



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0121404
(43) 공개일자 2023년08월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 61/12 (2006.01) H01L 31/0256 (2006.01)

H10K 30/00 (2023.01) H10K 99/00 (2023.01)

(52) CPC특허분류

C08G 61/126 (2013.01)

H10K 30/15 (2023.02)

(21) 출원번호 10-2022-0018240

(22) 출원일자 2022년02월11일

심사청구일자 2022년02월11일

(71) 출원인

금오공과대학교 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)

김정아

대구광역시 북구 칠곡중앙대로91길 58, 105동 408호 (관음동, 한라타운)

(74) 대리인

김종선, 이형석

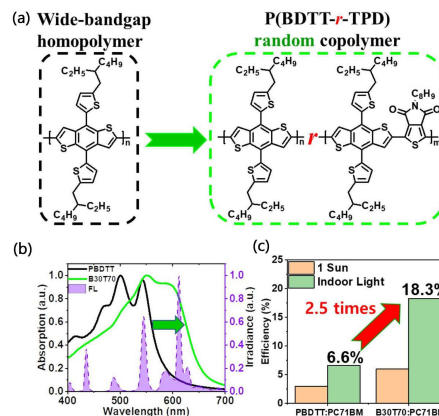
전체 청구항 수 : 총 9 항

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

(57) 요약

본 발명은 실내광에서 고효율을 가지는 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체는 장파장의 흡수가 증가되고, 높은 개방전압과 단락전류 밀도를 가질 수 있다. 또한, 본 발명의 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체를 고분자 도너로서 포함하는 광활성층을 유기 태양 전지 및 실내 광전지에 적용함에 따라, 우수한 광전 변환 효율 특성을 나타낼 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H10K 85/151 (2023.02)
C08G 2261/3243 (2013.01)
C08G 2261/91 (2013.01)
H01L 2031/0344 (2013.01)
Y02E 10/549 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345322613
과제번호	2020R1I1A3067796
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학확술연구기반구축(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	1415168857
과제번호	20011336
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발(R&D)
연구과제명	고신축특성을 가지는 고신뢰성고내구성 점착필름 및 대면적 코팅 공정 기술 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	주식회사 챔코
연구기간	2020.04.01 ~ 2024.12.31

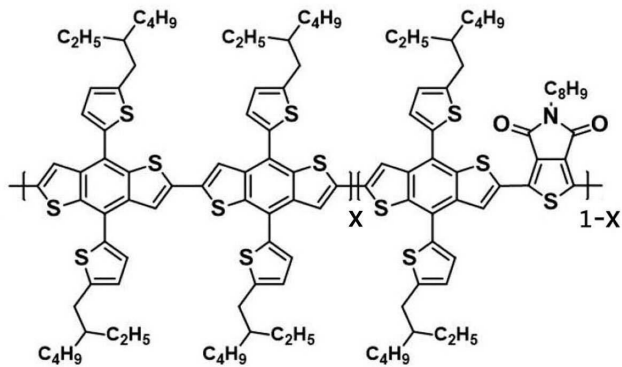
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체.

[화학식 1]



여기서, X 는 $0 < X < 1$ 인 실수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 X 는 0.3 내지 0.7인 것을 특징으로 하는, 벤조다이사이오펜계 랜덤공중합체.

청구항 3

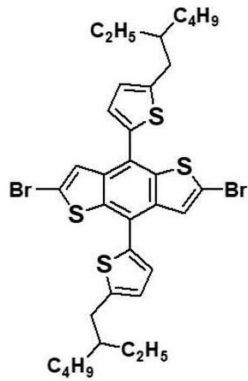
제1항에 있어서,

상기 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체는 고분자 도너로서, 광활성층에 포함되는 것을 특징으로 하는, 벤조다이사이오펜계 랜덤공중합체.

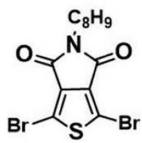
청구항 4

하기 화학식 2로 표시되는 벤조다이사이오펜 단량체, 하기 화학식 3으로 표시되는 사이에노피롤로다이온 단량체 및 하기 화학식 4로 표시되는 Sn이 기능화 그룹으로 포함된 벤조다이사이오펜 단량체를 랜덤 중합하는 단계를 포함하는, 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체의 제조 방법.

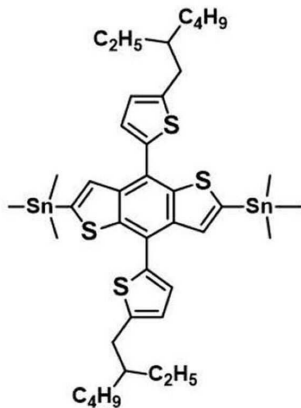
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



청구항 5

제4항에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 벤조다이사이오펜 단량체 및 상기 화학식 3으로 표시되는 사이에노피롤로다이온 단량체는 0.3 : 0.7 내지 0.7 : 0.3 의 몰비로 중합되는 것을 특징으로 하는, 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체의 제조 방법.

청구항 6

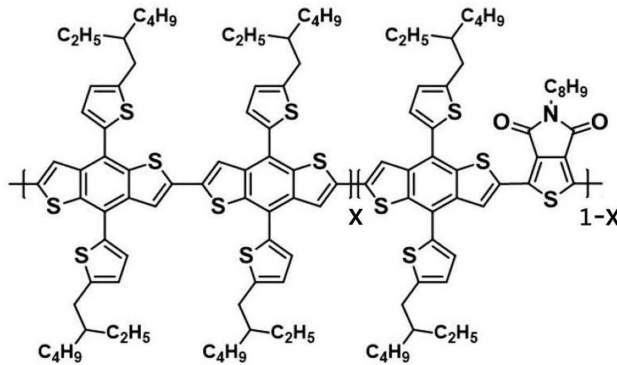
제4항에 있어서,

상기 랜덤 중합하는 단계에서 상기 화학식 4로 표시되는 Sn이 기능화 그룹으로 포함된 벤조다이사이오펜 단량체는 1의 몰비를 유지하여 중합되는 것을 특징으로 하는, 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체의 제조 방법.

청구항 7

하기 화학식 1로 표시되는 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체를 고분자 도너로서 포함하는, 광활성층.

[화학식 1]



여기서, X는 $0 < X < 1$ 인 실수이다.

청구항 8

청구항 제7항에 따른 광활성층을 포함하는, 유기 태양전지.

청구항 9

청구항 제7항에 따른 광활성층을 포함하는, 실내 광전지.

발명의 설명

기술 분야

[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.

배경 기술

[0002] 태양전지는 사용하는 재료에 따라 크게 1, 2세대 태양전지인 무기 태양전지와 3세대 태양전지 중 하나인 유기 태양전지로 나눌 수 있다. 유기 태양전지는 전도성을 가지는 공액 고분자 또는 전도성이 우수한 단분자를 사용하여 제작한다. 유기물을 사용하기 때문에 유기 용매에 녹아 용액공정이 가능하다. 게다가 분자구조를 변경하면 흡수 파장과 여러 요소들을 쉽게 조절할 수 있다. 가볍고 유연한 기판을 사용하면 유연한 소자 가능성을 가지게 된다. 하지만 낮은 광전 변환 효율(power conversion efficiency, PCE)과 장기 안정성으로 인해 실생활에 적용을 못하고 있는 상황이다. 그러나 최근 고성능 신소재 개발 및 태양전지 공정의 최적화로 18% 이상의 성능이 구현되어 다른 태양전지 기술과 경쟁할 수 있는 잠재력이 있다.

[0003] 유기 태양전지의 구조는 두 개의 전극과 그 사이의 전하 수송층, 광활성층 등으로 이루어져 있다. 광활성층은 전자를 주는 도너(donor)와 전자를 받는 억셉터(acceptor)로 구성된다. 도너 물질은 전도성 고분자로 많이 사용되며, 전자가 풍부한 공액 고분자(conjugated polymer)를 많이 사용한다. 억셉터 물질은 공액 고분자와 단분자 물질을 사용하며, 그 중에 전자 친화도가 높고, 전자 이동도가 높은 단분자를 많이 사용한다. 전자 수송층과 정공 수송층은 광활성층에서 생성된 전자와 정공의 이동을 효율적으로 도와주며, 다른 전하가 역류하는 것을 막아주는 버퍼층 역할을 한다. 전하 수송층을 통해 이동한 전하는 각각의 양극, 음극으로 이동하여 전하가 모이게

된다.

[0004] 태양전지의 메커니즘은 광활성층에서 빛을 흡수하면 전자와 정공 한 쌍인 엑시톤(exciton)을 형성한다. 형성된 엑시톤은 도너와 억셉터의 계면으로 이동해 전자가 억셉터로 넘어가 분리된다. 분리된 전자가 각자 전하 수송층을 거쳐 전극으로 이동하면 전하가 생성되어 기기가 작동을 하게 된다. 엑시톤의 수명이 짧기 때문에, 잘 분리가 되기 위해서 도너와 억셉터의 계면이 많은 것이 유리하게 되고 기존의 2층 구조(bi-layer)보다 도너와 억셉터를 섞은 이종 접합구조(bulk heterojunction)으로 많이 사용한다.

[0005] 유기 태양전지는 기존 무기 태양전지보다 광전 변환 효율이 낮다는 단점을 가지고 있지만, 이들을 실내등에서 광전 변환 효율을 측정 하였을 때는 광전 변환 효율이 역전되는 현상을 발견했다. 이는 태양광과 달리 실내등 빛의 발광 파장과 세기가 감소했기 때문이며, 유기태양전지가 빛 흡수 영역이 실내광과 잘 맞아 광전 변환 효율이 향상됐다. 또한 유기 태양전지는 실리콘을 사용하는 무기 태양전지에 비해 낮은 생산단가와 자유자재로 구부릴 수 있는 유연한 소자를 용액공정으로 쉽게 대면적화가 가능한 장점과 어우러져 유망한 후보군이 됐다.

[0006] 실내등의 발광 파장은 400~700 nm까지의 가시광선 영역이다. 기존 태양광의 장파장 영역을 흡수하기 위한 연구들과 달리 700 nm까지의 단파장을 흡수하는 물질이 필요하다. 이는 기존의 흡수 파장이 짧아 크게 관심을 받지 못한 고분자들을 활용을 할 수 있다. 이 중 PBDTT 단일 중합체는 깊은 HOMO(the Highest Occupied Molecular Orbital) 에너지 레벨을 가지고, 단량체 합성이 쉬운 장점이 있으나, 흡수파장이 너무 짧아 형광등의 주요 발광 파장 중 한 피크를 흡수하지 못한다는 문제점이 있다.

[0007] 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명의 발명자들은 장파장의 흡수가 증가되고 개방전압과 단락전류 밀도가 높은 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체를 제조하여 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1687018호

발명의 내용

해결하려는 과제

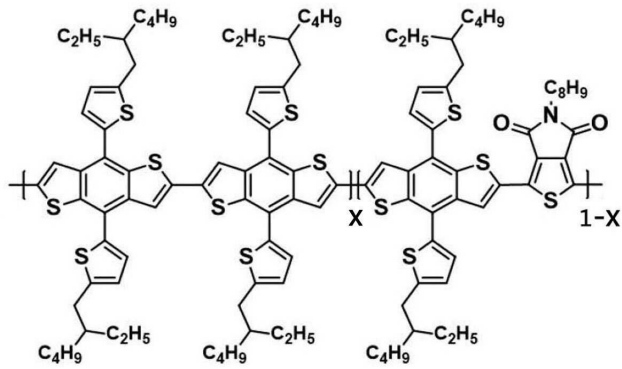
[0009] 상술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 장파장의 흡수가 증가되고, 높은 개방전압과 단락전류 밀도를 갖는 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체 및 이의 제조 방법을 제공하는 것을 첫 번째 목적으로 한다.

