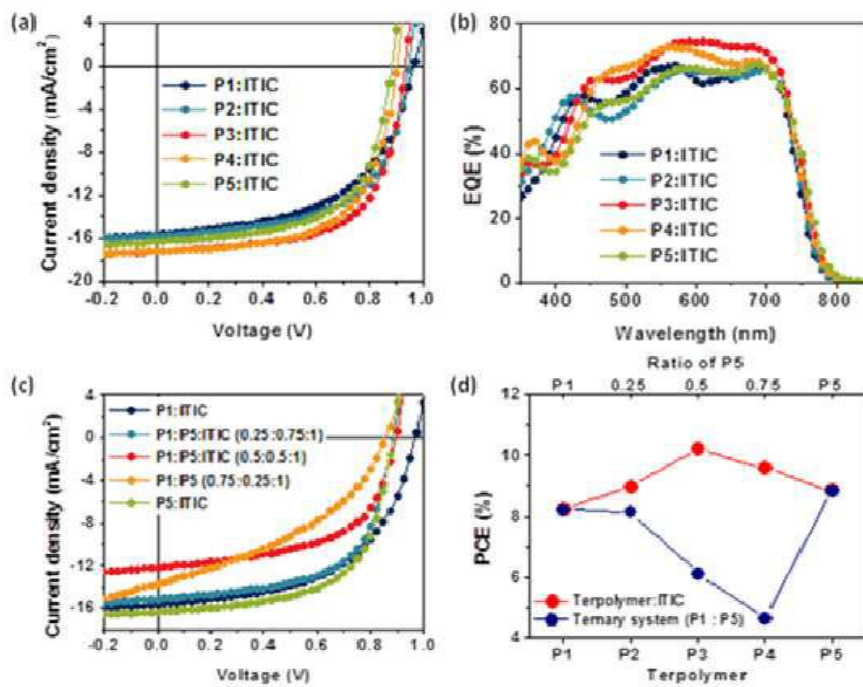
도면1



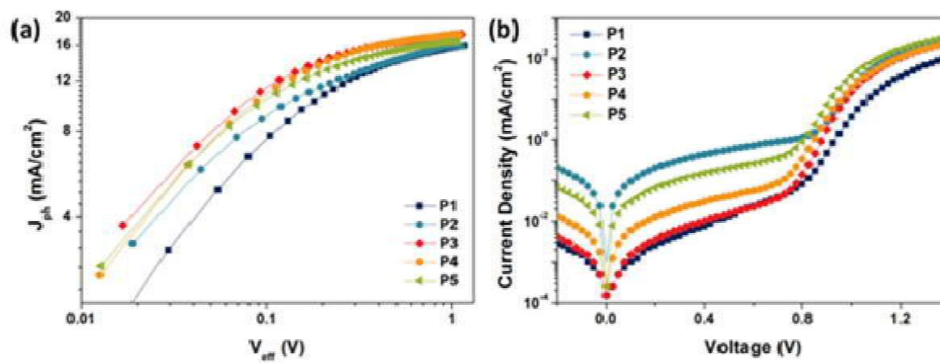
도면2



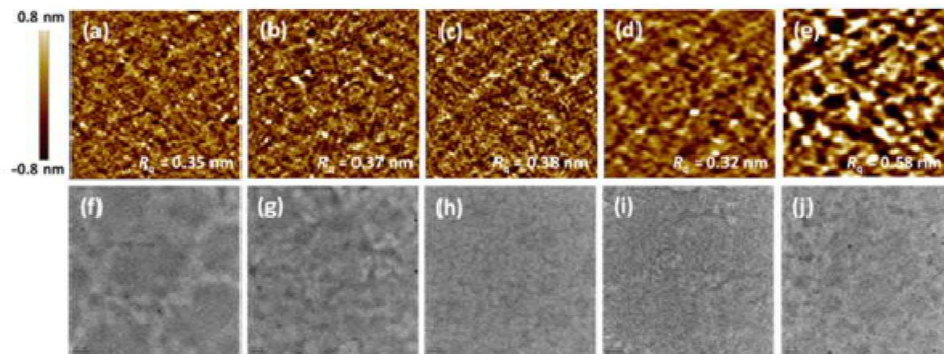
