(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0022731
(43) 공개일자 2022년02월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 61/12 (2006.01) *H01L 51/44* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 61/126 (2013.01)
H01L 51/44 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0104039
(22) 출원일자 2020년08월19일
심사청구일자 2020년08월19일

(71) 출원인
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 용소로 45, 부경대학교내 (대연동)
(72) 발명자
윤성철
대전광역시 유성구 가정로 141
고서진
대전광역시 유성구 가정로 141
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 12 항

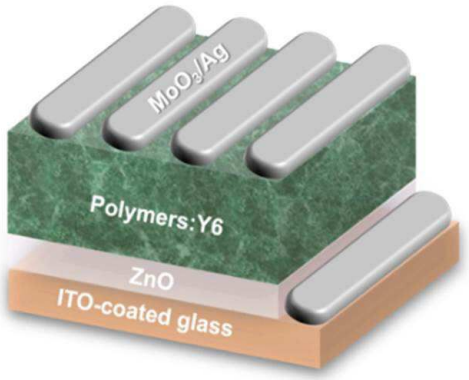
(54) 발명의 명칭 **고분자 화합물 및 이를 포함하는 유기 광전소자 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

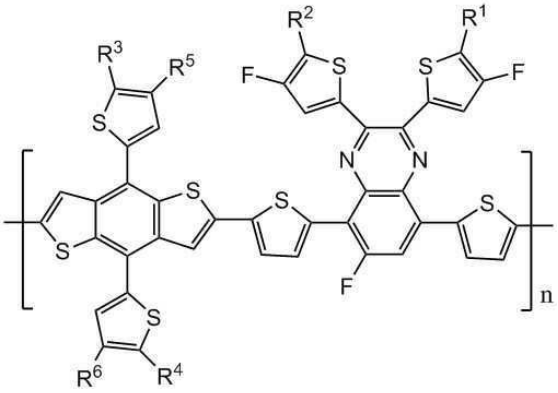
하기 화학식 1로 표시되는 고분자 화합물 및 이를 포함하는 유기 광전소자 및 이의 제조방법에 관한 것이다:

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, R^1 내지 R^4는 각각 독립적으로 C_4~C_{20}의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이고, R^5 및 R^6는 각각 독립적으로 H 또는 F이고, n은 1 내지 1000으로부터 선택되는 정수임).

(52) CPC특허분류
C08G 2261/145 (2013.01)
C08G 2261/146 (2013.01)
C08G 2261/147 (2013.01)
C08G 2261/3223 (2013.01)
C08G 2261/3243 (2013.01)
C08G 2261/91 (2013.01)

(72) 발명자
이승훈
대전광역시 유성구 가정로 141
이창진
대전광역시 유성구 가정로 141
장동욱
부산광역시 남구 신선로 365 (용당동, 부경대학교)
양문호
부산광역시 남구 신선로 365 (용당동, 부경대학교)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711114680
과제번호 2020R1C1C100560911
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국화학연구원
연구사업명 이공분야 기초연구사업
연구과제명 (EZ)광활성층 밴드갭 자유제어 도핑 기술 및 투과형 유기광전소자 응용연구
기 여 율 50/100
과제수행기관명 한국화학연구원
연구기간 2020.03.01 ~ 2021.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2019111000
과제번호 C-D-2019-1110
부처명 부산광역시
과제관리(전문)기관명 부경대학교
연구사업명 BB21 플러스사업
연구과제명 차세대 에너지 향(向) 고분자 소재 및 공정 개발
기 여 율 50/100
과제수행기관명 부경대학교
연구기간 2019.06.01 ~ 2020.05.31

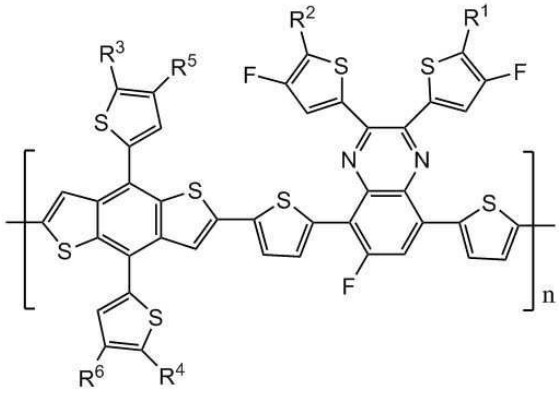
명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 고분자 화합물:

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, R^1 내지 R^4는 각각 독립적으로 C_4~C_{20}의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이고, R^5 및 R^6는 각각 독립적으로 H 또는 F이고, n은 1 내지 1000으로부터 선택되는 정수임).

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서, R^1 내지 R^4는 각각 독립적으로 C_6~C_{14}의 직쇄 또는 분지쇄 알킬인, 고분자 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서, R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 C_{10}~C_{14}의 직쇄 또는 분지쇄 알킬인, 고분자 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서, R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 C_6~C_{10}의 직쇄 또는 분지쇄 알킬인, 고분자 화합물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서, R^5 및 R^6는 F인, 고분자 화합물.

청구항 6

제1항의 고분자 화합물을 전자주개로서 포함하는 유기 광전소자용 광활성층.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 광활성층은 전자받개 물질을 더 포함하는, 유기 광전소자용 광활성층.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 전자받개 물질은 Y6, Y5, Y7, ITIC, ITIC-Th, ITIC-4F 및 $PC_{71}BM$ 중 하나 이상을 포함하는, 유기 광전소자용 광활성층.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 광활성층은 상기 고분자 화합물 및 전자받개 물질을 1:1.2 내지 1:1.8의 중량비로 포함하는, 유기 광전소자용 광활성층.

청구항 10

제1 전극;

제2 전극; 및

상기 제1 전극 및 제2 전극 사이에 구비되며, 제1항의 고분자 화합물을 포함하는 광활성층;을 포함하는 유기 광전소자.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 유기 광전소자는 유연성을 갖는 유연 유기 광전소자인, 유기 광전소자.

청구항 12

제1항의 고분자 화합물을 포함하는 혼합물을 제조하는 단계;

용액공정으로 제1 전극 상에 상기 혼합물을 코팅하여 광활성층을 형성하는 단계; 및

상기 광활성층 상에 제2 전극을 형성하는 단계;를 포함하는, 유기 광전소자의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 고분자 화합물 및 이를 포함하는 유기 광전소자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 유기 태양전지(Polymer Solar Cells, PCS)는 유기물을 광활성층으로 사용하는 것으로서, 가볍고 휘어지는 소자 제작 및 용액 공정으로 대면적화가 가능하여 가격과 공정 면에서 매우 큰 장점을 지니고 있으므로 유연 디스플레이 및 차세대 에너지원으로 많은 관심을 받고 있다.

[0005] 유기 태양전지의 구성 중 광활성층은 일반적으로 전자 친화도가 다른 두 가지 물질 즉, 전자친화도가 낮은 물질인 전자주개 및 전자친화도가 높은 물질인 전자받개로 이루어지며, 상기 광활성층이 태양광을 흡수하면 엑시톤(exiton)이 형성하게 되고, 전자주개 및 전자받개의 경계면으로 확산된다. 이러한 경계면에 도달한 엑시톤은 각각 전자와 정공으로 분리되고 음극 및 양극으로 이동하여 전극에서 추출됨으로써 최종적으로 전기 에너지로 변환된다. 최근 전 세계적으로 유기태양전지 상용화를 위하여 광전 효율 및 안정성을 높이기 위한 연구들이 활발히 진행되고 있으며 특히 우수한 특성을 가지는 광활성층의 개발은 유기태양전지 개발을 위한 핵심 기술로 다양한 유기분자들이 디자인, 합성되고 있다.

[0007] 이러한 유기 분자들 중 전자받개로 널리 연구되어 온 풀러렌 기반 유기 분자는 전자 이동도가 높다는 장점이 있지만 가시광선 영역에서 낮은 흡광도, 정제 및 합성의 어려움, 응집에 의한 모폴로지 변형 등 여러 가지 한계점을 가지므로 최근 풀러렌 구조를 대체할 수 있는 비-플러렌 억셉터(Non-Fullerene Accemptors, NFAs)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 또한, 유기 태양전지의 광전변환 효율은 전자주개 및 전자받개의 경계면에서 엑시톤이 전자 및 정공으로 효과적으로 분리되어야 하므로, 이러한 NFAs를 사용하는 유기태양전지가 높은 광정변환 효율을 나타내기 위해서는 NFAs와 함께 사용되는 전자주개의 선택이 매우 중요하다.

[0009] 최근 NFAs계 유기태양전지에 사용되는 전자주개 물질로서, 전자 전자주개 단위 및 전자 전자받개 단위가 교대로 배치되어 밴드갭의 조절 및 구조적 평면성으로 인한 전하이동도의 증대효과가 높은, 전자주개-전자받개(donor-acceptor, D-A)타입 공액 고분자가 개발되고 적용된 바 있다.

[0010] 이러한 D-A 타입 공액 고분자 중 전자 전자주개 단위는 대표적으로 벤조다이티오펜(benzodithiophene, BDT)구조가 알려져 있으며, 고성능을 갖는 D-A형 고분자를 제조하기 위해 벤조[1,2-*c*:4,5-*c*']다이토펜-4-8-다이온(BDD), 벤조트리아졸(BTA), 및 퀴녹살린(quinoxaline, Qx)이 이용되어왔다(비특허문헌 1 내지 3).

[0011] 특히, BDT에 퀴녹살린(Qx)를 중합한 경우, 광전변환 효율(PCE)이 13.10%로 BDT가 상기 BDD 또는 BTA와 중합한 고분자보다 상대적으로 낮지만 티오펜 전자주개 및 다이플루오렌의 치환기를 함유한 퀴톡살린(Qx)을 결합할 경우, 보다 향상된 광전변환 효율(PCE)을 나타내는 것으로 알려졌다.

[0012] 퀴녹살린(Qx) 단위의 주요 장점 중 하나는 유연한 구조적 다양성이다. 다양한 원소 또는 기능기가 퀴녹살린(Qx) 구조의 다양한 위치에 간단히 통합될 수 있으며, 이로 인해 형성된 구조는 광학적, 전기 화학적 및 형태적 특성의 변형을 용이하게 개선 또는 변형시킬 수 있다. 특히, 불소 치환기를 포함함으로써 밴드갭 변화없이 LOMO(lowest unoccupied molecular orbital) 및 HOMO(highest occupied molecular orbital)의 에너지 레벨을 낮출 수 있으며, 낮은 수준에 놓인 HOMO 에너지 레벨에 의해 개방회로전압(VoC) 및 광전변환 효율(PCE)을 효과적으로 개선시킬 수 있다.

[0014] 한편, 유기태양전지는 크게 전자주개와 전자받개 물질을 증착법으로 박막을 제조하는 방법과, 용액공정을 사용하여 박막을 제조하는 두 가지 방법으로 분류되며 그 중 증착법은 유기 태양전지를 수백 미터의 대면적을 갖는 형태로 제조하는 것이 어려우며, 이러한 형태로 제조한다 하더라도 대면적으로 제조된 유기 태양전지는 많은 결함 등을 동반할 수 있는 반면, 용액공정은 대면적의 소자를 값싸게 제작할 수 있으며, 유연성을 갖는 소자 제조도 용이하여 최근에는 용액공정 쪽에 연구의 무게가 집중되고 있으며, 특히 용액 공정 중 롤투롤(R2R) 방법이

각광받고 있는 실정이다.

[0015] 하지만, 이러한 롤투롤(roll-to-roll, R2R) 방법을 위해서는 사용되는 광활성 물질이 두께에 대한 성능 안정성 및 공기 안정성이 우수해야 한다. 통상적으로 200nm 초과의 두께에서 고성능을 나타내는 물질을 롤투롤 방법에 적합한 물질로 간주되며, 300 ± 100 nm의 두께 범위에서 성능 변화가 없는 물질이 보다 적합한 것으로 여겨진다. 또한, 롤투롤 공정은 공기 중에서의 가열 공정을 수행하므로, 이러한 조건에서 화학적 변화를 갖지 않아야 한다.