[0010] 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

[0011] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체를 개시한다.

[0012] [화학식 1]



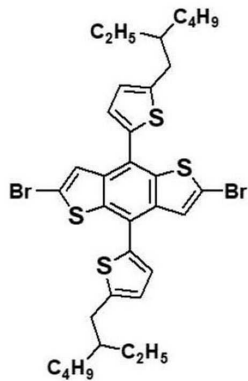
[0013]

[0014] 여기서, X 는 $0 < X < 1$ 인 실수인 것이 바람직하고, 상기 X 는 0.3 내지 0.7인 것이 더욱 바람직하다.

[0015] 여기서, 상기 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체는 고분자 도너로서, 광활성층에 포함될 수 있다.

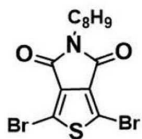
[0016] 한편, 본 발명은 하기 화학식 2로 표시되는 벤조다이사이오펜 단량체, 하기 화학식 3으로 표시되는 사이에노피롤로다이온 단량체 및 하기 화학식 4로 표시되는 Sn 이 기능화 그룹으로 포함된 벤조다이사이오펜 단량체를 랜덤 중합하는 단계를 포함하는, 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체의 제조 방법을 추가로 개시한다.

[0017] [화학식 2]



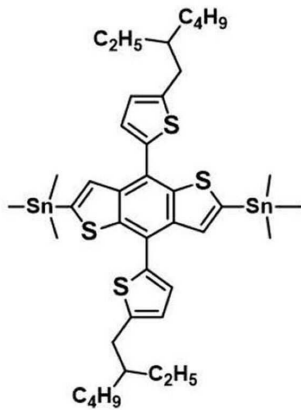
[0018]

[0019] [화학식 3]



[0020]

[0021] [화학식 4]



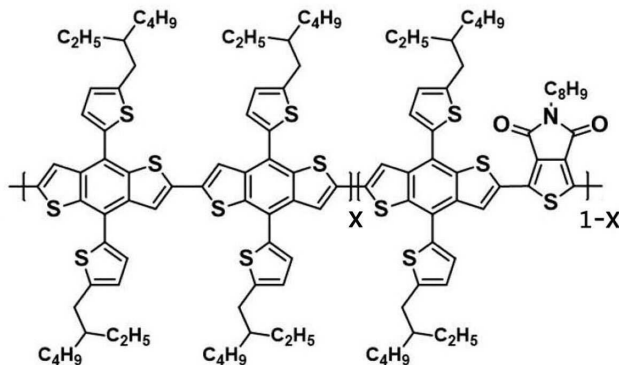
[0022]

[0023] 여기서, 상기 화학식 2로 표시되는 벤조다이사이오펜 단량체 및 상기 화학식 3으로 표시되는 사이에노피롤로다이온 단량체는 0.3 : 0.7 내지 0.7 : 0.3 의 몰비로 중합될 수 있다.

[0024] 여기서, 상기 랜덤 중합하는 단계를 수행하는 경우 상기 화학식 4로 표시되는 Sn이 기능화 그룹으로 포함된 벤조다이사이오펜 단량체는 1의 몰비를 유지하여 중합될 수 있다.

[0025] 한편, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체를 고분자 도너로서 포함하는, 광활성층을 추가로 개시한다.

[0026] [화학식 1]



[0027]

[0028] 여기서, X는 $0 < X < 1$ 인 실수이다. 한편, 본 발명은 본 발명에 따른 광활성층을 포함하는, 유기 태양전지 및 실내 광전지를 추가로 개시한다.

발명의 효과

[0029] 상술한 바에 따른 본 발명의 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체는 장파장의 흡수가 증가되고, 높은 개방전압과 단락전류 밀도를 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.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 본 발명의 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체의 개략적인 화학구조, 흡수 스펙트럼 및 태양광과 실내등에서의 효율성 측정 결과 그래프를 도시한 것이다.

도 2는 벤조다이사이오펜계 단일 공중합체, 교호 공중합체 및 랜덤 공중합체의 화학구조 및 흡수 스펙트럼을 도시한 것이다.

도 3은 승온속도 $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 에서 벤조다이사이오펜계 단일 공중합체, 교호 공중합체 및 랜덤 공중합체의 TGA

곡선을 그래프로 도시한 것이다.

도 4는 벤조다이사이오펜계 단일 공중합체, 교호 공중합체 및 랜덤 공중합체의 가열(a, heating curve) 및 냉각(b, cooling curve)에 관한 DSC 곡선을 그래프로 도시한 것이다.

도 5는 고분자 도너 용액(a, donor polymers solution) 및 고분자 도너:PC₇₁BM 블렌드 필름(b, donor:PC₇₁BM blend film)의 UV-vis 흡수 스펙트럼을 측정하여 그래프로 도시한 것이다.

도 6은 FL의 방출 스펙트럼을 갖는 고분자 도너:PC₇₁BM 블렌드 필름(a, donor:PC₇₁BM blend film)의 UV-vis 흡수 스펙트럼 측정 그래프, 및 벤조다이사이오펜계 단일 공중합체, 교호 공중합체 및 랜덤 공중합체와 PC₇₁BM의 에너지 준위를 그래프로 도시한 것이다.

도 7은 고분자 도너인 벤조다이사이오펜계 단일 공중합체, 교호 공중합체 및 랜덤 공중합체의 순환전압전류를 그래프로 도시한 것이다.

도 8은 AM 1.5G 태양광 시뮬레이터 하에서의 디바이스의 태양광 성능을 J-V 곡선(a), 외부 양자 효율(EQE)(b), 광전지에 대한 광 강도의 J_{sc}(c) 및 V_{oc} 의존성 변화(d)에 대하여 측정하여 그래프로 도시한 것이다.

도 9는 FL 조명 하에서 디바이스의 J_{sc} 및 PCE(a), AM 1.5G 및 FL 조명에서 PCE 및 고성능 OPV의 효율성 증가 비교(b)에 대해 그래프로 도시한 것이다.

도 10은 LED 및 FL 조명 하에서 고분자 도너:PC₇₁BM 광전지의 (a) J_{sc}, (b) V_{oc}, (c) FF 및 (d) PCE를 측정하여 그래프로 도시한 것이다.

도 11은 벤조다이사이오펜계 단일 공중합체, 교호 공중합체 및 랜덤 공중합체별 도너:PC₇₁BM 블렌드 필름(donor:PC₇₁BM blend films)의 태핑 모드 표면 지형 AFM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 본 출원에서 사용하는 용어는 단지 특정한 예시를 설명하기 위하여 사용되는 것이다. 때문에 가령 단수의 표현은 문맥상 명백하게 단수여야만 하는 것이 아닌 한, 복수의 표현을 포함한다. 덧붙여, 본 출원에서 사용되는 "포함하다" 또는 "구비하다"등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 명확히 지칭하기 위하여 사용되는 것이지, 다른 특징들이나 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것의 존재를 예비적으로 배제하고자 사용되는 것이 아님에 유의해야 한다.

[0032] 한편, 다르게 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진 것으로 보아야 한다. 따라서, 본 명세서에서 명확하게 정의하지 않는 한, 특정 용어가 과도하게 이상적이거나 형식적인 의미로 해석되어서는 안 된다.

[0034] 본 발명의 발명자들은 높은 개방전압을 가지면서 실내등 발광 파장과 흡수가 잘 맞는 고분자로 TPD(사이에노피롤로다이온, thienopyrrolodione) 단량체를 첨가한 PBDTT-TPD를 선택했다. TPD(사이에노피롤로다이온) 단량체와 BDT(벤조다이사이오펜) 단량체를 0.7:0.3, 0.5:0.5, 0.3:0.7 비율로 섞어 랜덤 공중합체(random copolymer)로 합성해 단일 중합체의 장점인 쉬운 합성과 TPD의 흡수파장과 높은 개방전압을 가지도록 최적화된 고분자를 합성했다. 본 발명의 랜덤 공중합체는 고분자의 용해성 또한 증가하여 고분자의 섞임과 박막표면이 매끄러워 기기 제작이 용이하였다. BDT:TPD = 0.3:0.7비율을 가지는 B30T70 랜덤 공중합체가 형광등과 흡수 그래프가 가장 잘 맞아 형광등 1000 lx에서 112.3 $\mu\text{A cm}^{-2}$ 로 가장 높은 단락전류 밀도를 가지며, 0.74 V로 높은 개방전압을 갖는 것을 확인하였다. 이상요소 값을 계산한 결과 1에 가장 가까운 1.12 값을 가져 72.3%의 높은 곡선인자를 갖는 것을 확인하였고, 이를 통해 광전 변환 효율이 18.3%로서 PCBM기반 이중 접합구조에서 높은 효율을 가지는 것을 밝혀내었다.

[0035] 도 1은 본 발명의 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체의 개략적인 화학구조, 흡수 스펙트럼 및 태양광과 실내등에서의 효율성 측정 결과 그래프를 도시한 것이다.

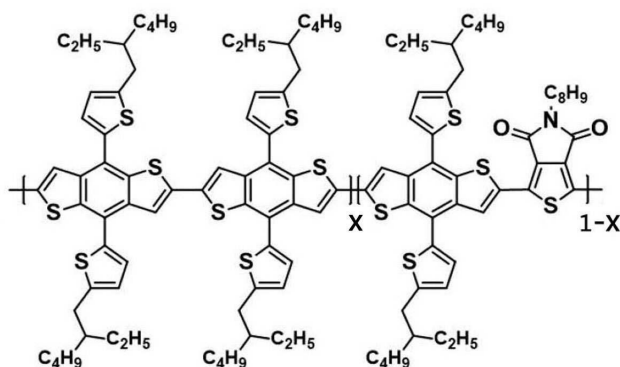
[0036] 보다 구체적으로, 도 1a는 본 발명의 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체의 개략적인 화학구조를 도시한 것이다.

도 1a를 참조하면, 넓은 밴드갭을 가지는 단일 공중합체의 흡수파장 문제를 해결하기 위해, 단일 공중합체에 사이에노피롤로다이온 단량체를 랜덤 공중합체로 도입한 화학구조임을 확인할 수 있다. 또한, 도 1b는 본 발명의 일 실시예에 따른 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체 및 PBDTT의 흡수 스펙트럼 결과를 그래프로 도시한 것이다. 도 1b를 참조하면, 흡수파장이 증가함에 따라 PBDTT가 흡수하지 못하던 형광등의 주요 파장을 랜덤 공중합체는 완벽하게 흡수할 수 있는 것을 확인할 수 있다.

