



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0044660
(43) 공개일자 2013년05월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 209/56 (2006.01) C07D 401/04 (2006.01)
H01L 31/042 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0108830
(22) 출원일자 2011년10월24일
심사청구일자 2011년10월24일

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
오세용
서울특별시 서초구 잠원동 한신5차 114동 1005호
박정우
경기도 안양시 동안구 귀인동 꿈마을 라이프아파트 105동 2203호
소병민
대전광역시 서구 중반8길 50 (변동)
(74) 대리인
이준혁

전체 청구항 수 : 총 14 항

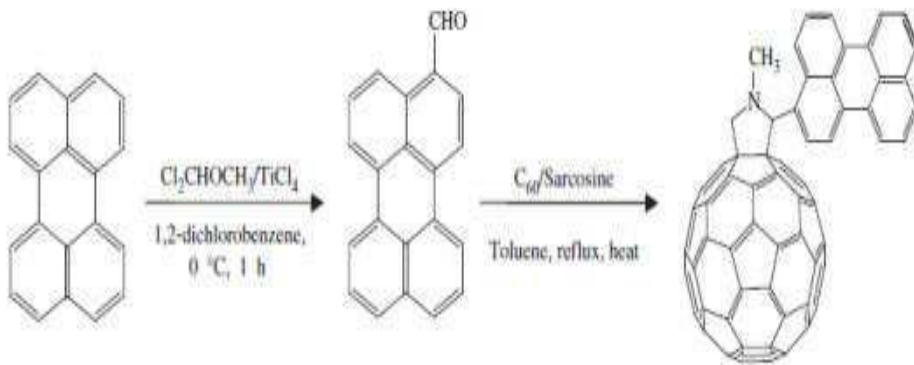
(54) 발명의 명칭 플러렌-페틸렌 유도체, 그 제조방법 및 플러렌-페틸렌 유도체를 포함하는 태양전지

(57) 요약

본 발명은 플러렌-페틸렌 유도체, 그 제조방법 및 플러렌-페틸렌 유도체를 포함하는 태양전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 억셉터(acceptor)능력이 우수하고 전자전달 특성이 좋으며 분자의 평면성이 뛰어난 페틸렌기가 도입된 플러렌-페틸렌 유도체, 그 제조방법 및 플러렌-페틸렌 유도체를 포함하는 고효율 유기 태양전지에 관한 것이다.

상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 광학적 활성능력과 전하이동성이 우수한 페틸렌기를 도입한 플러렌-페틸렌 유도체를 합성하고 이를 태양전지에 이용함으로써 단락전류값 및 개방전압이 높은 고효율의 유기 태양전지를 제공한다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

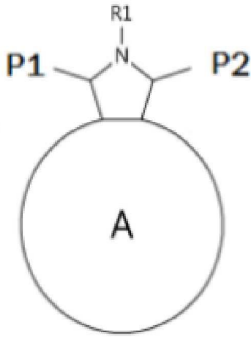
과제고유번호	20110004593
부처명	교육과학기술부
연구사업명	일반연구자 지원사업
연구과제명	신규 플러렌-페틸렌 유도체와 전하착체화합물을 사용한 고효율 태양전지의 제작
주관기관	(재)한국연구재단
연구기간	2011.05.01 ~ 2012.04.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	20114010203090
부처명	지식경제부
연구사업명	(고급) 에너지 정책/융복합 트랙
연구과제명	고효율 에너지 나노소재공정 고급트랙
주관기관	한국에너지기술평가원
연구기간	2011.08.01 ~ 2012.07.31

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1의 플러렌-페릴렌(Fullerene-Perylene) 유도체.

[화학식 1]



[상기 화학식 1에서 A는 플러렌이고, R1은 각각 독립적으로 H, 탄소수 1~20인 직쇄 또는 분쇄 알킬기, 탄소수 1~20인 직쇄 또는 분쇄 알케닐기, 탄소수 1~10인 직쇄 또는 분쇄 알킬닐기, 탄소수 4~16인 시클로 알킬기, 탄소수 1~16인 시클로 알케닐기, 탄소수 1~16인 아릴기, 알카릴기 또는 아랄킬기이다. P1, P2중 적어도 하나는 페릴렌 유도체이다.]

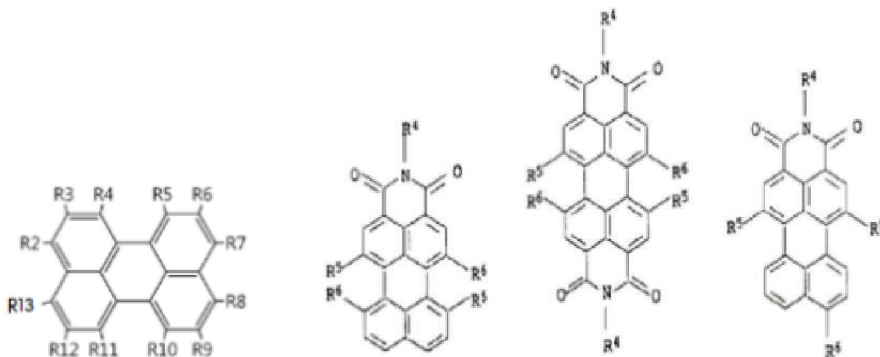
청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 플러렌은 C₆₀, C₇₀, C₇₆, C₇₈, C₈₂, C₉₀, C₉₄ 및 C₉₆으로 이루어진 군에서 선택된 것을 특징으로 하는 플러렌-페릴렌(Fullerene-Perylene) 유도체.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 페닐렌 유도체는 하기 화학식 2로 표현되는 것을 특징으로 하는 플러렌-페릴렌(Fullerene-Perylene) 유도체.