[0016] 롤투롤(R2R) 공정으로 제조된 유기 태양전지의 광전변환 효율은 최대 4.96%에 불과하며(비특허문헌 4), 1,8-디요오드 옥탄 첨가제를 사용한 단일 접합 롤투롤(R2R) 공정으로 제조된 유기 태양전지의 경우 9.57%의 광전변환 효율이 나타난 바 있으나, 롤투롤 공정에서 이러한 첨가제의 사용은 유기 태양전지의 사용 안정성을 저하시키는 것으로 알려져 있다(비특허문헌 5).

[0018] 이에, 본 발명에서는 광활성층의 전자주개(nonor)로 사용될 수 있는 고분자 화합물로서, 광활성층의 두께 변화에 대한 성능 안정성 및 공기에 대한 화학적 안성성이 우수하여 롤투롤 공정으로 제조되는 유연 유기 광전소자에 적용될 수 있으며, 첨가제를 사용하지 않더라도 현저히 우수한 광전변환 효율을 나타낼 수 있는, 신규한 고분자 화합물을 개발하고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0020] (비특허문헌 0001) 1. Nature Photonics, 2020, 1-6.

(비특허문헌 0002) 2. Macromolecules, 2019, 52 6227-6233.

(비특허문헌 0003) 3. ACS Macro Letters, 2019, 8, 743-748.

(비특허문헌 0004) 4. Advanced Energy Materials, 2017, 7, 1602742.

(비특허문헌 0005) 5. Advanced Energy Materials, 2019, 9, 1901805.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0021] 본 발명의 일 측면에서의 목적은 고분자 화합물, 이를 포함하는 유기 광전소자 및 이의 제조방법을 제공하는 데 있다.

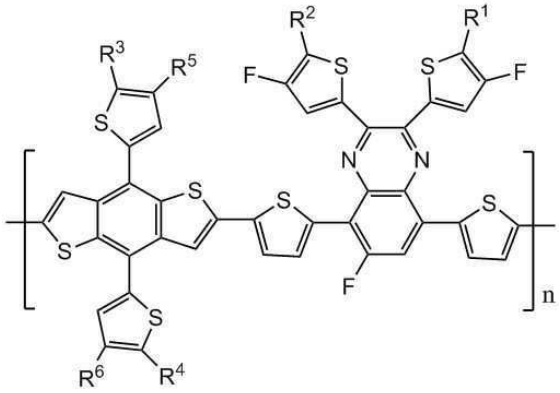
과제의 해결 수단

[0023] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0024] 일 측면에서는,

[0025] 하기 화학식 1로 표시되는 고분자 화합물이 제공된다:

[0026] [화학식 1]

[0027] 

[0028] (상기 화학식 1에서, R^1 내지 R^4는 각각 독립적으로 C_4~C_{20}의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이고, R^5 및 R^6는 각각 독립적으로 H 또는 F이고, n은 1 내지 1000으로부터 선택되는 정수임).

[0030] 또한, 다른 일 측면에서는,

[0031] 상기 고분자 화합물을 전자주개로서 포함하는 유기 광전소자용 광활성층이 제공된다.

[0033] 또한, 다른 일 측면에서는,

[0034] 제1 전극;

[0035] 제2 전극; 및

[0036] 상기 제1 전극 및 제2 전극 사이에 구비되며, 상기 고분자 화합물을 포함하는 광활성층;을 포함하는 유기 광전소자가 제공된다.

[0038] 또한, 다른 일 측면에서는,

[0039] 상기 고분자 화합물을 포함하는 혼합물을 제조하는 단계;

[0040] 용액공정으로 제1 전극 상에 상기 혼합물을 코팅하여 광활성층을 형성하는 단계; 및

[0041] 상기 광활성층 상에 제2 전극을 형성하는 단계;를 포함하는, 유기 광전소자의 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

[0043] 일 측면에서 제공되는 고분자 화합물은 전자주개-전자받개(donor-acceptor, D-A)타입의 공액 고분자로, 광활성층에 전자주개로서 사용되어 유기 광전소자의 광전변환 효율을 향상시킬 수 있다.

[0044] 상기 고분자 화합물은 전자받개(acceptor) 물질과 함께 광활성층에 사용되어, 벌크 이종접합(Bulk heterojuction, BJT)구조의 유기 광전소자를 형성하며, 소자의 전자 이동도를 높일 수 있고, 광범위 파장의 빛을 흡수할 수 있다.

[0045] 또한, 상기 고분자 화합물을 포함하는 광활성층은 두께에 따른 성능 안정성이 우수하고, 대기에 대한 화학적으로 안정성이 우수하여, 롤투롤(R2R) 공정으로 제조될 수 있어, 대면적의 유기 광전소자의 광전변환 효율을 현저히 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0047] 도 1은 유기 광전소자의 일 실시 예를 나타낸 모식도이고,

도 2는 실시 예 1 및 2의 고분자 화합물 및 Y6에 대해 UV-Vis 흡수 분광분석을 수행한 결과 그래프이고,

도 3은 실시 예 1 및 2의 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 및 HOMO(highest occupied molecular orbital)의 에너지 레벨을 나타낸 그래프이고,

도 4는 실시 예 3 및 4의 유기 태양전지의 전기화학특성을 평가한 결과 그래프이고,

도 5는 실시 예 3 및 4의 유기 태양전지의 그레이징 입사 소각 X선 산란(grazing incident wide-angle X-ray scattering, GIWAXS) 분석을 수행한 결과 그래프이고,

도 6은 실시 예 3 및 4의 유기 태양전지의 광활성층의 표면을 원자힘 현미경(atomic force microscopy, AFM)을 이용하여 관찰한 사진이고,

도 7은 실시 예 5의 유연 유기 태양전지를 제조하기 위해 사용된 R2R 코터를 갖는 맞춤형 슬롯 다이 장치를 나타낸 사진이고,

도 8은 실시 예 5의 유기 태양전지의 광활성층에 대해, 프로파일러를 이용하여 분석한 단위면적당 증착된 물질 및 제조된 광활성층의 두께를 나타낸 그래프이고,

도 9는 실시 예 5의 유기 태양전지의 광활성층의 두께에 따른 광전변환 효율(PCE)을 나타낸 그래프이고,

도 10은 실시 예 5의 유기 태양전지의 전류밀도-전압 그래프이고,

도 11은 실시 예 5의 유기 태양전지의 광활성층의 표면을 원자힘 현미경(atomic force microscopy, AFM)을 이용하여 관찰한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

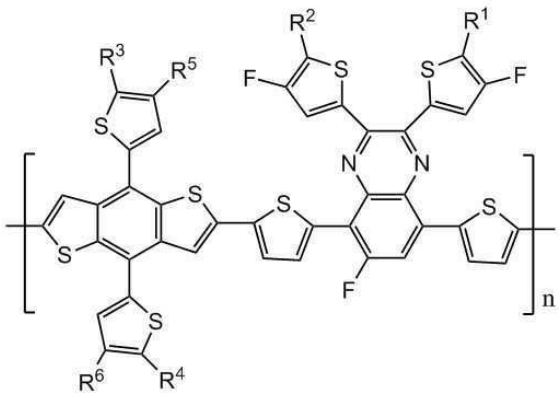
[0048] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0050] 한편, 본 발명의 실시 예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 예로 한정되는 것은 아니다. 또한, 실시 예는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 나아가, 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 "포함"한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[0052] 본 발명의 일 측면에서는,

[0053] 하기 화학식 1로 표시되는 고분자 화합물이 제공된다.

[0054] [화학식 1]

[0055] 

[0056] (상기 화학식 1에서, R^1 내지 R^4는 각각 독립적으로 C_4~C_{20}의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이고, R^5 및 R^6는 각각 독립

적으로 H 또는 F이고, n은 1 내지 1000로부터 선택되는 정수임).

[0058] 보다 바람직하게는 상기 화학식 1에서, R^1 내지 R^4는 각각 독립적으로 C_6~C_{14}의 직쇄 또는 분지쇄 알킬일 수 있다.

[0059] 상기 R^1 및 R^2는 바람직하게는 각각 독립적으로 C_{10}~C_{14}의 직쇄 또는 분지쇄 알킬일 수 있다.

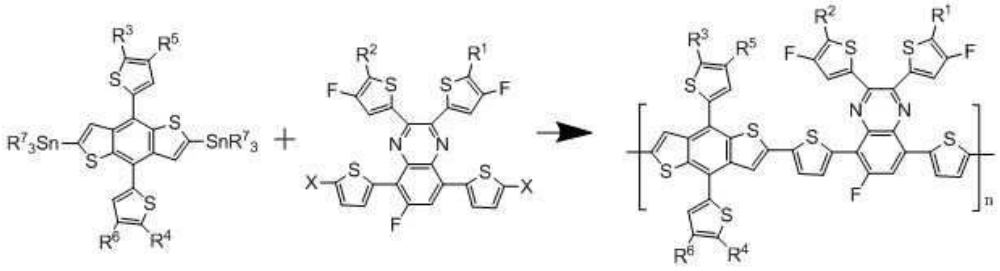
[0060] 또한, 상기 R^3 및 R^4는 바람직하게는 각각 독립적으로 C_6~C_{10}의 직쇄 또는 알킬일 수 있다.

[0061] 또한, 상기 화학식 1에서, 상기 R^5 및 R^6이 H일 수 있으나, 바람직하게는 F일 수 있고, 이를 통해 유기 광전소자의 광전변환 효율을 보다 향상시킬 수 있다.

[0062] 상기 고분자 화합물의 중량 평균 분자량은 1,000 내지 1000,000일 수 있고, 1,000 내지 500,000일 수 있고, 10,000 내지 500,000일 수 있고, 10,000 내지 100,000일 수 있다.

[0064] 상기 고분자 화합물은 하기 반응식 1로부터 제조될 수 있다.

[0065] [반응식 1]

[0066] 

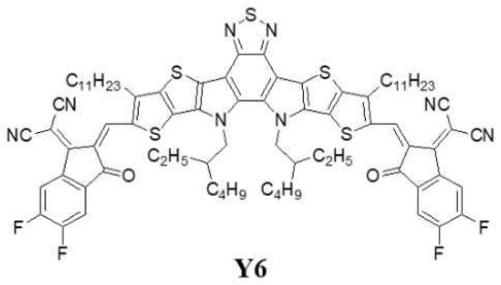
[0067] (R^1 내지 R^4는 각각 독립적으로 C_4~C_{20}의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이고, R^5 및 R^6는 각각 독립적으로 H 또는 F이고, R^7은 C_1~C_{20}의 직쇄 또는 분지쇄 알킬, X는 Br, Cl 및 I로부터 선택되는 할로겐 원소이고, n은 1 내지 1000으로부터 선택되는 정수임)

[0069] 다른 일 측면에서는

[0070] 상기 고분자 화합물을 전자주개(donor)로서 포함하는 유기 광전소자용 광활성층이 제공된다.

[0072] 상기 광활성층은 전자받개 물질을 더 포함할 수 있고, 상기 전자받개 물질은 비-풀러렌계 전자받개(Non-Fullerene Acceptors, NFAs)일 수 있다.

[0073] 상기 전자받개 물질은 Y6, Y5, Y7, ITIC, ITIC-Th, ITIC-4F 및 $PC_{71}BM$ 중 하나 이상을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 보다 넓은 파장의 빛을 흡수하기 위하여, 아래의 구조의 Y6를 포함할 수 있다.

[0074] 

[0076] 일 실시 예에 따른 상기 광활성층은 상기 고분자 화합물에 의해 350 nm 내지 700nm 파장의 빛을 흡수할 수 있고, Y6를 더 포함함으로써, 350nm 내지 900nm 파장의 빛을 흡수할 수 있다.