[0037] 또한, 도 1c는 태양광과 실내등에서의 PCE 및 고성능 OPV의 효율성 증가 비교 결과를 그래프로 도시한 것이다. 도 1c를 참조하면, 실내등에서의 성능을 비교하였을 때, 랜덤 공중합체의 광전 변환 효율은 18.3%이며 이는 6.6%의 PBDTT의 광전 변환 효율보다 2.5배 높은 성능인 것을 확인할 수 있다. 이와 관련하여 구체적인 내용은 아래 실시예 및 평가에서 상세히 후술하였다.

[0039] 본 발명자들은 상술한 과제를 해결하기 위하여 연구한 결과, 하기와 같은 발명을 안출하기에 이르렀다. 본 명세서에는 하기 화학식 1로 표시되는 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체를 개시한다.

화학식 1



[0040]

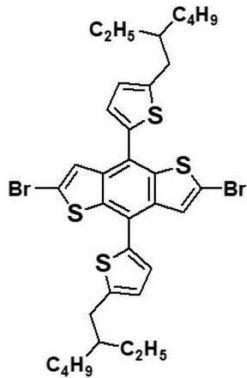
[0041] 여기서, X는 $0 < X < 1$ 인 실수인 것이 바람직하고, 0.3 내지 0.7인 것이 더욱 바람직하다.

[0042] 나아가, 후술하는 바와 같이 본 발명의 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체는 X가 0.3인 경우 큰 개방전압을 가지고, 높은 단락전류밀도를 나타내는바, 실내 광전지의 높은 광전변환효율을 갖는 적합한 고분자 도너 고분자인 것을 확인할 수 있다.

[0043] 본 발명의 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체는 고분자 도너로서, 광활성층에 포함되는 것을 특징으로 한다.

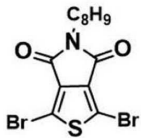
[0044] 또한, 본 명세서에는 하기 화학식 2로 표시되는 벤조다이사이오펜 단량체, 하기 화학식 3으로 표시되는 사이에노피롤로다이온 단량체 및 하기 화학식 4로 표시되는 Sn이 기능화 그룹으로 포함된 벤조다이사이오펜 단량체를 랜덤 중합하는 단계를 포함하는, 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체의 제조 방법을 추가로 개시한다.

화학식 2



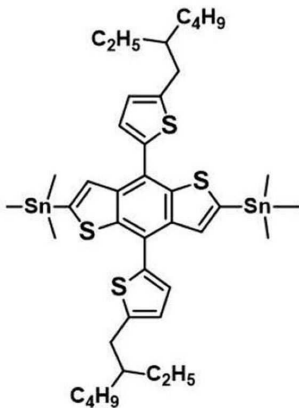
[0045]

화학식 3



[0046]

화학식 4



[0047]

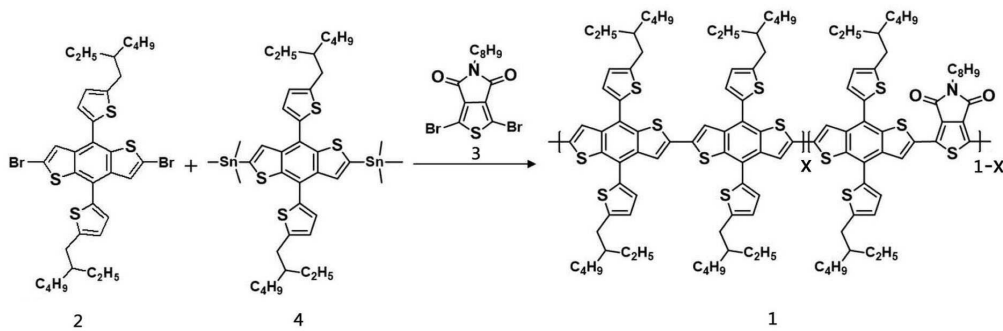
[0048] 본 발명의 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체의 제조 방법은 상기 화학식 2로 표시되는 벤조다이사이오펜 단량체 및 상기 화학식 3으로 표시되는 사이에노피롤로다이온 단량체를 0.3 : 0.7 내지 0.7 : 0.3 의 몰비로 중합하는 것을 특징으로 한다.

[0049] 나아가, 본 발명의 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체의 제조 방법은 상기 랜덤 중합하는 단계에서 상기 화학식 4로 표시되는 Sn이 기능화 그룹으로 포함된 벤조다이사이오펜 단량체는 1의 몰비를 유지하여 중합을 수행할 수 있다.

[0050] 즉, 본 발명의 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체는 상기 화학식 2로 표시되는 벤조다이사이오펜 단량체, 상기 화학식 3으로 표시되는 사이에노피롤로다이온 단량체 및 상기 화학식 4로 표시되는 Sn이 기능화 그룹으로 포함된 벤조다이사이오펜 단량체가 0.3 : 0.7 : 1 내지 0.7 : 0.3 : 1의 몰비로 랜덤 중합되는 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0051] 따라서, 본 발명의 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체의 제조 방법은 하기 반응식 1과 같은 반응에 의하여 본 발명의 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체를 제조할 수 있다.

[0052] [반응식 1]

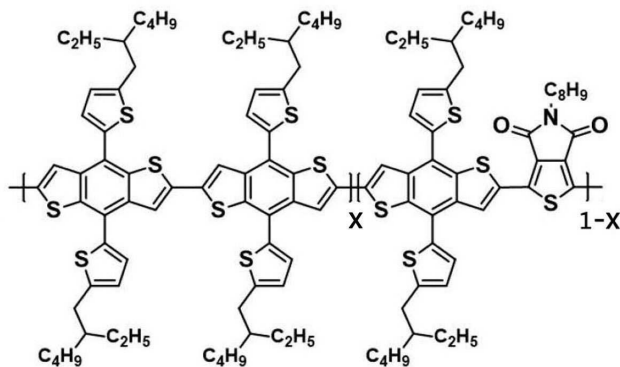


[0053]

[0054] 여기서, X는 $0 < X < 1$ 인 실수인 것이 바람직하고, 0.3 내지 0.7인 것이 더욱 바람직하다.

[0055] 한편, 본 명세서는 하기 화학식 1로 표시되는 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체를 고분자 도너로서 포함하는, 광활성층을 추가로 개시한다.

[0056] [화학식 1]



[0057]

[0058] 여기서, X는 $0 < X < 1$ 인 실수인 것이 바람직하고, 0.3 내지 0.7인 것이 더욱 바람직하다.

[0059] 본 발명의 광활성층은 태양전지에서 음극과 양극 사이에 위치하여 빛을 흡수해 전자와 정공(Hole)을 형성하는 유기물층을 나타내는 것으로, 일반적으로 빛을 받아 전자를 내놓는 고분자 도너 물질(D)과 전자를 받아서 전극으로 전달해 주는 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, 혼합구조(D/(D + A)/A), 벌크 헤테로접합 구조(bulk heterojunction; BHJ)등이 있다.

[0060] 본 발명의 광활성층은 본 발명의 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체를 포함할 수 있으며, 이 때 BDT 단량체와 TPD 단량체의 배합량은 용도에 따라 적절하게 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. 광활성층의 제조시 본 발명의 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체를 유기용매에 용해시키는데, 바람직하게는 아세톤, 메탄올, THF, 톨루엔, 자일렌, 테트라린, 클로로포름, 클로로벤젠, 디클로로벤젠 또는 이들의 혼합용매를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한 본 발명에 따른 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체를 포함하는 광활성층은 높은 전자 밀도로 인하여, 단락전류밀도(short circuit current density) 및 개방전압(open circuit voltage)이 증가하여 에너지변환효율이 향상될 수 있다.

[0061] 또한, 본 명세서는 상기 화학식 1로 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 기관, 유기 박막, 활성층, 전극 등의 구성은 당해 기술분야의 통상의 기술자가 적절히 채용할 수 있다.

[0062] 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.

[0063] 한편, 본 발명의 벤조다이사이오펜계 랜덤 공중합체는 유기 태양전지 및 실내 광전지 이외에도 유기 발광소자, 유기 감광체, 유기 트랜지스터 등에도 활용될 수 있다.

[0065] 이하, 첨부한 도면 및 실시예들을 참조하여 본 명세서가 청구하는 바에 대하여 더욱 자세히 설명한다. 다만, 본 명세서에서 제시하고 있는 도면 내지 실시예 등은 통상의 기술자에게 의하여 다양한 방식으로 변형되어 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 본 명세서의 기재사항은 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.

[0067] {실시예 및 평가}

[0068] 시약 및 재료

[0069] 2,6-Bis(trimethyltin)-4,8-bis(5-ethylhexyl-2-thienyl)benzo[1,2-b:4,5-b']-dithiophene, 1,3-Dibromo-5-octyl-4H-thieno[3,4-c]pyrrole-4,6(5H)-dione는 Solarmer 회사 것을 사용하였다. 2,6-dibromo-4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene은 Suna Tech. Inc회사 것을 구매해 사용했다. PC₇₁BM은 Brilliant Matters회사의 것을 사용하였으며, 모든 물질은 별도의 정제 과정 없이 사용했다.

[0071] 고분자 중합 및 분석

[0072] 1) 실시예 1 내지 3: 랜덤 공중합체 (B70T30, B50T50, B30T70)

[0073] 고분자는 Stille polymerization방식으로 중합하였으며, 높은 분자량을 얻기 위해 톨루엔과 DMF로 섞어서 용매를 사용하고 반응을 마이크로파 합성기로 사용했다. 2,6-Bis(trimethyltin)-4,8-bis(5-ethylhexyl-2-thienyl)benzo[1,2-b:4,5-b']-dithiophene (1 eq), 2,6-dibromo-4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene (X eq), 1,3-Dibromo-5-octyl-4H-thieno[3,4-c]pyrrole-4,6(5H)-dione (Y eq), Pd₂(dba)₃ (0.02 eq), tri(o-tolyl)phosphine (0.08 eq)를 산소를 제거한 톨루엔 (0.04 M)과 DMF (0.01 M)에 녹였다. 용액은 100 °C에서 5시간 반응을 마이크로파 합성기로 반응시킨다. 반응한 용액은 메탄올에 침전시켜 30분 저어준다. 고분자 정제를 위해 아세톤, 헥세인, 클로로포름, 클로로벤젠 순서로 속실텍 추출을 했다. 그 중 클로로포름 영역을 침전 잡아 말리고 사용했다.

[0074] 실시예 1: 랜덤 공중합체 B70T30 (X = 0.7, Y = 0.3), 수득률: 278 mg (79%) 수 평균 분자량 (M_n) = 16.1 kg mol⁻¹, $\bar{D}$ = 4.33

[0075] 실시예 2: 랜덤 공중합체 B50T50 (X = 0.5, Y = 0.5), 수득률: 245 mg (74%) 수 평균 분자량 (M_n) = 16.9 kg mol⁻¹, $\bar{D}$ = 2.65

[0076] 실시예 3: 랜덤 공중합체 B30T70 (X = 0.3, Y = 0.7), 수득률: 291 mg (95%) 수 평균 분자량 (M_n) = 16.9 kg mol⁻¹, $\bar{D}$ = 3.87

[0078] 2) 비교예 1: poly(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene) (PBDTT)

[0079] 고분자는 Stille polymerization방식으로 중합하였다. 2,6-Bis(trimethyltin)-4,8-bis(5-ethylhexyl-2-thienyl)benzo[1,2-b:4,5-b']-dithiophene (0.98 eq, 0.1960 g, 0.217 mmol)과 2,6-dibromo-4,8-bis(5-(2-

ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene (1 eq, 0.1629 g, 0.221 mmol)을 산소를 제거한 톨루엔 용매 10 mL에 녹인다. $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.02 eq)와 tri(o-tolyl)phosphine (0.08 eq) 촉매를 첨가해주고, 100 °C에서 밤새 반응시킨다. 반응한 용액은 메탄올에 침전시켜 30분 저어준다. 고분자 정제를 위해 아세톤, 헥세인, DCM, 클로로벤젠 순서로 속실텍 추출을 했다. 그 중 클로로벤젠 영역을 침전 잡아 말리고 사용했다.

