



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0035880

(43) 공개일자 2025년03월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H10K 85/10 (2023.01) H10K 30/50 (2023.01)

H10K 30/81 (2023.01) H10K 71/60 (2023.01)

(52) CPC특허분류

H10K 85/113 (2023.02)

H10K 30/50 (2023.02)

(21) 출원번호 10-2023-0118449

(22) 출원일자 2023년09월06일

심사청구일자 2023년09월06일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

경상국립대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

심재원

서울특별시 성동구 매봉길 15, 103동 601호(옥수동, 래미안 옥수 리버젠)

김윤희

경상남도 진주시 석감로 45, 110동 1301호(평거동, 들말홍한아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

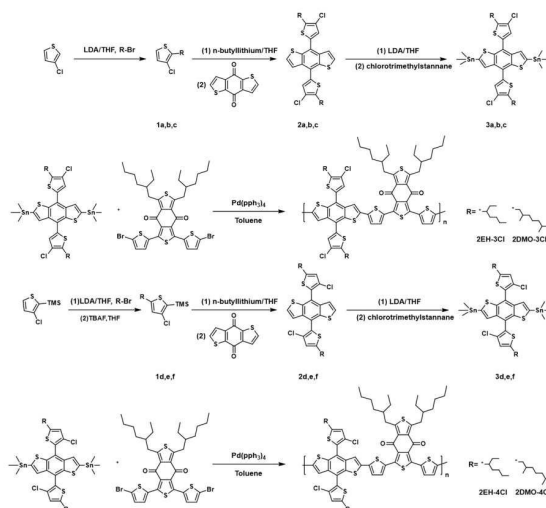
송인호, 윤형근, 최관락

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 유기 흡광소재 고분자 구조 미세조정을 통한 실내 광전지 제작 방법 및 이에 의해 제조된 실내 광전지

(57) 요약

본 발명은 유기 흡광소재 고분자 구조 미세조정을 통한 실내 광전지 제작 방법 및 이에 의해 제조된 실내 광전지를 개시한다. 본 발명에 따르면, 실내 광이 통과하는 투명전극; 상기 실내 광에 의해 여기자를 생성하고 상기 여기자를 양전하와 음전하로 분리하는 도너층과 엑셉터층을 포함하는 광활성층; 및 상기 음전하를 흡수하는 금속전극을 포함하되, 상기 도너층은, 기준 고분자 PM7(PBDB-EH-3C1)의 곁가지가 치환된 PBDB-EH-4C1, PBDB-DMO-3C1, PBDB-DMO-4C1 중 하나의 구조를 갖는 실내 광전지가 제공된다.

대표도 - 도1

(52) CPC특허분류

H10K 30/81 (2023.02)

H10K 71/60 (2023.02)

(72) 발명자

권순기

경상남도 진주시 가좌안골길21번길 5, 101동 1103호(가좌동, 가좌제일풍경채)

김상현

경기도 의왕시 내손로 14, 215동 2102호(내손동)

홍광표

전라북도 전주시 완산구 메너머1길 14-15, 1층(중화산동2가)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711189343
과제번호	2022R1A2C2009523
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	전일 동작 광전지 개발을 위한 약광 발전 한계 돌파 연구
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

실내 광전지로서,

실내 광이 통과하는 투명전극;

상기 실내 광에 의해 여기자를 생성하고 상기 여기자를 양전하와 음전하로 분리하는 도너층과 억셉터층을 포함하는 광활성층; 및

상기 음전하를 흡수하는 금속전극을 포함하되,

상기 도너층은, 기준 고분자 PM7(PBDB-EH-3C1)의 결가지가 치환된 PBDB-EH-4C1, PBDB-DMO-3C1, PBDB-DMO-4C1 중 하나의 구조를 갖는 실내 광전지.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 PBDB-EH-4C1, PBDB-DMO-3C1, PBDB-DMO-4C1는 상기 PM7 내의 BDT(benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene) 단의 염소 위치와 결가지의 길이의 제어에 의해 생성되는 상기 실내 광전지.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 결가지의 치환에 따른 분자 적층 분석 GIWAXS(Grazing incident wide angle X-ray scattering) 이미지를 통해 상기 PBDB-EH-4C1, PBDB-DMO-3C1, PBDB-DMO-4C1 각각을 포함하는 광활성층의 결정립(Crystal coherence length)을 분석하여 상기 PBDB-EH-4C1, PBDB-DMO-3C1, PBDB-DMO-4C1 중 하나가 결정되는 실내 광전지.

청구항 4

제3항에 있어서

상기 결가지의 치환에 따른 표면 거칠기 분석 이미지를 통해 계면에 존재할 수 있는 결함을 파악하여 상기 PBDB-EH-4C1, PBDB-DMO-3C1, PBDB-DMO-4C1 중 하나가 결정되는 실내 광전지.

청구항 5

제4항에 있어서

LED 및 할로젠 조명 하에서의 전류전압 특성을 평가하여 상기 PBDB-EH-4C1, PBDB-DMO-3C1, PBDB-DMO-4C1 중 하나가 결정되는 실내 광전지.

청구항 6

제5항에 있어서

상기 억셉터층은 Y6(BTP-4F)이고, 상기 도너층은, PBDB-DMO-4C1인 실내 광전지.

청구항 7

실내 광전지 제작 방법으로서,

실내 광이 통과하는 투명전극을 형성하는 단계;

상기 투명 전극 상에 상기 실내 광에 의해 여기자를 생성하고 상기 여기자를 양전하와 음전하로 분리하는 도너층과 억셉터층을 포함하는 광활성층을 형성하는 단계; 및

상기 광활성층 상에 상기 음전하를 흡수하는 금속전극을 형성하는 단계;

상기 도너층은, 기준 고분자 PM7(PBDB-T-2C1)의 결가지가 치환된 PBDB-EH-4C1, PBDB-DMO-3C1, PBDB-DMO-4C1 중 하나의 구조를 갖는 실내 광전지 제작 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기 흡광소재 고분자 구조 미세조정을 통한 실내 광전지 제작 방법 및 이에 의해 제조된 실내 광전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 광전지는 기본적으로 에너지가 충분한 광자를 받아 전력으로 변환하는 것에 목적을 둔다.

[0003] 태양광전지는 광량이 풍부한 태양광(분광조사강도: $100\text{mW}/\text{cm}^2$)의 입사에 의해 상대적으로 큰 광전류를 발생시키고, 이를 효율적으로 수집함으로써 전력 생산에 기여한다.

