



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0133625
(43) 공개일자 2022년10월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07D 417/14 (2006.01) C07D 277/34 (2006.01)
C07D 277/36 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
H01L 51/42 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C07D 417/14 (2013.01)
C07D 277/34 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0038958

(22) 출원일자 2021년03월25일
심사청구일자 2021년03월25일

(71) 출원인

한국과학기술원

대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

김범준

대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)

김진우

대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 무한

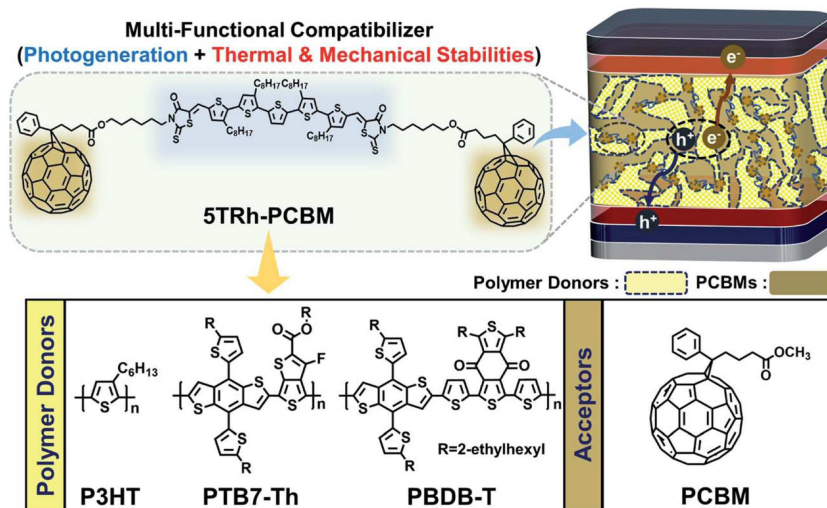
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 신규한 A-D-A 트라이어드형 화합물 및 이를 포함하는 조성물 및 태양전지

(57) 요약

본 발명은, 신규한 A-D-A 트라이어드형 화합물 및 이를 포함하는 조성물 및 태양전지에 관한 것으로, 보다 구체적으로, 티오펜 또는 융합된 티오펜 기반 도너 코어 및 엑셉터로 플러렌 기반의 말단 유닛을 포함하는 A-D-A 트라이어드형 소분자(acceptor-donor-acceptor triad-type smallmolecule)인 신규한 화합물, 이를 포함하는 조성물 및 태양전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

C07D 277/36 (2013.01)

H01L 51/0047 (2013.01)

H01L 51/0068 (2013.01)

H01L 51/0069 (2013.01)

H01L 51/4253 (2013.01)

(72) 발명자

우한영

서울특별시 강남구 광평로10길 15, 110동 306호(일원동, 상록수아파트)

이영웅

서울특별시 성북구 안암로9가길 50, 405호(안암동 5가)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711119623

과제번호 2020M3H4A1A02084906

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 나노미래소재원천기술개발(R&D)

연구과제명 100% 이상 늘어나는 소재고유형 스트레처블 유기태양전지 고효율 소재 및 소자 최적

화 기술 개발

기 여 율 1/4

과제수행기관명 한국과학기술원

연구기간 2020.07.01 ~ 2020.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1425144083

과제번호 S2940490

부처명 중소벤처기업부

과제관리(전문)기관명 중소기업기술정보진흥원

연구사업명 Tech-Bridge활용상용화기술개발(R&D)

연구과제명 유기전기변색 소재를 활용한 웨어러블 스마트 아이웨어용 플렉시블 전기변색 소자

개발

기 여 율 1/4

과제수행기관명 (주)오리온엔이에스

연구기간 2020.08.01 ~ 2021.07.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711116280

과제번호 2016M1A2A2940911

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기술개발(R&D)

연구과제명 파장 흡수 영역 및 투과도 조절을 위한 광활성층 도너/억셉터 디자인 및 합성기술

개발

기 여 율 1/4

과제수행기관명 고려대학교 산학협력단

연구기간 2020.04.01 ~ 2021.07.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711109682

과제번호 2019R1A2C2085290

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)

연구과제명 자가 정렬 유도 신개념 에너지 하베스팅 도너-억셉터 분자 시스템

기 여 율 1/4

과제수행기관명 고려대학교 산학협력단

연구기간 2020.03.01 ~ 2021.02.28

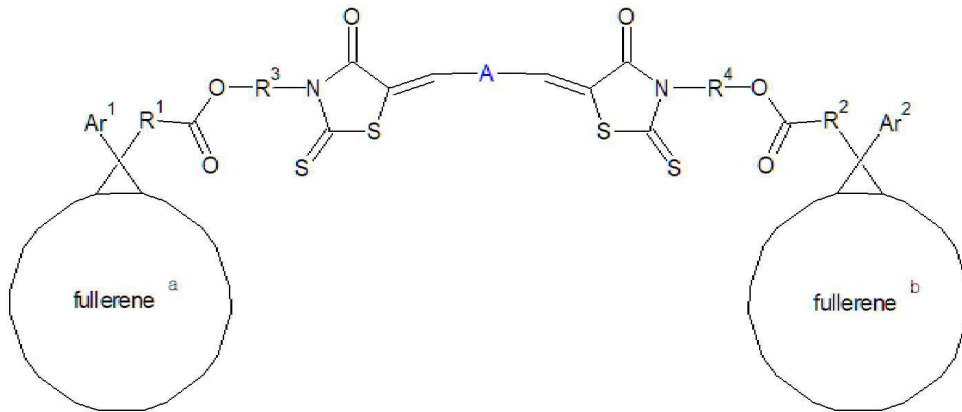
명세서

청구범위

청구항 1

하기의 화학식 1로 표시되는, 화합물:

[화학식 1]



(여기서, fullerene^a 및 fullerene^b는, 각각, C₆₀, C₇₀, C₇₄, C₇₆, C₇₈, C₈₂, C₈₄, C₇₂₀ 및 C₈₆₀ 플러렌 (fullerene) 모이어티에서 선택되고,

Ar¹ 및 Ar²는, 각각, 치환 또는 비치환된 페닐 및 티에닐에서 선택되고,

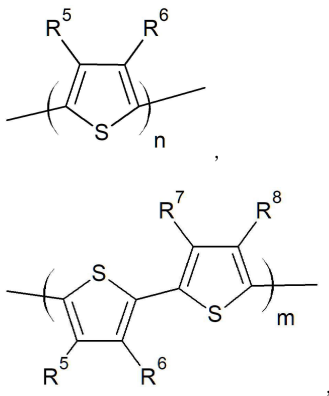
R¹ 내지 R⁴는, 각각, -C₁-C₃₀ 알킬- 및 -C₂-C₃₀ 알케닐-에서 선택되고,

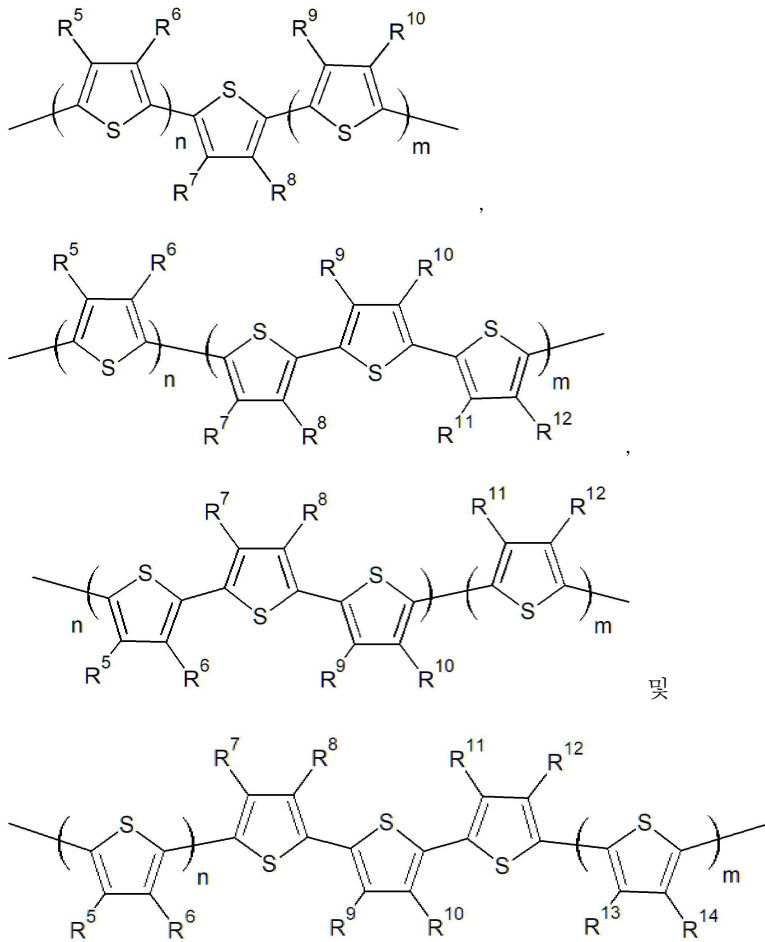
A는 티오펜 및 융합된 티오펜에서 선택된다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 A는 하기에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것인, 화합물:





(여기서, R^5 내지 R^{14} 는, 각각, 수소, 할로젠, C_1 - C_{30} 알킬, C_2 - C_{30} 알케닐 및 C_1 - C_{30} 알콕시에서 선택되고, n 및 m 은, 각각, 1 내지 100의 정수이다.)

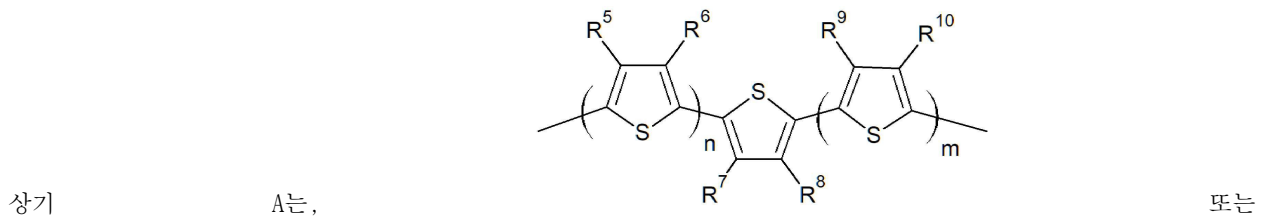
청구항 3

제1항에 있어서,

상기 fullerene^a 및 fullerene^b은, 각각, C60, C70, C74, C76 및 C78 풀러렌 모이어티에서 선택되고,

상기 R^1 내지 R^4 는, 각각, $-C_1$ - C_{20} 알킬-이며,

상기 Ar^1 및 Ar^2 은, 각각, 비치환된 페닐이고,

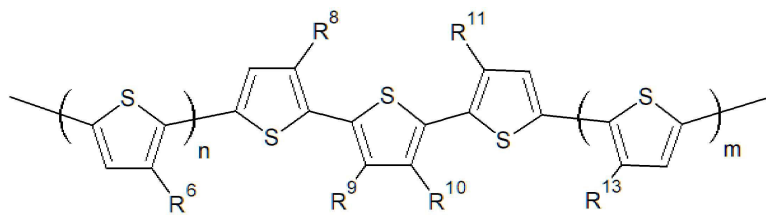


(여기서, R^5 내지 R^{14} 는, 각각, 수소, 할로젠, C_1 - C_{30} 알킬, C_2 - C_{30} 알케닐 및 C_1 - C_{30} 알콕시에서 선택되고, n 및 m은, 각각 1 내지 100의 정수이다.)인 것인, 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 A는,



(여기서, R^6 , R^8 , R^{11} 및 R^{13} 은, 각각, C_5 - C_{10} 알킬에서 선택되고, n 및 m은, 각각 1 내지 10의 정수이다.)인 것인, 화합물.

청구항 5

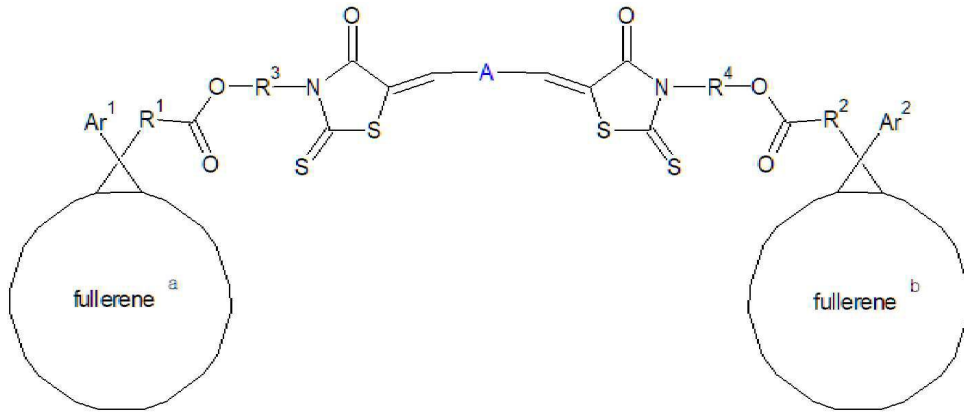
하기의 화학식 1로 표시되는 화합물;

공액계 주개; 및

플러렌계 받개;

를 포함하는, 태양전지용 조성물:

[화학식 1]



(여기서, fullerene ^a 및 fullerene ^b는, 각각, C60, C70, C74, C76, C78, C82, C84, C720 및 C860 플러렌 (fullerene) 모이어티에서 선택되고,

Ar¹ 및 Ar²는, 각각, 치환 또는 비치환된 페닐 및 티에닐에서 선택되고,

R¹ 내지 R⁴는, 각각, -C₁-C₃₀ 알킬- 및 -C₂-C₃₀ 알케닐-에서 선택되고,

A는 티오펜 및 융합된 티오펜에서 선택된다.)