[0080] 비교예 1: PBDTT, 수득률: 198 mg (77%) 수 평균 분자량 (M_n) = 16.6 kg mol⁻¹, $\bar{D}$ = 1.92

[0082] 3) 비교예 2: poly[(5,6-dihydro-5-octyl-4,6-dioxo-4H-thieno[3,4-c]pyrrole-1,3-diyl)[4,8-bis[5-(2-ethylhexyl)-2-thienyl]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl]], (PBDTT-TPD)

[0083] 고분자는 Stille polymerization 방식으로 중합하였으며, 높은 분자량을 얻기 위해 톨루엔과 DMF로 섞어서 용매를 사용하고 반응을 마이크로파 합성기로 사용했다. 2,6-Bis(trimethyltin)-4,8-bis(5-ethylhexyl-2-thienyl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene (1 eq), 2,6-dibromo-4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene (X eq), 1,3-Dibromo-5-octyl-4H-thieno[3,4-c]pyrrole-4,6(5H)-dione (Y eq), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.02 eq), tri(o-tolyl)phosphine (0.08 eq)를 산소를 제거한 톨루엔 (0.04 M)과 DMF (0.01 M)에 녹였다. 용액은 100 °C에서 5시간 반응을 마이크로파 합성기로 반응시킨다. 반응한 용액은 메탄올에 침전시켜 30분 저어준다. 고분자 정제를 위해 아세톤, 헥세인, 클로로포름, 클로로벤젠 순서로 속실텍 추출을 했다. 그 중 클로로포름 영역을 침전 잡아 말리고 사용했다.

[0084] 비교예 2: PBDTT-TPD (X = 0, Y = 1), 수득률: 176 mg (95%) 수 평균 분자량 (M_n) = 14.8 kg mol⁻¹, $\bar{D}$ = 3.87

[0086] 고분자 기기 분석

[0087] 고분자의 불순물 유무와 비율을 확인하기 위해서 Bruker사의 ¹H NMR을 측정했다. 고분자를 tetramethylsilane(TMS)기준 물질이 들어있는 o-dichlorobenzene-d4 용매를 사용해 녹여 분석했다. 고분자의 수 평균 분자량과 분산도를 측정하기 위해 water사의 크기별 배제 크로마토그래피 (size exclusion chromatography, SEC)를 사용했다. 용매는 o-dichlorobenzene를 사용하며, 80 °C에서 측정했다. 분해온도 (decomposition temperature, T_d)를 측정하기 위해, TA instruments사의 열중량분석법 (thermogravimetric analysis, TGA)를 사용했다. 질소 분위기하에서 30 °C에서 600 °C까지 승온 속도 10 °C min⁻¹로 측정했다. 유리전이온도와 녹는점 등을 측정하기 위해 TA instruments사의 시차 주사 열량계 (differential scanning calorimetry, DSC)를 사용했다. 승온 및 감온 속도를 10 °C min⁻¹로 30 °C에서 300 °C까지 측정했다. 고분자의 빛 흡수 영역을 측정하기 위해서 Shimadzu사의 자외선 가시광선 분광법 (UV-vis spectroscopy)을 사용했다. 용액은 클로로포름에 0.03 mg ml⁻¹의 농도로 측정하였으며, 필름은 유리기관 위에 클로로포름 고분자 용액을 1000 rpm 속도로 60초 동안 스핀코팅하여 측정했다.

[0088] 고분자의 에너지 레벨을 측정하기 위해 WIZMAC사의 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV)을 사용했다. 워킹 전극으로 흑연전극을 카운터 전극으로 백금전극을 기준전극을 은 선 전극을 사용한다. 아세토나이트릴 용매에 0.1 M tetrabutylammonium tetrafluoroborate (Bu_4NBF_4) 전해질과 ferrocene(Fc)를 기준물질로 녹여서 50 mV s⁻¹로 측정했다. 1 mg ml⁻¹로 고분자 용액을 워킹 전극에 딥 코팅하여 전해질 용액에 담겨서 측정했다. 에너지 레벨 계산은 $E_{\text{HOMO}} = -4.8 + E_{1/2}(\text{ferrocene}) - E_{\text{onset}}$ eV 그리고 $E_{\text{LUMO}} = E_{\text{HOMO}} + E_g^{\text{opt}}$ 로 계산했다.

[0090] 태양전지 기기 제작

[0091] ITO 코팅된 유리 기관을 세제를 사용해 초음파세척기를 통해서 20분 동안 씻고, 증류수로 씻어준다. 그 후에, 기관은 증류수, 아세톤, 아이소프로필 알코올 순서대로 초음파 세척기 20분씩 씻고, 질소 에어건을 통해서 말렸다. ZnO층은 5000 rpm 속도로 60초 동안 스핀 코팅하고, 200 °C에서 30분 동안 열처리했다. 그 후에 PEIE 층은 0.2 μm PTFE필터를 사용하여, 5000 rpm 속도로 60초 동안 스핀 코팅하고, 110 °C에서 10분 동안 열처리했다.

광활성층은 총 25 mg ml^{-1} 농도로 도너:억셉터 = 1:2 비율로 클로로벤젠 용매에 녹여서 $0.45 \text{ }\mu\text{m}$ PTFE필터를 사용했다. 그 용액을 1000 rpm 속도로 60초 동안 스핀 코팅하고 열처리 없이 사용했다. 마지막으로 정공 수송층으로 MoO_3 10 nm, 전극으로 Ag 150 nm를 마스크를 끼워서 $\sim 5.1 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ 의 저 진공에서 열 증착기로 증착했다.

[0092]

[0093]

태양전지 기기 분석

[0094]

1-sun illumination 아래에서 전류밀도-전압 (J-V) 특성 커브를 K730 프로그램으로 조절된 빛 에너지원 계량기를 통해서 측정되었다. 유기태양전지의 실내광 특성을 보기위해서, 두가지 인공적인 실내광을 사용했다. LED 램프는 500 lx에서 0.17 mW cm^{-2} 발광과 1000 lx에서 0.28 mW cm^{-2} 발광을 가지고, 형광등 (FL)은 500 lx에서 0.19 mW cm^{-2} 발광과 1000 lx에서 0.33 mW cm^{-2} 발광 에너지를 가진다. 실내 광원의 빛 세기를 조절할 수 있는 Slidac voltage regulator를 사용했다. 기기의 외부양자효율 (external quantum efficiency, EQE)은 입사 광원 전류 효율 (incident photon to current efficiency, IPCE) 시스템을 사용해 측정했다. 기기 광활성층의 면적은 약 0.1 cm^2 을 광학 현미경을 사용해서 측정했다.

[0095]

기기에 코팅된 고분자 박막의 표면을 측정하기 위해 park SYSTEMS사의 원자력 현미경 (atomic force microscope, AFM)을 사용하였다. 정공과 전자의 이동성을 측정하기 위해서 공간 전하 제한 전류(space charge limited current, SCLC) 방식을 사용했다. 정공 기기(hole only device, HOD)의 기기 구조는 ITO/ MoO_3 /polymer blends/ MoO_3 /Ag 구조를 사용했고, 전자 기기(electron only device, EOD)의 기기 구조는 ITO/ ZnO /polymer blend/Al 구조를 사용했다. 전류-전압 측정은 0 - 10 V로 시행하고, 결과는 아래 수학적 1의 공간 전하 제한 공식에 결과를 적용시켰다.

수학적 1

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \epsilon \frac{V^2}{d^3} \mu_0 \cdot \exp(0.89 \gamma \sqrt{\frac{V}{d}})$$

[0096]

[0098]

평가

[0099]

실내광 피크에 맞는 PBDTT 단일 중합체 기반 공중합체 합성

[0100]

도 2는 벤조다이사이오펜계 단일 공중합체, 교호 공중합체 및 랜덤 공중합체의 화학구조 및 흡수 스펙트럼을 도시한 것이다.

[0101]

보다 구체적으로, 도 2a는 넓은 밴드갭을 가지는 비교예 1의 단일 공중합체(PBDTT)의 화학 구조와 흡수 스펙트럼을 보여준다. PBDTT 단일 공중합체의 흡수 그래프와 표준화된 AM 1.5G의 발광그래프와 대표적으로 사용하는 실내등 광원 (LED & FL)의 발광 그래프가 포함되어 있다. PBDTT 단일 공중합체는 쉬운 합성과 깊은 호모레벨이라는 명확한 장점을 가지고 있다. 그리고 비용의 저렴함까지 더해져 실내 광전지의 도너 물질로 활용할 잠재력을 가지고 있다. 그러나 PBDTT의 흡수 범위는 LED와 형광등의 발광 스펙트럼과 완벽하게 일치하지 않는다. 600 내지 700 nm의 많은 양의 광자를 놓치게 된다. 이와 관련해서 본 발명자들은 LED와 형광등의 실내광 스펙트럼과 일치시키기 위해 흡수범위를 700 nm까지 확장할 수 있는 TPD 단량체를 도입했다.

[0102]

한편, 도 2b는 비교예 1의 PBDTT 단일 공중합체, 비교예 2의 PBDTT-TPD 교호 공중합체 및 실시예 1 내지 3의 랜덤 공중합체를 포함한 5 가지의 다른 중합체로의 합성법을 반응식으로 도시한 것이다. TPD 단량체를 PBDTT 단일 공중합체에 추가하는 것이 실내 광전지 성능에 어떤 영향을 미치는지 조사하기 위해, 본 발명자들은 TPD 단량체의 양을 30% (실시예 1, B70T30)과 50% (실시예 2, B50T50), 70% (실시예 3, B30T70)으로 다양하게 합성했다. 모든 고분자는 마이크로파 합성기를 이용해 stannylated BDT 단량체와 brominated BDT 또는 TPD 단량체를 사용해 Stille 공중합으로 합성했다. 고분자의 수 평균 분자량과 분산도는 *o*-dichlorobenzene를 용매로 한 SEC로 측정했다. 하기 표 1은 도너 고분자인 벤조다이사이오펜계 단일 공중합체, 교호 공중합체 및 랜덤 공중합체

의 물리적 및 광학적 특성을 각 파라미터 별로 나타낸 것이다. 하기 표 1에서 볼 수 있듯이, 모든 고분자는 14.0 ~ 17.0 kg mol⁻¹의 유사한 수 평균 분자량을 보여, 태양전지 특성에 분자량의 영향을 최소화했다.