[0078] 또한, 다른 일 측면에서는,

[0079] 제1 전극;

[0080] 제2 전극; 및

[0081] 상기 제1 전극 및 제2 전극 사이에 구비되며, 상기 고분자 화합물을 포함하는 광활성층;을 포함하는 유기 광전소자가 제공된다.

[0083] 상기 유기 광전소자는 이종접합(Bulk heterojuction, BJT)구조의 유기 광전소자일 수 있고, 상기 광활성층은 전자주개 물질로서 상기 고분자 화합물을 포함할 수 있고, 전자받개 물질을 더 포함할 수 있다.

[0085] 상기 제1 전극은 투명 전극일 수 있고, 유연성을 갖는 전도성 물질일 수 있다.

[0086] 상기 광활성층은 상기 고분자 화합물 및 전자받개 물질을 1:0.5 내지 1:3의 중량비로 포함할 수 있고, 보다 바람직하게는 1:1 내지 1:2의 중량비로 포함할 수 있고, 보다 바람직하게는 1:1.2 내지 1:1.8의 중량비로 포함할 수 있다.

[0087] 상기 전자받개 물질은 Y6, Y5, Y7, ITIC, ITIC-Th, ITIC-4F 및 $PC_{71}BM$ 중 하나 이상을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 보다 넓은 파장의 빛을 흡수하기 위하여, Y6를 포함할 수 있다.

[0089] 상기 유기 광전소자는, 상기 제1 전극 및 광활성층 사이에 구비되는 전자 수송층; 및 상기 제2 전극 및 광활성층 사이에 구비되는 정공 수송층;을 더 포함할 수 있다.

[0090] 이때, 상기 전자 수송층은 ZnO 등의 공지된 전자수송층을 포함할 수 있고, 상기 정공 수송층은 MoO_3 등 공지된 정공수송층을 더 포함할 수 있다.

[0092] 상기 유기 광전소자는 상기 고분자 물질을 포함하는 광활성층을 포함함으로써, 우수한 광전변환 효율(PCE)을 나타날 수 있고, 전자받개로서 비-플러렌계 전자받개(NFAs) 물질을 더 포함함으로써, 350 nm 내지 900nm의 보다 넓은 파장의 빛을 흡수할 수 있다.

[0094] 상기 유기 광전소자는 유연성을 갖거나 갖지 않은 기판상에 형성된 유기 광전소자일 수 있으나, 바람직하게는 유연성을 갖는 유기 유연 광전소자일 수 있다.

[0095]

[0096] 상기 유기 광전소자는 유기 태양전지 또는 유기 포토다이오드일 수 있다.

[0098] 또 다른 일 측면에서는,

[0099] 상기 고분자 화합물을 포함하는 혼합물을 제조하는 단계;

[0100] 용액공정으로 제1 전극 상에 상기 혼합물을 코팅하여 광활성층을 형성하는 단계; 및

[0101] 상기 광활성층 상에 제2 전극을 형성하는 단계;를 포함하는, 유기 광전소자의 제조방법이 제공된다.

[0103] 이하, 일 실시 예에 따른 유기 광전소자의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0104] 일 실시 예에 따른 유기 광전소자의 제조방법은 상기 고분자 화합물을 포함하는 혼합물을 제조하는 단계를 포함한다.

[0105] 상기 단계는 유기 광전소자의 광활성층을 용액 공정으로 형성하기 위해 광활성층 물질을 제조하는 단계로, 상기 혼합물은 전자주개 물질로서 상기 고분자 화합물을 포함할 수 있고, 전자받개 물질을 더 포함할 수 있다.

[0106] 이때, 상기 고분자 화합물 및 전자받개 물질은 1:0.5 내지 1:3의 중량비로 혼합할 수 있고, 보다 바람직하게는 1:1 내지 1:2의 중량비로 혼합할 수 있고, 보다 바람직하게는 1:1.2 내지 1:1.8의 중량비로 혼합할 수 있다.

[0108] 상기 전자받개 물질은 Y6, Y5, Y7, ITIC, ITIC-Th, ITIC-4F 및 $PC_{71}BM$ 중 하나 이상을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 보다 넓은 파장의 빛을 흡수하기 위하여, Y6를 포함할 수 있다.

[0110] 일 실시 예에 따른 유기 광전소자의 제조방법은 용액공정으로 제1 전극 상에 상기 혼합물을 코팅하여 광활성층을 형성하는 단계을 포함한다.

[0111] 상기 용액 공정은 바람직하게는, 낮은 가격에 대면적 제조가 가능한 롤투롤(roll-to-roll, R2R) 방법일 수 있다.

[0112] 상기 용액 공정은 대기 중에서 수행될 수 있고, 90 내지 150℃ 온도에서의 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0113] 상기 제1 전극은 유연성을 갖는 전도성 물질일 수 있다.

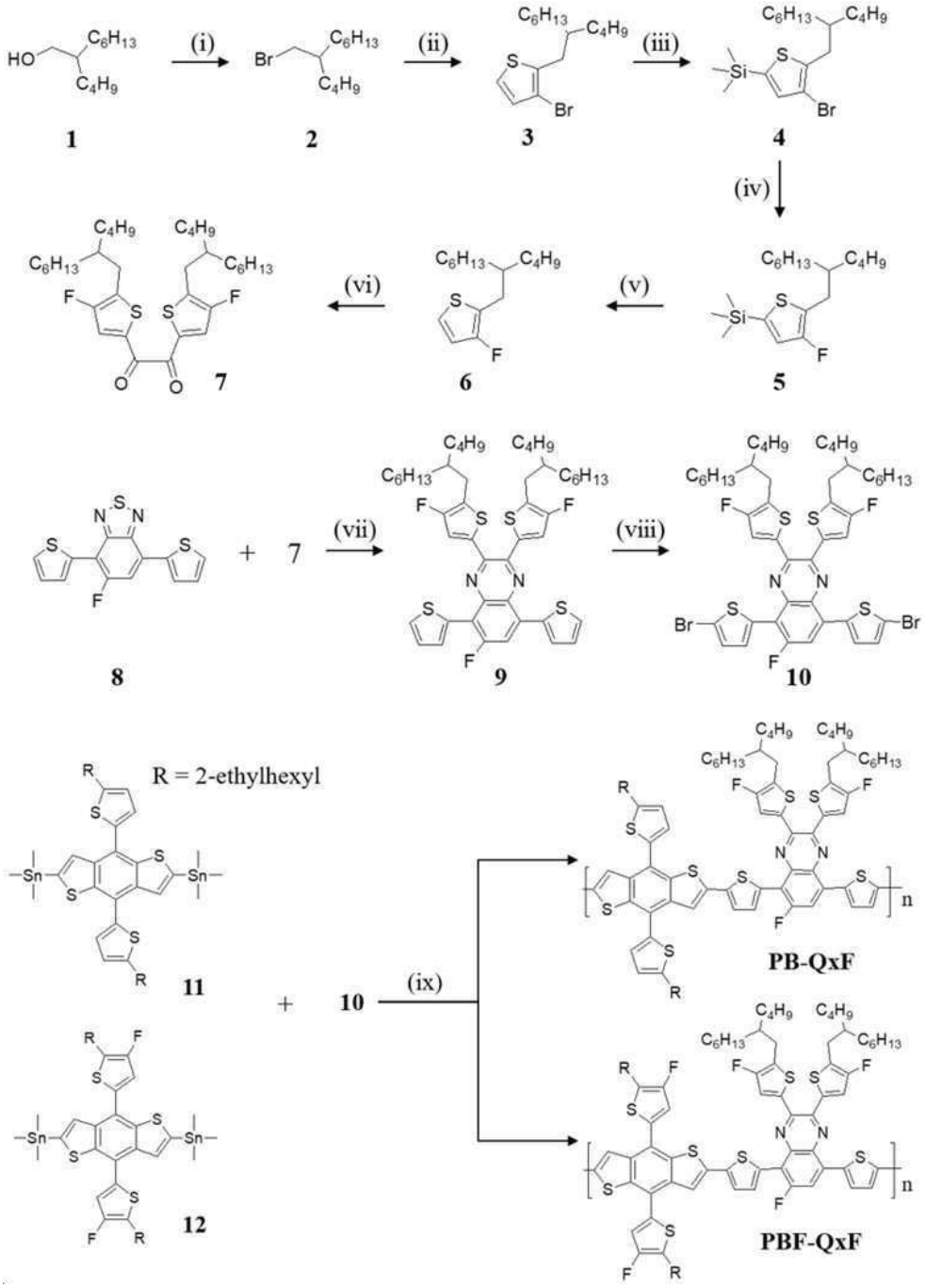
[0115] 일 실시 예에 따른 유기 광전소자의 제조방법은 상기 고분자 화합물 및 전자받개 물질을 포함하는 광활성층이 구비된 유연 유기 광전소자를 롤투롤(R2R) 방법으로 제조하는 방법일 수 있다.

[0117] 상기 고분자 화합물은 형성 두께에 따른 성능 안정성이 우수하고, 대기에 대한 화학적으로 안정성이 우수하여, 롤투롤(R2R) 방법으로 광활성층을 형성하는 데 사용될 수 있으며, 9.6% 이상의 광전변환 효율(PCE)을 나타낼 수 있다. 이는 종래의 롤투롤(R2R) 방법으로 제조된 유기 광전소자 대비 현저히 우수한 광전변환 효율을 나타내는 높은 효과로, 후술하는 실시 예, 실험 예에 의해 직접적으로 뒷받침된다.

[0119] 이하, 본 발명을 실시 예 및 실험 예를 통해 상세히 설명한다.

[0120] 단, 후술하는 제조 예, 실시 예 및 실험 예는 본 발명을 일 측면에서 구체적으로 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0121] [반응식 2]



[0122]

[0124] <제조 예 1> 상기 반응식 2의 화학식 2로 표시되는 화합물(5-(브로모메틸)운데칸)의 제조

[0125] 질소 분위기 및 0℃에서, 디클로로메탄(100ml)에 트리페닐포스핀(95.31mmol)을 용해시킨 용액에 2-부틸옥탄-1-올(95.31 mmol) 및 브롬(6.79 ml, 133.44mmol)을 첨가하고, 질소 분위기에서 12시간 동안 교반하였다.

[0126] $NaHSO_3$ 포화 수용액을 첨가하여 반응을 빠르게 진행한 후, 혼합물을 물에 부어 헥산으로 추출하였다. 유기물층을 분리하고 황산 마그네슘 상에서 건조시켜 여과하였다. 용매를 감압 하에서 제거하고, 잔여물을 헥산을 이용한 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다.

[0127] 수율: 93.6%. ^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 3.45 (d, J = 5.04 Hz, 2H), 1.60-1.57 (m, 1H), 1.39-1.20 (m, 16H), 0.91-0.87 (m, 6H). ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 39.55, 39.27, 32.68, 32.36,

31.94, 29.60, 28.89, 26.65, 22.96, 22.77, 14.14, 14.10.

[0129] <제조 예 2> 상기 반응식 2의 화학식 3으로 표시되는 화합물(3-브로모-2-(2-부틸옥틸)싸이오펜)의 제조

[0130] 질소분위기에서 무수 THF(100ml)에 상기 제조 예 1에서 화학식 2로 표시되는 화합물(3-브로모싸이오펜)(80mmol)을 용해시킨 후, 질소분위기 및 -78℃에서 LDA(96mmol)을 천천히 첨가하였다. 상기 용액을 1시간 동안 교반하고, 이후 상기 제조 예 1에서 제조한 5-(브로모메틸)운데칸(화학식 2)(80mmol)을 첨가하였다. 혼합물을 -78℃에서 추가적으로 1시간 동안 교반하고, 이후, 12시간 동안 환류 가열하였다. 반응이 완료된 후, 혼합물을 물에 부어 헥산으로 추출하였다. 유기물층을 분리하고 황산 마그네슘 상에서 건조시켜 여과하였다. 용매를 감압 하에서 제고하고, 잔여물을 헥산을 이용한 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다.