[화학식 2]

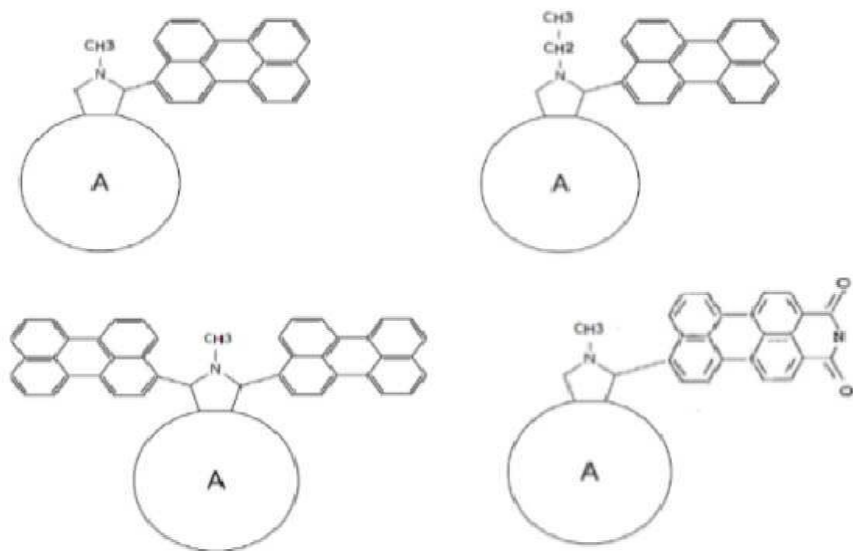


[상기 화학식 2에서 R2~R13은 각각 독립적으로 H, 탄소수 1~20인 직쇄 또는 분쇄 알킬기, 탄소수 1~20인 직쇄 또는 분쇄 알케닐기, 탄소수 1~10인 직쇄 또는 분쇄 알킬닐기, 탄소수 4~16인 시클로 알킬기, 탄소수 1~16인 시클로 알케닐기, 탄소수 1~16인 아릴기, 알카릴기 또는 아랄킬기이다.]

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 화학식 1의 플러렌-페틸렌 유도체는 하기 화학식 3으로 표현되는 것을 특징으로 하는 플러렌-페틸렌(Fullerene-Perylene) 유도체.

[화학식 3]



청구항 5

용매에 페닐렌을 넣고 교반한 후 A2CHOR과 촉매를 넣어 유기물을 제조하는 단계;

상기 유기물을 추출하여 포르밀페틸렌(formylperylene)을 합성하는 단계;

상기 포르밀페틸렌(formylperylene)에 플러렌(fullerene)과 아미노산을 넣어 플러렌-페틸렌(Fullerene-Perylene) 유도체를 합성하는 단계; 및

상기 플러렌-페틸렌(Fullerene-Perylene) 유도체를 용매로 녹인 후, 추출 및 분리하는 단계를 포함하는 플러렌-페틸렌(Fullerene-Perylene) 유도체 제조방법.

[A는 할로젠이고 R은 H 또는 탄소수 1~20인 직쇄 또는 분쇄 알킬기 이다.]

청구항 6

제 5항에 있어서, 상기 용매는 톨루엔, 메틸톨루엔, 디메틸톨루엔, 모노클로로벤젠, 디클로로벤젠, 및 트리클로로벤젠 중에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 플러렌-페틸렌(Fullerene-Perylene) 유도체 제조방법.

청구항 7

제 5항에 있어서, 상기 아미노산은 사르코신(sarcosine)인 것을 특징으로 하는 플러렌-페틸렌(Fullerene-Perylene) 유도체 제조방법.

청구항 8

제 5항에 있어서, 상기 플러렌-페틸렌(Fullerene-Perylene) 유도체를 합성하는 단계는 아르곤(Ar) 치환상태 하, 120~180℃에서 24시간 동안 반응시킨 것을 특징으로 하는 플러렌-페틸렌(Fullerene-Perylene) 유도체 제조방법.