표 1

[0103]

	M_n (kg mol ⁻¹) ^a	$\overline{D} (M_w/M_n)$ ^a	T_d (°C) ^b	HOMO (eV) ^c	LUMO (eV) ^d	$\lambda_{max}^{neat e}$ (nm)	$\lambda_{onset}^{neat e}$ (nm)	E_g^{opt} (eV) ^f
비교예 1 (PBDTT)	16.6	1.92	418	-5.44	-3.37	500, 542	600	2.07
실시예 1(B70T30)	16.1	4.33	407	-5.61	-3.67	507, 547	636	1.94
실시예 2(B50T50)	16.2	2.65	417	-5.62	-3.72	547	653	1.90
실시예 3(B30T70)	16.9	3.87	431	-5.64	-3.79	547, 590	670	1.85
비교예 2 (PBDTT-TPD)	14.3	2.70	430	-5.62	-3.72	557, 613	677	1.83

[0104]

(a: 스티렌 표준을 사용하여 SEC로부터 결정됨, b: TGA에 의해 결정됨(5 % 무게 감소), c: 순환 전압전류법에
서 결정됨, HOMO = - 4.8 + Fc_{1/2} - E_{onset}, d: LUMO = HOMO + E_g^{opt}, e: 60초 동안 1000rpm에서 클로로포름 용액에
서 스핀 캐스팅하여 유리판에 고분자 필름, f: 필름의 흡수에서 계산)

[0105]

5개 고분자의 열 안정성을 평가하기 위해 TGA와 DSC를 사용했다. 도 3은 승온속도 10 °C min⁻¹에서 벤조다이사이
이오펜계 단일 공중합체, 교호 공중합체 및 랜덤 공중합체의 TGA 곡선을 그래프로 도시한 것이다. 상기 표 1 및
도 3을 참조하면, 각각의 고분자의 중량이 5%가 감소하는 온도인 분해온도(T_d)를 측정했을 때, 모두 400 °C 이
상임을 볼 수 있다. 이는 BDT 단량체의 알킬사이오펜의 결사를 결합이 고분자의 열 안정성을 향상시키는데 유용
하기 때문에, 다른 BDT 기반의 교호 공중합체보다 분해온도가 높다. 도 4는 벤조다이사이오펜계 단일 공중합체,
교호 공중합체 및 랜덤 공중합체의 가열(a, heating curve) 및 냉각(b, cooling curve)에 관한 DSC 곡선을 그
래프로 도시한 것이다. 도 4를 참조하면, DSC 결과는 50 °C에서 300 °C까지 열적 변화 피크가 없는 것을 보아
비정질 고분자임을 알 수 있다.

[0107]

랜덤 공중합체의 광학적 전기화학적 특성

[0108]

고분자의 광학적 그리고 전기화학적 특성은 광전지의 성능을 결정하는데 중요하다. TPD 단량체의 비율에 따라
고분자의 광학적 특성 의존정도를 분석하기 위해, 자외선 가시광선 분석법을 측정하였다. 도 5는 고분자 도너
용액(a, donor polymers solution) 및 고분자 도너:PC₇₁BM 블렌드 필름(b, donor:PC₇₁BM blend film)의 UV-vis
흡수 스펙트럼을 측정하여 그래프로 도시한 것이다. 도 5를 참조하면, 고분자 용액의 자외선 가시광선 흡수 영
역은 450 ~ 650 nm의 가시광 영역을 흡수한다. 도 6은 FL의 방출 스펙트럼을 갖는 고분자 도너:PC₇₁BM 블렌드
필름(a, donor:PC₇₁BM blend film)의 UV-vis 흡수 스펙트럼 측정 그래프, 및 벤조다이사이오펜계 단일
공중합체, 교호 공중합체 및 랜덤 공중합체와 PC₇₁BM의 에너지 준위를 그래프로 도시한 것이다. 상기 표 1 및 도
6을 참조하면, 고분자 도너 필름의 흡수영역은 흡수 시작 부분이 600 ~ 677 nm로 각각 다른 것을 확인할 수 있
다. TPD의 단량체 비율이 증가함에 따라 고분자 도너의 흡수 파장이 적색 이동되어 장파장을 흡수하는 것을 볼
수 있다. TPD 단량체의 도입은 pull-push구조를 만들어 전류의 흐름을 원활하게 도와줘서 밴드갭이 감소하는데
도움을 준다. 이는 PBDTT가 형광등의 주요 피크(600 ~ 700 nm)를 흡수하지 못하는 것을 해결해준다. TPD 단량체
의 비율이 점차적으로 증가함에 따라 흡수할 수 있는 실내광의 영역이 증가하고, 실시예 3(B30T70)과 비교예
2(PBDTT-TPD) 모두 실내등 발광을 완벽히 흡수하는 것을 볼 수 있다. PC₇₁BM 엑셉터의 흡수 영역은 400 ~ 600
nm이고 이는 고분자 도너의 흡수영역이 500 ~ 700 nm이므로 상보적인 흡수를 가지고 있다. 그래서 도 5b에서와

같이 도너와 엑셉터의 블랜드 필름의 흡수 영역을 보면 400 ~ 700 nm로 실내광과 흡수가 잘 맞는 것을 할 수 있다.

[0109] 고분자의 전기화학적 특성을 살펴보기 위해, 호모레벨(HOMO-Level)을 도 7과 같이 순환전압전류법으로 측정했다. 도 7은 고분자 도너인 벤조다이사이오펜계 단일 공중합체, 교호 공중합체 및 랜덤 공중합체의 순환전압전류를 그래프로 도시한 것이다($HOMO = -4.8 + Fc_{1/2} - E_{onset}$). 상기 표 1 및 도 7을 참조하면, 고분자의 호모레벨은 비교예 1의 PBDTT가 -5.44 eV, 실시예 1의 B70T30이 -5.61 eV, 실시예 2의 B50T50이 -5.62 eV, 실시예 3의 B30T70이 -5.64 eV, 비교예 2의 PBDTT-TPD가 -5.62 eV의 값을 가지며, 위의 도너 고분자 모두 깊은 호모레벨을 가지고 있는 것을 확인할 수 있다. TPD 단량체를 가진 고분자의 호모레벨은 꽤 깊은 호모레벨을 가지는 -5.44 eV인 비교예 1의 PBDTT보다 더 낮은 호모레벨을 가진다. 그러므로 TPD 단량체를 가지는 고분자들은 더 높은 개방전압을 가질 수 있게 된다. 도너와 엑셉터의 루모(LUMO) 차이는 0.3 eV 이상이며, 이는 도너에서 엑셉터로 광 유도 전하가 이동하기 적절한 차이이다. 게다가 더 깊은 호모레벨과 더 넓은 흡수를 가지는 것은 개방전압과 단락전류 밀도의 에너지 손실측면에서 엄청난 장점을 가진다.

[0111] 랜덤 공중합체의 AM 1.5G에서의 기기 성능

[0112] 합성한 고분자의 광전지적 특성을 알아보기 위해 디바이스 구조를 ITO/ZnO/PEIE/active layer/MoO₃/Ag로 역구조로 제작하고 도너:엑셉터 비율은 1:2로 최적화를 얻었다. 하지만 비교예 1의 PBDTT는 용해성의 문제가 있어서 디바이스가 최적화되지 않았다. 도 8은 AM 1.5G 태양광 시뮬레이터 하에서의 디바이스의 태양광 성능을 J-V 곡선(a), 외부 양자 효율(EQE)(b), 광전지에 대한 광 강도의 J_{sc}(c) 및 V_{oc} 의존성 변화(d)에 대하여 측정하여 그래프로 도시한 것이다.

[0113] 보다 구체적으로 도 8a는 AM 1.5G 태양광 시뮬레이터 하에서 측정된 J-V 커브이다. 자세한 광전지 요소 값들은 하기 표 2에 표기되어 있다. 아래 표 2는 AM 1.5G 태양광 시뮬레이터에서의 태양광 특성 및 모든 폴리머 도너 및 블랜드 시스템의 SCLC 이동성에 관한 정보를 나타낸다.

표 2

Active layer	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA cm ⁻²)	FF	PCE (%)	μ _h ^{blend} (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	μ _e ^{blend} (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	μ _h /μ _e	R _s (Ω cm ²)	R _{sh} (Ω cm ²)
비교예 1(PBDTT)	0.84 ± 0.011	6.1 ± 0.2	57.4 ± 1.7	3.0 ± 0.1	1.10 x 10 ⁻⁵	1.85x 10 ⁻⁵	0.595	3.16	2069
실시예 1(B70T30)	0.89 ± 0.006	10.0 ± 0.2	71.9 ± 0.4	6.4 ± 0.1	2.36 x 10 ⁻⁶	2.68 x 10 ⁻⁶	0.881	4.21	2045
실시예 2(B50T50)	0.90 ± 0.009	9.6 ± 0.1	70.7 ± 0.9	6.1 ± 0.1	1.33 x 10 ⁻⁶	4.98 x 10 ⁻⁶	0.267	3.89	1730
실시예 3(B30T70)	0.91 ± 0.008	9.9 ± 0.2	67.0 ± 0.8	6.0 ± 0.1	2.40 x 10 ⁻⁶	4.54 x 10 ⁻⁶	0.529	5.98	2195
비교예 2 (PBDTT-TPD)	0.91 ± 0.01	9.4 ± 0.2	58.1 ± 2.1	4.9 ± 0.3	1.58 x 10 ⁻⁶	1.51 x 10 ⁻⁵	0.105	6.94	504

[0115] 상기 표 2 및 도 8을 참조하면, 개방전압은 비교예 1의 PBDTT가 0.84 V로 가장 낮은 개방전압을 가지며, TPD 단량체를 가지는 다른 고분자들은 각각 0.89 V ~ 0.91 V로 비교예 1의 PBDTT고분자 보다 더 높으면서 비슷한 개방전압을 나타낸다. 이는 비교예 1의 PBDTT가 가장 높은 호모레벨을 가져 PC₇₁BM의 루모레벨과 차이가 가장 적어 개방전압이 낮은 것에 기여했다. 단락 전류 밀도는 비교예 1의 PBDTT가 6.1 mA cm⁻², 실시예 1의 B70T30이 10.0

mA cm^{-2} , 실시예 2의 B50T50이 9.6 mA cm^{-2} , 실시예 3의 B30T70이 9.9 mA cm^{-2} , 비교예 2의 PBDTT-TPD가 9.4 mA cm^{-2} 이다. 이는 비교예 1의 PBDTT보다 TPD 단량체가 포함된 고분자들이 흡수파장이 넓어지면서 생산되는 단락전류 밀도가 증가하는 경향이 보인다. 하지만 비교예 2의 PBDTT-TPD에서 단락전류 밀도가 감소하는데 이는 직렬저항 값이 증가하여 단락전류 밀도가 감소하는 원인이 된다. 이는 도 8b의 EQE에 관한 그래프에서도 마찬가지로의 경향을 보여준다.

[0116] 전체적으로 실시예 1의 B70T30 고분자의 성능이 가장 우수하며, 비교예 1의 PBDTT와 비교예 2의 PBDTT-TPD가 실시예 1 내지 3의 랜덤 공중합체보다 효율이 낮으며, 이는 곡선인자와 EQE, 단락전류 밀도가 낮은 것이 원인이다. 이를 종합해 광전 변환 효율을 보면 비교예 1의 PBDTT가 3.0%, 실시예 1의 B70T30이 6.4%, 실시예 2의 B50T50이 6.1%, 실시예 3의 B30T70이 6.0%, 비교예 2의 PBDTT-TPD가 4.9%로 나타났으며, 실시예 1의 B70T30이 가장 높은 성능을 보이며, 모든 실시예 1 내지 3의 랜덤 공중합체(random copolymer)가 비교예 1의 PBDTT 및 비교예 2의 PBDTT-TPD보다 향상된 성능을 나타냈다.