[0004] 그러나 실내 광전지는 광량이 극도로 낮으며(분광조사강도: LED 1000lx = $0.23\text{mW}/\text{cm}^2$, 할로겐 램프 1000lx = $7.0\text{mW}/\text{cm}^2$), 이로 인해 광전류가 제한된다.

[0005] 이에 따라 실내 광전지의 광전기적 특성 최적화는 태양광전지의 최적화와 다른 접근을 요구한다.

[0006] 최근 비풀러렌 억셉터 물질(non-fullerene acceptor, NFA)의 개발로 인해, 비교적 결정도가 높은 유기 광전지의 개발이 가능하게 되었으며, 이를 통해 실내 광전효율 뿐만 아니라 태양광 광전효율의 비약적인 발전이 이루어지고 있다.

[0007] 이는 고성능으로 알려진 NFA인 Y6(BTP-4F)의 HOMO(highest occupied molecular orbital) 준위와 유사한 HOMO 준위를 가지는 고분자(이는 정공의 이동 과정에서 발생하는 광 전압 손실을 최소화하기 위한 고분자 설계이며, 동시에 정공 수송효율을 높이기 위함임) 도너 PM6와 이를 염소화(Chlorinated)한 PM7을 위주로 보고되고 있으며, 최대효율 15.8%의 태양광 발전 효율과 30.1%(LED 3000K 1650lx 조사)의 실내광 기반 발전효율이 보고되고 있다.

[0008] 그러나 PM6와 PM7은 양산화에 있어 두가지 큰 문제가 존재하며, 이는 기술의 상업화에 큰 지장을 끼칠 수 있다.

[0009] 첫번째 문제는, 분자량에 대한 지나치게 높은 민감도를 포함한다.

[0010] 기존 보고에 따르면, 분자량에 따라 광전효율이 크게 좌우되며, 이는 재현성 문제와 공정비용의 증가를 초래한다. 이를 해결하기 위해, 무작위 중합(Random polymerization)이 일부 연구되고 있으며, 상당한 진전이 있다.

[0011] 상업화에 제약이 존재하는 문제로, 고분자 구조의 작은 변화에도 큰 박막 형성도(Morphology) 변화를 야기한다.

[0012] 박막 형성도는 전하의 수송 및 광 여기자(Exciton)의 상분리, 재결합을 야기하는 결함, 곡선인자(Fill factor, FF)의 감소를 야기할 수 있으며, 이는 양산 과정에서 정제 공정이 추가됨으로써 비용과 제작 소요 시간에 문제를 발생시킨다.

[0013] 태양광전지 최적화를 위한 고분자 구조 변경 및 기능기(Alkyl functional group) 추가와 같은 연구가 다수 보고되고 있으나, 박막 형성도에 크게 성능이 좌우되는 실내 광전지 연구는 미흡한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0014] (특허문헌 0001) 등록특허 10-2248034

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0015] 상기한 종래기술의 문제점을 해결하기 위해, 본 발명은 실내 광전지의 효율을 높일 수 있는 유기 흡광소재 고분자 구조 미세조정을 통한 실내 광전지 제작 방법 및 이에 의해 제조된 실내 광전지를 제안하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0016] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 실내 광전지로서, 실내 광이 통과하는 투명전극; 상기 실내 광에 의해 여기자를 생성하고 상기 여기자를 양전하와 음전하로 분리하는 도너층과 엑셉터층을 포함하는 광활성층; 및 상기 음전하를 흡수하는 금속전극을 포함하되, 상기 도너층은, 기준 고분자 PM7(PBDB-EH-3C1)의 결가지가 치환된 PBDB-EH-4C1, PBDB-DMO-3C1, PBDB-DMO-4C1 중 하나의 구조를 갖는 실내 광전지가 제공된다.
- [0017] 상기 PBDB-EH-4C1, PBDB-DMO-3C1, PBDB-DMO-4C1는 상기 PM7 내의 BDT(benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene) 단의 염소 위치와 결가지의 길이의 제어에 의해 생성될 수 있다.
- [0018] 상기 결가지의 치환에 따른 분자 적층 분석 GIWAXS(Grazing incident wide angle X-ray scattering) 이미지를 통해 상기 PBDB-EH-4C1, PBDB-DMO-3C1, PBDB-DMO-4C1 각각을 포함하는 광활성층의 결정립(Crystal coherence length)을 분석하여 상기 PBDB-EH-4C1, PBDB-DMO-3C1, PBDB-DMO-4C1 중 하나가 결정될 수 있다.
- [0019] 상기 결가지의 치환에 따른 표면 거칠기 분석 이미지를 통해 계면에 존재할 수 있는 결함을 파악하여 상기 PBDB-EH-4C1, PBDB-DMO-3C1, PBDB-DMO-4C1 중 하나가 결정될 수 있다.
- [0020] LED 및 할로젠 조명 하에서의 전류전압 특성을 평가하여 상기 PBDB-EH-4C1, PBDB-DMO-3C1, PBDB-DMO-4C1 중 하나가 결정될 수 있다.
- [0021] 상기 엑셉터층은 Y6(BTP-4F)이고, 상기 도너층은, PBDB-DMO-4C1일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 실내 광전지 제작 방법으로서, 실내 광이 통과하는 투명전극을 형성하는 단계; 상기 투명 전극 상에 상기 실내 광에 의해 여기자를 생성하고 상기 여기자를 양전하와 음전하로 분리하는 도너층과 엑셉터층을 포함하는 광활성층을 형성하는 단계; 및 상기 광활성층 상에 상기 음전하를 흡수하는 금속전극을 형성하는 단계; 상기 도너층은, 기준 고분자 PM7(PBDB-T-2C1)의 결가지가 치환된 PBDB-EH-4C1, PBDB-DMO-3C1, PBDB-DMO-4C1 중 하나의 구조를 갖는 실내 광전지 제작 방법이 제공된다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명에 따르면, 고분자 도너 PBDB-EH-3C1의 결가지 치환을 통해 실내 광전지 최적화가 가능한 장점이 있다.
- [0024] 본 발명에 따르면, PBDB-EH-4C1과 PBDB-DMO-4C1를 통해 각각 실내 광원에서 126%, 136% 증가한 J_{sc} 를 기록했으며, 이를 통해 최대 27.1%, 28.9%의 발전효율이 LED에서 달성되었으며, 4.9%와 5.1%의 발전효율이 할로젠에서 달성하였다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 기준 고분자 PBDB-EH-3C1(PM7)합성과 Dimethyl octane 결가지 구조(PBDB-EH-4C1, PBDB-DMO-3C1, 4C1)를 도시한 도면이다.
- 도 2는 본 실시예에 따른 고분자 도너의 에너지 준위를 나타낸 도면이다.
- 도 3은 본 실시예에 따른 광전지 구조에 대한 단층 이미지(Scanning electron microscopy, SEM)를 나타낸 도면이다.
- 도 4는 고분자 도너 종류에 따른 흡광 스펙트럼(Ultraviolet-visible spectroscopy, UV-vis)을 나타낸 도면이다.
- 도 5는 결가지 치환에 따른 분자 적층 분석 GIWAXS 이미지(Grazing incident wide angle X-ray scattering)를 도시한 도면이다.
- 도 6은 GIWAXS 프로파일에서 얻은 IP(in plane) 방향과 OOP(Out of plane) 방향으로의 피크 분포를 도시한 도면이다.