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은,

상기 조성물 중 0 중량% 초과 및 30 중량% 이하로 포함되는 것인,

태양전지용 조성물.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 공액계 주개는, 공액계 고분자, 공액계 저분자, 또는 이 둘을 포함하고,

상기 공액계 고분자 및 상기 공액계 저분자는, 각각, 폴리 벤조티오펜 유도체, 폴리티오펜 유도체, 폴리(파라-페닐렌) 유도체, 폴리아세틸렌 유도체, 폴리피롤 유도체, 폴리비닐카바졸 유도체, 폴리아닐린 유도체 및 폴리페닐렌비닐렌 유도체로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것인,

태양전지용 조성물.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 공액계 주개는,

PTB7((poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl] thieno[3,4-b]thiophenediyl]]), PTB7-Th((poly[4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl-alt-(4-(2-ethylhexyl)-3-fluorothieno[3,4-b]thiophene-)-2-carboxylate-2-6-diyl])), P3HT(poly(3-hexylthiophene)), PCPDTBT(Poly[2,1,3-benzothiadiazole-4,7-

diyl[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene-2,6-diyl]]), PBDB-T(poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene))-alt-(5,5-(1',3'-di-2-thienyl-50,70-bis(2-ethylhexyl)benzo-[1',2'-c:4',5'-c']dithiophene-4,8-dione))]) 및 PM6(poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)-3-fluoro)thiophen-2-yl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene))-alt-(5,5-(1',3'-di-2-thienyl-5',7'-bis(2-ethylhexyl)benzo[1',2'-c:4',5'-c']dithiophene-4,8-dione))]로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상을 포함하는 것인,

태양전지용 조성물.

청구항 9

제5항에 있어서,

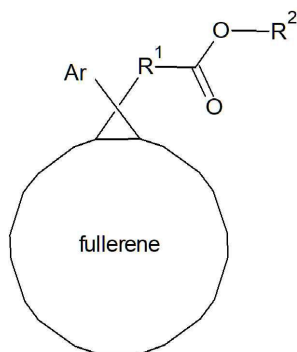
상기 플러렌계 받개는,

플러렌, 플러렌 유도체 또는 이 둘을 포함하고,

상기 플러렌은, C60, C70, C74, C76, C78, C82, C84, C720 및 C860로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하고,

상기 플러렌 유도체는, 하기의 화학식 2에서 선택되는 것인, 태양전지용 조성물:

[화학식 2]



(여기서, 플러렌(fullerene)은 C60, C70, C74, C76, C78, C82, C84, C720 및 C860 플러렌 모이어티에서 선택되고, Ar은 치환 또는 비치환된 페닐 및 티에닐에서 선택되고, R¹은 -C₁-C₂₀ 알킬- 이고, R²는 -O-C₁-C₁₂ 알킬 및 -O-C₁-C₁₂ 알킬-SH에서 선택되고, R²는 수소, C₁-C₃₀ 알킬, C₂-C₃₀ 알케닐 및 C₁-C₃₀ 알콕시에서 선택된다.)

청구항 10

제5항에 있어서,

상기 플러렌계 받개는,

상기 조성물 중 1 중량% 내지 50 중량%로 포함되는 것인,

태양전지용 조성물.

청구항 11

제5항에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물 대 상기 플러렌계 받개의 혼합비는,

0.1 : 1 내지 1 : 1(w:w)인 것인,

태양전지용 조성물.

청구항 12

제5항에 있어서,

상기 주개 화합물 : 상기 플러렌계 반개의 비율은,

1 : 0.001 내지 20(w:w) 인 것인, 태양전지용 조성물.

청구항 13

제1 전극;

제2 전극; 및

상기 제1 전극 및 상기 제2 전극 사이에 형성된, 제1항의 화합물 중 적어도 하나 이상을 포함하는 광활성층;

을 포함하는,

고분자 태양전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 신규한 A-D-A 트라이어드형 화합물 및 이를 포함하는 조성물 및 태양전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고분자 태양전지(PSC)는, 용액 가공성, 반투명성, 확장성 등을 인하여 차세대 발전기로 큰 관심을 받고 있다. 최근, 개선된 PSC의 전력변환 효율(PCE)이 보고되었으며, 예를 들어, 새로운 재료 및 디바이스 설계의 발전으로 인하여 17 %까지 상승된 PCE를 갖는 단일-접합 디바이스가 보고되었다. 그러나, 상용화 이전에, 열, 광 및 기계적 안정성과 같은 PSC 장치의 안정성이 낮아 이를 개선할 수 있는 기술 개발이 필요하다. 도너와 엑셉터(D/A) 재료의 BHJ(bulk-heterojunction) 혼합물은, 강한 D/A 불혼화성으로 인하여 심각한 형태학적 불안정성이 발생하고, 이는 불량한 접착 및 기계적 견고성을 갖는 날카로운 인터페이스를 갖는 약한 D/A 접합이 형성된다.

[0003] 플렉서블 및 스트레처블 전자 장치에 PSC의 적용 가능성이 높으며, PSC 디바이스에서 향상된 기계적 내구성을 갖는 것은, 전자 장치 분야에 활용하기 위한 중요한 요소이다. 5 Jm^{-2} 이상의 G_c (cohesive or adhesive fracture energy)가 제조 공정 및 조작에서 발생하는 기계적 응력에 대응하는데 필요한 것으로 알려져 있다. 그러나, 대부분의 플러렌 및 비-플러렌 소분자 엑셉터-기반 PSC에서 BHJ 활성층의 G_c 는 $1\text{-}2 \text{ Jm}^{-2}$ 보다 낮다.

[0004] 따라서, 일반적인 BHJ PSC의 D/A 인터페이스는 제조 및 유지 가능한 작동에 필요한 충분한 형태학적 안정성과 기계적 견고성을 강화해야한다. 현재까지 두 가지 주요 접근법이 PSC의 형태학적 및 열적 안정성을 향상시키기 위해 개발되었다. (1) 도너 또는 엑셉터 구조에 직접 가교 가능한 모이어티를 도입하거나 (2) BHJ 활성층에 상용화제(compatibilizers)를 도입하는 것이다. 가교 접근법에서, 광 또는 열적으로 가교 가능한 단위가 있는 도너 또는 엑셉터 재료는 BHJ 형태를 동결하도록 설계되어 광 또는 열 응력 하에서 형태학적 안정성을 향상시킨다. 또한, 가교 가능한 분자는 BHJ 활성층에 첨가제로 도입될 수 있다. 하지만, 이러한 가교 가능한 유닛은 고에너지 열 및/또는 광 활성이 요구되어, PSC의 광기전력 성능에 부정적인 영향을 줄 수 있다. 더욱이, BHJ 활성 물질은 가교 이후에 부서지기 쉽고 PSC에 기계적 연성을 현저히 감소시킬 수 있다.

[0005] 다른 방안으로, BHJ 블렌드에 D/A 인터페이스의 물리적 안정화를 강화할 수 있는 상용화제를 개발하고 활용하는 것이다. 예를 들어, p-형 및 n-형 블록으로 P3HT(poly(3-hexylthiophene)) 및 플러렌 유도체를 갖는 양친성 디블록 공중합체(amphiphilic deblock copolymers)의 상용화제가 보고되었고, 이는 P3HT-based PSC에서 열적

안정성을 개선에 적합하다. 또한, 공중합체, 엔드-캡 폴리머, 소분자 및 in situ 상용화제 등과 같은 다양한 상용화제가 보고되고 BHJ 블렌드의 열적 안정성을 향상시키기 위한 시도가 이루어졌다. 그러나, 보고된 상용화제는 복잡합 합성 단계가 필요하여 생산하는 것이 어렵고, 디블록 공중합체-기반 상용화제는 두 번째 블록에 플러렌 유도체를 도입하기 위해서 상당한 양의 절연성 모이머를 포함하고 있다. 이는 BHJ 활성에서 자유 전하 발생 및 이동을 저하시키고, D/A 재료 시스템으로 제한되어 다른 재료 시스템에서 보편적인 적용이 어려울 수 있다.

발명의 내용

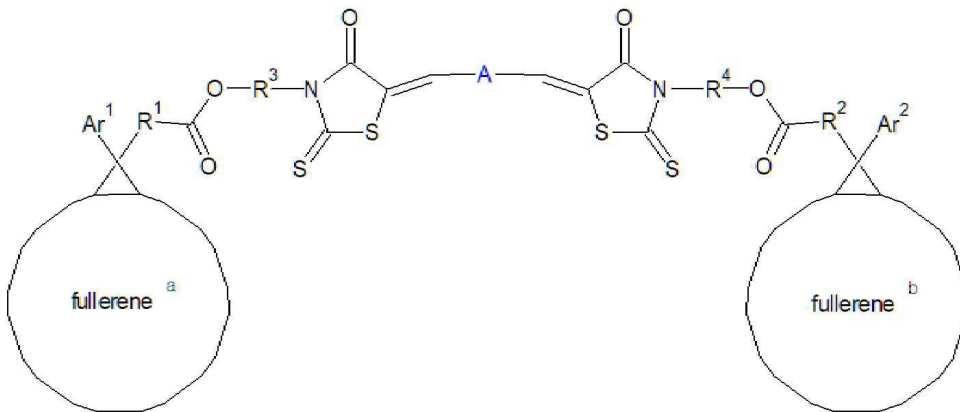
해결하려는 과제

- [0006] 본 발명은, 상기 언급한 문제점을 해결하기 위해서, 열적 및 기계적 특성의 향상과 동시에 태양전지의 성능을 향상시킬 수 있는 분자 상용화제(molecular compatibilizer)로 적용되는, A-D-A 트라이어드형 소분자인, 신규한 화합물을 제공하는 것이다.
- [0007] 본 발명은, 본 발명에 의한 화합물을 분자 상용화제(molecular compatibilizer)로 적용하여 유기태양전지의 효율성, 안정성 및 기계적 견고성을 향상시킬 수 있는, 유기태양전지의 활성층을 구성할 수 있는, 태양전지용 조성물을 제공하는 것이다.
- [0008] 본 발명은, 본 발명에 의한 화합물을 포함하는 활성층을 포함하고, 효율성, 안정성 및 기계적 견고성이 향상된, 폴리머 태양전지를 제공하는 것이다.
- [0009] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

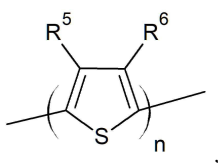
- [0010] 본 발명의 일 실시예에 따라, 하기의 화학식 1로 표시되는, 화합물에 관한 것이다.

- [0011] [화학식 1]

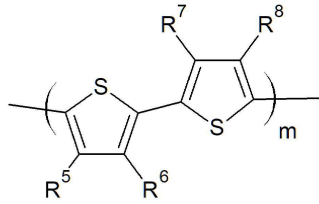


- [0012]
- [0013] (여기서, fullerene^a 및 fullerene^b는, 각각, C₆₀, C₇₀, C₇₄, C₇₆, C₇₈, C₈₂, C₈₄, C₇₂₀ 및 C₈₆₀ 플러렌(fullerene) 모이머에서 선택되고, Ar¹ 및 Ar²는, 각각, 치환 또는 비치환된 페닐 및 티에닐에서 선택되고, R¹ 내지 R⁴는, 각각, -C₁-C₃₀ 알킬- 및 -C₂-C₃₀ 알케닐-에서 선택되고, A는 티오펜 및 융합된 티오펜에서 선택된다.)

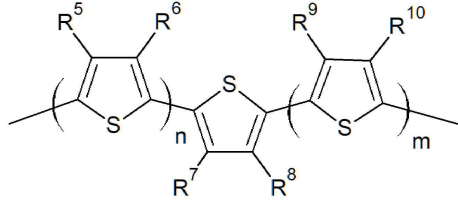
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 A는 하기에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.



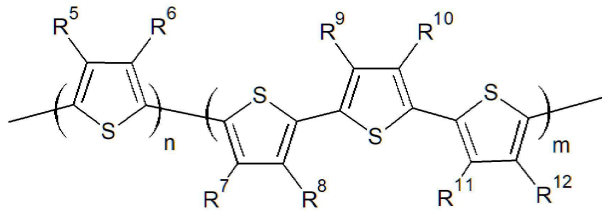
- [0015]



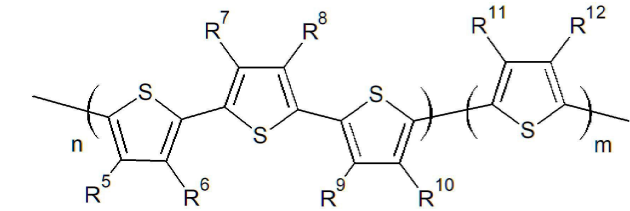
[0016]



[0017]

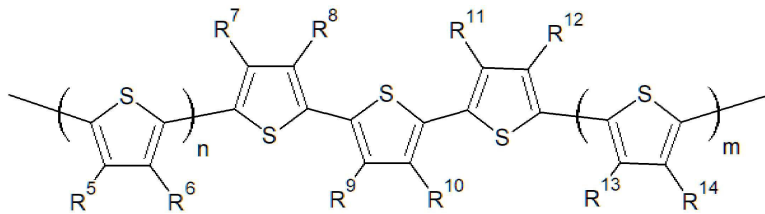


[0018]



[0019]

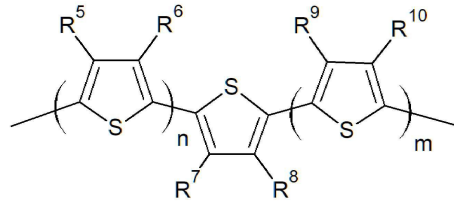
및



[0020]

[0021] (여기서, R⁵ 내지 R¹⁴는, 각각, 수소, 할로젠, C₁-C₃₀ 알킬, C₂-C₃₀ 알케닐 및 C₁-C₃₀ 알콕시에서 선택되고, n 및 m은, 각각, 1 내지 100의 정수이다.)