[0117] 랜덤 공중합체의 성능이 비교예 2의 PBDTT-TPD보다 향상된 이유를 조사하기 위해 전하 수송과 재결합의 특성을 조사했다. 먼저, 블랜드 필름의 전하이동 특성을 비교하기 위해 EOD와 HOD의 SCLC 이동을 측정했다. 전자와 정공의 이동도는 상기 표 2에 정리되어 있다. 이는 EQE결과와 동일하게 랜덤 공중합체의 전자와 정공의 이동도는 비슷하다. 비교예 2 PBDTT-TPD 블랜드는 전자와 정공의 전하 이동도 차이가 약 10배정도로 불균형이 심하게 나타난다.

[0118] 실내등의 밝기는 보통 200 ~ 1000 lx의 밝기이다. 이는 태양의 0.1% ~ 1%의 에너지 정도이다. 또한 여러 밝기에서 광전지 성능과 재결합 경향을 알아보기 위해 빛 세기 Vs 단락전류 밀도와 개방전압을 측정했다. 전류는 하기 수학적 식 2와 같이 빛 세기에 지수승으로 비례한다.

수학적 식 2

$$J = I^S$$

[0119]

[0120] 도 8c에 도시된 그래프는 log-log 스케일로 그래프를 그리고 power law로 피팅했다. $S = 1$ 일 때, 이분자 재결합이 발생하지 않음을 의미하고, 1에서 벗어날수록 이분자재결합이 많이 발생한다. 빛 세기가 감소하면서 단락전류 밀도와 기울기 S를 계산해보면 비교예 1의 PBDTT가 0.95, 실시예 1의 B70T30이 0.95, 실시예 2의 B50T50이 0.96, 실시예 3의 B30T70이 0.97, 비교예 2의 PBDTT-TPD가 0.96로 측정되는 것으로 나타났으며, 비교예 1의 PBDTT와 실시예 1의 B70T30이 가장 이분자 재결합이 가장 많이 발생했다. 이는 비교예 1의 PBDTT가 단락전류 밀도와 EQE가 감소하는 원인이다.

[0121] 도 8d는 빛 세기가 감소할 때 $\ln(\text{빛 세기})$ Vs 개방전압의 그래프를 보여준다. 하기 수학적 식 3은 개방전압 값을 구하는 계산식이며, 하기 수학적 식 3에서 알 수 있는 것처럼 개방전압은 빛의 세기에 비례하며, $n = 1$ 일 때 trap-assisted 재결합 (단일분자 재결합)이 없으며, $n = 2$ 일 때 단일분자 재결합이 전부 발생한 것을 확인할 수 있다.

수학적 식 3

$$V_{oc} = n \frac{kT}{q} \ln(I)$$

[0122]

[0123] 도 8d의 도시된 그래프를 power law로 피팅 한 후 계산해 보면 비교예 1의 PBDTT가 1.20 kT q^{-1} , 실시예 1의 B70T30이 1.16 kT q^{-1} , 실시예 2의 B50T50이 1.18 kT q^{-1} , 실시예 3의 B30T70이 1.09 kT q^{-1} , 비교예 2의 PBDTT-TPD가 1.31 kT q^{-1} 로 계산되었으며, 비교예 1의 PBDTT가 n값이 높아 재결합이 많이 발생하며, TPD를 첨가할수록 재결합이 감소하다가 비교예 2의 PBDTT-TPD에서 다시 재결합이 증가하여 가장 많은 재결합 경향을 보인다. 이는 높은 직렬저항 값과 가장 낮은 병렬저항 값을 가지는 결과와도 일치한다. 이는 비교예 2의 PBDTT-TPD의 단락전류 밀도와 곡선인자, EQE가 낮은 원인이 된다.

[0125] 랜덤 공중합체의 실내광에서 기기 성능

[0126] 도 9는 FL 조명 하에서 디바이스의 J_{sc} 및 PCE(a), AM 1.5G 및 FL 조명에서 PCE 및 고성능 OPV의 효율성 증가 비교(b)에 대해 그래프로 도시한 것이다. 또한, 하기 표 3은 벤조다이사이오펜계 단일 공중합체, 교호 공중합체 및 랜덤 공중합체의 실내등에서 디바이스의 성능을 각 파라미터별로 나타낸 것이다. 보다 구체적으로 하기 표 3은 벤조다이사이오펜계 단일 공중합체, 교호 공중합체 및 랜덤 공중합체의 LED 조명 하에서 BHJ 태양광 전지의 태양광 특성을 각 파라미터별로 나타낸 것이다.

표 3

[0127]

Active layer	condition	V_{oc} (V)	J_{sc} (μA cm^{-2})	FF	PCE (%)	R_s (Ωcm^2)	R_{sh} ($k\Omega cm^2$)
비교예 1 (PBDTT)	FL 500 lx	0.44	33.7	48.2	3.7	8.90	33.5
	FL 1000 lx	0.56	72.2	53.1	6.6	3.70	57.5
	LED 500 lx	0.52	27.4	56.1	4.6	6.22	176.1
	LED 1000 lx	0.62	55.2	58.2	7.1	14.84	111.1
실시예 1 (B70T30)	FL 500 lx	0.70	55.4	70.6	14.3	9.26	247.3
	FL 1000 lx	0.73	108.7	70.4	16.6	8.59	173.9
	LED 500 lx	0.71	41.7	72.4	12.6	13.58	705.9
	LED 1000 lx	0.74	84.6	71.2	15.8	8.92	130.2
실시예 2 (B50T50)	FL 500 lx	0.71	52.6	69.9	13.7	9.09	486.5
	FL 1000 lx	0.74	106.3	72.9	17.5	7.57	124.9
	LED 500 lx	0.70	43.8	72.3	13.0	8.58	319.9
	LED 1000 lx	0.71	88.8	73.4	16.6	9.65	173.6
실시예 3 (B30T70)	FL 500 lx	0.73	56.8	71.4	15.4	9.10	165.3
	FL 1000 lx	0.74	112.3	72.3	18.3	9.17	118.9
	LED 500 lx	0.68	47.9	71.9	13.9	9.05	179.5
	LED 1000 lx	0.71	91.6	72.4	16.9	10.16	323.7
비교예 2 (PBDTT-TPD)	FL 500 lx	0.73	48.8	56.7	10.6	11.01	290.8
	FL 1000 lx	0.77	94.6	66.7	14.6	12.15	77.8
	LED 500 lx	0.71	45.0	50.3	9.4	11.21	191.7
	LED 1000 lx	0.77	84.4	55.7	13.1	11.21	126.9

[0128] 보다 구체적으로, 도 9a는 형광등 500 lx와 1000 lx에서의 성능을 보여준다. 비교예 1의 PBDTT에서 실시예 3의 B30T70 고분자까지 TPD 단량체 부분이 증가할수록 단락전류 밀도가 증가하다가 비교예 2의 PBDTT-TPD에서 감소하는 경향을 보인다. 이는 AM 1.5G와 비슷한 경향으로 빛 흡수 영역이 증가함에 따라 단락전류 밀도가 증가했지만, 비교예 2의 PBDTT-TPD가 재결합이 많이 발생하여, 형광등에서도 단락전류 밀도 감소가 발생한다.

[0129] 도 10은 LED 및 FL 조명 하에서 고분자 도너:PC₇₁BM 광전지의 (a) J_{sc} , (b) V_{oc} , (c) FF 및 (d) PCE를 측정하여 그래프로 도시한 것이다.

[0130] 도 10 및 상기 표 3을 참조하면, LED보다 형광등에서 모든 파라미터가 더 높은 값을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이는 형광등의 발광 피크가 LED 발광 피크보다 고분자 흡수 영역과 더 잘 맞기 때문이다. LED의 주요 발광 피크는 빛 흡수가 약한 PCBM의 흡수 영역과 겹치게 되고 고분자의 흡수 피크가 잘 맞지 않는다. 그래서 태양 전지의 주요 빛 흡수 요인인 도너와 발광 피크가 잘 맞는 형광등에서 효율이 더 높게 나타난다.

[0131] 빛세기가 줄어들면 생성되는 전하가 줄어들어 재결합할 확률이 줄어들어 직렬저항으로 인한 손실이 감소하게 된다. 그리고 생성되는 전류가 적기 때문에 누설전류로 인한 손실이 크게 나타난다. 도 10을 참조하면, 병렬저항이 $100 k\Omega cm^{-2}$ 이하인 비교예 1의 PBDTT 고분자의 경우 형광등에서 최고의 성능이 발휘되지 않고 곡선인자와 개방전압까지 급격하게 감소하는 영향을 받는 것을 확인할 수 있다. 상기 표 3을 참조하면, LED에서는 병렬저항이 $100 k\Omega cm^{-2}$ 이상이어서 형광등 환경에서 보다 더 높은 개방전압, 곡선인자, 광전 변환 효율 값을 갖는 것을

확인할 수 있다.

[0132] 도 9b는 AM 1.5G 및 FL 조명에서 고분자:PCBM 블랜드 기반 종래 기기, 비교예 1의 PBDTT 및 실시예 3의 B30T70의 PCE 및 고성능 OPV의 효율성 증가 비교를 그래프로 도시한 것이다. 실시예 3의 B30T70 고분자도 PCBM 기반 기기의 형광등에서 최고 효율을 달성했으며, 기존의 최고 효율을 가지는 고분자 보다 효율 향상 비율이 더 크게 발생했다. 또한, 비교예 1의 PBDTT 고분자의 용해성과 파장 흡수를 개선하여, 실시예 3의 B30T70 고분자는 비교예 1의 PBDTT보다 약 3배 더 높은 효율로 향상되며, 효율 향상 폭도 더 크게 나타난 것을 확인할 수 있다. 이러한 효율 향상폭의 증가는 낮은 직렬저항과 높은 병렬저항의 결과이다. 따라서 실시예 3의 B30T70 고분자는 누설 전류의 감소로 높은 곡선인자와 단락전류 밀도 값을 가지게 되었으며, 다른 고분자들에 비해 개방전압이 적게 감소해 높은 광전 변환 효율을 달성했다.