도 7은 결과치 치환에 따른 광활성층의 표면 거칠기 분석 이미지(Atomic force microscopy, AFM)를 도시한 도면이다.

도 8은 결과치 치환에 따른 픽셀 별 높낮이 분포를 포함하는 히스토그램을 나타낸 도면이다.

도 9는 실내 광전지의 전류전압 특성 평가를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세하게 설명하고자 한다.
- [0027] 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.
- [0029] 본 실시예에서는 도너 고분자 구조 변환에 따른 광전효율 변화의 관찰과 그 인과성을 파악하기 위해 유기 태양 전지에 적용하여 태양광 조사 환경(Air mass 1.5 global, AM1.5G) 및 LED(Light emitting diode) 1000lux 에서의 성능을 평가한다.
- [0030] 태양전지의 동작 원리는 다음과 같다.
- [0031] (1) 빛 흡수, (2)여기자(exciton) 생성, (3) 여기자 이동, (4) 여기자 양전하 및 음전하 분리, (5) 전극의 전하 흡수
- [0032] 유기 태양전지는 실내 광이 통과하는 투명전극, 실내 광에 의해 여기자를 생성하고 상기 여기자를 양전하와 음전하로 분리하는 도너층과 엑셉터층을 포함하는 광활성층 및 상기 음전하를 흡수하는 금속전극의 순차적인 형성을 통해 제작될 수 있다.
- [0033] 본 실시예에 따른 실내 광전지에서 도너층은, 기준 고분자 PM7(PBDB-EH-3C1)의 결과치가 치환된 PBDB-EH-4C1, PBDB-DMO-3C1, PBDB-DMO-4C1 중 하나의 구조를 가질 수 있으며, 이에 대해서는 이하에서 상세하게 설명한다.
- [0034] 유기 태양전지 동작원리 중, 빛에 의해 발생한 전자와 정공은 각각 광활성층을 구성하는 도너 고분자와 엑셉터 고분자의 HOMO 준위와 LUMO(Lowest unoccupied molecular orbital) 준위를 따라 이동하며, 도너 고분자는 정공의 이동경로를 제공한다.
- [0035] 최근, 고효율로 보고되고 있는 고분자(PM7)는 Y6 단분자 엑셉터와 결합 시 결정 배향성의 증진과 흡광영역 확장을 통해 태양광 기준 15.8% 수준의 효율을 보이나, LED와 할로겐 램프 1000lx의 환경에서 각각 20.6%와 3.9% 정도로 낮은 광전효율을 보인다.
- [0036] 계면에 존재하는 결함 최소화 미흡과 이로 인한 광전류 손실과 재결합 전류 발생이 주요한 성능저하의 원인으로 볼 수 있다.
- [0037] 따라서, 계면 결함을 효과적으로 줄이는 동시에 박막 형성도를 유지함으로써 우수한 실내 광전지 구현이 가능하다.
- [0038] 이에 본 발명에서는 기준 고분자(PM7)의 결과치(Sidechain)를 치환함으로써 고분자 면간 거리를 제어하고, 계면 결함을 최소화하는 고성능 실내 광전지 제작 방법을 제안한다.
- [0039] 특히 고분자 구조 내 BDT(benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene) 단의 염소 위치와 결과치의 길이를 제어함으로써 입체장애를 유도하고, 이를 이용하여 광전류 증폭이 가능한 물질과 이를 이용한 실내 광전지 제조 방법을 제안한다.
- [0040] 도 1은 기준 고분자 PBDB-EH-3C1(PM7)합성과 Dimethyl octane 결과치 구조(PBDB-EH-4C1, PBDB-DMO-3C1, 4C1)를 도시한 도면이다.
- [0041] 도 1은 본 실시예에 따른 PBDB-EH-3C1(PM7)의 결과치를 치환한 도너 고분자 PBDB-EH-4C1, PBDB-DMO-3C1, PBDB-DMO-4C1 화학 구조를 나타낸다.
- [0042] 이하에서는, PBDB-EH-3C1(PM7) 및 고분자 PBDB-EH-4C1, PBDB-DMO-3C1, PBDB-DMO-4C1의 제조 과정을 상세하게 설명한다.