[0022] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 fullerene^a 및 fullerene^b은, 각각, C₆₀, C₇₀, C₇₄, C₇₆ 및 C₇₈ 플러렌 모이어티에서 선택되고, 상기 R¹ 내지 R⁴는, 각각, -C₁-C₂₀ 알킬-이며, 상기 Ar¹ 및 Ar²은, 각각, 비치환된 페닐이고,

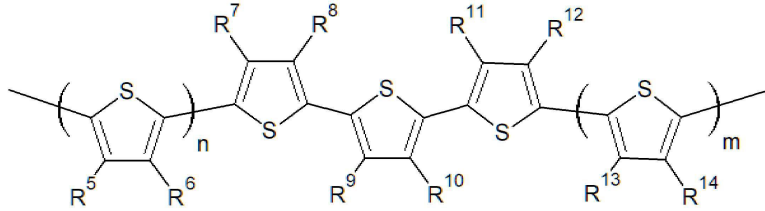


[0024]

상기

A는,

또는

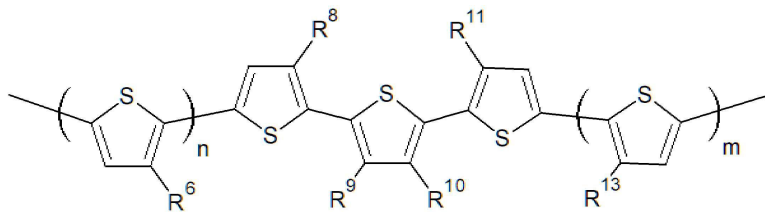


[0025]

(여기서, R^5 내지 R^{14} 는, 각각, 수소, 할로젠, C_1 - C_{30} 알킬, C_2 - C_{30} 알케닐 및 C_1 - C_{30} 알콕시에서 선택되고, n 및 m은, 각각 1 내지 100의 정수이다.)인 것일 수 있다.

[0026]

본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 A는,



[0027]

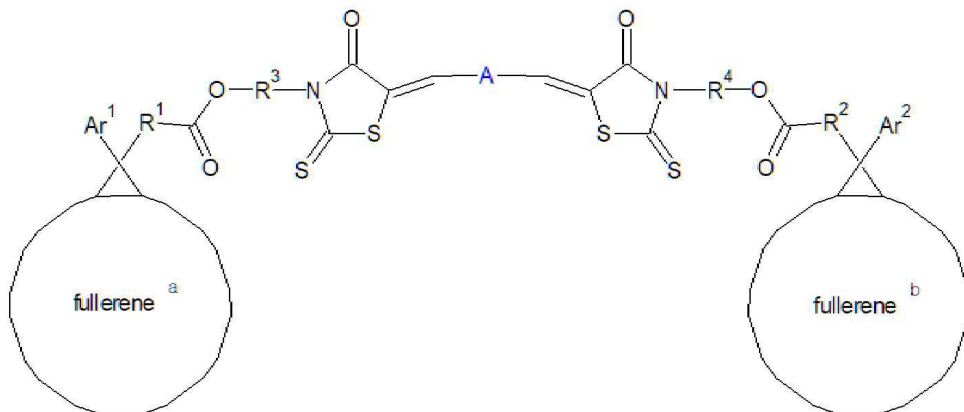
(여기서, R^6 , R^8 , R^{11} 및 R^{13} 은, 각각, C_5 - C_{10} 알킬에서 선택되고, n 및 m은, 각각 1 내지 10의 정수이다.)인 것일 수 있다.

[0028]

본 발명의 일 실시예에 따라, 하기의 화학식 1로 표시되는 화합물; 공액계 주개; 및 플러렌계 받개; 를 포함하는, 태양전지용 조성물에 관한 것이다.

[0029]

[화학식 1]



[0030]

[0031]

(여기서, fullerene^a 및 fullerene^b는, 각각, C60, C70, C74, C76, C78, C82, C84, C720 및 C860 플러렌 (fullerene) 모이어티에서 선택되고, Ar¹ 및 Ar²는, 각각, 치환 또는 비치환된 페닐 및 티에닐에서 선택되고, R¹ 내지 R⁴는, 각각, $-C_1$ - C_{30} 알킬- 및 $-C_2$ - C_{30} 알케닐-에서 선택되고, A는 티오펜 및 융합된 티오펜에서 선택된다.)

[0032]

본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은, 상기 조성물 중 0 중량% 초과 내지 30 중량%로 포함되는 것일 수 있다.

[0033]

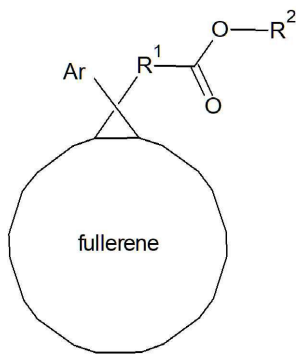
본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 공액계 주개는, 공액계 고분자, 공액계 저분자, 또는 이 둘을 포함하고, 상기 공액계 고분자 및 상기 공액계 저분자는, 각각, 폴리 벤조티오펜 유도체, 폴리티오펜 유도체, 폴리(파라-페닐렌) 유도체, 폴리아세틸렌 유도체, 폴리피롤 유도체, 폴리비닐카바졸 유도체, 폴리아닐린 유도체 및 폴리페닐

렌비닐렌 유도체로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0034] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 공액계 주개는, PTB7((poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl] thieno[3,4-b]thiophenediyl]]), PTB7-Th((poly[4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl-alt-(4-(2-ethylhexyl)-3-fluorothieno[3,4-b]thiophene)-2-carboxylate-2-6-diyl])), P3HT(poly(3-hexylthiophene)), PCPDTBT(Poly[2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene-2,6-diyl]]), PBDB-T(poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene))-alt-(5,5-(1',3'-di-2-thienyl-50,70-bis(2-ethylhexyl)benzo-[1',2'-c:4',5'-c']dithiophene-4,8-dione))]) 및 PM6(poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)-3-fluoro)thiophen-2-yl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene))-alt-(5,5-(1',3'-di-2-thienyl-5',7'-bis(2-ethylhexyl)benzo[1',2'-c:4',5'-c']dithiophene-4,8-dione))]로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0035] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 플러렌계 받개는, 플러렌, 플러렌 유도체 또는 이 둘을 포함하고, 상기 플러렌은, C60, C70, C74, C76, C78, C82, C84, C720 및 C860로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하고, 상기 플러렌 유도체는, 하기의 화학식 2에서 선택되는 것일 수 있다.

[0036] [화학식 2]



[0037]

[0038] (여기서, 플러렌(fullerene)은 C60, C70, C74, C76, C78, C82, C84, C720 및 C860 플러렌 모이어티에서 선택되고, Ar은 치환 또는 비치환된 페닐 및 티에닐에서 선택되고, R¹은 -C₁-C₂₀ 알킬- 이고, R²는 -O-C₁-C₁₂ 알킬 및 -O-C₁-C₁₂ 알킬-SH에서 선택되고, R²는 수소, C₁-C₃₀ 알킬, C₂-C₃₀ 알케닐 및 C₁-C₃₀ 알콕시에서 선택된다.)

[0039] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 플러렌계 받개는, 상기 조성물 중 1 중량% 내지 50 중량%로 포함되는 것일 수 있다.

[0040] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 화학식 1의 화합물 대 상기 플러렌계 받개의 혼합비는, 0.1:1 내지 1:1(w:w)인 것일 수 있다.

[0041] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 주개 화합물 : 상기 플러렌계 받개의 비율은, 1 : 0.001 내지 20(w:w)인 것일 수 있다.

[0042] 본 발명의 일 실시예에 따라, 제1 전극; 제2 전극; 및 상기 제1 전극 및 상기 제2 전극 사이에 형성된, 제1항의 화합물 중 적어도 하나 이상을 포함하는 광활성층;을 포함하는, 고분자 태양전지에 관한 것이다.

발명의 효과

[0043] 본 발명은, A-D-A형 소분자인 신규한 화합물을 제공하고, 상기 화합물은 고분자 태양전지(PSC)에 상용화제(molecular compatibilizer)로 다양한 유형의 BHJ 블렌드에 적용하여 열적/기계적 특성을 향상시키는 동시에 PSC 성능을 향상시킬 수 있다. 이는 고분자 태양전지의 상용화에 요구되는 기계적 특성과 광 및 열적 안정성을 만족시킬 수 있다. 본 발명에 의한 화합물은, 코어 유닛 및 말단기의 설계를 통하여 다기능 화합물로 제공될 수 있으며, 이는 플렉서블 및 웨어러블 디바이스에 적용 가능한 폴리머 태양전지를 뿐만 아니라 향상된 성능 및 안정성을 갖는 폴리머 태양전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0044]

도 1a는, 본 발명의 일 실시예에 따라, (a) 본 발명의 화합물 및 블렌드 시스템 재료의 화학 구조 및 블렌드 시스템 내의 위치 및 기능에 대한 개략도를 나타낸 것이다.

도 1b는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 화합물, 블렌드의 구성 재료 (a) 표준화된 박막 흡수 스펙트럼 및 (b) 에너지 레벨 다이어그램을 나타낸 것이다.

도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따라, (a) J-V 곡선, (b) PCE 분포를 보여주는 다이어그램, (c) PTB7-Th:PC₇₁BM에서 5TRh-PCBM 함량의 변화에 따른 외부 양자 효율 곡선을 나타낸 것이다.

도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 5TRh-PCBM 함량 변화에 따른 (a) PBDB-T:PC₇₁BM 및 (b) P3HT:PC₆₁BM의 J-V 곡선을 나타낸 것이다.

도 4는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 80 °C에서 0 wt%, 5 wt%, 및 10 wt% 5TRh-PCBM를 갖는 (a) PTB7-Th:PC₇₁BM 및 (b) PBDBT: PC₇₁BM의 정규화된 PCE이고, 어닐링 시간의 증가에 따라 150 °C에서 0 wt%, 10 wt% 및 20 wt% 5TRh-PCBM를 갖는 P3HT:PC₆₁BM를 나타낸 것이다.

도 5는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 열 어닐링(TA, thermal annealing) 전 및 후에서 0 wt% 및 10 wt%의 5TRh-PCBM를 갖는 (a) PTB7-Th:PC₇₁BM 및 (b) PBDB-T:PC₇₁BM 블렌드의 OM이미지이고, 24 h 동안 150 °C에서 열처리 전 및 후에 0 wt% 및 20 wt%의 5TRh-PCBM를 갖는 (c) P3HT:PC₆₁BM 블렌드의 OM 이미지이다.

도 6은, 본 발명의 일 실시예에 따라 어닐링 시간 변화(photon energy $\frac{1}{4}$ 284.4 eV)에 따라 10 wt%의 5TRh-PCBM를 (a) 포함하지 않고, (b) 포함하는 PBDB-T:PC₇₁BM 블렌드의 RSoXS 프로파일을 나타낸 것이고, 어닐링 시간(photon energy $\frac{1}{4}$ 284.6 eV)의 작용으로 상용화제의 20 wt%를 (c) 포함하지 않고, (d) 포함하는 P3HT:PC₆₁BM 블렌드의 RSoXS 프로파일을 나타낸 것이다.

도 7은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 0 h, 12 h 및 24 h 동안 150 °C에서 어닐링된 (a) 0 wt%, (b) 10 wt% 및 (c) 20 wt%의 5TRh-PCBM를 갖는 P3HT:PC₆₁BM 블렌드의 2D GIXS 패턴을 나타낸 것이다.

도 8은, 본 발명의 일 실시예에 따라, (a) DCB 테스트(Double cantilever beam test) 및 샘플 구조, (b) 10 wt%의 5TRh-PCBM을 포함하지 않고, 포함하는 PTB7-Th:PC₇₁BM 블렌드 및 PBDB-T:PC₇₁BM 블렌드의 응집성 Gc를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0045]

이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.

[0046]

명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0047]

명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0048]

이하, 본 발명의 신규한 화합물 및 이의 활용에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.

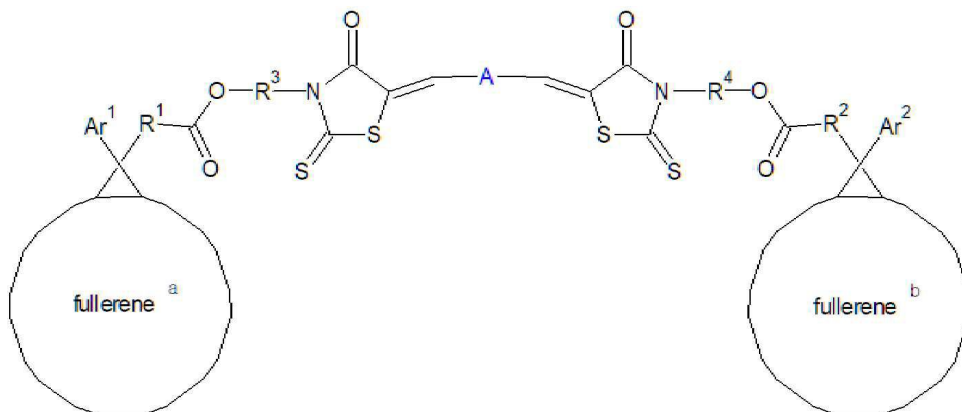
[0049]

본 발명은, 신규한 화합물에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 화합물은, A-D-A 트라이어드형 소분자(acceptor-donor-acceptor triad-type small molecule)로 설계된 다기능 화합물에 해당된다. 예를 들어, 상기 화합물은 유기태양전지의 첨가제인 상용화제로 적용될 경우에, 광전지 주개 화합물 및 받개 화합물과 상호 작용하여 열적 및 기계적 안정성과 기계적 특성을 향상시킬 수 있다.