[0134] 랜덤 공중합체의 필름 Morphology

[0135] 기기의 광활성층의 표면 모폴로지를 비교하기 위해서 원자력 현미경을 측정했다. 도 11은 고분자:억셉터 블랜드 필름 표면의 모폴로지 높이 사진이다. 보다 구체적으로, 도 11은 벤조다이사이오펜계 단일 공중합체, 교호 공중합체 및 랜덤 공중합체별 도너:PC₇₁BM 블랜드 필름(donor:PC₇₁BM blend films)의 태핑 모드 표면 지형 AFM 이미지이다. 표면의 거칠기를 root-mean-square (RMS)값으로 구하면 비교예 1의 PBDTT는 0.965 nm로 가장 작은 값을 가지는데, 이로부터 비교적 매끄러운 표면을 가지고 있다고 볼 수 있다. 또한, 도 11a를 참조하면, 비교예 1의 PBDTT는 상호 침입 망상 구조를 가지지만, 중간중간 깊은 구멍인 검정 점이 보인다. 이는 용해성 문제로 최적화되지 않아 생기는 문제로 보이며, 재결합이 많이 발생하는 원인이다. 도 11b, 11c 및 11d를 참조하면, 실시예 1 내지 3의 랜덤 공중합체는 2.2 ~ 2.6 nm로 비슷한 거칠기를 갖는 것을 확인할 수 있다. 실시예 1의 B70T30은 비교예 1의 PBDTT와 비슷하게 PCBM이 뭉친 것이 존재하며, 랜덤 공중합체 중에 상분리가 가장 크게 일어나 이분자 재결합이 많이 발생하였다. 실시예 3의 B30T70이 가장 상분리가 작고 잘 섞인 구조를 가져 재결합이 가장 적게 나타났다. 도 11e를 참조하면, 비교예 2의 PBDTT-TPD의 거칠기 값은 4.052 nm로 가장 크며, 마이크로 사이즈의 영역이 있을만큼 상분리가 되어 전하 분리와 이동하기 어려운 것을 확인할 수 있다. 이에 따라, 비교예 2의 PBDTT-TPD는 재결합이 많이 발생하여, 빛 흡수 파장이 잘 맞지만 단락전류 밀도가 낮은 것과 일치한다.

[0137] 본 발명자들은 BDT 단량체와 TPD 단량체를 랜덤 공중합으로 합성했고, 고분자:PCBM BHJ 필름으로 광전지 특성을 연구 했다. PBDTT 단일 공중합체가 형광등의 600 ~ 700 nm의 파장을 흡수를 하지 못하는 문제를 해결하기 위해 TPD 단량체를 여러 비율로 합성했다. TPD 단량체를 추가함으로써 장파장 흡수 증가와 높은 개방전압을 가지게 됐다. AM1.5G에서 랜덤 공중합체 블랜드 효율이 6.0 ~ 6.4% 로 PBDTT(3.0%)와 PBDTT-TPD(4.9%)보다 높은 효율을 보였다. 또한, 빛 세기를 감소시키면서 단락전류 밀도와 개방전압을 측정하여, 재결합 정도를 측정했을 때 B30T70이 가장 적게 일어났다.

[0138] 실내등에서도 PBDTT와 PBDTT-TPD 고분자보다 랜덤 공중합체의 성능이 높게 나타나며, 특히 형광등 1000 lx에서 단락전류 밀도는 112.3 $\mu\text{A cm}^{-2}$ 와 개방전압 0.74 V 곡선인자 72.3으로 18.3%의 최고 효율을 가진다. LED 1000 lx에서 16.9%로 형광등보다 효율이 낮게 나타나는데, 이는 형광등의 발광 파장이 LED 발광 파장보다 고분자 흡수파장에 잘 맞기 때문이다. 이러한 효율은 고분자:PCBM기반 실내 광전지 중에서 최고 효율이다. 기존의 최고 효율인 실내 광전지(PDTBTBz-2Fanti)와 같은 값이나, 태양광에서 실내광으로 효율 향상 비율을 비교했을 때, 기존의 알려진 실내 광전지(PDTBTBz-2Fanti)는 2.7배의 효율 향상을 나타냈으나, B30T70 고분자는 3.1배로 더 높은 효율 향상을 보였다. 한편, 고분자 PBDTT-TPD가 더 넓은 흡수파장을 가지지만, 마이크로 단위로 큰 상분리를 가져 재결합이 많이 일어나 효율이 낮게 나타난다. 반면 B30T70 고분자는 잘 섞이고 거칠기가 작아, 높은 곡선인자를 달성했다.

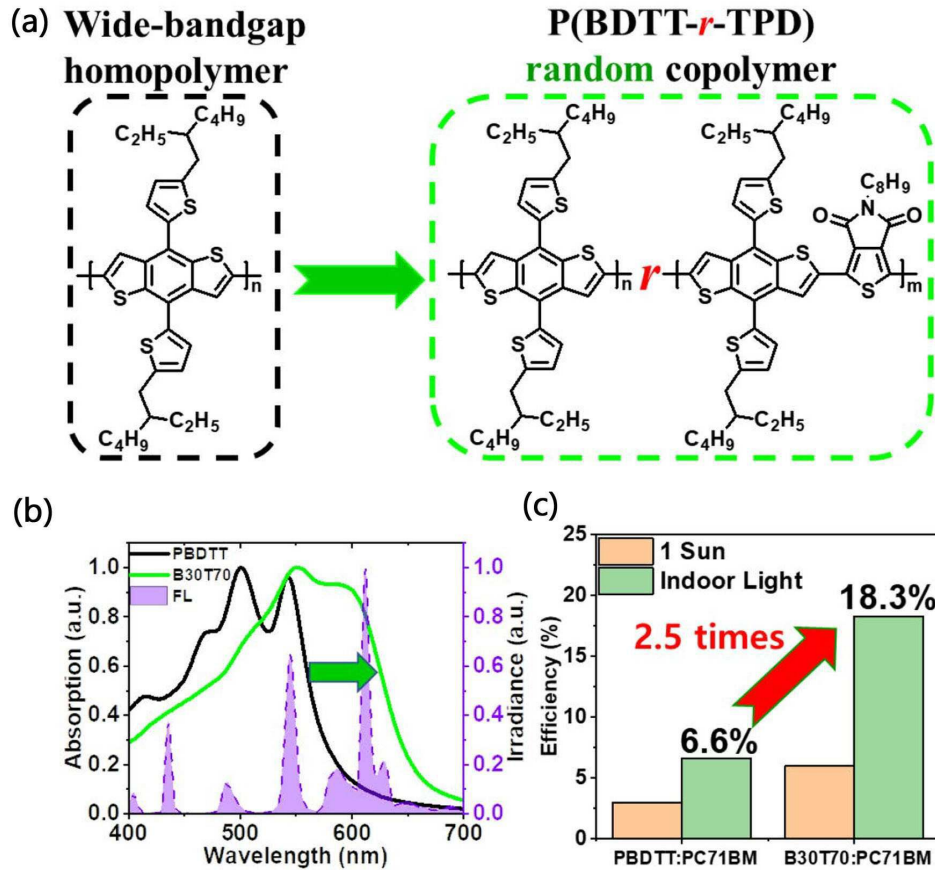
[0140] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다.

[0141] 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

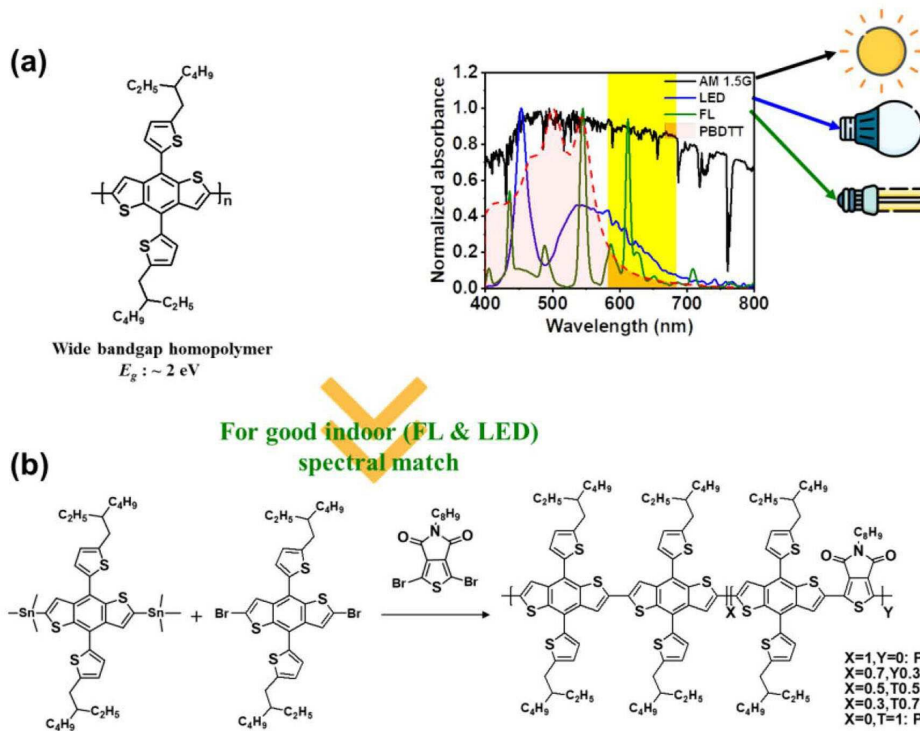
아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