[0131] 수율: 60%. ^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.11 (d, *J* = 6Hz, 1H), 6.90 (d, *J*= 6Hz, 1H), 2.71 (d, *J* = 6Hz 2H), 1.7 (s, 1H) 1.30-1.26 (m, 16H), 0.90-0.86 (m, 6H). ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 138.99, 129.83, 123.12, 109.44, 39.61, 33.75, 33.36, 33.06, 32.06, 29.82, 26.64, 23.19, 22.87, 14.29.

[0133] <제조 예 3> 상기 반응식 2의 화학식 4로 표시되는 화합물(4-브로모-5-(2-부틸옥틸)싸이오펜-2-일)트리메틸실란)의 제조

[0134] 무수 THF(100ml)에 상기 제조 예 2에서 제조한 화학식 3으로 표시되는 화합물(30.01mmol)을 용해한 후 질소분위기 및 -78℃에서 LDA(96mmol)을 천천히 첨가하였다. 상기 용액을 1시간 동안 교반하고, Me_3SiCl (54.02 mmol)을 천천히 첨가하고, 이후 상온에서 6시간 동안 교반하였다. 반응이 완료된 후, 혼합물을 물에 부어 헥산으로 추출하였다. 유기물층을 분리하고 황산 마그네슘 상에서 건조시켜 여과하였다. 용매를 감압 하에서 제고하고, 잔여물을 헥산을 이용한 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다.

[0135] 수율: 78%. ^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.89 (s, 1H), 2.61 (d, *J*= 6Hz, 2H), 1.59 (s, 1H) 1.19-1.14 (m, 16H), 0.78-0.75 (m, 6H) 0.28 (d, *J* = 2Hz, 10H). ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 144.23, 137.99, 136.22, 110.62, 39.52. 33.94, 33.32, 33.07, 32.70, 32.00, 29.73, 28.85, 26.56, 23.12, 22.80, 14.25, -0.15.

[0137] <제조 예 4> 상기 반응식 2의 화학식 5로 표시되는 화합물(5-(2-부틸옥틸)-4-플로로싸이오펜-2-일)트리메틸실란)의 제조

[0138] 무수 THF(100ml)에 상기 제조 예 3에서 제조한 화학식 4로 표시되는 화합물(24.78mmol)을 용해한 후, -78℃에서 2.5M로 헥산에 용해된 n-부틸리튬(37.17mmol)을 천천히 첨가하였다. 이를 1시간 동안 교반하고, 무수 THF(50ml)에 NFSI (49.56 mmol)을 용해시킨 용액을 첨가하고, 이후 상온에서 5시간동안 교반하였다. 반응이 완료된 후, 혼합물을 물에 부어 헥산으로 추출하였다. 유기물층을 분리하고 황산 마그네슘 상에서 건조시켜 여과하였다. 용매를 감압 하에서 제고하고, 잔여물을 헥산을 이용한 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다.

[0139] 수율: 60%. ^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.85 (s, 1H), 2.65 (d, *J*= 6Hz, 2H), 1.60 (s, 1H) 1.28-1.26 (m, 16H), 0.90-0.87 (m, 6H) 0.27 (d, *J* = 2Hz, 10H). ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 155.44, 133.86, 123.39, 123.23, 39.44, 33.36, 33.08, 32.01, 29.78, 28.91, 26.61, 23.13, 22.81, 14.21, -0.33.

[0141] <제조 예 5> 상기 반응식 2의 화학식 6으로 표시되는 화합물(2-(2-부틸옥틸)-3-플로로싸이오펜)의 제조

[0142] 질소분위기에서 무수 THF(100ml)에 상기 제조 예 4에서 제조한 화학식 5로 표시되는 화합물(18.6mmol)을 용해한 후, -78℃에서 1.0M로 THF에 용해된 TBAF(22.32mmol)을 천천히 첨가하였다. 이를 상온에서 3시간 동안 교반하고, 혼합물을 물에 부어 헥산으로 추출하였다. 유기물층을 분리하고 황산 마그네슘 상에서 건조시켜 여과

하였다. 용매를 감압 하에서 제고하고, 잔여물을 헥산을 이용한 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다.

[0143] 수율: 88%. ^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.96 (dd, *J* = 3.54, 5.52Hz, 1H), 6.72 (d, *J*= 5.52Hz, 1H), 2.65 (d, *J* = 6.54Hz 2H), 1.6 (s, 1H) 1.28-1.26 (m, 16H), 0.93-0.86 (m, 6H). ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 155.82, 120.67, 117.19, 117.00, 39.46, 33.29, 32.97, 31.95. 29.72, 29.30, 28.85, 26.59, 22.08, 22.76, 14.18.

[0145] <제조 예 6> 상기 반응식 2의 화학식 7로 표시되는 화합물(2-비스(5-(2-부틸옥틸)-4-플로로싸이오펜-2-일)에탄-1,2-디온)의 제조

[0146] 질소분위기에서 무수 THF(50ml)에 상기 제조 예 5에서 제조한 화학식 6으로 표시되는 화합물(16.42mmol)을 용해한 후, -78℃에서 2.5M로 헥산에 용해된 n-부틸리튬(18.66mmol)을 천천히 첨가하였다. -78℃에서 2시간 동안 교반한 후, 0℃에서 무수 THF(80ml)에 브롬화리튬(LiBr, 35.08mmol) 및 브롬화 구리(CuBr, 16.42mmol)의 분산액을 천천히 첨가하였다. 1시간 추가 반응 시간 후, 염화옥살릴(7.46mmol)을 천천히 첨가하고, 반응 혼합액을 상온에서 12시간 교반하였다. 반응이 완료된 후, 혼합물을 물에 부어 디클로로메탄으로 추출하였다. 유기물층을 분리하고 황산 마그네슘 상에서 건조시켜 여과하였다. 용매를 감압 하에서 제고하고, 잔여물을 헥산/디클로로메탄(15/1, v/v)을 이용한 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다.

[0147] 수율: 48%. ^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.74 (s, 2H), 2.76 (d, *J* = 6.54Hz 4H), 1.70 (s, 2H) 1.29-1.26 (m, 32H), 0.90-0.87 (m, 12H). ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 179.73, 156.40, 154.70, 136.87, 125.82, 39.52, 33.31, 33.00, 31.90, 30.28, 29.63, 28.76, 26.54, 22.99, 14.10.

[0149] <제조 예 7> 상기 반응식 2의 화학식 9로 표시되는 화합물(2,3-비스(5-(2-부틸옥틸)-4-플로로싸이오펜-2-일)-플로로-5,8-디(싸이오펜-2-일)퀴녹살린)의 제조

[0150] 상기 반응식 2의 화학식 8로 표시되는 화합물(5-플로로-4,7-디(싸이오펜-2-일)벤조[c][1,2,5]티아다이졸)(0.63mmol)을 공지된 방법(참조문헌*J. Mater. Chem. C*, 2015, **3**, 5589-5597)으로 제조하였다.

[0151] 아세트산(20ml) 내에 상기 제조된 화학식 8의 화합물 및 아연 분만(20 당량, 12.56mmol)을 넣은 혼합물을 80℃에서 4시간 동안 교반하였다. 반응이 완료된 후, 상기 혼합물을 여과하여 아연 분말을 제거하고 여액을 얻었다. 상기 여액에 제조 예 6에서 제조된 화학식 7의 화합물(0.63mmol)을 첨가한 후, 용액을 12시간 동안 가열하여 환류시켰다. 상기 용액을 상온으로 냉각시켰다. 혼합물을 물에 부어 디클로로메탄으로 추출하였다. 유기물층을 분리하고 황산 마그네슘 상에서 건조시켜 여과하였다. 용매를 감압 하에서 제고하고, 잔여물을 헥산/디클로로메탄(10/1, v/v)을 이용한 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다.

[0152] 수율: 75%. ^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.96 (t, *J* = 1.5Hz, 1H), 7.91 (d, *J* = 13.08Hz 1H), 7.87-7.86 (m, 1H) 7.74 (s, 1H), 7.61 (dd, *J* = 1.02Hz, 10.08Hz 1H), 7.57 (dd, *J* = 1.02Hz, 10.08Hz 1H), 7.25-7.23 (m, 2H), 7.20 (dd, *J* = 4.02Hz, 10.08Hz 1H), 2.79-2.75 (m, 4H), 1.73-1.71 (m, 2H), 1.36-1.25 (m, 32H), 0.93-0.85 (m, 12H). ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 159.91, 158.22, 156.44, 155.04, 154.74, 153.35, 144.21, 142.84, 138.10, 137.25, 135.09, 133.81, 132.00, 131.35, 130.58, 129.79. 129.08, 127.58, 126.97, 126.56, 125.93, 119.69, 119.42, 117.45, 39.56, 33.45, 33.04, 33.00, 32.00, 31.91, 30.40, 29.76, 28.88, 26.67, 23.11, 22.76, 14.24.

[0154] <제조 예 8> 상기 반응식 2의 화학식 10으로 표시되는 화합물(5,8-비스(5-브로모싸이오펜-2-일)-2,3-비스(5-(2-부틸옥틸)-4-플로로싸이오펜-2-일)-6-플로로퀴녹살린)의 제조

[0155] THF 내에 상기 제조 예 7에서 제조된 화학식 9로 표시되는 화합물(0.45mmmol) 및 NBS(0.89mmol)을 넣은 혼합물을 12시간 동안 혼합하였다. 상기 용액을 물에 부어 디클로로메탄으로 추출하였다. 유기물층을 분리하고 황산 마그네슘 상에서 건조시켜 여과하였다. 용매를 감압 하에서 제고하고, 잔여물을 헥산/디클로로메탄(8/1, v/v)을

이용한 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다.

[0156] 수율: 69% ^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.83 (d, *J* = 13.62Hz, 1H), 7.73 (d, *J* = 4.02Hz 1H), 7.54 (d, *J* = 4.02Hz 1H), 7.23 (d, *J* = 11.10Hz, 2H), 7.17 (d, *J* = 4.02Hz, 1H), 7.15 (d, *J* = 4.02Hz, 1H), 2.80 (dd, *J* = 4.02Hz, 13.08Hz 4H), 1.76-1.75 (m, 2H), 1.37-1.28 (m, 32H), 0.92-0.86 (m, 12H). ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 159.76, 158.07, 155.02, 153.33, 144.40, 143.50, 137.84, 137.28, 134.61, 133.08, 130.83, 130.57, 129.28, 127.64, 127.01, 126.58, 119.96, 119.78, 119.66, 119.47, 118.34, 117.70, 116.02, 115.84, 39.44, 33.50, 33.10, 32.00, 29.80, 28.92, 26.71, 23.14, 22.77, 14.26. MALDI-TOF MS: mz calcd, 1007.043; found 1007.263 [M^{+}].

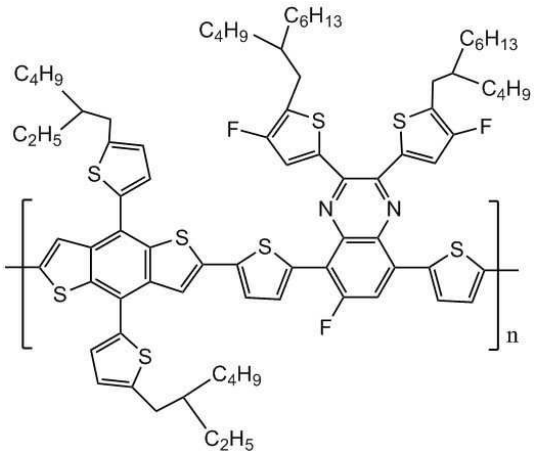
[0158] <실시 예 1> PB-QxF 제조

[0159] 상기 반응식 2의 화학식 11로 표시되는 화합물을 공지된 방법(*Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2011, **50**, 9697-9702 참조)으로 제조하였다.