[0050] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 화합물은, 코어로 올리고티오펜계열의 세그먼트를 포함하고, 말단기로 플러렌 유도체를 포함하여 다양한 블렌드 시스템 내에서 기능성 첨가제, 예를 들어, 상용화제로 적용될 수 있다. 예를 들어, 상기 올리고티오펜계열의 세그먼트는 티오펜 또는 융합된 티오펜을 포함하여, 이는 다양한 유형의 주개 화합물과 효율적이고, 강한 상호작용을 제공하고, 상기 플러렌 유도체는 플러렌 기반의 받개와 우선적으로 상호작용하여 블렌드 시스템의 열적 및 기계적 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0051] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 화합물은, 하기의 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있으며, 올리고티오펜-로다민 기반 코어(oligothiophene-rhodanine-based core) 및 말단에 두 개의 플러렌 유도체 말단기를 포함할 수 있다. 즉, 효율적인 상용화제를 개발하기 위해서는, (1) 간단하고 재현 가능한 합성 경로를 통해 높은 수율로 제조가 가능하고, (2) 다양한 효율적인 고분자 태양전지(PSC) 시스템에서 일반적으로 사용할 수 있도록 다양한 광전지 주개 및 받개 모이어티 간에 양호한 상호작용할 수 있는 주개 및 받개 블록을 포함하고, 또한, (3) 디바이스 성능에 대한 부정적인 영향을 방지/최소화하기 위해 최소한(또는, 거의 포함하지 않는)의 절연성 유닛을 포함해야하고, (4) 고분자 태양전지(PSC) 디바이스의 PCE를 향상시킬 수 있는 광 하베스팅 능력(light harvesting ability)을 제공해야한다. 하기의 화학식 1의 화합물에서상기 두 개의 플러렌 말단기는 PC₆₁BM, PC₇₁BM 등의 받개와 비공유 상호작용하고, 상기 올리고티오펜(oligothiophene) 코어는 π 콘주게이트된 공액계 주개와 π - π 상호작용 및 반데르발스 힘 등과 같은 분자간 상호작용을 제공하고, 주개와 받개의 계면에 위치하여 열적 안정성(예를 들어, 열 응력(thermal stresses)에 대한 형태학적 안정성) 및 기계적 안정성을 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 광-하베스팅 기능을 제공하여 PCS 디바이스의 효율(예를 들어, 전력변환효율) 및 안정적인 성능 유지가 가능한 안정성을 제공할 수 있다.

[0052] [화학식 1]



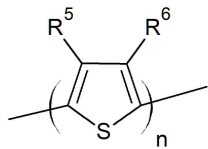
[0053]

[0054] 본 발명의 일 예로, fullerene^a 및 fullerene^b는, 각각, C₆₀, C₇₀, C₇₄, C₇₆, C₇₈, C₈₂, C₈₄, C₇₂₀ 및 C₈₆₀ 플러렌(fullerene) 모이어티에서 선택되고, fullerene^a 및 fullerene^b는 서로 동일하거나 또는 상이할 수 있다. 바람직하게는 fullerene^a 및 fullerene^b는, 각각, 각각, C₆₀, C₇₀, C₇₄, C₇₆ 및 C₇₈ 플러렌 모이어티에서 선택될 수 있다.

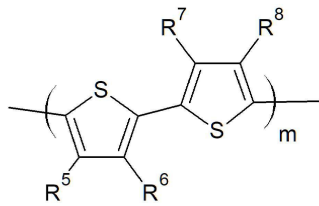
[0055] 본 발명의 일 예로, Ar¹ 및 Ar²는, 각각, 치환 또는 비치환된 페닐 및 티에닐에서 선택되고, 서로 동일하거나 또는 상이할 수 있다. 바람직하게는 상기 Ar¹ 및 Ar²은, 각각, 비치환된 페닐일 수 있다.

[0056] 본 발명의 일 예로, R¹ 내지 R⁴는, 각각, -C₁-C₃₀ 알킬- 및 -C₂-C₃₀ 알케닐-에서 선택되고, 상기 알킬은, 직쇄 또는 분지쇄 알킬이며, C₁-C₂₀; C₁-C₁₅; 또는 C₁-C₁₀ 알킬일 수 있다. 상기 알케닐은, 직쇄 또는 분지쇄 알케닐이며, C₂-C₂₀; C₂-C₁₅; 또는 C₂-C₁₀ 알케닐일 수 있다.

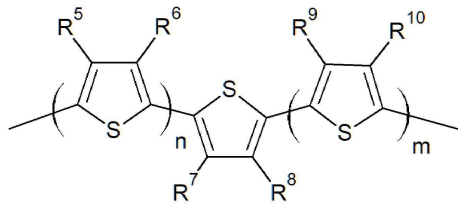
[0057] 본 발명의 일 예로, 상기 A는 티오펜 및 융합된 티오펜에서 선택되고, 상기 융합된 티오펜은 2개 이상의 티오펜을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 A는 하기에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.



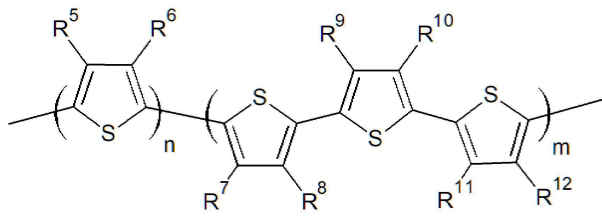
[0058]



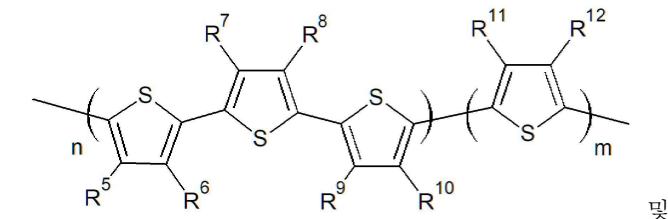
[0059]



[0060]

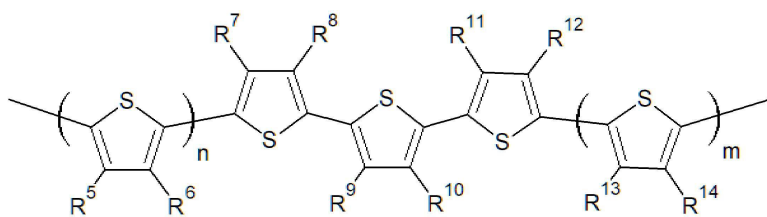


[0061]



[0062]

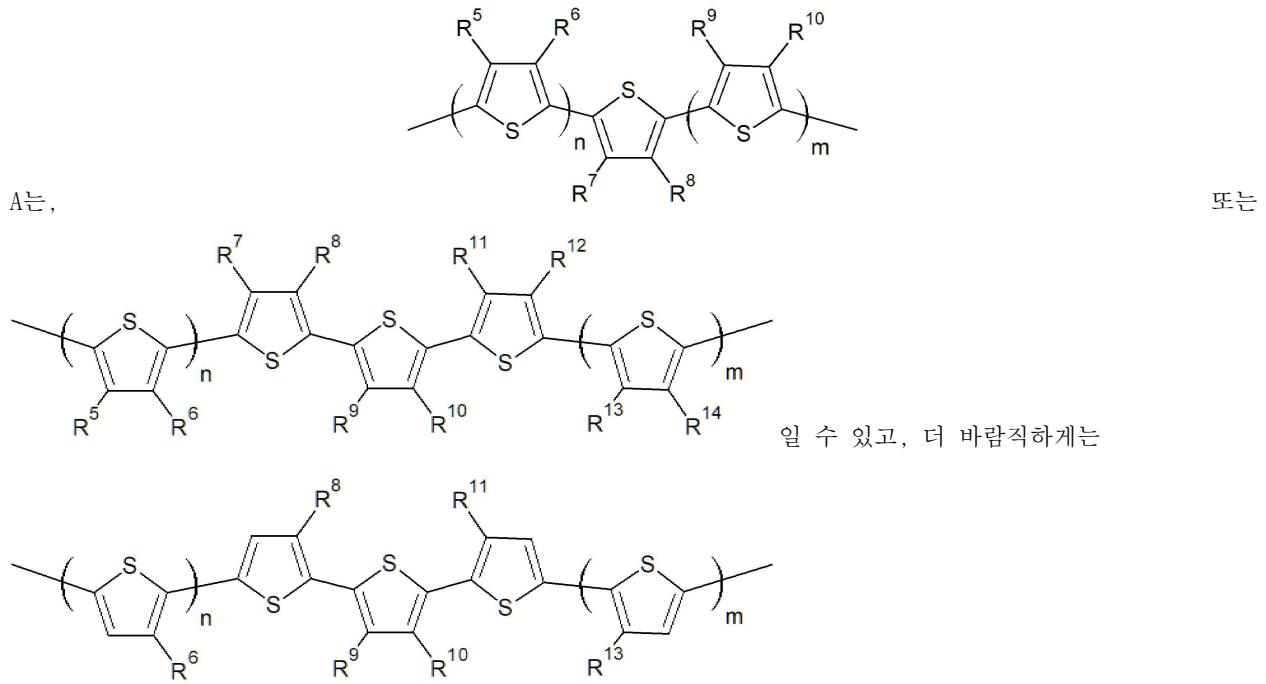
및



[0064]

[0065] 본 발명의 일 예로, 상기 A의 예로 제시된 화학식에 R^5 내지 R^{14} 는, 각각, 수소, 할로젠, C_1 - C_{30} 알킬, C_2 - C_{30} 알케닐 및 C_1 - C_{30} 알콕시에서 선택될 수 있다. 상기 알킬은 직쇄 또는 분지쇄 알킬이며, C_1 - C_{20} ; C_1 - C_{15} ; 또는 C_2 - C_{10} 알킬일 수 있다. 상기 알케닐은, 직쇄 또는 분지쇄 알케닐이며, C_2 - C_{20} ; C_2 - C_{15} ; 또는 C_2 - C_{10} 알케닐일 수 있다. 상기 알콕시는 C_1 - C_{20} ; C_1 - C_{15} ; 또는 C_2 - C_{10} 의 알콕시일 수 있다.

[0066] 본 발명의 일 예로, n 및 m은, 각각, 1 내지 100; 1 내지 50; 또는 1 내지 10의 정수에서 선택될 수 있다. 상기 언급한 정의는 상기 A의 예로 제시된 화학식의 기재 사항에 따라 선택적으로 적용된다. 바람직하게는 상기



[0067]

[0068]

(여기서, R⁶, R⁸, R¹¹ 및 R¹³은, 각각, C₅-C₁₀ 알킬에서 선택되고, n 및 m은, 각각 1 내지 10의 정수일 수 있다.) 일 수 있다.

[0069]

본 발명은, 본 발명에 의한 화합물을 포함하는 조성물에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 조성물은, 광전지 주개 화합물; 받개 화합물; 및 본 발명에 의한 화합물 중 1종 이상을 포함하는 상용화제 첨가제;를 포함하는 3성분 이상의 블렌드일 수 있다. 즉, 본 발명은, 본 발명에 의한 화합물을 상용화제로 적용하여 높은 전력변환효율(PCE)을 유지(또는, 개선)하면서 향상된 디바이스의 열적 안정성과 기계적 특성을 제공할 수 있고, 고분자 태양전지의 상용화에 요구되는 물성을 확보할 수 있다.

[0070]

본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 화합물은, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 중 1종 이상을 포함하고, 상기 조성물 중 0 초과 중량% 내지 30 중량%; 0.1 중량% 내지 30 중량%; 0.5 중량% 내지 30 중량%; 또는 1 중량% 내지 25 중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위 내에 포함되면 안정성 및 기계적 특성이 향상된 태양전지를 제공할 수 있다.

[0071]

본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 주개 화합물은, 본 발명의 기술분야에서 적용 가능한 광전지용 전자 주개라면 제한 없이 적용될 수 있으며, 바람직하게는 공액계 유기 화합물을 포함하는 공액계 주개(Conjugated donor)이다. 본 발명의 일 예로, 상기 공액계 주개(Conjugated donor)는, 공액계 고분자, 공액계 저분자, 또는 이 둘을 포함하는 공액계 주개이며, 구체적으로, 상기 공액계 고분자 및 상기 공액계 저분자는, 각각, 폴리 벤조티오펜 유도체, 폴리티오펜 유도체, 폴리(파라-페닐렌) 유도체, 폴리아세틸렌 유도체, 폴리피롤 유도체, 폴리비닐카바졸 유도체, 폴리아닐린 유도체 및 폴리페닐렌비닐렌 유도체로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다. 바람직하게는 상기 공액계 주개는, 티오펜계 고분자 주개이며, 예를 들어, PTB7((poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl]]), PTB7-Th((poly[4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl-alt-(4-(2-ethylhexyl)-3-fluorothieno[3,4-b]thiophene)-2-carboxylate-2,6-diyl])), P3HT(poly(3-hexylthiophene)), PCPDTBT(Poly[2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene-2,6-diyl]]), PBDB-T(poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene))-alt-(5,5-(1',3'-di-2-thienyl)-50,70-bis(2-ethylhexyl)benzo-[1',2'-c:4',5'-c']dithiophene-4,8-dione))] 및 PM6(poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)-3-fluoro)thiophen-2-yl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene))-alt-(5,5-(1',3'-di-2-thienyl)-5',7'-bis(2-ethylhexyl)benzo[1',2'-c:4',5'-c']dithiophene-4,8-dione))]로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0072]

본 발명의 일 예로, 상기 주개 화합물은, 상기 조성물 중 1 내지 50 중량%로 포함되고, 상기 함량 범위 내에 포

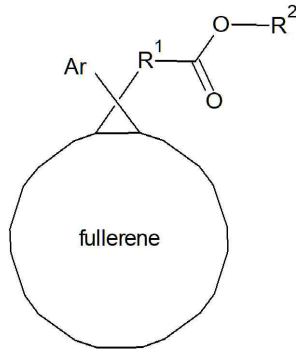
함되면 태양전지의 성능 및 안정성 향상에 도움을 줄 수 있다.