- [0043] (1) 2-alkyl-3-chloro-thiophene(1a,1b)의 합성
- [0044] -78℃에서 3-chlorothiophene(3-클로로티오펜, 10g, 84.7mmol)의 무수 THF(50mL) 용액에 질소 분위기 하에서 LDA(42.4mL, 84.7mmol, 2M in THF)를 첨가하였다.
- [0045] -78℃에서 2시간 동안 교반한 후 alkyl bromide(84.7mmol)를 플라스크에 적가(dropwise)한 후 밤새 천천히 상온으로 승온시켰다. 반응 혼합물을 물에 붓고 디에틸에테르(diethyl ether)로 추출한 후 무수 MgSO₄로 건조시켰다. 진공 증류를 통해 조제품을 얻었고 추가 정제 없이 다음 단계에 직접 사용되었다.
- [0046] (2) 2-alkyl-3-chloro-thiophene-BDT(2a,2b)의 합성
- [0047] -0℃에서 2-alkyl-3-chloro-thiophene(20 mmol)의 무수 THF(150 mL) 용액에 질소 분위기 하에서 LDA(10 mL, 20 mmol, 2 M in THF)를 첨가하고, 1시간 동안 교반하였다.
- [0048] 2시간 후, Benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-4,8-dione(1.76g, 8mmol)을 플라스크에 넣고 60℃에서 5시간 동안 교반하였다. 실온으로 냉각한 후, 10% HCl에 녹인 SnCl₂·2H₂O(4.2g, 20mmol) 용액을 첨가하고 밤새 교반하였다. 혼합물을 얼음물에 붓고 디에틸에테르로 추출한 다음, 유기상을 무수 MgSO₄로 건조시키고 용매를 제거하였다. 헥산을 용리액으로 사용하여 실리카 겔 크로마토그래피로 정제하여 생성물을 황색 고체로 얻었다.
- [0049] (3) 2-alkyl-3-chloro-thiophene-BDT-Sn 2-알킬-3-클로로-티오펜-BDT-Sn(3a,3b)의 합성
- [0050] 78℃에서 2-alkyl-3-chloro-thiophene-BDT(10 mmol)의 무수 THF(50 mL) 용액에 질소 분위기 하에서 LDA(12.5 mL, 25 mmol, 2 M in THF)를 첨가하고 교반하였다. 3시간 동안 염화트리메틸주석 용액(trimethyl tin chloride solution, 25ml, 25mmol, THF 중 1M)을 플라스크에 첨가하고 25℃에서 밤새 교반하였다. 혼합물을 물에 붓고 디에틸에테르로 추출하고, 유기상을 무수 MgSO₄로 건조시키고 용매를 제거하였다. 메탄올로부터의 재결정화에 의해 정제하여 황색 고체로서 생성물을 얻었다.
- [0051] (4) 2-알킬-4-클로로-티오펜(1d,1e)의 합성
- [0052] -78℃에서 (3-chlorothiophen-2-yl)trimethylsilane(16g, 84.7mmol)의 무수 THF(50mL) 용액에 질소 분위기 하에서 LDA(42.4mL, 84.7mmol, 2M in THF)를 첨가하였다.
- [0053] -78℃에서 2시간 동안 교반한 후 alkyl bromide(84.7mmol)를 플라스크에 적가한 후 하룻밤 동안 서서히 상온으로 승온시켰다. 반응 혼합물을 물에 붓고 디에틸에테르로 추출한 후 무수 MgSO₄로 건조시켰다. 진공 증류를 통해 조제품을 얻었고 추가 정제 없이 다음 단계에 직접 사용되었다.
- [0054] (5) 2-alkyl-4-chloro-thiophene-BDT(2d,2e)의 합성
- [0055] -0℃에서 2-alkyl-4-chloro-thiophene(20 mmol)의 무수 THF(150 mL) 용액에 질소 분위기 하에서 LDA(10 mL, 20 mmol, 2 M in THF)를 첨가하고, 1시간 동안 교반하였다. 2시간 후, Benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-4,8-dione(1.76g, 8mmol)을 플라스크에 넣고 60℃에서 5시간 동안 교반하였다. 실온으로 냉각한 후, 10% HCl에 녹인 SnCl₂·2H₂O(4.2g, 20mmol) 용액을 첨가하고 밤새 교반하였다. 혼합물을 얼음물에 붓고 디에틸에테르로 추출한 다음, 유기상을 무수 MgSO₄로 건조시키고 용매를 제거했다. 헥산을 용리액으로 사용하여 실리카 겔 크로마토그래피로 정제하여 생성물을 황색 고체로 얻었다.
- [0056] (6) 2-alkyl-4-chloro-thiophene-BDT-Sn(3d,3e)의 합성
- [0057] -78℃에서 2-alkyl-4-chloro-thiophene-BDT(5 mmol)의 무수 THF(50 mL) 용액에 질소 분위기 하에서 LDA(6 mL, 12 mmol, 2 M in THF)를 첨가한 후 교반하였다. 3시간 동안 염화트리메틸주석 용액(15ml, 15mmol, THF 중 1M)을 플라스크에 첨가하고 25℃에서 밤새 교반하였다. 혼합물을 물에 붓고 디에틸에테르로 추출하고, 유기상을 무수 MgSO₄로 건조시키고 용매를 제거하였다. 조제품을 메탄올로부터의 재결정화에 의해 정제하여 황색 고체로서 생성물을 얻었다.
- [0058] (7) PBDB-EH-3C1 및 PBDB-DMO-3C1의 합성.
- [0059] 2-alkyl-3-chloro-thiophene-BDT-Sn(0.1mmol), 1,3-bis(5-bromothiophen-2-yl)-5,7-bis(2-ethylhexyl)-4H,8H-benzo[1,2-c:4,5-c']dithiophene-4,8-dione(77mg, 0.1mmol) 및 Pd(pph₃)₄(5.8mg, 0.005mmol)를 10mL 2구

플라스크에 혼합하였다. 아르곤 대기하에 무수 톨루엔(5mL)을 첨가하였다. 혼합물을 냉각시킨 후 110℃에서 24 시간 동안 반응시킨 후, 반응 혼합물을 메탄올(200 mL)에 부어 침전시켰다. 침전물을 여과하고 Soxhlet을 사용하여 메탄올, 헥산 및 클로로포름으로 추출하였다. 클로로포름에서 추출한 성분을 농축하고 200 mL 메탄올에 침전시킨 후 여과하고 진공 건조하여 어두운 색의 고체를 얻었다

[0060] (8) PBDB-EH-4Cl 및 PBDB-DMO-4Cl의 합성.

[0061] 2-alkyl-4-chloro-thiophene-BDT-Sn(0.1mmol), 1,3-bis(5-bromothiophen-2-yl)-5,7-bis(2-ethylhexyl)-4H,8H-benzo[1,2-c:4,5-c']dithiophene-4,8-dione(77mg, 0.1mmol) 및 Pd(pph₃)₄(5.8mg, 0.005mmol)을 10 mL 2구 플라스크에 혼합하였다. 아르곤 대기하에 무수 톨루엔(5mL)을 첨가하였다. 혼합물을 냉각시킨 후 110℃에서 24시간 동안 반응시킨 후, 반응 혼합물을 메탄올(200 mL)에 부어 침전시켰다. 침전물을 여과하고 Soxhlet을 사용하여 메탄올, 헥산 및 클로로포름으로 추출하였다. 클로로포름에서 추출한 성분을 농축하고 200 mL 메탄올에 침전시킨 후 여과하고 진공 건조하여 어두운 색의 고체를 얻었다.

[0063] 기존에 고효율로 보고된 물질은 PBDB-EH-3Cl으로, 각각 BDT 단의 3번 위치에 염소, 2번 위치에 Ethyl hexyl(EH)를 포함하고 있다.

[0064] 본 실시예에 사용된 PBDB-EH-4Cl은 PM7과 달리 4번 위치에 염소를 포함하고, DMO-3Cl과 4Cl은 앞선 구조와 동일하나, EH 대신 Dimethyl octane(DMO)를 포함한다.

[0065] 결가지의 길이는 고분자 적층 구조에 변화를 주어 Lamella 적층의 거리를 조절하고, 전기적 특성에 변화를 야기할 수 있는 것으로 알려져 있다.