[0160] Schlenk 플라스크 내에서 화학식 11로 표시되는 화합물(0.20mmol), 상기 제조 예 8에서 제조한 화학식 10으로 표시되는 화합물(0.20mmol), 및 $Pd(PPh_3)_4$(3 mol%)을 무수 톨루엔(10ml)에 용해시켰다. 질소(N_2)를 15분 동안 버블링한 후, 반응 혼합물을 90℃로 가열하고 질소분위기에서 2일 동안 교반하였다. 중합이 완료된 후, 2-트리부틸스타닐싸이오펜을 연속 3시간 간격으로 말단 캡핑제로 첨가하였다.

[0161] 혼합물을 상온까지 냉각하고 메탄올로 석출시켰다. 석출된 흑색 고체를 메탄올, 아세톤, 헥산 및 클로로포름으로 순차적으로 Soxhlet 추출에 의해 추가로 정제하였다. 클로로포름에 포함된 고분자를 메탄올로 다시 침전시켜 회수하였다. 마지막으로 50℃ 진공 오븐에 넣어 건조시켜 아래의 화학식 1-1로 표시되는 고분자 화합물 PB-QxF(평균 분자 중량 52.39 kDa)을 얻었다.

[0162] [화학식 1-1]

[0163] 

[0164] (n은 1 내지 1000에서 선택되는 정수임)

[0165] 수율: 70%. ^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.51-7.27 (br, 5H), 7.20-7.06 (br, 3H), 7.06-6.80 (br, 5H), 3.03-2.67 (br, 8H), 1.83-1.63 (br, 4H), 1.49-0.78 (br, 72H). Molecular weight by GPC: number-average molecular weight (M_n) = 52.39 KDa, polydispersity index (PDI) = 1.98. Elemental analysis: calcd (%) for C: 69.06%, H: 7.00%, N: 1.96%, S: 17.99%, found: C: 69.84%, H: 7.10%, N: 1.67%, S: 19.47%.

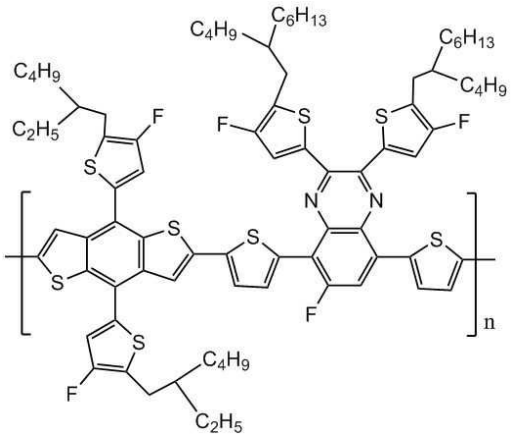
[0167] <실시 예 2> PBF-QxF 제조

[0168] 상기 반응식 2의 화학식 12로 표시되는 화합물을 공지된 방법(*Adv. Mater.*, 2015, **27**, 4655-4660 참조)으로 제

조하였다.

[0169] 상기 실시 예 1에서, 화학식 11로 표시되는 화합물을 화학식 12로 표시되는 화합물을 사용하는 것으로 변경한 것을 제외하고, 상기 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여, 아래의 화학식 1-2로 표시되는 고분자 화합물 PBF-QxF(평균분자중량 58.92 kDa)을 제조하였다.

[0170] [화학식 1-2]

[0171] 

[0172] (n은 1 내지 1000에서 선택되는 정수임)

[0173] 수율: 80%. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.57-.7.46 (br, 1H), 7.45-7.38 (br, 1H), 7.37-7.28 (br, 3H), 7.18-7.05 (br, 3H), 7.05- 6.84 (br, 3H), 2.92-2.72 (br, 8H), 1.70-1.65 (br, 4H), 1.49-1.16 (br, 48H). 1.15-0.68 (br, 24H). Molecular weight by GPC: M_n = 58.92 KDa, PDI = 2.16. Elemental analysis: calcd (%) for C: 67.36%, H: 6.69%, N: 1.92%, S: 17.54%, found: C: 67.87%, H: 6.68%, N: 1.68%, S: 15.13%.

[0175] <실시 예 3> PB-QxF를 포함한 유기 태양전지 제조

[0176] 일 측면에 따른 유기 태양전지를 제조하기 위해, 상기 실시 예 1의 PB-QxF 고분자 화합물을 전자주개로 Y6를 전자받개로 사용하여, 이하의 방법으로 ITO/ZnO/Polymer:Y6/MoO_3/Ag 구조의 역상 벌크 이종접합(Bulk heterojuction, BJT)구조의 유기 태양전지를 제조하였다.

[0177] 단계 1: ITO 기판을 세정제로 세척한 후, 아세톤 및 이소프로필 알코올을 혼합한 혼합 용매에 넣어 초음파 세척하였다. 이후, 상기 기판을 80℃ 오븐에서 12시간동안 건조시켰다.

[0178] 단계 2: 상기 ITO 기판(제1 전극)상에 THF 용매 및 디에틸아연을 1:2의 부피비로 혼합한 전구체 용액을 3500rpm으로 25초 동안 스핀 코팅한 후 130℃에서 30분 동안 열처리하여 35nm 두께의 ZnO 박막(전자 수송층)을 형성하였다.

[0179] 단계 3: 질소로 채워진 글로브 박스에서, ZnO 상부에 첨가제, 전자주개로서 실시 예 1의 PB-QxF 고분자 화합물, 전개받개로서 Y6, 첨가제를 하기 표 1의 분량으로 혼합하고, 클로로포름 용매에 넣어 3000 rpm으로 스핀코팅하였다. 이후, 110℃에서 5분간 열처리를 추가로 수행하거나 하지 않고, 90~110nm 두께의 광활성층을 제조하였다.

[0180] 단계 4: 상기 광활성층 상에 열 증착방법으로 7 nm 두께의 MoO_3층을 형성하여 정공수송층을 형성하고 100nm 두께의 Ag층을 형성하되, 쉐도우 마스크를 이용하여 14 mm^2 면적을 가지며 이격되도록 형성하여 전극을 형성하였다.

표 1

[0182]

전자주개(PB-QxF):전자받개(Y6) 중량비	첨가제 첨가유무	열처리 유무 (110℃에서 5분)
1:1	x	x
1:1	x	o
1:1.5	x	x
1:1.5	x	o
1:2	x	x
1:2	x	o
1:1.5	1% CN	x
1.1.5	1% CN	o

[0183] CN: Chloronathphalene,

[0185] <실시 예 4> PBF-QxF를 포함한 유기 태양전지 제조

[0186] 상기 실시 예 3의 단계 3에서, 전자주재를 실시 예 2의 PBF-QxF 고분자 화합물을 사용하여 하기 표 2의 조건으로 수행한 것을 제외하고 실시 예 3과 동일한 방법을 수행하여 유기 태양전지를 제조하였다.

표 2

[0187]

전자주개(PBF-QxF):전자받개(Y6) 중량비	첨가제 첨가유무	열처리 유무 (110℃에서 5분)
1:1	x	x
1:1	x	o
1:1.5	x	x
1:1.5	x	o
1:2	x	x
1:2	x	o
1:1.5	1% CN	x
1.1.5	1% CN	o
1:1.5	1% DIO	x
1:1.5	1% DIO	o

[0188] CN: Chloronathphalene, DIO: 1,8-Diiodooctane

[0190] <실시 예 5> 롤투롤(R2R) 방법을 이용한 유기 태양전지 제조

[0191] 일 측면에 따른 유기 태양전지를 롤투롤(R2R) 방법으로 제조하기 위해, 상기 실시 예 2의 PBF-QxF 고분자 화합물을 전자주개로 Y6를 전자받개로 사용하여, 이하의 방법으로 TCE/ZnO/Polymer:Y6/MoO_3/Ag 구조의 역상 BJT 유기 태양전지를 제조하였다.

[0192] 이때, 이하의 코팅공정은 도 7에 도시된 R2R 코터(Mini Labo, Yasui Seki)를 갖는 맞춤형 슬롯 다이 장치를 사용하여 수행하였으며, 대기 중에서 수행하였다.

[0193] 유연성을 갖는 투명 전도성 기판(제1 전극)(transparent conductive electrode, TEC, Solutia OPV8, 8 W sq^{-1}, patterned by MekoPrint)상에 ZnO 용액(Infinify PV, 5.6 % (w/v) in IPA)을 코팅한 후, 120℃에서 열처리하여 ZnO 전자수송층을 형성하였다. 이때, 코팅은 10㎕/min의 용액 공급 속도를 갖는 최소 속도 20cm/min에서 수행되었다. 26 cm^2/분(1.3cm 폭 x 20cm 길이) 코팅 면적을 기준으로, 코팅 부피는 0.385 ㎕/cm^2 이며, 이는 3.85 ㎛의 습식 필름 두께와 동일하다.

[0194] 이후, o-디클로로벤젠에 실시 예 2의 고분자 화합물 및 Y6를 1:1.5의 중량비로 혼합한 혼합물을 용해한 용액

(10mg/ml)을 코팅하여 광활성층을 형성하였다. 이때, 기판(hot plate) 온도 및 다이 헤드(die head) 온도는 각각 130℃ 및 90℃이고, 코팅 속도는 30cm/min으로 하였다. 최적 두께를 갖기 위해, 코팅 속도는 고정하고, 프로그램된 실린지 펌프(NEMESYS)를 사용하여 용액 공급 속도를 10 내지 90㎕/min 범위에서 변화시켜 다양한 두께의 광활성층을 형성하였다(습식 필름 두께 3.85~34.62㎛).

[0195] 이후, 정공 수송층 및 전극을 증착하기 위해, 상기 필름을 11 cm 길이로 절단하였다. 이후 열 증착기를 이용하여 상기 광활성층 상에 10nm 두께의 MoO_3 (Sigma-Aldrich)층을 형성하여 정공 수송층을 형성하고, 쉐도우 마스크를 이용하여 100nm 두께의 Ag(KJ Lesker)층을 형성하되, 14mm^2의 면적을 가지며 이격되도록 제조하여 전극을 형성하였다.

[0197] <실험 예 1> 고분자 화합물의 광학 특성 평가

[0198] 실시 예 1 및 2에 의해 제조된 고분자 화합물의 광학특성을 평가하기 위하여, JASCO V-530 분광기를 이용하여 UV-Vis 흡수 분광분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0199] 도 2에 나타난 바와 같이, 실시 예 1 및 2의 고분자 화합물은 350nm 내지 460nm의 파장영역 및 520 내지 680nm의 파장 영역의 빛을 흡수함을 알 수 있다.

[0200] 또한, 흡수 분광 분석의 흡수 엣지로부터 얻은 실시 예 1 및 2의 고분자 화합물의 광학 에너지 밴드갭은 각각 1.63eV 및 1.66 eV로 나타났다.

[0201] 또한, 전자받개로 사용된 Y6의 경우, 실시 예 1 및 2보다 장파장의 빛을 흡수함을 알 수 있으며, 이를 통해, 실시 예 1 또는 2와 Y6를 광활성층에 포함한 유기 광전소자는 350nm 내지 900nm의 보다 넓은 파장의 빛을 흡수할 수 있음을 알 수 있다.

[0202] 도 3은 실시 예 1 및 2의 Cyclic voltammograms 분석의 환원 전위 및 산화 전위의 온셋으로부터 계산된 실시 예 1 및 2의 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 및 HOMO(highest occupied molecular orbital)의 에너지 레벨을 나타낸 그래프이다.

[0203] 도 3에 도시된 바와 같이, 실시 예 1의 LUMO 및 HOMO는 각각 -3.52eV 및 -5.37 eV이고, 실시 예 2의 LUMO 및 HOMO는 -3.54eV 및 -5.42eV로, BDT 단량체 상의 싸이오펜 측쇄에 2개의 플루오렌(F)을 더 포함하는 실시 예 2의 고분자 화합물이 보다 낮은 HOMO 에너지 레벨을 갖는 것을 알 수 있으며, 이를 통해 전자주개(dnor)로서 전자받개에 전자를 보내는 능력이 보다 개선될 것으로 예상해볼 수 있다.