[0073] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 반개 화합물은, 플러렌계 반개를 포함하고, 예를 들어, 플러렌, 플러렌 유도체 또는 이 둘을 포함할 수 있다.

[0074] 본 발명의 일 예로, 상기 플러렌은, C60, C70, C74, C76, C78, C82, C84, C720 및 C860로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0075] 본 발명의 일 예로, 상기 플러렌 유도체는, 하기의 화학식 2에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0076] [화학식 2]



[0077]

[0078] 본 발명의 일 예로, 상기 화학식 2에서 플러렌(fullerene)은 C60, C70, C74, C76, C78, C82, C84, C720 및 C860 플러렌 모이어티에서 선택되고, Ar은 치환 또는 비치환된 페닐 및 티에닐에서 선택되고, R¹은 -C₁-C₂₀ 알킬이고, R²는 -O-C₁-C₁₂ 알킬 및 -O-C₁-C₁₂ 알킬-SH에서 선택되고, R²는 수소, C₁-C₃₀ 알킬, C₂-C₃₀ 알케닐 및 C₁-C₃₀ 알콕시에서 선택될 수 있다. 바람직하게는, 상기 플러렌 유도체는, (6,6)-페닐-C₆₁-부티릭에시드 메틸에스테르 [(6,6)-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester; PCBM], (6,6)-페닐-C₇₁-부티릭에시드 메틸에스테르 [(6,6)-phenyl-C₇₁-butyric acid methyl ester; C₇₀-PCBM], (6,6)-티에닐-C₆₁-부티릭에시드 메틸에스테르 [(6,6)-thienyl-C₆₁-butyric acid methyl ester; ThCBM], (6,6)-페닐-C₈₄-부티릭에시드 메틸에스테르 [(6,6)-phenyl-C₈₄-butyric acid methyl ester; C₈₄-PCBM])으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0079] 본 발명의 일 예로, 상기 반개 화합물은, 상기 조성물 중 1 내지 50 중량%로 포함되고, 상기 함량 범위 내에 포함되면 성능 및 안정성이 향상된 태양전지의 제공에 도움을 줄 수 있다.

[0080] 본 발명의 일 예로, 상기 화학식 1의 화합물 대 상기 반개 화합물의 혼합비는, 0.1:1 내지 내지 1:1(w:w)이고, 상기 범위 내에 포함되면 반개 화합물과 혼합상이 잘 이루어져 열적 및 기계적 안정성을 유지하면서 태양전지 효율의 향상 효과를 얻을 수 있다.

[0081] 본 발명의 일 예로, 상기 주개 화합물 : 상기 반개 화합물의 비율은 1 : 0.001 내지 20(w:w); 1 : 0.001 내지 5(w:w); 1 : 0.01 내지 5(w:w); 1 : 0.1 내지 3 (w:w); 1 : 1 내지 3(w:w); 또는 1 : 3 내지 20(w:w)일 수 있다. 상기 비율 범위 내에 포함되면, 주개 화합물, 반개 화합물 및 상용화제와 혼합상이 잘 이루어져 기계적 특성이 개선되고 외부 에너지에 의한 손상 가능성이 낮고, 안정적인 성능을 제공할 수 있다.

[0082] 본 발명의 일 예로, 상기 조성물은, 잔량의 유기 용매를 더 포함하고, 상기 유기용매는 본 발명의 목적을 벗어나지 않고 본 발명의 기술 분야에서 적용 가능한 유기 용매라면 제한없이 적용될 수 있으며, 예를 들어, 클로로벤젠, 클로로포름, 파라자일렌, 디클로로벤젠, 트리클로로벤젠, 헥산, THF, 탄소수 1 내지 5의 알코올, 아세톤, 물 등일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0083] 본 발명의 일 예로, 상기 조성물은, 50 °C 이상; 80 °C 이상; 또는 150 °C 이상의 온도에서 열처리 이후 임계 변형 에너지 방출속도(critical strain energy release rate, Gc) 값이 1.47 Jm⁻² 이상일 수 있다. 즉, 상기 조성물은, 본 발명에 의한 화학식 1로 표시되는 상용화제를 적용하여, 광 및/또는 열 응력 하에서 형태학적 안정성을 유지시키고, 주개 및 반개 간의 계면을 강화시켜 상 분리를 억제시켜 상 분리에 따른 크랙 증가 및 분리에 대한 저항성을 향상시킬 수 있다. 또한, 이러한 기계적 견고성을 개선시켜 태양전지 디바이스의 성능 안정

성을 향상시킬 수 있다.

[0084] 본 발명은, 본 발명에 의한 화합물을 포함하는 유기 태양전지에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 유기 태양전지는, 제1 전극; 제2 전극; 및 상기 제1 전극 및 상기 제2 전극 사이에 형성된, 제1항의 화합물 중 적어도 하나 이상을 포함하는 광활성층;을 포함하는 고분자 태양전지이다. 본 발명의 범위를 벗어나지 않는다면 각 층의 구성 성분 및 제조공정은 상기 언급한 형태에 따라 적절하게 선택할 수 있다.

[0085] 본 발명의 일 예로, 역구조(inverted-type) 형태 또는 컨벤셔널(conventional-type) 형태의 고분자 태양전지이며, 본 발명의 범위를 벗어나지 않는다면 각 층의 구성 성분 및 제조공정은 상기 언급한 형태에 따라 적절하게 선택할 수 있다.

[0086] 본 발명의 일 예로, 상기 활성층은, 상기 무기 박막, 유기 박막 또는 전극 상에 형성되고, 상기 활성층은, 1 nm 이상; 10 nm 이상; 50 nm 내지 1000 nm; 또는 80 nm 내지 150 nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 유기 박막 및 무기 박막은, 태양전지에 적용 가능한 전자수송층 및 정공수송층을 형성하거나 무기산화막, 반도체막 등이라면 제한 없이 적용될 수 있다.

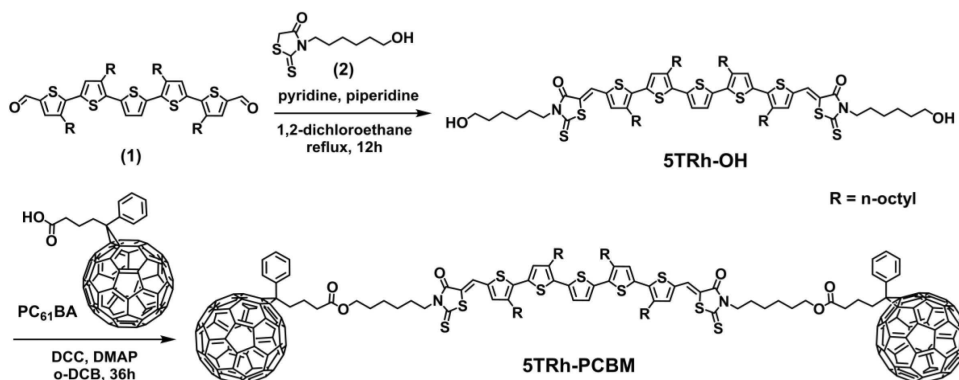
[0087] 본 발명의 일 예로, 상기 전극은, 제1 전극(예를 들어, 상부 전극) 및 제2 전극(예를 들어, 하부 전극)을 포함하고, 유기태양전지에 적용 가능한 전극 성분이라면 제한 없이 적용될 수 있고, 상기 상부 전극은, 은(Ag), 구리(Cu), 금(Au), 백금(Pt), 티타늄(Ti), 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 지르코늄(Zr), 철(Fe), 망간(Mn) 및 마그네슘(Mg)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다. 상기 하부 전극은, 산화인듐주석(Indium Tin Oxide; ITO), 산화인듐아연(Indium Zinc Oxide; IZO), 산화인듐갈륨아연(Indium Gallium Zinc Oxide; IGZO), 산화인듐주석아연(Indium Tin Zinc Oxide; ITZO), 갈륨도핑 산화아연(Ga-doped Zinc Oxide; GZO), 알루미늄도핑 산화아연(Al-doped Zinc Oxide; AZO), 불소도핑 산화주석(F-doped Tin Oxide; FTO), 산화아연주석(Zinc Tin Oxide; ZTO), 산화인듐갈륨(Indium Gallium Oxide; IGO), $\text{ZnO-Ga}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0088] 본 발명의 일 예로, 상기 활성층 상에 금속산화물을 더 포함할 수 있다. 예를 들어, Ti, Zn, Sr, In, Ba, K, Nb, Fe, Ta, W, Sa, Bi, Ni, Cu, Mo, Ce, Pt, Ag, Rh, Cr, V 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 금속의 산화물이며, 보다 구체적으로, 산화인듐(In_2O_3), 산화주석(SnO_2), 산화아연(ZnO), 산화아연주석(Zinc Tin Oxide), 산화갈륨 (Ga_2O_3), 산화텅스텐(WO_3), 산화알루미늄, 산화티타늄, 산화바나듐(V_2O_5 , VO_2 , V_4O_7 , V_5O_9 , V_2O_3) 산화몰리브덴(MoO_3 또는 MoO_x), 산화구리 (Copper(II) Oxide: CuO), 산화니켈(NiO), 산화구리알루미늄(Copper Aluminium Oxide: CAO , CuAlO_2), 산화아연로듐(Zinc Rhodium Oxide: ZRO , ZnRh_2O_4), 산화철, 산화크롬(CrO_3), 산화비스무스, IGZO(Indium-Gallium Zinc Oxide), ZrO_2 등일 수 있으나, 이에 제한 되지 않는다. 바람직하게는 MoO_3 , WO_3 , V_2O_5 및 CrO_3 일 수 있다

[0089] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.

[0090] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0091] [스킴 1]



[0092]

[0093] 실시예

[0094] (1) 5TRh-OH의 합성

[0095] 상기 스킴에 따라 5TRh-OH를 합성하였다. 보다 구체적으로, 포르밀-기능화된 올리고티오펜 코어(1, oligothiophene core), 3-(6-하이드록시헥실)로다민(2, 3-(6-hydroxyhexyl)rhodamine) 및 페닐-C₆₁-부티르산(PC₆₁BA, phenyl-C₆₁-butyric acid)은 이전 절차(Y. Liu, J. Zhou, X. Wan and Y. Chen, *Tetrahedron* 2009, 65, 5209-5215., C. Nitsche, V. N. Schreier, M. A. M. Behnam, A. Kumar, R. Bartenschlager and C. D.Klein, *J. Med. Chem.* 2013, 56, 8389-8403, A. Labrunie, J. Gorenflot, M. Babics, O. Aleveque, S. Dabos-Seignon, A. H. Balawi, Z.Kan, M. Wohlfahrt, E. Levillain, P. Hudhomme, P. M. Beaujuge, F. Laquai, C. Cabanetos and P. Blanchard, *Chem. Mater.* 2018, 30, 3474-3485.)에 따라 합성되었다. 피리딘(1 mL, Pyridine) 및 피페리딘(0.1 mL, piperidine)를 무수 1,2-디클로로에탄(20 mL, 1,2-dichloroethane) 중의 화합물(1)(0.5g, 0.54mmol) 및 화합물(2)의 혼합물에 첨가하고 생성된 혼합물을 12 시간 동안 환류 하에서 가열하였다. 반응 용액을 실온으로 냉각시키고 메탄올에 부었다. 석출된 고체를 여과하고 메탄올로 여러번 세척하였다. 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(용리액: CH₂Cl₂/MeOH=98/2, v/v)로 정제한 이후에, 5TRh-OH (0.7g, 95 %)를 암색 고체로 획득하였다. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.76 (s, 2H), 7.14 (s, 2H), 7.11 (s, 2H), 7.11 (s, 2H), 4.11 (t, 4H), 3.65 (t, 8H), 2.81 (t, 4H), 1.74-1.66 (m, 16H), 1.41-1.27 (m, 48H), 0.86 (m, 12H); ¹³C NMR (125MHz, CDCl₃): δ (ppm) 192.28, 167.58, 141.10, 140.50, 139.64, 137.46, 135.77, 135.10, 132.95, 132.23, 129.95, 126.43, 125.02, 120.39, 62.78, 44.64, 32.55, 31.9, 31.8, 30.6, 30.2, 29.56, 29.52, 29.47, 29.42, 29.40, 29.32, 29.26, 26.93, 26.46, 25.23, 22.69, 22.68, 14.13.