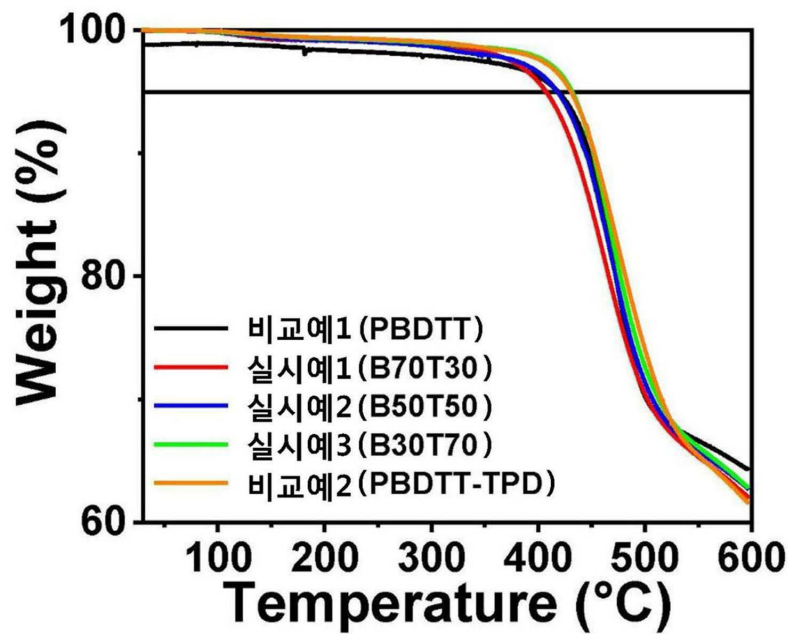
도면1



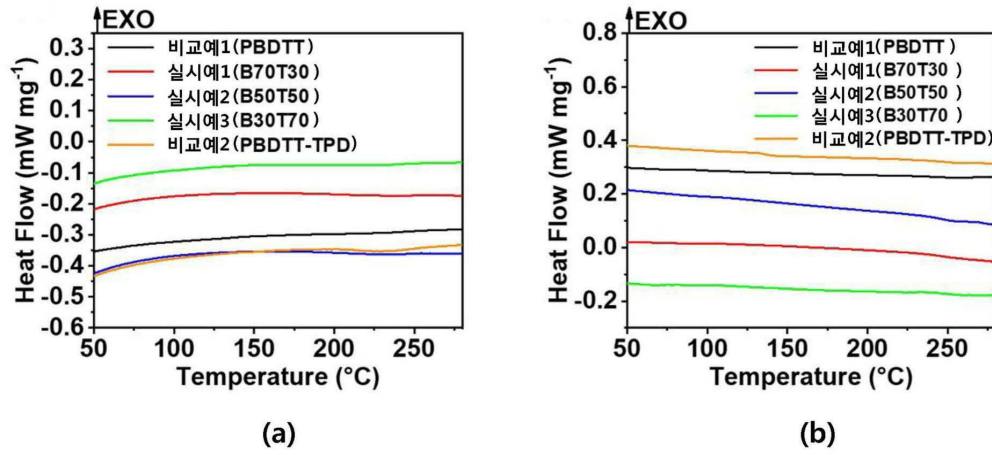
도면2



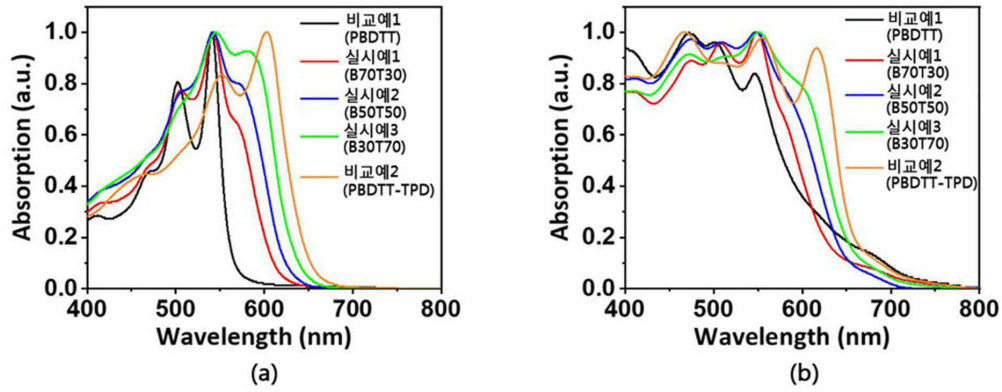
도면3



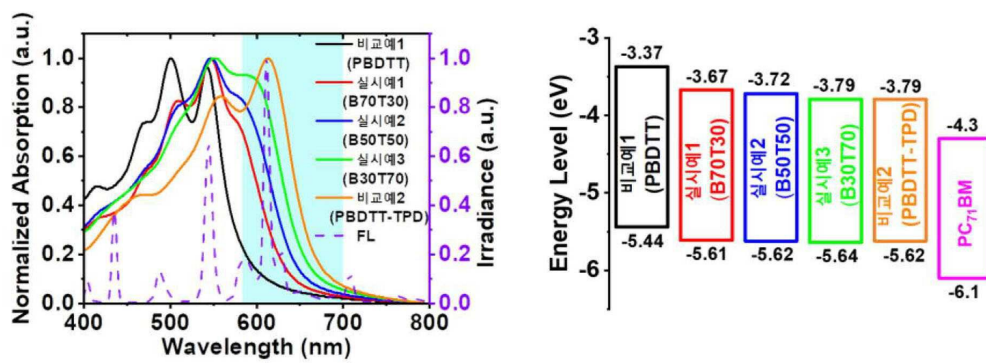
도면4



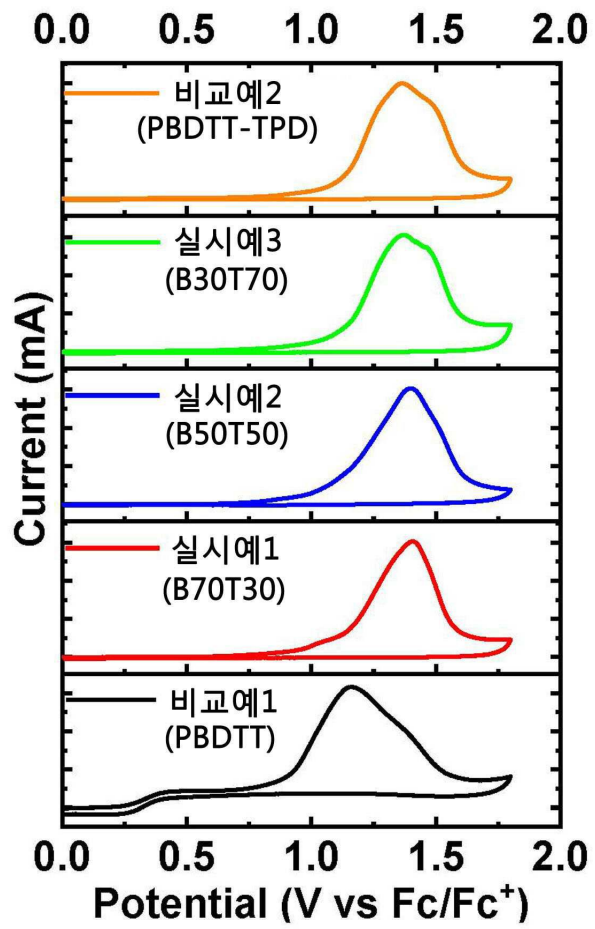
도면5



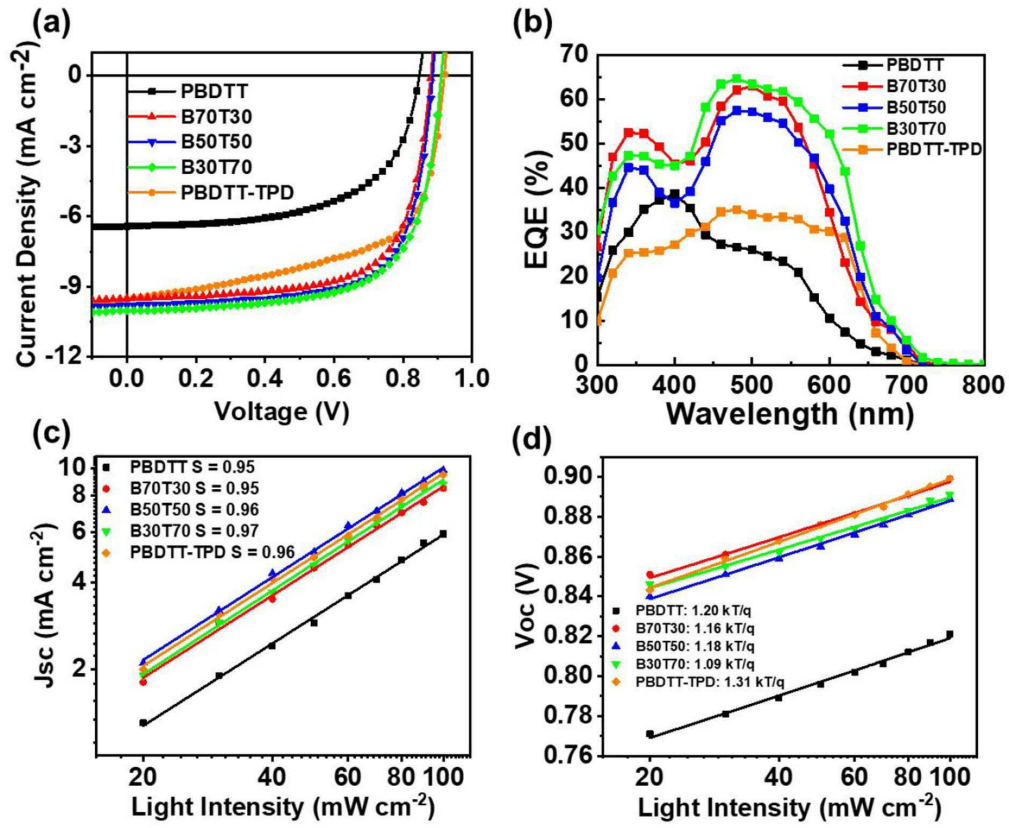
도면6



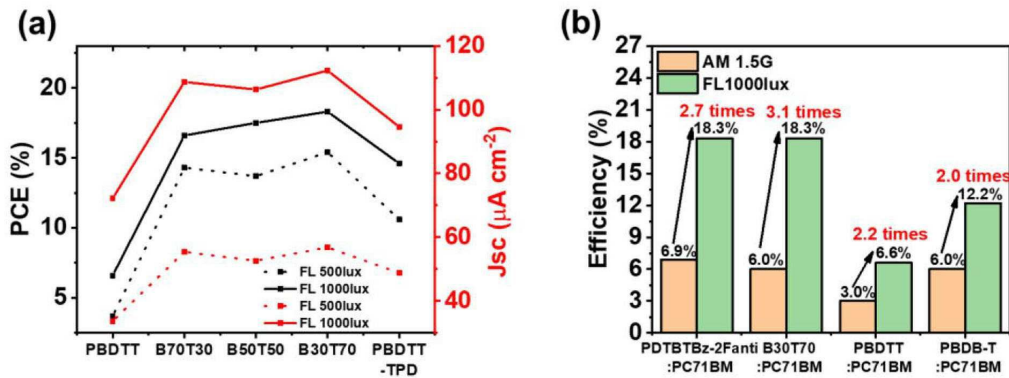
도면7



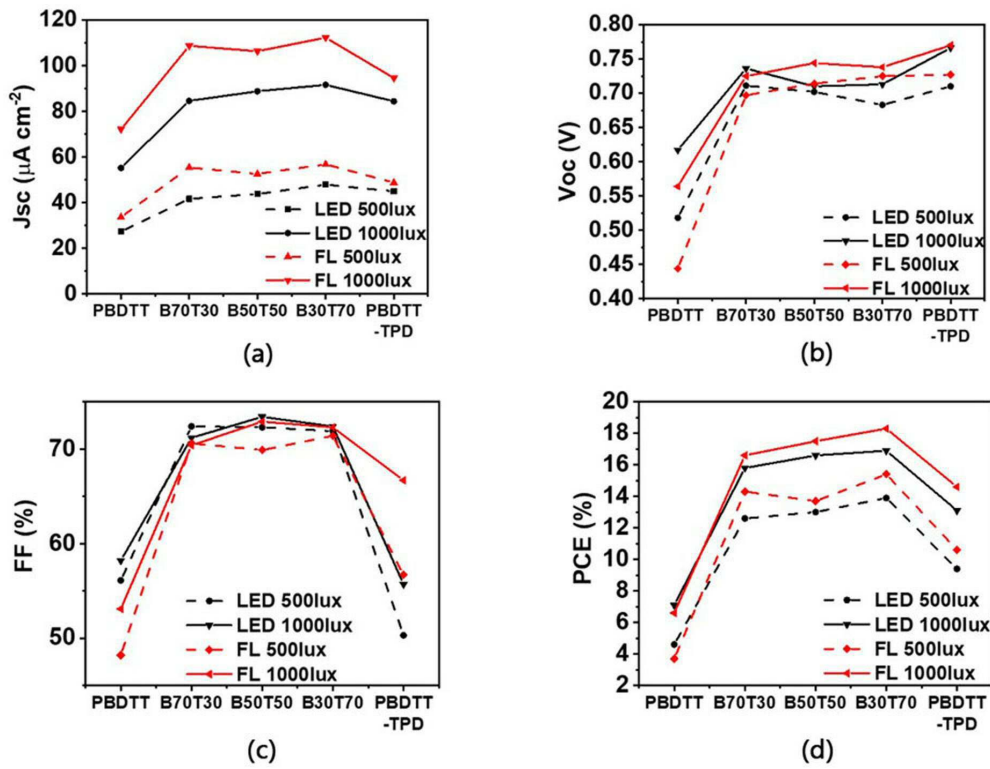
도면8



도면9



도면10



도면11