[0204] 상기 LUMO 및 HOMO의 값을 기반으로 계산된 실시 예 1 및 2의 전기화학적 에너지 밴드갭은 각각 1.85eV 및 1.88eV로, 실시 예 2의 고분자화합물의 전기화학적 에너지 밴드갭이 보다 높은 것을 알 수 있다.

[0206] <실험 예 2> 유기 태양전지 특성평가

[0207] 실시 예 3 및 4의 유기 태양전지에 대한 전류밀도, 개방회로전압 및 광전변환 효율을 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

[0209]

전자주개	전자주개:전자받개 중량비	첨가제 첨가유무	열처리 유무 (110℃에서 5분)	J_{SC} (mA cm^{-2})	V_{OC} (V)	FF	PCE (%)
PB-QxF	1:1	x	x	21.75	0.82	0.50	8.95
PB-QxF	1:1	x	o	23.36	0.80	0.52	9.67
PB-QxF	1:1.5	x	x	23.41	0.82	0.49	9.30
PB-QxF	1:1.5	x	o	24.76	0.79	0.52	10.13
PB-QxF	1:2	x	x	21.25	0.80	0.47	8.06
PB-QxF	1:2	x	o	22.46	0.78	0.48	8.46
PB-QxF	1:1.5	1% CN	x	23.42	0.82	0.55	10.64

PB-QxF	1.1.5	1% CN	o	24.43	0.79	0.58	10.99
PBF-QxF	1:1	x	x	22.89	0.87	0.60	11.98
PBF-QxF	1:1	x	o	24.77	0.84	0.61	12.64
PBF-QxF	1:1.5	x	x	24.37	0.85	0.61	12.70
PBF-QxF	1:1.5	x	o	25.24	0.84	0.61	12.94
PBF-QxF	1:2	x	x	22.85	0.85	0.62	11.97
PBF-QxF	1:2	x	o	24.17	0.83	0.62	12.53
PBF-QxF	1:1.5	1% CN	x	23.09	0.83	0.68	13.01
PBF-QxF	1:1.5	1% CN	o	24.14	0.83	0.69	13.96
PBF-QxF	1:1.5	1% DIO	x	24.38	0.80	0.67	13.18
PBF-QxF	1:1.5	1% DIO	o	25.00	0.78	0.67	12.92

[0210] J_{SC}: 전류밀도. V_{OC}: 개방회로전압 FF: 충진팩터, PCE: 광전변환율

[0211] CN: Chloronathphalene, DIO: 1,8-Diiodooctane

[0213] 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 실시 예 1 대비 실시 예 2의 고분자화합물을 사용했을 때 보다 우수한 광전변환 효율이 나타남을 알 수 있고, 고분자:Y의 중량비가 1:1.5일 때 가장 우수한 광전변환 효율이 나타남을 알 수 있다. 또한, 첨가제를 첨가지 않은 것보다 첨가한 경우, 보다 우수한 광전변환 효율이 나타남을 알 수 있고, 열처리를 수행하지 않은 것 대비 열처리를 수행하는 경우 보다 우수한 광전변환 효율이 나타남을 알 수 있다.

[0215] <실험 예 3> 유기 태양전지 특성평가 (2)

[0216] 실시 예 3 및 4에 의해 제조된 유기 태양전지 중 최적의 조건을 찾고, 이에 대해 전기화학특성을 평가하고 그 결과를 도 4 및 하기 표 4에 나타내었다.

[0217] 실시 예 3 및 4에 의해 제조된 유기 태양전지 중 최적의 조건은 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 전자주개:전자받개를 1:1.5의 중량비로 혼합하고, 1% CN 첨가제를 첨가하고, 110℃에서 5분 열처리를 처리한 경우인 것을 알 수 있다.

표 4

[0218]

	J_{SC} (mA cm^{-2})	V_{OC} (V)	FF	PCE (%)	μ_h/μ_e
실시 예 3	24.43 (24.50 ±0.75)	0.78 (0.79 ±0.01)	0.58 (0.56 ±0.02)	10.99 (10.70±0.17)	2.39
실시 예 4	24.14 (24.01 ±0.40)	0.83 (0.83 ±0.01)	0.69 (0.68 ±0.01)	13.96 (13.60 ±0.24)	1.49

[0219] J_{SC}: 전류밀도. V_{OC}: 개방회로전압 FF: 충진팩터, PCE: 광전변환율, μ_h: 정공 이동도, μ_e: 전자 이동도.

[0221] 상기 표 4는 전기화학특성 평가로 얻은 측정값의 평균을 나타낸 것이고,

[0222] 도 4(a)는 실시 예 3 및 4의 유기 태양전지의 전류 밀도-전압(J-V) 그래프이이고, 도 4(b)는 실시 예 3 및 4의 유기 태양전지의 양자효율(Incident-Photon-to-electron Conversion Effieciency, IPCE)을 측정한 그래프이고, 도 4(c)는 실시 예 3 및 4의 유기 태양전지의 광전류밀도(J_{ph})-유효전압(V_{eff})그래프이고, 도 4(d)는 실시 예 3 및 4의 유기 태양전지의 전류밀도-광 세기 그래프이다.

[0224] 상기 표 4 및 도 4(a)에 나타난 바와 같이, 실시 예 3의 유기 태양전지는 10.99%의 광전변환 효율(PCE), 0.78V의 개방회로 전압, 24.43 mA cm^{-2}의 전류밀도, 0.58의 충진팩터를 갖는 것을 있고, 실시 예 4의 유기 태양전지는

13.96%의 광전변환 효율(PCE), 0.83V의 개방회로 전압, 24.14mA cm^{-2}의 전류밀도, 0.69의 충진팩터를 갖는 것을 알 수 있다.

[0225] 상기 결과로부터 실시 예 4의 유기 태양전지는 실시 예 3과 유사한 전류밀도(J_{SC})가 나타나지만, 보다 큰 개방회로 전압 및 충진팩터가 나타나, 결과적으로, 보다 개선된 광전변환 효율을 갖는 것을 알 수 있다.

[0227] 또한, 도 4(b)에 나타난 바와 같이, 실시 예 3 및 4의 유기 태양전지는 350nm 내지 900nm의 넓은 파장영역에서 외부양자효율(external quantum efficiency, EQE)이 나타남을 알 수 있다. 이는, 실험 예 1의 결과로부터 상기 유기 태양전지가 350nm 내지 700nm의 빛을 흡수하는 실시 예 1 또는 실시 예 2의 고분자 화합물과 함께 상기 고분자 화합물보다 장파장의 빛을 흡수하는 Y6를 전자받개로 사용하였기 때문인 것을 알 수 있다.

[0228] 또한, 실시 예 3 및 4의 유기 태양전지는 최대 80%의 외부양자효율(EQE)를 갖는 것을 알 수 있으며, 이로 인해 상기 유기 태양전지는 24mA cm^{-2}의 전류 밀도를 가질 수 있는 것으로 볼 수 있다.

[0230] 또한, 정공이동도(μ_h)/전자이동도(μ_e)의 값을 측정하기 위해, 정공이동도를 측정하기 위한 구성(ITO/PEDOT:PSS/polymers:Y6/Au), 전자이동도를 측정하기 위한 구성(ITO/ZnO/polymers:Y6/Al)을 제조한 후 공간 전하 제한 전류 모델(space-charge-limited current model) 및 Mott-Gurney 방정식으로 각각을 측정 및 계산한 결과, 실시 예 3 및 4의 정공이동도(μ_h)는 각각 6.7 x 10^{-4} $cm^2V^{-1}s^{-1}$ 및 1.1 x 10^{-3} $cm^2V^{-1}s^{-1}$로 현저히 높았고, 실시 예 3 및 4의 전자이동도(μ_e)는 각각 2.8 X 10^{-4} $cm^2V^{-1}s^{-1}$ 및 7.4 X 10^{-4} $cm^2V^{-1}s^{-1}$이었다.

[0231] 또한, 상기 결과로부터 계산된 정공이동도(μ_h)/전자이동도(μ_e)의 값은 상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 각각 2.39 및 1.49로, 실시 예 3 보다 실시 예 4의 전자 및 정공이동도의 균형이 맞음을 알 수 있으며, 이를 통해, 실시 예 4는 전자-정공의 재결합이 거의 발생되지 않아, 광전변환 효율을 향상시킨 것으로 예상해볼 수 있다.

[0233] 또한, 도 4(c)에 나타난 바와 같이, 실시 예 3 및 4의 유기 태양전지의 광전류 밀도(J_{ph})는 유효전압이 증가됨에 따라 증가하다 더이상 증가되지 않지 않고 유지된 포화된 광전류 밀도(J_{sat})는 각각 26.12 mA cm^{-2} 및 25.18 mA cm^{-2}이었으며, J_{ph}/J_{sat}로 정의되는 엑시톤 분해 확률은 각각 93% 및 96%로 계산되었다. 상기 결과를 통해, 본 발명의 유기 태양전지는 전자 추출 거동이 현저히 우수함을 알 수 있다.

[0234] 또한, 도 4(d)는 전류밀도(J_{sc}) 및 광세기(P_{light})의 함수의 기울기 값(a)을 통해 광활성층에서의 전하 재결합 특성을 확인하기 위한 것으로, 실시 예 3 및 4의 유기 태양전지의 전류밀도(J_{sc}) 및 광세기(P_{light})의 함수의 기울기 값(a)은 모두 약 0.96로 상기 유기 태양전지의 광활성층은 전자-정공의 재결합이 효과적으로 억제되었음을 알 수 있다.

[0235] 상기 도 4(c) 및 도 4(d)의 결과로부터 실시 예 3 및 4의 유기태양전지는 유사한 높은 재결합정도를 갖는 반면, 실시 예 4의 엑시톤 분해 확률이 보다 높기 때문에 결과적으로 광전변환 효율을 향상시킨 것으로 예상해볼 수 있다

[0237] <실험 예 4> 유기 태양전지 특성평가 (3)

[0238] 실험 예 3에서와 같이, 실시 예 3 및 4에 의해 제조된 유기 태양전지 중 광전변환 효율이 가장 높은 경우(전자주개:전자받개를 1:1.5의 중량비로 혼합하고, 1% CN 첨가제를 첨가하고, 110℃에서 5분 열처리를 처리한 경우)의 유기 태양전지의 광활성층의 분자구조를 분석하기 위하여, 그레이징 입사 소각 X선 산란(grazing incident wide-angle X-ray scattering, GIWAXS)장치를 이용하여 다양한 상황에서의 광활성층의 분자 적층 및 배위에 대한 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0239] 도 5(a)는 실시 예 1의 고분자 화합물 필름, 도 5(b)는 실시 예 2의 고분자 화합물 필름, 도 5(c)는 실시 예 1

의 고분자 화합물 및 Y6을 혼합한 필름, 도 5(d)는 실시 예 2의 고분자 화합물 및 Y6을 혼합한 필름, 도 5(e)는 1 중량%의 클로로나프탈렌(CN) 첨가제로 처리하고 110℃에서 열처리한 실시 예 1의 고분자 화합물 및 Y6을 혼합한 필름, 도 5(f)는 1 중량%의 클로로나프탈렌(CN) 첨가제로 처리하고 110℃에서 열처리한 실시 예 2의 고분자 화합물 및 Y6을 혼합한 필름에 대한 분석 결과 그래프이고, 도 5(g)는 수평(in-plane) 및 수직(out-of-plane) 방향에 따른 결과 그래프이다.

[0241] 도 5(a), 도 5(b) 및 도 5(g)에 나타난 바와 같이, 실시 예 1 및 2의 고분자 화합물은 선호되는 페이스-온(face-on) 방향을 가지며, 이는 전하 수송 특성에 보다 유리함을 나타낸다. 또한, 강한 π-π 적층 회절(010) 피크가 각각 1.61$Å^{-1}$ 및 1.65 $Å^{-1}$ 에 위치하며 수직방향(out-of-plane)으로의 π-π 적층 거리는 각각 3.91Å 및 3.81Å임을 알 수 있다.