[0096] (2) 5TRh-PCBM의 합성

[0097] 5TRh-PCBM은, 상기 스킴 1에 따라 합성하였으며, 보다 구체적으로, 4-디메틸아미노피리딘(DMAP, 4-Dimethylaminopyridine)(0.135g, 1.11mmol)을 o-디오클로로메탄(o-dichloromethane, o-DCB, 10mL) 내의 5TRh-OH(0.3g, 0.22mmol), PC₆₁BA(0.499g, 0.56mmol) 및 1,3-디시클로헥실카르보 디이미드-4-디메틸아미노피리딘(DCC, 1,3-dicyclohexylcarbodiimide-4-dimethylaminopyridine (DCC))(0.230g, 1.11mmol)에 첨가하였다. 생성된 혼합물은 36 시간 동안 상온에서 교반하였다. 반응액을 메탄올 200 mL에 붓고 석출된 고체를 여과하고 메탄올로 세척하였다. 용리액으로 클로로포름을 사용하는 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제된 암흑 색 고체 5TRh-PCBM (0.18g, 40.8 %)를 획득하였다. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.92 (m, 4H), 7.76 (s, 2H), 7.54 (m, 4H), 7.48 (m, 2H), 7.22 (s, 2H), 7.15 (s, 2H), 7.11 (s, 2H), 4.09 (m, 8H), 2.91 (m, 4H), 2.81 (m, 8H), 2.52 (m, 4H), 2.18 (m, 4H), 1.70 (br, 16H), 1.40-1.25 (br, 48), 0.86 (m, 12H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 192.22, 173.12, 167.49, 148.83, 147.81, 145.84, 145.16, 145.12, 145.08, 144.99, 144.75, 144.66, 144.63, 144.46, 144.39, 143.98, 143.73, 143.10, 142.99, 142.95, 142.94, 142.89, 142.87, 142.21, 142.15, 142.09, 141.18, 140.96, 140.71, 140.57, 139.70, 138.05, 137.54, 137.52, 136.78, 135.81, 135.21, 132.99, 132.30, 132.13, 130.00, 128.43, 128.24, 126.53, 125.16, 120.41, 79.88, 64.57, 51.89, 44.58, 34.20, 33.65, 31.93, 31.90, 30.62, 30.30, 29.68, 29.54, 29.51, 29.43, 29.41, 29.34, 29.29, 28.42, 26.90, 26.35, 25.69, 22.71, 22.70, 22.48, 14.16.

[0098] (3) BHJ(bulk-heterojunction)-PSC의 제조

[0099] PSC는 ITO/PEDOT:PSS(AI4083)/활성층(P3HT:PC₆₁BM)/Al 구조의 conventional-type 디바이스 및 ITO/ZnO/활성층(PTB7-Th:PC71BM) 또는 (PBDB-T:PC71BM)/MoO₃/Ag 구조의 inverted-type 구조의 디바이스로 제작되었다. 첫째, ITO(indium tin oxide)로 코팅된 유기를 세제, 아세톤, 탈이온수 및 이소프로필 알코올(IPA)에서 각각 20분 동안 초음파 처리되었다. 이어서, ITO 기판에 UV 오존 플라즈마 처리는 15분 동안 수행되었다. conventional-type의 PSC의 경우, PEDOT:PSS(AI4083)는 0.2 um PTFE 필터를 통해 필터링되고, 40초 동안 3000 rpm으로 ITO 상에 스핀 코팅을 한 후 공기 분위기에서 165 °C에서 20분 동안 열어닐링하였다. 다음으로, 디바이스는 N₂-채워진 글러브 박스 내로 이동되었다. 클로로벤젠의 P3HT:PC₆₁BM(혼합비= 1:0.8 중량 기준)의 혼합 용액(blend solution)은, 상용화제(compatibilizer)로 5TRh-PCBM의 함량(0wt%, 10wt%, 20wt%)을 다양하게 제조하였다. 85 °C에 보관된 블렌드 용액은 PEDOT:PSS에서 60 초 동안 1250 rpm으로 스핀코팅하였다. 상부전극의 증착 이전에, IPA를 이용한 용액증기 어닐링(SVA, solvent vapor annealing)이 20분 동안 진행되었다.

[0100] 다음으로, Al은 3x10⁻⁶ torr 하에서 100 nm의 두께를 가진 상부 전극으로서 열적으로 증발된다. inverted-type

디바이스의 경우에, ZnO 층은 sol-gel 공정으로 준비되고, 즉, 무수 2-메톡시 에탄올($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, > 99.8%, 15mL) 내에서 아연 아세테이트 디하이드레이트($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2$, 99.9%, 1.5g) 및 에탄올아민($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, 99.5%, 0.405 mL)을 24 시간 이상 동안 교반하여 용해시키고, 가수분해반응(hydrolysis reaction) 및 에이징(aging)을 진행하였다. ZnO 용액은 ITO 기판 상에 4000 rpm으로 40 초 동안 스핀 코팅되어 30 nm 두께의 ZnO 층을 생성하고, 215 °C에서 20분 동안 공기 중으로 열 어닐링(thermal annealing)하였다. 필름이 열처리된 이후에, 디바이스는 N_2 -채워진 글로브 박스 내로 옮겨졌다. PTB7-Th:PC71BM(1:1.5 중량 기준)의 블렌드 용액은, 클로로벤젠(총 농도: 25 mg/mL)의 5 vol% 및 첨가제로 1,8-디오도옥탄(DIO, 1,8-diiodooctane)의 5 vol%와 함께 95 °C 핫플레이트에서 교반되고, 2000 rpm에서 60 초 동안 ITO/ZnO 기판 상에서 스핀 캐스팅되었다. 3 vol% DIO 첨가제와 함께 o-DCB(total concentration: 20 mg/mL) 내에서 PBDB-T:PC71BM (1:1 by weight)의 블렌드 용액은 90 °C에서 교반되고, 60 초 동안 2000 rpm으로 스핀 코팅되었다. 마지막으로, 10 nm 두께의 MoO_3 및 120 nm 두께의 Ag는 열 증발을 사용하여 높은 진공 상태에서 증착되었다. 디바이스의 활성 영역은 0.164 cm^2 이다.

[0101] 열안정성을 비교하기 위해서, 다양한 함량의 5TRh-PCBM(즉, 0 to 20 wt%)를 갖는 PTB7-Th:PC71BM PSC 및 PBDB-T:PC71BM PSC의 PCE는, N_2 채워진 글로브박스 내에서 다양한 시간 동안 80 °C에서 어닐링으로 테스트되었다. P3HT:PC₆₁BM PSC의 경우에, 어닐링은 열화를 가속화하기 위해서 150 °C의 더 높은 온도에서 수행되었다. BHJ 활성층은 스핀-코팅되고, 디바이스는 필름 내에서 잔류 용매를 제거하기 위해서 2 시간 이상 동안 높은 압력($<10^{-7}$ Torr) 하에서 보관되었다.

[0102] 상기 필름은 상부 전극의 증착 이전에 N_2 분위기에서 다양한 시간 동안 가열(at 80 ° for the PTB7-Th:PC₇₁BM and PBDB-T:PC₇₁BM PSCs and at 150 ° for the P3HT:PC₆₁BM PSC)되었다. 이는 계층간 성능 저하와 같은 활성층의 형태(모폴로지, morphology)의 열 안정성 관련 다른 인자의 영향을 배제하였다.

[0103] 재료

[0104] PC₆₁BM (PC₇₁BM) (Phenyl-C₆₁ (or C71)-butyric acid methyl ester, and regio-regular (>99%)) 및 P3HT (poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl))는, 각각, “Nano-C” 및 “TCI” 에서 구입하였다. PTB7-Th(poly[4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophene-2,6-diyl-alt-((4-(2-ethylhexyl)-3-fluorothieno[3,4-b]thiophene)-2-carboxylate-2,6-diyl)] 및 PBDB-T(poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophene))-alt-(5,5-(1',3'-di-2-thienyl-5',7'-bis(2-ethylhexyl)benzo-[1',2'-c:4',5'-c']dithiophene-4,8-dione))])는 각각 “1-Materials” 에서 구입하였다.

[0105] (4) 특성분석

[0106] DCB 테스트 (Double cantilever beam)

[0107] DCB 테스트에 의한 PSC의 파괴인성(fracture toughness) 측정을 위해서, ITO glass/Active layer/Au 구조의 샘플이 제조되었다. 25 mm × 25 mm 정사각형 샘플은 8 mm × 25 mm 크기로 절단된 이후에 Au 증착이 진행되었다. 동일한 ITO 유리 기판은 에폭시(Epo-Tek 353ND, Epoxy Technology)를 사용하여 ITO 유리 기판 상의 필름에 부착되었다. ~25 °C 및 ~30% RH에서 주변 상태에서 유리 사이의 에폭시는 72 시간 동안 경화되었다. 다음으로, 고정밀-마이크로기계식 테스트 시스템 (Delaminator Adhesion Test System, DTS Company, Menlo Park, USA)를 이용하고, 반복적 로딩 및 언로딩 하에서 하중-변위 데이터(load-displacement)를 기록하고, 응집력 에너지 값을 계산하였다. 각 a(debonded length)에 대한 임계 변형 에너지 방출속도(critical strain energy release rate, G_c) 값은 하기의 식으로 계산되었다.

[0108] [식]

$$G_c = \frac{12P_c^2 a^2}{E'B^2 h^3} \left(1 + \frac{0.64h}{a} \right)^2$$

$$a = \left(\frac{CE'Bh^3}{8} \right)^{\frac{1}{3}} - 0.64h$$

[0109]

[0110] 여기서 C는 시편 규정 준수($d\delta/dp$, specimen compliance), δ 는 빔 끝의 변위이며, P_c 는 균열 성장 중에 하중이 감소하는 임계 부하이며, E' 는 ITO 유리 기판(= 76 GPa), B 는 표본 폭(=8mm)이며 h 는 각 표본의 반높이이다.

[0111] 특성 분석 결과는 도 1 내지 도 8에 나타내었다. 도 1a에서 실시예의 블렌드 시스템에 사용된 전자 도너(P3HT, PTB7-Th, PBDB-T), 엑셉터(PC₆₁BM 및 PC₇₁BM) 및 5TRh-PCBM 상용화제 분자 구조를 나타낸것으로, A-D-A 트라이어드형 소분자(5TRh-PCBM)는 올리고티오펜-로다민 기반 코어(oligothiophene-rhodanine-based core) 및 말단에 두 개의 플러렌 유도체를 포함한다. 5TRh-OH분자는, 스킴 1에서 화합물 (1) 및 (2) 간의 “Knoevenagel condensation” 공정으로 76 %의 수율로 합성하고, DCC(1,3-dicyclohexylcarbodiimide-4-dimethylaminopyridine) 및 DMAP(4-dimethylaminopyridine)와 함께 5TRh-OH 및 PC₆₁BA의 “Steglich esterification” 공정으로 41%의 수율로 합성하였다. 두 개의 플러렌 말단기는 PC₆₁BM/PC₇₁BM와 비공유 상호작용하고, 올리고티오펜(oligothiophene) 코어는 분자간 상호작용(즉, 블렌드 필름에서 π -콘จู게이트된 고분자 도너와 π - π 상호작용 및 반데르발스 힘). 5TRh-PCBM는 BHJ 블렌드에서 상용화제로 작용으로 D/A 인터페이스에 위치한다. 또한, 5TRh-PCBM는 TGA 분석에서 N₂ 분위기 내에서 390 °C에서 열분해 온도 (T_d , decomposition temperature)를 나타내어 우수한 열적 안정성을 갖는다.

[0112] 도 1b에서 UV-vis의 흡수 스펙트럼에서 상용화제 5TRh-PCBM는 두개의 흡수 피크를 나타내고, 520 nm 피크는 5TRh 코어에 의한 것이고, 400 nm 이하의 강한 흡수 피크는 PC₆₁BM 말단 기에 의한 것이다. 에너지 레벨에서 HOMO는 5TRh 코어에 영향을 받고, LUMO는 PC₆₁BM 말단기에 영향을 받은 것이다. 즉, 비-콘จู게이트된, 산화는 전자 풍부한 5TRh 코어에서 발생하고, 환원은 전자 부족 PC₆₁BM 모이머티에서 발생하기 때문이다. 즉, 5TRh-PCBM 상용화제는 3성분 블렌드를 형성하기 위한 광-하베스팅과 같은 제3 성분의 기능으로 작용할 수 있고, 5TRh-PCBM의 이중 기능은 디바이스 효율 및 형태학적 안정성을 모두 개선시킬 수 있다.

[0113] PTB7-Th:PC₇₁BM PSC(ZnO/PTB7-Th:PC₇₁BM/MoO₃/Ag), PBDBT:PC₇₁BM PSC(ITO/ZnO/PBDB-T:PC₇₁BM/MoO₃/Ag) P3HT:PC₆₁BM PSC (ITO/poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrene sulfonate(PEDOT:PSS)/P3HT:PC₆₁BM/Al)에서 AM 1.5G 조사(100 mW cm⁻²) 시 다양한 함량의 5TRh-PCBM 상용화제와 PTB7-Th:PC₇₁BM, PBDB-T:PC₇₁BM 및 P3HT:PC₆₁BM 블렌드 시스템에서 태양전지 특성(개방전압, 단락전류 밀도, 필팩터, PCE)의 측정결과를 표 1 및 도 2에 나타내었다.

[0114] 도 2 및 표 1에서 5 wt% 및 10 wt% 5TRh-PCBM에서 디바이스 성능이 월등하게 증가한 것을 확인할 수 있다. PTB7-Th:PC₇₁BM:5TRh-PCBM 블렌드는, 5TRh-PCBM 첨가 전 보다 10.09 %(5 wt% 5TRh-PCBM) 및 9.72 %(10 wt% 5TRh-PCBM)의 더 높은 PCE 값을 나타내고 있다. J_{sc} 값도 5TRh-PCBM에 의한 광 흡수 추가로 인하여 17.88 ± 0.12에서 18.63 ± 0.04(5 wt% 5TRh-PCBM) 및 18.91 ± 0.23 mA cm⁻²(10 wt% 5TRh-PCBM)로 완만하게 증가하였다. 증가된 J_{sc}는 EQE(external quantum efficiency)에서 다시 확인할 수 있으며, EQE 스펙트럼은 300-400 nm 및 500-600 nm의 파장 범위 내에서 증가하고, 5TRh-PCBM에 의한 두 개의 주흡수 피크를 나타내고 있다.