[0066] 또한 DMO는 분자 적층의 선형성을 증가시켜, 수직적 전하 이동을 필요로 하는 광전지에 적합한 특성을 포함할 수 있다.

[0067] 분자구조의 변형은 앞서 설명한 바와 같이, PM7 계열의 고분자 박막의 형성도와 계면특성을 크게 변화시킬 수 있으며, 이는 광전지의 성능 파라미터 중 단락 전류밀도(Short circuit current density, J_{sc})와 곡선 인자에 영향을 줄 수 있다.

[0068] 도 2는 본 실시예에 따른 고분자 도너의 에너지 준위를 나타낸 도면이다. 도 2는 고분자 도너의 결가지 치환에 따른 에너지 준위 변화를 도시한 것이다.

[0069] 결가지의 변화에 따라 BTP-4F(Y6) 엑셉터의 HOMO 준위와 offset이 감소한 것으로 보이나 큰 차이는 존재하지 않는다.

[0070] Offset 에너지의 감소는 입체장애의 유도에 따라 발생하는 현상으로, 개방전압이 개선되며 전하의 수집을 도모한다.

[0071] 도 3은 본 실시예에 따른 광전지 구조에 대한 단층 이미지(Scanning electron microscopy, SEM)를 나타낸 도면이다.

[0072] 도 3은 광활성층(Photoactive layer)과 일함수 일치화를 위해 고안한 광전지 구조로, 각각 정공 수집과 전자 수집을 위한 전극으로 설계된다.

[0073] 은 전극(silver)과 정공 수집층으로 사용된 MoOx(Molybdenum oxide)는 열증착장비(Thermal evaporator)로 Ag(150nm)/MoOx(10nm)로 설정된다.

[0074] 광활성층은 소자 최적화 과정에서 3000rpm 30초의 스핀코팅으로 형성되었으며, 두께는 약 150-200nm 수준으로 유지된다.

[0075] 도 4는 고분자 도너 종류에 따른 흡광 스펙트럼(Ultraviolet-visible spectroscopy, UV-vis)을 나타낸 도면이다.

[0076] 도 4를 참조하면, 결가지 치환에 따라 가시광 영역의 흡광이 일부 증가하는 점을 확인할 수 있다.

[0077] 도 5는 결가지 치환에 따른 분자 적층 분석 GIWAXS 이미지(Grazing incident wide angle X-ray scattering)를 도시한 도면이다.

- [0078] 도 5의 (a)는 PBDB-EH-3Cl, (b)는 PBDB-EH-4Cl, (c)는 PBDB-DMO-3Cl, (d)는 PBDB-DMO-4Cl이다.
- [0079] 도 5를 참조하면, 전하 수송에 영향을 끼칠 수 있는 π - π 적층에서는 차이가 발견되지 않았으나, Lamella 적층에서 일부 다른 회절무늬가 발견된다.
- [0080] 이는 고분자 면간 거리 중 Lamella 방향으로의 거리 증가에 따른 변화이며, 태양광 환경에서의 광전하 분리 과정에 다소 악영향을 끼칠 수 있다.
- [0081] 그러나 실내 광전지용 유기 광활성층의 최적화 조건에 대한 연구는 다소 미흡하며, EH-3Cl과 EH-4Cl을 포함하는 광활성층의 큰 결정립(Crystal coherence length, CCL=9.434-9.610nm) 형성은 큰 엑셉터 도메인을 형성하여 결과적으로 조도가 낮은 실내에서의 동작 특성에는 전하 재결합으로 인한 누설전류를 제어하는데 어려움이 있을 것으로 예상된다.
- [0082] 반대로 DMO-3Cl과 DMO-4Cl을 포함하는 광활성층은 적절한 CCL을 유지함으로써 저조도에서 발생하는 여기자(Exciton)을 최대한으로 상분리시키고 수집할 수 있다.
- [0083] 도 6은 GIWAXS 프로파일에서 얻은 IP(in plane) 방향과 OOP(Out of plane) 방향으로의 피크 분포를 도시한 도면이다.
- [0084] 도 6은 도 5의 (a) 내지 (d)로부터 추출한 IP 방향과 OOP 방향으로의 피크 분포를 나타내며, 해당 분포를 통해 얻은 면간 거리 정보와 피크 위치는 표 1과 같다.

표 1

Polymers	Lamella stacking			π - π stacking		
	q (nm ⁻¹)	d-spacing ^a (nm)	CCL ^b (nm)	q (nm ⁻¹)	d-spacing ^a (nm)	CCL ^b (nm)
PBDB-EH-3Cl:Y6	2.18	2.882	9.610	17.18	0.366	2.371
PBDB-EH-4Cl:Y6	2.17	2.895	9.434	17.2	0.365	2.364
PBDB-DMO-3Cl:Y6	2.15	2.922	9.093	17.11	0.367	2.336
PBDB-DMO-4Cl:Y6	2.13	2.950	9.080	17.07	0.368	2.321

^aq는 피크의 위치일 때, $d=2\pi/q$.

^bFWHM은 반치폭(Full width at half maximum)일 때, $CCL=2\pi/FWHM$.

- [0085]
- [0086] 도 7은 결가지 치환에 따른 광활성층의 표면 거칠기 분석 이미지(Atomic force microscopy, AFM)를 도시한 도면이다.
- [0087] 도 7의 (a)는 PBDB-EH-3Cl, (b)는 PBDB-EH-4Cl, (c)는 PBDB-DMO-3Cl, (d)는 PBDB-DMO-4Cl로 구성된 광활성층의 표면 거칠기 분석 이미지를 나타낸다.
- [0088] 도 7의 표면 거칠기는 계면에 존재할 수 있는 결함을 파악하기 위해 분석된다.
- [0089] 도 7(a)는 제곱평균제곱근(Root mean square, RMS) 거칠기 값이 약 1.271nm로 상대적으로 높낮이 굴곡이 심한 표면특성을 보인다. 반면 염소를 Thiophene 3번 자리에서 4번으로 치환하였을 때(도 7(b))에는 RMS 거칠기가 약 0.848nm 수준으로 줄어들면서 계면 결함이 존재할 확률이 크게 감소한다.
- [0090] 도 7(c)는 PBDB-DMO-3Cl의 표면을 나타낸 것으로서 RMS 거칠기가 약 1.253nm로 PBDB-EH-3Cl과 큰 차이가 발견되지 않는다. 그러나 도 7(d)의 PBDB-DMO-4Cl의 경우 가장 낮은 RMS 거칠기 0.792nm를 보이며 우수한 계면 특성을 보인다.
- [0091] 도 8은 결가지 치환에 따른 픽셀 별 높낮이 분포를 포함하는 히스토그램을 나타낸 도면이다.
- [0092] 도 8에서, 표면 높낮이에 대한 히스토그램으로 0에 수렴한 데이터가 높을수록 평탄한 표면으로 볼 수 있다.
- [0093] RMS 거칠기와 마찬가지로, 4Cl로 치환된 EH와 DMO 고분자 모두 0에 높은 값으로 수렴하는 것을 확인할 수 있으며, 반치폭 또한 가장 작은 값을 보이며 계면 결함이 가장 적은 표면임을 증명한다.
- [0094] 표면 거칠기의 감소는 고분자의 입체장애 정도에 따라 계면특성에 표면 높낮이 제어가 가능함을 의미하며, 결과