도면3



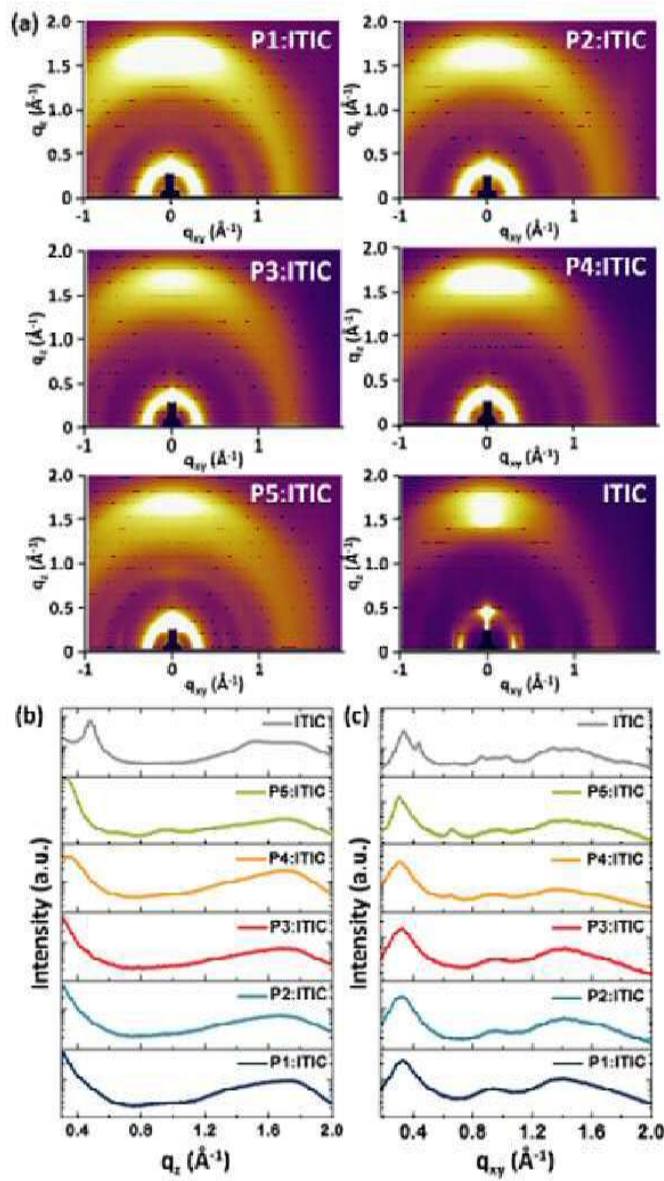
도면4



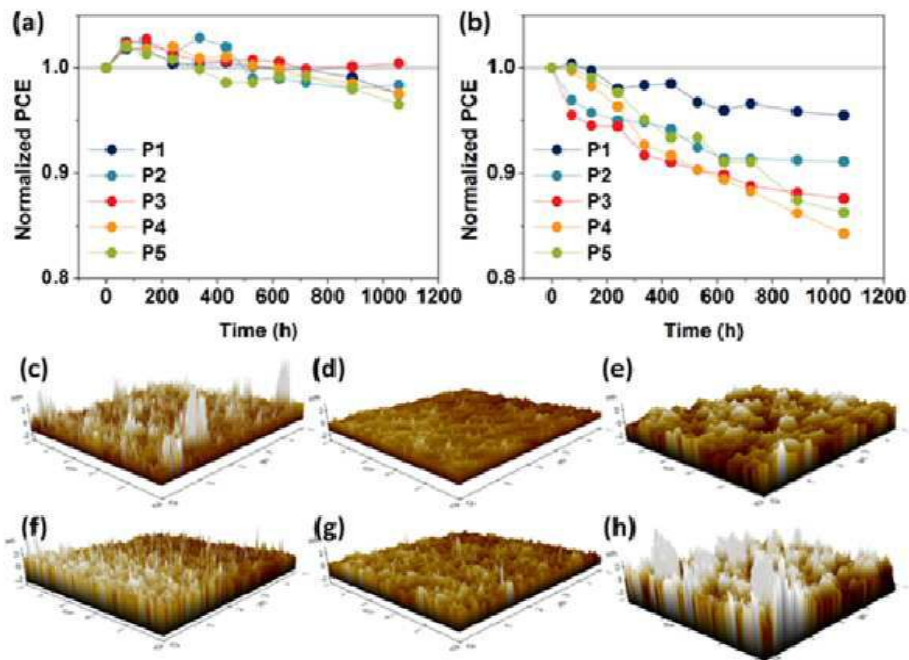
도면5



도면6



도면7



도면8