[0242] 도 5(c), 도 5(d) 및 도 5(g)에 나타난 바와 같이, 실시 예 1 및 2의 고분자 화합물은 Y6와 혼합하더라도 선호되는 페이스-온(face-on) 방향이 유지되는 반면, π-π 적층 회절(010) 피크는 1.72$Å^{-1}$ 및 11.71$Å^{-1}$, π-π 적층 거리는 3.68Å 및 3.68Å 로 변화하는 것을 알 수 있다.

[0243] 또한, 도 5(e), 도 5(f) 및 도 5(g)에 나타난 바와 같이, 첨가제를 첨가하고 열처리한 경우, π-π 적층 회절(010) 피크는 1.72$Å^{-1}$ 및 1.77$Å^{-1}$로 π-π 적층 거리는 3.66Å 및 3.56Å으로 더욱 변화하는 것을 알 수 있다.

[0244] 상기 결과를 통해, 최적 조건에서의 광활성층의 형성이 수직방향(out-of-plane)으로의 π-π 적층거리를 현저히 감소시키며 이를 통해 전하 수송 특성을 보다 향상시킬 수 있음을 알 수 있다. 또한, 실시 예 1의 고분자 화합물 대비 실시 예 2의 고분자 화합물의 π-π 적층거리가 작아, 전하 수송 특성이 우수하여 이를 통해 보다 높은 광전변환 효율을 나타내는 것으로 예상된다.

[0246] <실험 예 5> 유기 태양전지 특성평가 (4)

[0247] 실험 예 3에서와 같이, 실시 예 3 및 4에 의해 제조된 유기 태양전지 중 광전변환 효율이 가장 높은 경우(전자주개:전자받개를 1:1.5의 중량비로 혼합하고, 1% CN 첨가제를 첨가하고, 110℃에서 5분 열처리를 처리한 경우)의 유기 태양전지의 광활성층의 표면 거칠기를 분석하기 위하여 원자힘 현미경(atomic force microscopy, AFM)을 이용하여 표면 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0248] 도 6에 나타난 바와 같이, 실시 예 3 및 5의 광활성층은 매우 균일한 것을 알 수 있으며, RMS(root-mean-square) 거칠기가 각각 0.78 및 2.01nm로, 실시 예 3 대비 실시 예 4의 표면 거칠기 값이 보다 큼을 알 수 있다. 보다 큰 RMS 거칠기 값은 상분리, 표면 주름 등에 의한 것으로, 보다 결정화되었기 때문인 것으로 볼 수 있으며, 이는 실시 예 4의 태양전지의 전하 수송 및 전하 수집 특성에 긍정적인 영향을 주는 것으로 예측된다.

[0250] <실험 예 6> 롤루롤(R2R) 방법으로 제조된 유기 태양전지 특성평가 (1)

[0251] 롤루롤(R2R) 방법으로 제조된 실시 예 5의 유기 태양전지의 특성을 평가하고, 그 결과를 도 8 내지 10 에 나타내었다.

[0252] 도 8은 표면 프로파일러를 이용하여 분석한 단위면적당 증착된 물질 및 제조된 광활성층의 두께를 나타낸 그래프이다. 이때, 단위면적당 증착된 물질이 작은 경우, 유연성을 갖는 기판의 특성상 주름 등의 발생으로 두께 측정이 어려워 등각 방정식(allometric equation)에 의해 값을 계산하였다.

[0253] 도 9는 실시 예 5의 유기 태양전지의 광활성층의 두께를 달리하여 광전변환 효율(PCE)을 측정한 후, 이를 비교하여 나타낸 그래프이다.

[0254] 도 9에 나타난 바와 같이, 202nm 내지 299nm의 두께(25.6 내지 44.9 ($μg/cm^2$)범위에서 9.01% 이상으로, 25.6 $μg/cm^2$에서 9.63%로 가장 높은 광전변환 효율(PCE)이 나타남을 알 수 있다. 또한, 354nm(57.7 $μg/cm^2$)까지 8.49%까지 광전변환 효율(PCE)이 높게 유기됨을 알 수 있다.

[0256] 도 10은 25.6㎍/cm^2 광활성층을 갖는 유기 태양전지에서 전압(V)에 따른 전류 밀도(J_{sc})를 나타낸 그래프이다.

[0257] 측정 결과, 25.6㎍/cm^2 광활성층을 갖는 실시 예 5의 유기 태양전지는 9.63%의 광전변화효율(PCE), 0.76 V의 개방회로전압(V_{OC}), 20.39 mA cm^{-2}의 전류밀도(J_{SC}) 및 0.62의 충진팩터(FF)를 갖는 것으로 측정되었다.

[0258] 이러한 결과는 종래의 롤투롤(R2R) 방법으로 제조된 유기 태양전지 대비 현저히 우수한 값이다. 더욱이 상기 실시 예 5는 첨가제를 사용하지 않고 대기 조건하에서 제조된 것으로, 첨가제에 의해 장치가 손상되는 문제 등이 없어, 장치의 손상되지 않은 안정성을 기대할 수 있다.

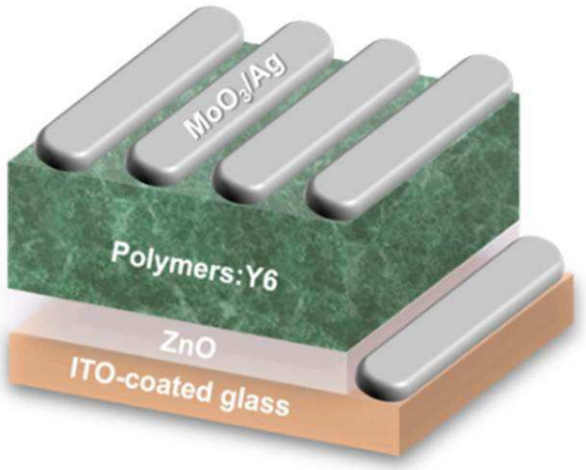
[0260] <실험 예 7> 롤투롤(R2R) 방법으로 제조된 유기 태양전지 특성평가 (2)

[0261] 롤투롤(R2R) 방법으로 제조된 실시 예 5의 유기 태양전지의 광활성층의 표면 거칠기를 분석하기 위하여 원자힘 현미경(atomic force microscopy, AFM)을 이용하여 표면 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 11에 나타내었다.

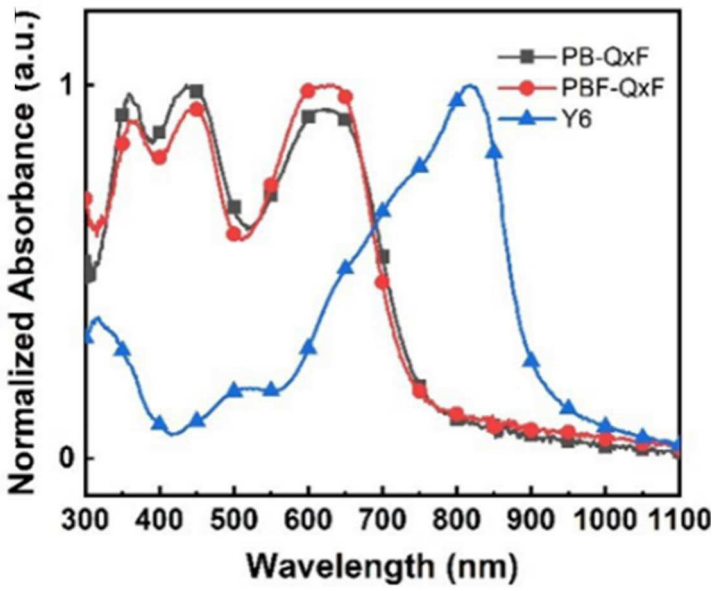
[0262] 도 11(a)는 거칠기를 도 11(b)는 상(Phase)를 광활성층의 단위면적당 증착된 물질농도(증착된 두께)별로 나타낸 것으로, 실시 예 5의 광활성층은 나노단위로 상분리가 되고 균일한 결정립 사이즈를 갖는 것을 알 수 있다. 이는 실시 예 5의 유기 태양전지의 전하 수송 및 전하 수집 특성에 긍정적인 영향을 주는 것으로 예측된다.

도면

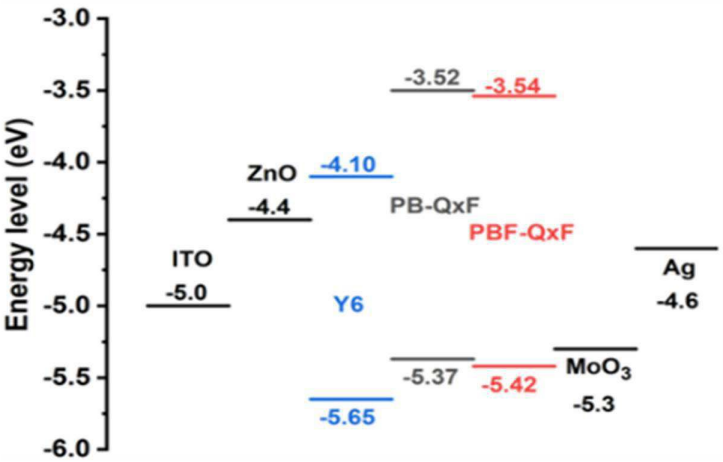
도면1



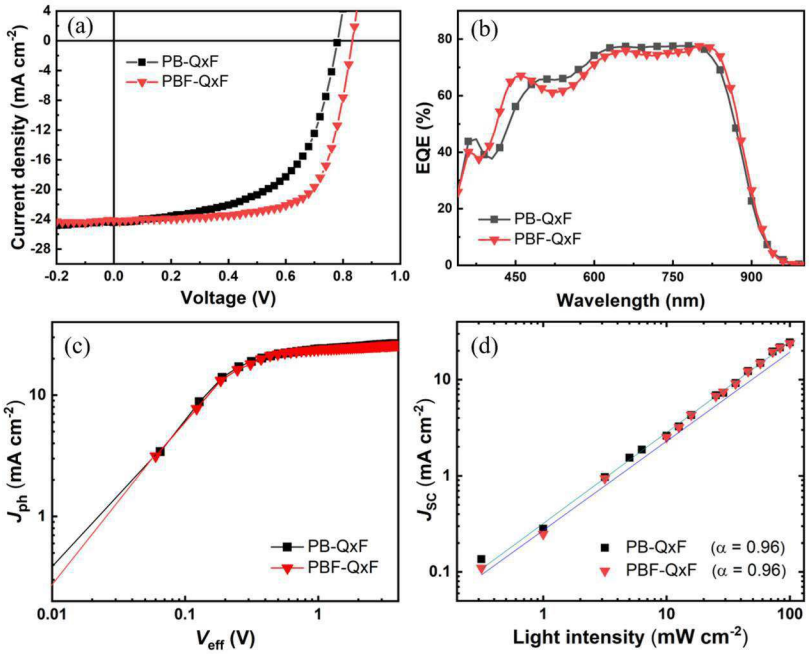
도면2


PB-QxF
PBF-QxF
Y6
Normalized Absorbance (a.u.)
1
0
300 400 500 600 700 800 900 1000 1100
Wavelength (nm)