적으로 선형도가 높은 고분자의 적층 구조에서 가장 낮은 거칠기를 보인다.

[0095] 도 9는 실내 광전지의 전류전압 특성 평가를 나타낸 도면이다.

[0096] 도 9에서, (a) 태양광 환경(1-sun), (b) 외부양자효율(External quantum efficiency, EQE), (c) LED 500lx, (d) LED 1000lx, (e) 할로겐 500lx, (f) 할로겐 1000lx이다.

[0097] 도 9(a)는 태양광 환경에서 분석된 광전지의 전류전압 특성을 나타낸다.

[0098] 태양광 환경에서는 기존 고효율로 보고되었던 PBDB-EH-3Cl이 가장 우수한 성능을 보인다.

[0099] PBDB-EH-4Cl의 경우, 개방전압은 $871 \pm 1 \text{ mV}$ 수준으로 유지되었으나, 가장 큰 감소폭은 곡선인자의 감소 ($\text{FF}=65.9\%$)에 의해 발생한다.

[0100] PBDB-DMO-3Cl은 EH보다 낮은 곡선인자($\text{FF}=57.2\%$, 56.4%)를 보이며 효율이 감소하였으나, 개방전압은 다소 증가하여 HOMO준위의 Offset 감소에 따라 광전압 손실이 방지된 것을 확인할 수 있다.

[0101] 외부 양자효율 분석으로 흡수된 광자의 전류 기여 효율을 관찰하기 위해 분석된다. 표면처리 이후, 300-700nm의 전반적인 영역에서 PBDB-EH-4Cl과 DMO-4Cl 소자에서 효율 증가가 발견되었으며, 이는 JSC 증가에 기여한 것으로 예상된다.

[0102] 반면 실내 인공광원의 조사 환경에서는 DMO-4Cl과 EH-4Cl에서 최대 효율이 관찰된다. 가장 큰 변화폭은 J_{sc} 에서 발견되었으며, 이는 광전류 증폭과 계면 결함의 최소화로 인한 효율 증가이며, 최대 전력밀도(P_{max})는 PBDB-EH-3Cl 대비 약 1.3배의 출력을 보임으로써 결가지 치환을 통한 고효율 실내 광전지 구현을 증명한다.

[0103] 표 2 내지 3은 각 조명에서 평가된 실내 광전지 장치의 성능 지표를 요약하여 나타낸다.

표 2

Light sources	Polymers	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	PCE (%)	P_{Max} ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$)
LED 500lx ($P_{\text{in}} = 0.13$ mW/cm^2)	PBDB-EH-3Cl:Y6	702 ± 2	48.9 ± 0.4	66.9 ± 0.5	17.7 ± 0.1	70.0 ± 0.2
	PBDB-EH-4Cl:Y6	722 ± 1	61.5 ± 1.0	66.2 ± 0.8	22.6 ± 0.5	91.9 ± 1.7
	PBDB-DMO-3Cl:Y6	706 ± 1	60.2 ± 0.7	66.7 ± 0.5	21.8 ± 0.2	90.1 ± 0.8
	PBDB-DMO-4Cl:Y6	661 ± 3	66.6 ± 2.5	72.6 ± 0.8	24.6 ± 0.5	98.4 ± 2.0
LED 1000lx ($P_{\text{in}} = 0.23$ mW/cm^2)	PBDB-EH-3Cl:Y6	742 ± 1	144.7 ± 1.6	65.2 ± 0.6	20.6 ± 0.1	156.0 ± 0.4
	PBDB-EH-4Cl:Y6	757 ± 1	181.8 ± 3.2	66.8 ± 0.9	27.1 ± 0.7	175.9 ± 4.2
	PBDB-DMO-3Cl:Y6	745 ± 1	179.9 ± 2.0	67.2 ± 0.4	26.4 ± 0.3	186.9 ± 2.2
	PBDB-DMO-4Cl:Y6	696 ± 3	190.0 ± 7.0	74.4 ± 0.2	28.9 ± 0.8	207.7 ± 5.6
Halogen lamp 500lx ($P_{\text{in}} = 4.2$ mW/cm^2)	PBDB-EH-3Cl:Y6	765 ± 2	306.1 ± 5.1	66.6 ± 0.6	3.7 ± 0.1	271.6 ± 0.7
	PBDB-EH-4Cl:Y6	771 ± 4	332.8 ± 18.4	68.5 ± 1.5	4.2 ± 0.3	344.8 ± 6.7
	PBDB-DMO-3Cl:Y6	768 ± 1	359.5 ± 2.3	67.7 ± 0.4	4.5 ± 0.1	341.7 ± 3.8
	PBDB-DMO-4Cl:Y6	713 ± 2	390.6 ± 9.9	74.6 ± 0.9	4.9 ± 0.1	349.9 ± 1.1
Halogen lamp 1000lx ($P_{\text{in}} = 7.0$ mW/cm^2)	PBDB-EH-3Cl:Y6	781 ± 3	521.3 ± 8.6	66.7 ± 1.2	3.9 ± 0.1	271.6 ± 0.7
	PBDB-EH-4Cl:Y6	789 ± 1	632.6 ± 11.1	69.1 ± 0.2	4.9 ± 0.1	344.8 ± 6.7
	PBDB-DMO-3Cl:Y6	784 ± 1	648.3 ± 5.2	67.2 ± 0.3	4.9 ± 0.1	341.7 ± 3.8
	PBDB-DMO-4Cl:Y6	722 ± 2	672.1 ± 15.0	74.1 ± 1.1	5.1 ± 0.1	349.9 ± 1.1

[0104]