[0115] [표 1]

System	5TRh-PCBM (wt%)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	Cal J_{sc} (mA cm ⁻²)	FF	PCE _{max} (PCE _{avg}) ^a (%)
PTB7-Th:PC ₇₁ BM	w/o	0.78 ± 0.01	17.88 ± 0.12	17.96	0.66 ± 0.01	9.37 (9.30 ± 0.09) ^b
	5	0.79 ± 0.01	18.63 ± 0.04	18.68	0.67 ± 0.01	10.09 (9.94 ± 0.14) ^b
	10	0.79 ± 0.01	18.91 ± 0.23	18.81	0.64 ± 0.01	9.72 (9.43 ± 0.28) ^b
PBDB-T:PC ₇₁ BM	w/o	0.85 ± 0.01	12.69 ± 0.08	—	0.67 ± 0.01	7.39 (7.33 ± 0.09)
	5	0.86 ± 0.01	12.95 ± 0.30	—	0.67 ± 0.01	7.50 (7.39 ± 0.11)
	10	0.86 ± 0.01	13.01 ± 0.19	—	0.64 ± 0.01	7.25 (7.14 ± 0.09)
P3HT:PC ₆₁ BM	w/o	0.60 ± 0.01	9.06 ± 0.17	—	0.59 ± 0.01	3.34 (3.24 ± 0.06)
	10	0.61 ± 0.01	9.39 ± 0.28	—	0.61 ± 0.01	3.51 (3.36 ± 0.11)
	20	0.61 ± 0.01	9.21 ± 0.37	—	0.61 ± 0.01	3.45 (3.37 ± 0.07)

^a Average values and standard deviations were derived from more than 10 devices. ^b PCEs with light trapper.

[0116]

[0117] 도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 5TRh-PCBM 함량 변화에 따른 (a) PBDB-T:PC₇₁BM 및 (b) P3HT:PC₆₁BM의 J-V 곡선을 나타낸 것으로, 도 3의 J-V 곡선에서 PBDB-T:PC₇₁BM 및 P3HT:PC₆₁BM 블렌드 시스템에서 PCE는 향상된 광 흡수를 나타내고 있고, 이는 5TRh-PCBM 첨가로 인하여 다양한 PSC 시스템의 PCE에 긍정적인 영향을 미치는 것을

확인할 수 있다.

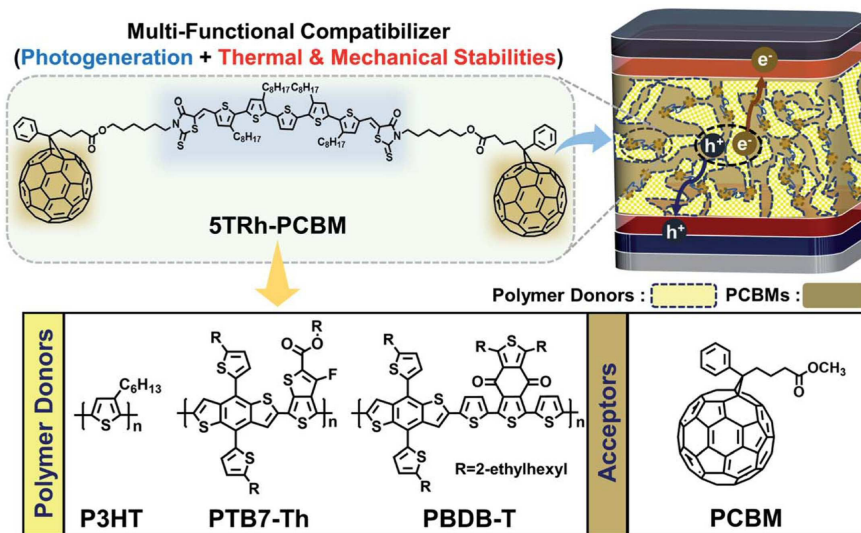
- [0118] 도 4의 5TRh-PCBM 첨가에 의한 PSC의 열적 안정성을 평가한 것으로, 다양한 5TRh-PCBM 함량(0 wt% 내지 10 wt%)을 포함하는 PTB7-Th:PC₇₁BM 및 PBDBT:PC₇₁BM PSC에서 PCE는 N₂-채워진 글로브 박스 내에서 다양한 시간 간격에서 80 °C로 필름을 어닐링하였고, P3HT:PC₆₁BM PSC는 150 °C에서 어닐링하였다.
- [0119] 도 4의 (a)에서 PTB7-Th:PC₇₁BM 이성분 시스템(5TRh-PCBM을 포함하지 않음)의 PCE(80 °C 및 120 h 동안 어닐링)는 초기 PCE에 비하여 6 % 정도 감소하였다. 반면에, 5TRh-PCBM를 포함하는 PTB7-Th:PC₇₁BM 디바이스는 동일한 어닐링 조건 이후에 우수한 열적 안정성을 나타내고 있다. 5 wt% 및 10 wt%의 5TRh-PCBM를 갖는 PTB7-Th:PC₇₁BM의 PCE는 단지 각각 31 % 및 16 % 정도 감소하였다. 도 4의 (b) 및 (c)에서 PBDB-T:PC₇₁BM 및 P3HT:PC₆₁BM 디바이스는 5TRh-PCBM의 첨가에 따라 열적 안정성이 개선된 것을 보여준다. 20 wt%의 5TRh-PCBM를 갖는 P3HT:PC₆₁BM의 PCE는 120 h 어닐링 이후에 6 %만 감소하고, 150 °C 더 높은 어닐링 이후에도 유사하지만, P3HT:PC₆₁BM 이성분 블렌드는 동일한 조건에서 64 %까지 감소하였다.
- [0120] 도 5 내지 도 6은, 5TRh-PCBM 첨가에 의한 PSC의 열적 안정성을 확인하기 위해서, OM(optical microscopy), RSoXS(resonant soft X-ray scattering) 및 GIXS(grazing incidence X-ray Scattering)를 사용하여 활성층의 필름 형태학적 특징을 나노미터에서 수십 마이크로 단위로 측정하였다.
- [0121] 도 5의 (a) 및 (b)의 OM 이미지에서 80 °C에서 어닐링 이후에 5TRh-PCBM이 첨가되지 않는 경우에 PCBM 응집에 의한 다크 스팟 및 어닐링 시간 증가에 따라 다수의 응집체의 발생 및 성장이 나타나고, 이는 두 성분의 상분리를 초래한다. 도 5의 (c)에서 5TRh-PCBM의 첨가 여부에 따라 상이한 형태학적 특징을 보이며, 예를 들어, 5TRh-PCBM이 첨가되지 않는 경우에 PCBM의 응집과 같은 다양한 형상이 발견된다. 즉, 5TRh-PCBM 상용화제는 다양한 PSC 시스템에서 높은 열적 안정성을 제공하고, 블렌드 형태를 안정화시키고 상 분리를 억제하는 것을 확인할 수 있다.
- [0122] 도 6의 RSoXS 프로파일에서 5TRh-PCBM를 포함하지 않는 PBDB-T:PC₇₁BM의 RSoXS 프로파일에서 80 °C 어닐링 이후에 급격한 거리 (d) 값이 증가한 것을 확인할 수 있다. 어닐링에 의해 PC₇₁BM 풍부 상으로 PC₇₁BM 분자의 확산에 기인한 것이다. P3HT:PC₆₁BM에 5TRh-PCBM의 첨가에 의한 형태학적 안정성을 확인할 수 있다. 20 wt%의 5TRh-PCBM 상용화제의 첨가할 경우에 150 °C 및 48 h 어닐링 이후에 산란 피크(scattering peak) 이동 또는 강도 증가가 나타나지 않는다.
- [0123] 도 7은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 0 h, 12 h 및 24 h 동안 150 °C에서 어닐링된 (a) 0 wt%, (b) 10 wt% 및 (c) 20 wt%의 5TRh-PCBM를 갖는 P3HT:PC₆₁BM 블렌드의 2D GIXS 패턴을 나타낸 것으로, 도 7의 GIXS 패턴에서 0 wt%, 10 wt% 및 20 wt%의 5TRh-PCBM를 포함하는 P3HT:PC₆₁BM 블렌드에서 5TRh-PCBM의 형태학적 안정성 향상을 확인할 수 있고, 어닐링 이후에 5TRh-PCBM를 포함하지 않는 P3HT:PC₆₁BM 블렌드 시스템에서 PC₆₁BM 결정에 관련된 $q \approx 0.7$ 및 $1.4 \text{ \AA}^{-1}$ 을 확인할 수 있다.
- [0124] 높은 기계적 견고성(mechanical robustness)를 갖는 PSC의 제작은 디바이스의 안정적인 운전 및 플렉서블 및 웨어러블 발전기에 활용하는데 전제 조건이다. 도 8에서 DCB 측정 방법을 이용하여 5TRh-PCBM의 적용 여부에 따라 G_c (cohesive fracture energy)를 측정하였으며, as-cast PTB7-Th:PC₇₁BM 필름의 G_c 는 10 wt%의 5TRh-PCB 첨가에 의해 어닐링 공정 없이 $1.68 \pm 0.33 \text{ J m}^{-2}$ 에서 $2.25 \pm 0.25 \text{ J m}^{-2}$ 로 증가하였다. 상기 필름의 어닐링 이후에 5TRh-PCBM에 따라 $1.47 \pm 0.13 \text{ J m}^{-2}$ 에서 $2.73 \pm 0.47 \text{ J m}^{-2}$ 로 증가하였다.
- [0125] pristine PTB7-Th:PC₇₁BM는 강한 상 분리가 발생하여 필름이 더 쉽게 부서지는 경향이 있고, 본 발명에 의한 상용화제를 첨가할 경우에 D/A 인터페이스를 강화시키고 거시적 상 분리를 억제할 수 있다. PBDB-T:PC₇₁BM 블렌드 시스템도 이와 유사 경향을 가지면, PBDB-T:PC₇₁BM 필름에서 어닐링 이후에 G_c 값은 10 wt% 5TRh-PCBM 첨가 이후에 $1.06 \pm 0.14 \text{ J m}^{-2}$ to $2.93 \pm 0.15 \text{ J m}^{-2}$ (2.8배 증가)증가하였다. D/A 인터페이스에서 5TRh-PCBM의 선택적인 국소화는 약한 D/A 인터페이스를 개질시켜 인터페이스 장력을 감소시킨다. 이러한 특징은 두 개의 상 사이에 크랙 증가 및 분리에 대한 저항성을 증가시키고, 기계적 PSC 견고성을 개선시킬 수 있다.

[0126] 본 발명은, 다양한 효율적인 고분자 태양전지(PSC)에 적용될 때 열적 및 기계적 안정성을 향상시키는 데 매우 효과적인 A-D-A(acceptor-donor-acceptor) 유형 구조를 기반으로 한 신규한 다기능 상용화제(5TRh-PCBM)를 제공할 수 있다. 상기 분자 상용화제는, 5T(pentathiophene) 기반 D 코어 및 플러렌 유도체 기반 A 말단 유닛(terminal unit)으로 구성되며, 티오펜 및/또는 융합된 티오펜 유닛을 포함하는 다양한 중합체 도너와 플러렌 기반 억셉터의 우선적으로 상호작용할 수 있다. 본 발명은, 5TRh-PCBM compatibilizer의 광범위한 유용성을 입증하기 위해서, 본 발명은, 기존 P3HT:PC₆₁BM를 포함할 뿐만 아니라 효율적인 PTB7-Th:PC₇₁BM 및 PBDB-T:PC₇₁BM 기반 PSC를 포함하는 다양한 유형의 PSC에 성공적으로 적용하였다. 5TRh-PCBM을 5 wt% ~ 20 wt% 첨가하면 이러한 모든 PSC 시스템의 열적 안정성과 기계적 특성이 크게 향상되었다. 예를 들어, 5TRh-PCBM 20 wt%를 포함하는 P3HT:PC₆₁BM PSC의 PCE는 150 °C에서 120 시간 이후에 초기 값의 94 %를 유지하였다. 5TRh-PCBM이 없는 P3HT:PC₆₁BM PSC의 경우 64 % 감소하였다. 또한, PTB7-Th:PC₇₁BM 및 PBDB-T:PC₇₁BM 블렌드의 응집성 Gc 값은, 5TRh-PCBM 10 wt%를 첨가하여 각각 1.3 배 및 2.1 배 향상되었다. 기존에 보고된 상용화제와 달리, 본 발명은, 5 wt% 및 10 wt%의 5TRh-PCBM의 첨가는, 모든 테스트된 PSC의 열적 및 기계적 안정성을 크게 향상시키며, 특히 PTB7-Th:PC₇₁BM 블렌드에 5 wt% 5TRh-PCBM의 첨가는 9.37 %에서 10.09 %까지 PCE의 증가를 보여주며, 이는 광하베스팅 효과의 추가에 따른 것이다. 본 발명에 의한 5TRh-PCBM 상용화제의 효과는 PSC에 대한 광학적, 형태학적 및 광전지 특성에 확인할 수 있다.