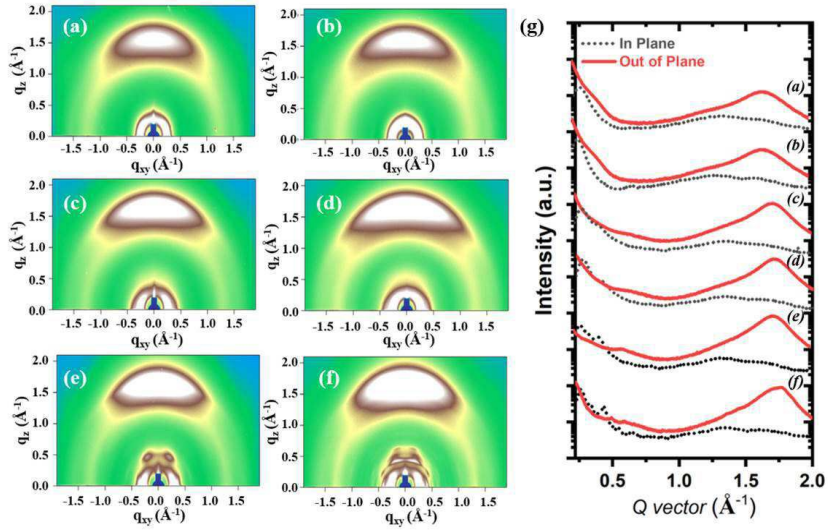
도면3


Energy level (eV)
-3.0
-3.5
-4.0
-4.5
-5.0
-5.5
-6.0
ITO
-5.0
ZnO
-4.4
-4.10
Y6
-5.65
-3.52
PB-QxF
-5.37
-3.54
PBF-QxF
-5.42
MoO3
-5.3
Ag
-4.6

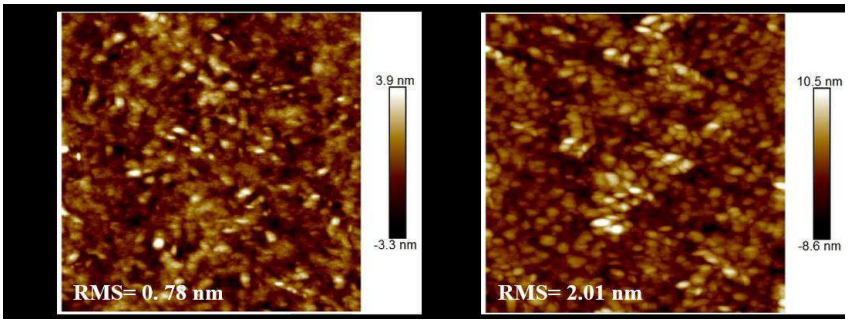
도면4


(a)
PB-QxF
PBF-QxF
Current density (mA cm-2)
Voltage (V)
(b)
EQE (%)
PB-QxF
PBF-QxF
Wavelength (nm)
(c)
Jph (mA cm-2)
PB-QxF
PBF-QxF
Veff (V)
(d)
JSC (mA cm-2)
PB-QxF (α = 0.96)
PBF-QxF (α = 0.96)
Light intensity (mW cm-2)

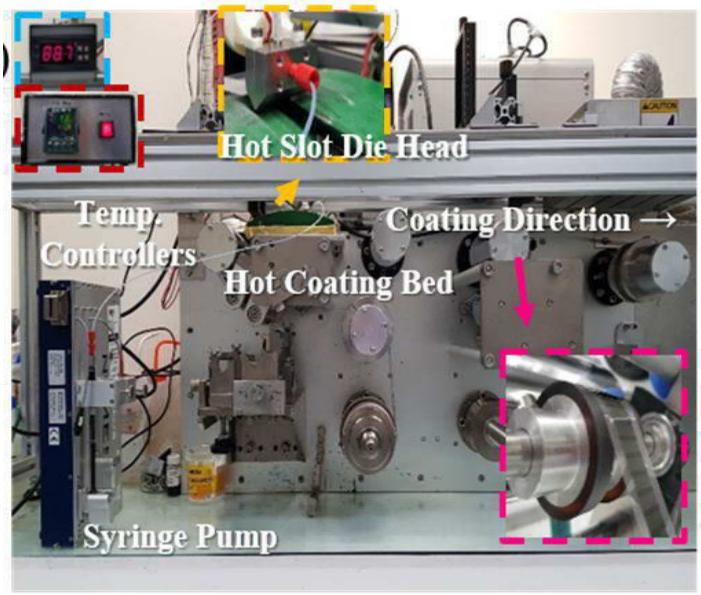
도면5


(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)
qz (Å-1)
qxy (Å-1)
(g)
In Plane
Out of Plane
Intensity (a.u.)
Q vector (Å-1)

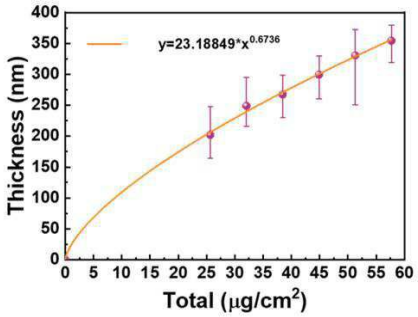
도면6


3.9 nm
-3.3 nm
RMS= 0.78 nm
10.5 nm
-8.6 nm
RMS= 2.01 nm

도면7



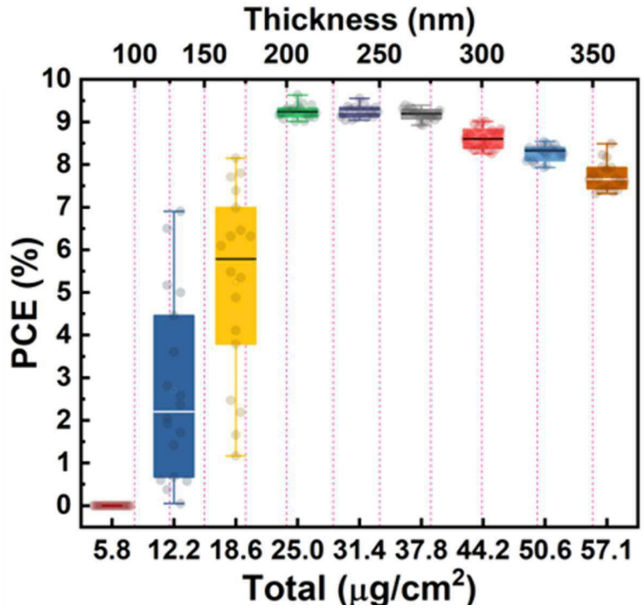
도면8



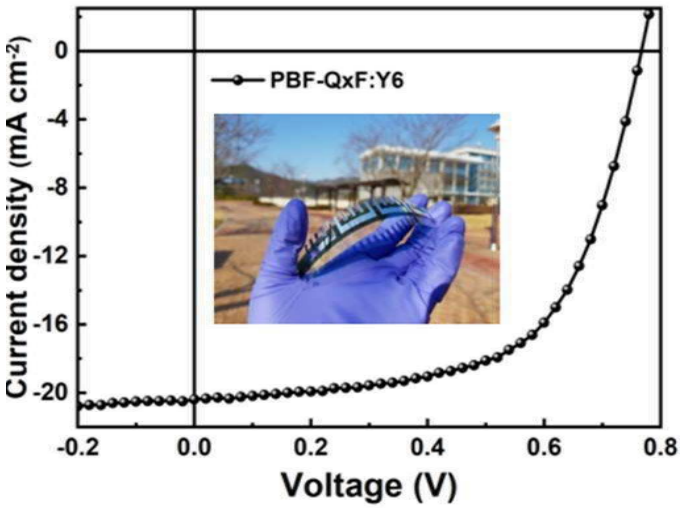
Total (μg/cm²)	Thickness[a] (nm)	Thickness[c] (nm)*
57.69	354.26	356.09
51.28	330.54	328.93
44.87	299.42	300.63
38.46	267.32	270.99
32.05	249.12	239.67
25.64	202.01	206.22
19.23	NA[b]	169.89
12.82	NA[b]	129.29
6.41	NA[b]	81.06

[a]Measured by surface profiler
[b]Not applicable for surface profiler (The thin film on flexible substrate can be easily damaged during the measurement)
[c]Predicted thickness given by Allometric equation

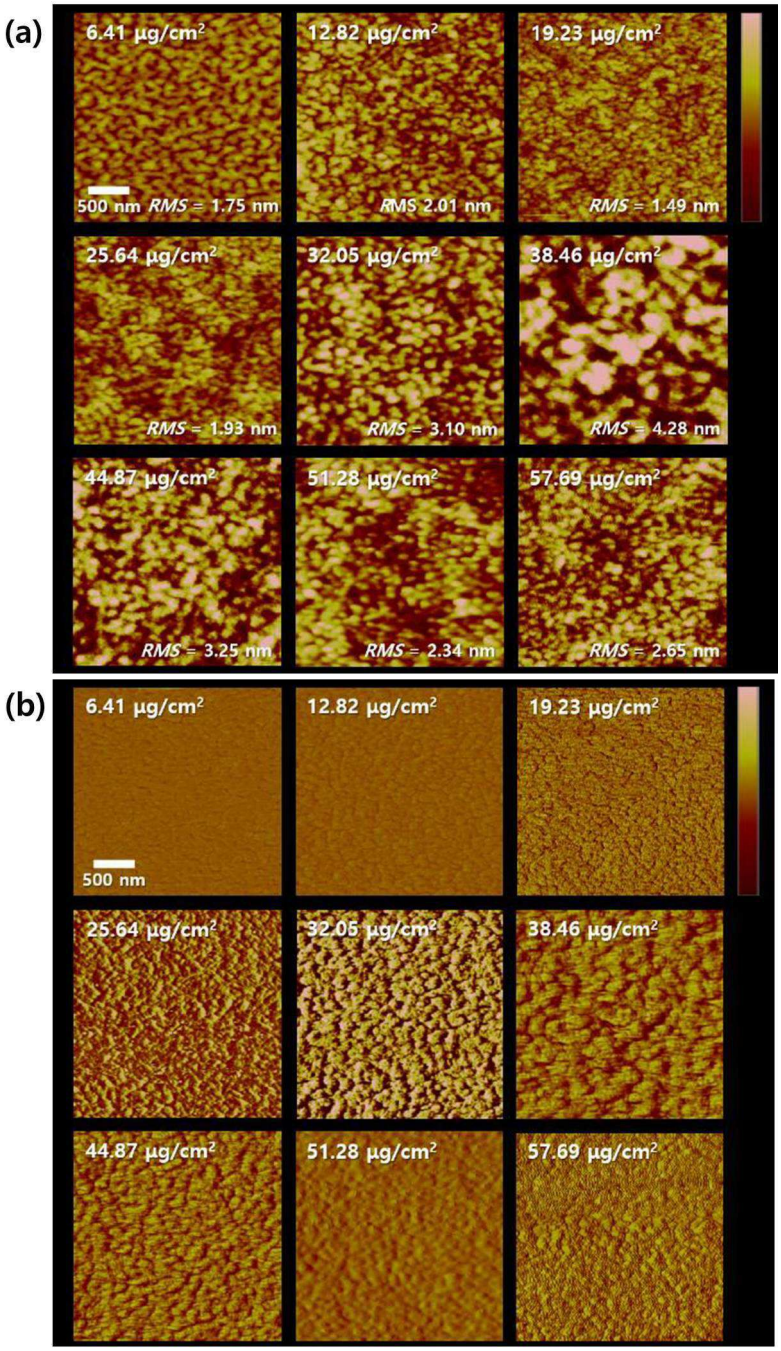
도면9


Thickness (nm)
100 150 200 250 300 350
PCE (%)
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
5.8 12.2 18.6 25.0 31.4 37.8 44.2 50.6 57.1
Total (μg/cm²)

도면10


PBF-QxF:Y6
Current density (mA cm⁻²)
0 -4 -8 -12 -16 -20
-0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8
Voltage (V)

도면11


(a)
6.41 μg/cm²
500 nm RMS = 1.75 nm
12.82 μg/cm²
RMS 2.01 nm
19.23 μg/cm²
RMS = 1.49 nm
25.64 μg/cm²
RMS = 1.93 nm
32.05 μg/cm²
RMS = 3.10 nm
38.46 μg/cm²
RMS = 4.28 nm
44.87 μg/cm²
RMS = 3.25 nm
51.28 μg/cm²
RMS = 2.34 nm
57.69 μg/cm²
RMS = 2.65 nm
(b)
6.41 μg/cm²
500 nm
12.82 μg/cm²
19.23 μg/cm²
25.64 μg/cm²
32.05 μg/cm²
38.46 μg/cm²
44.87 μg/cm²
51.28 μg/cm²
57.69 μg/cm²