표 3

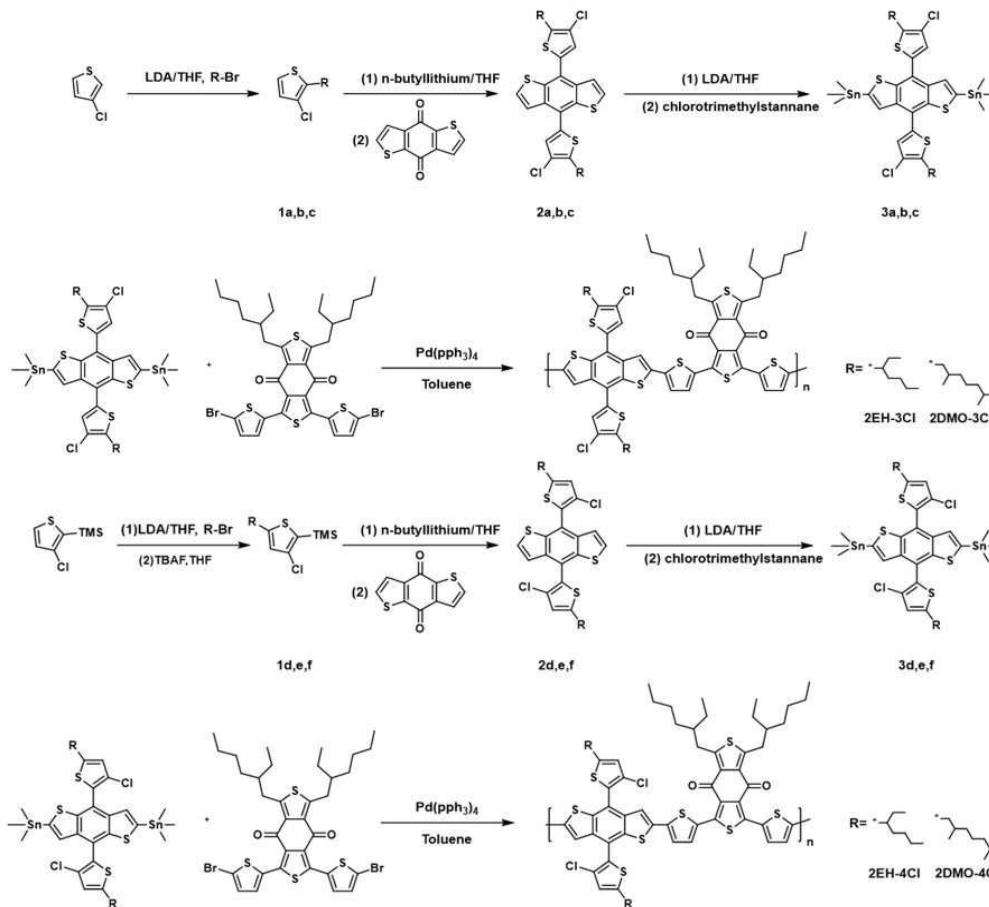
Light sources	Polymers	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	PCE (%)
1-sun ($P_{\text{in}} = 100 \text{ mW}/\text{cm}^2$)	PBDB-EH-3Cl:Y6	876 ± 1	27.4 ± 1.1	66.1 ± 0.4	15.8 ± 0.1
	PBDB-EH-4Cl:Y6	871 ± 1	26.5 ± 0.1	65.9 ± 0.4	15.3 ± 0.1
	PBDB-DMO-3Cl:Y6	879 ± 2	27.8 ± 0.1	57.2 ± 0.3	14.0 ± 0.1
	PBDB-DMO-4Cl:Y6	892 ± 2	28.7 ± 0.1	56.4 ± 0.2	14.4 ± 0.1

[0105]

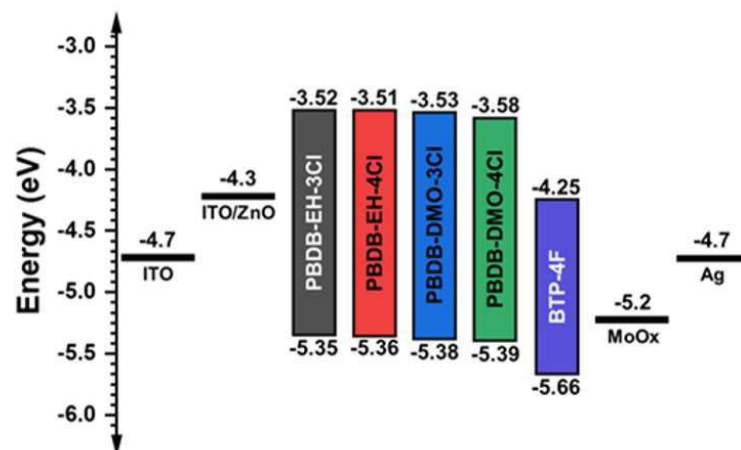
[0106] 본 발명의 실시예는 예시의 목적을 위해 개시된 것이고, 본 발명에 대한 통상의 지식을 가지는 당업자라면 본 발명의 사상과 범위 안에서 다양한 수정, 변경, 부가가 가능할 것이며, 이러한 수정, 변경 및 부가는 하기의 특허청구범위에 속하는 것으로 보아야 할 것이다.