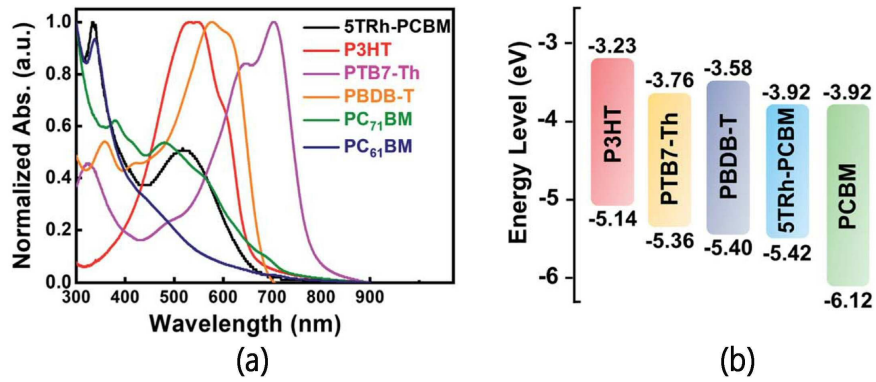
[0127] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

도면

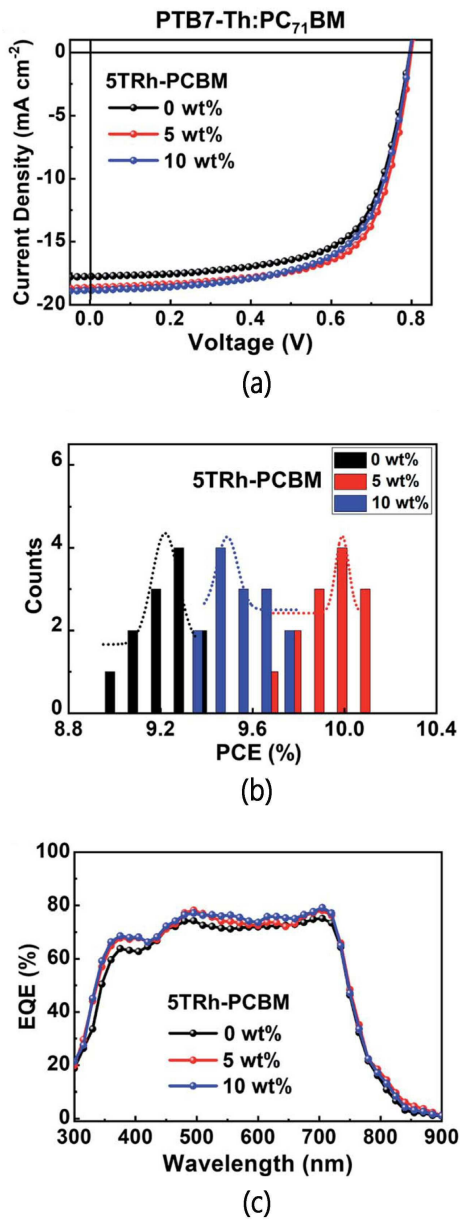
도면1a



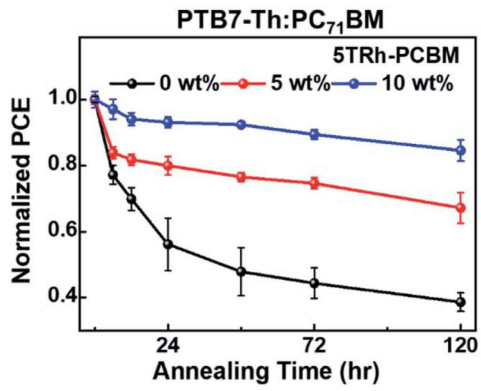
도면1b



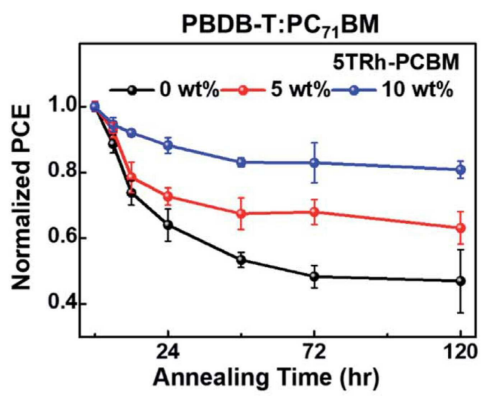
도면2



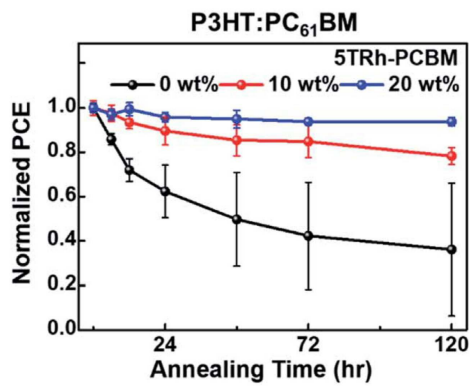
도면3



(a)

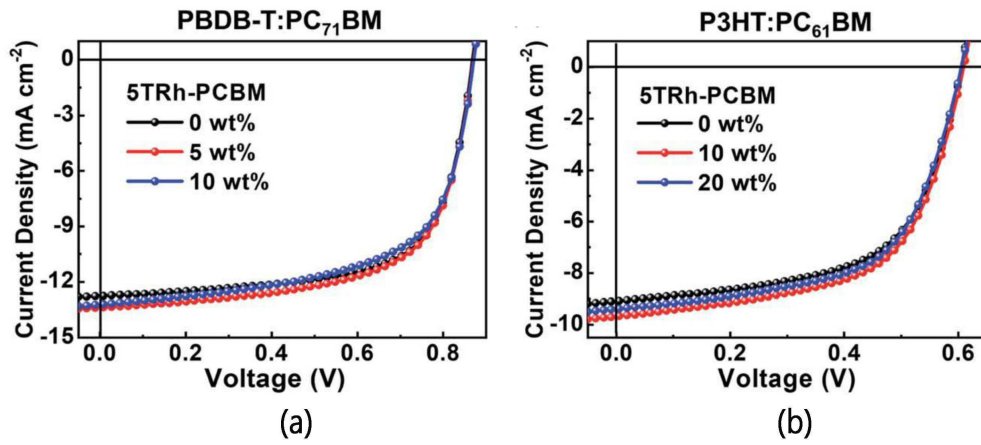


(b)

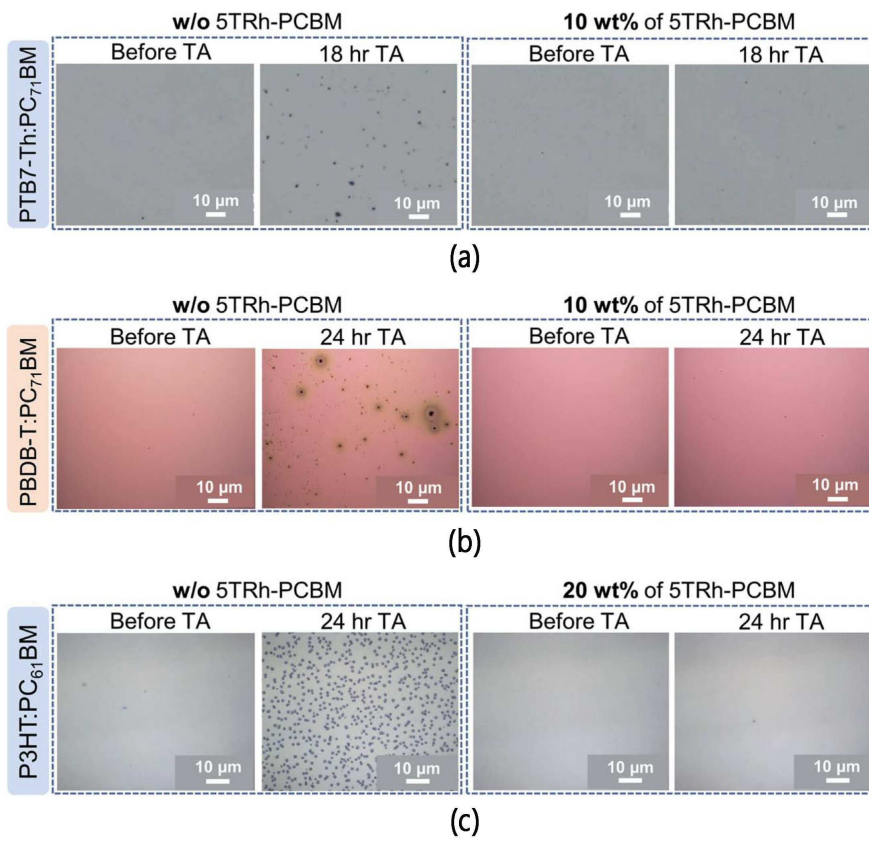


(c)

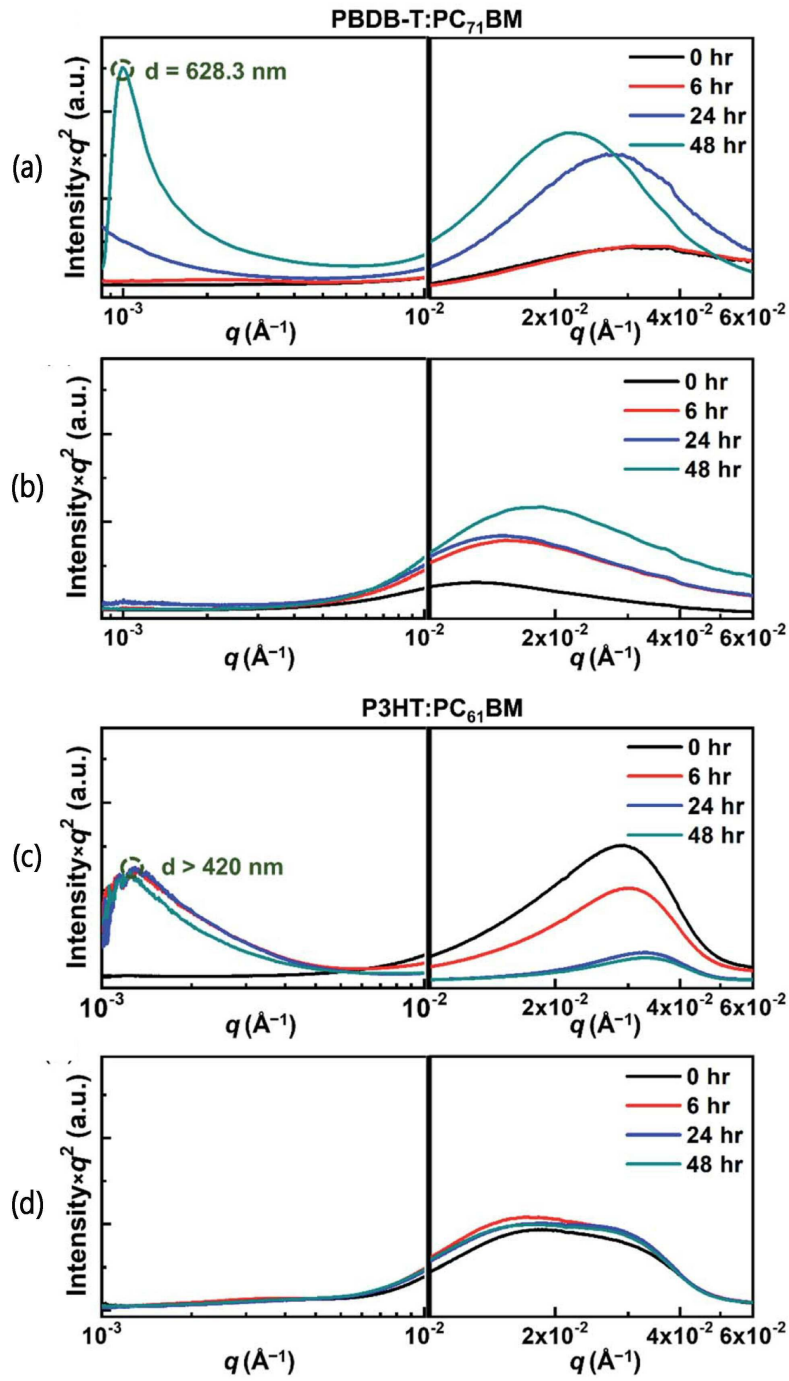
도면4



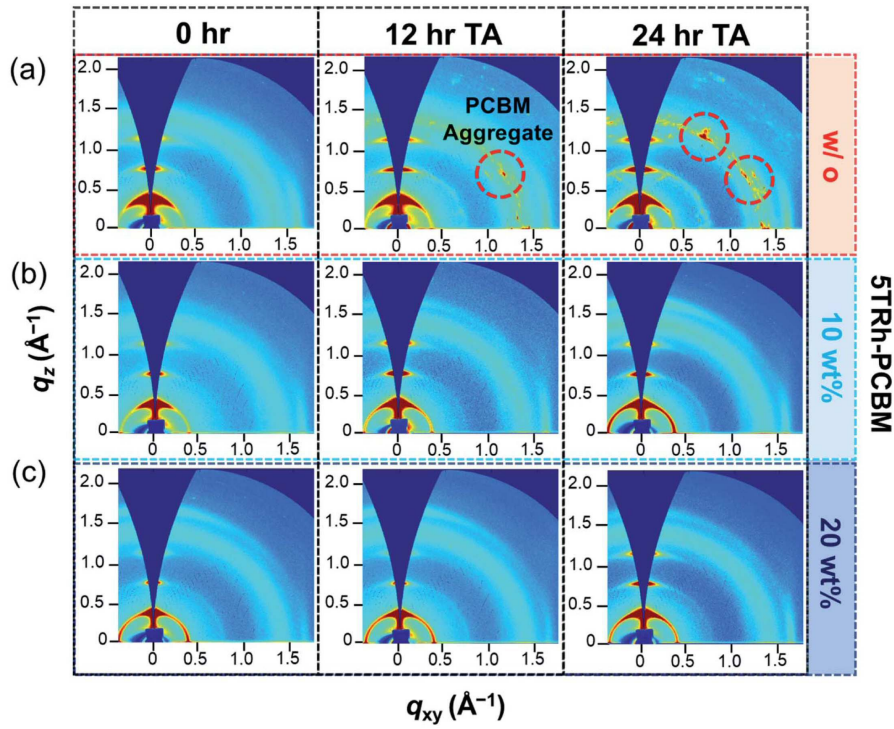
도면5



도면6



도면7



도면8