도면

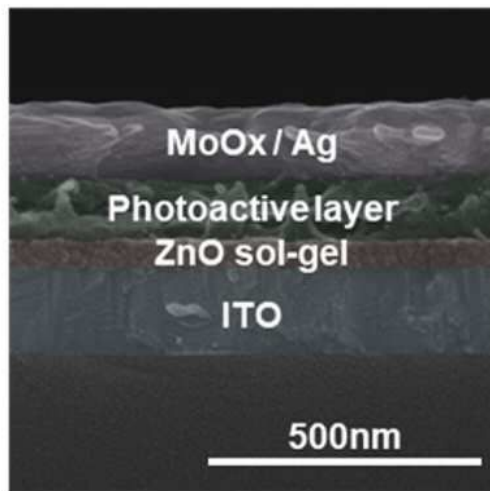
도면1



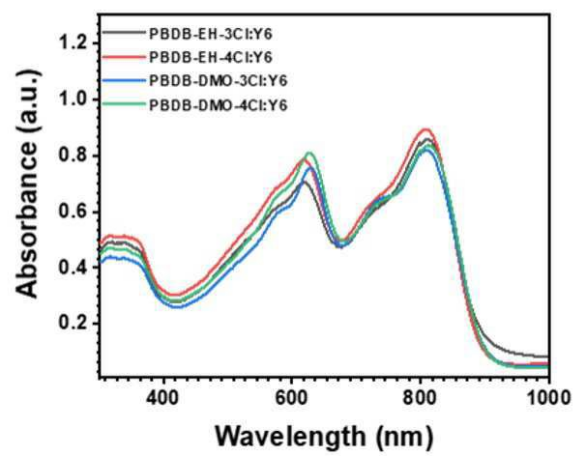
도면2



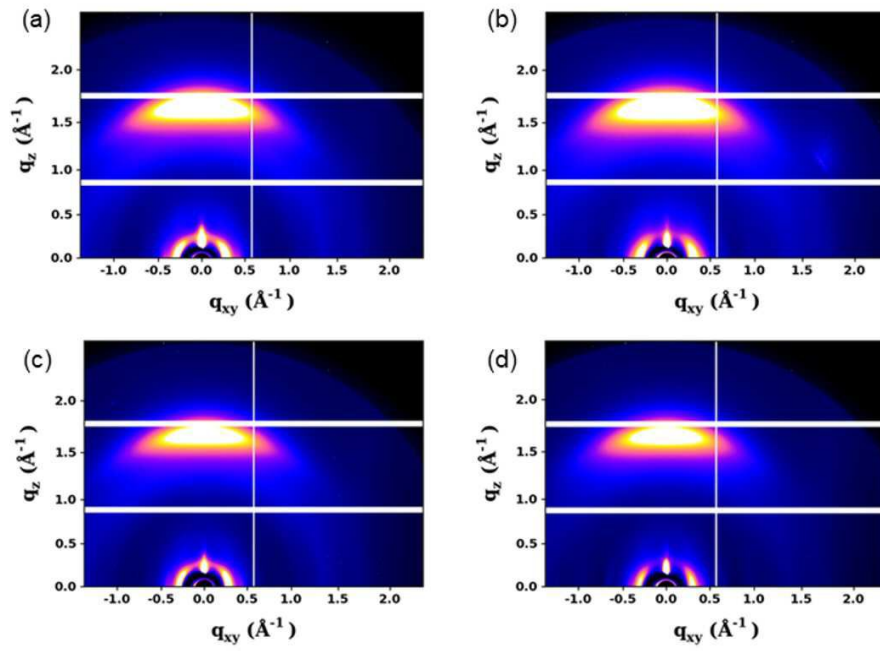
도면3



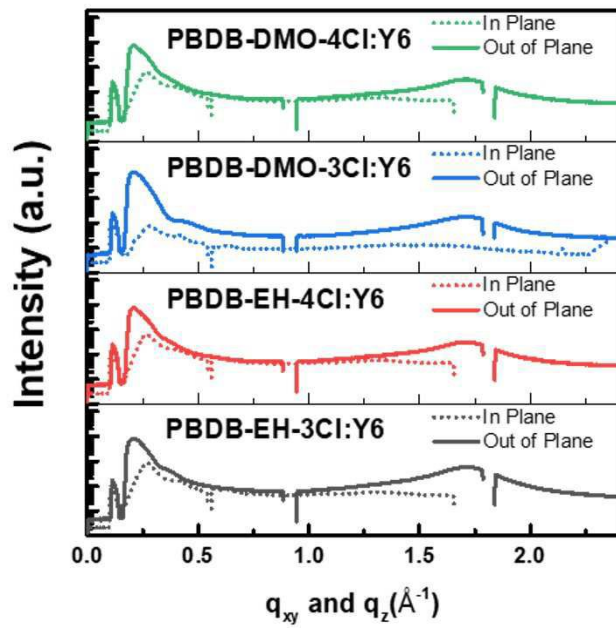
도면4



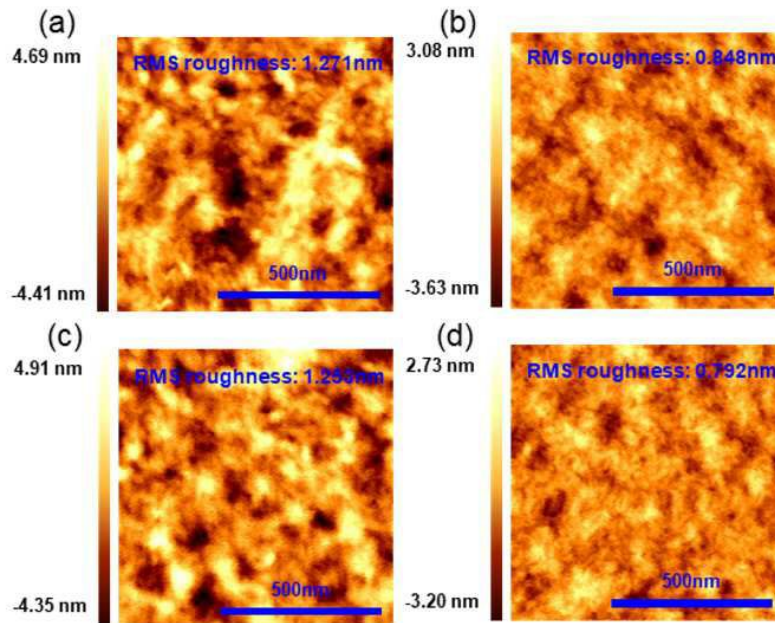
도면5



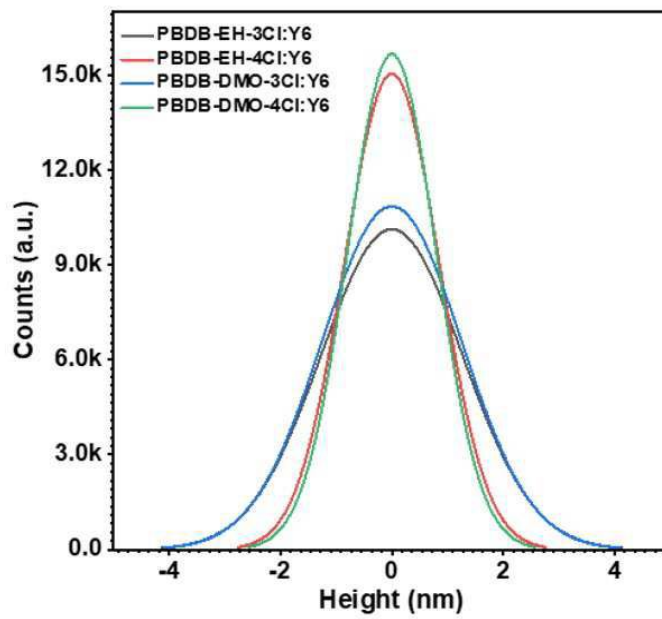
도면6



도면7



도면8



도면9