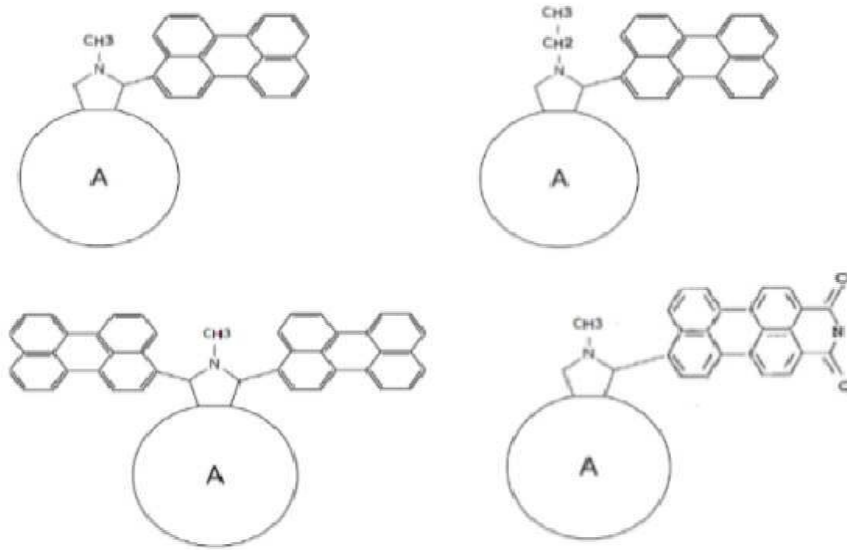
청구항 9

제 5항에 있어서, 상기 플러렌-페틸렌(Fullerene-Perylene) 유도체를 합성하는 단계는 플러렌 100중량부에 대하여 포르밀페틸렌 35~50 중량부, 아미노산 35~55 중량부를 넣어 반응시키는 것을 특징으로 하는 플러렌-페틸렌(Fullerene-Perylene) 유도체 제조방법.

청구항 10

제 5항에 있어서, 상기 풀러렌-페릴렌(Fullerene-Perylene) 유도체는 하기 화학식 3으로 표현되는 것을 특징으로 하는 풀러렌-페릴렌(Fullerene-Perylene) 유도체 제조방법.

[화학식3]



청구항 11

기판 위에 형성된 양극전극;

상기 양극전극 상에 형성되고, 전자수용체와 전자공여체를 갖는 광활성층; 및

상기 광활성층 상에 형성된 음극전극을 포함하되,

상기 전자수용체는 상기 제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 의한 풀러렌-페릴렌(Fullerene-Perylene) 유도체를 포함하는 태양전지.

청구항 12

제 11항에 있어서, 전자공여체는 PPV(poly(para-phenylene vinylene)계열의 물질, 폴리티오펜(polythiophene) 유도체 및 프탈로시아닌(phthalocyanine)계 물질로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 태양전지.

청구항 13

제 11항에 있어서, 상기 전자공여체는 MEH-PPV이고 전자수용체는 풀러렌-페릴렌(Fullerene-Perylene) 유도체이며 MEH-PPV와 풀러렌-페릴렌(Fullerene-Perylene) 유도체 함량비는 1:0.5인 것을 특징으로 하는 태양전지.

청구항 14

제 11항에 있어서, 상기 태양전지는 상기 양극전극 상에 PEDOT (폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜))-PSS(폴리(스티렌설포네이트)), 폴리아닐린-CSA, 펜타센, Cu-PC(구리프탈로시아닌), P3HT(폴리(3-헥실티오펜)), 폴리실록산 카르바졸, 폴리아닐린, 폴리에틸렌 옥사이드, (폴리(1-메톡시-4-(0-디스퍼스레드1)-2,5-페닐렌-비닐렌)), 폴리인돌, 폴리카르바졸, 폴리피리다진, 폴리이소티아나프탈렌, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리비닐피리딘, 폴리티오펜, 폴리플루오렌, 폴리피리딘, 및 이들의 유도체를 포함하여 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 태양전지.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 플러렌-페틸렌(Fullerene-Perylene) 유도체, 그 제조방법 및 플러렌-페틸렌(Fullerene-Perylene) 유도체를 포함하는 태양전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 억셉터(acceptor)능력이 우수하고 전자전달 특성이 좋으며 분자의 평면성이 뛰어난 페틸렌기가 도입된 플러렌-페틸렌(Fullerene-Perylene) 유도체, 그 제조방법 및 플러렌-페틸렌(Fullerene-Perylene) 유도체를 포함하는 고효율 유기 태양전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 전세계적으로 화석연료의 소비가 급격히 늘어나면서 유가가 급격히 상승하고 있으며 지구 온난화 등의 환경문제로 청정 대체에너지의 필요성이 높아지고 있다. 이에 세계 각국은 신재생 에너지원에 총력을 기울이고 있으며, 교토의정서 발효와 맞물려 친환경적인 무공해 에너지원으로 개발이 국가의 당면과제로 제기되고 있다.

[0003] 무한한 에너지원인 태양광으로부터 전기를 생산하는 태양전지 기술은 다양한 신재생 에너지 기술 중에서도 가장 관심을 받는 분야이다. 현재 태양전지의 주된 부분을 차지하고 있는 무기물 실리콘 태양전지는 상용화되어 시판되고 있다. 그러나 비싼 재료 가격과 재료공급의 한계성이라는 단점이 있다. 또한 복잡한 제작공정도 비용이 상승하는 요인이 된다.

[0004] 이러한 무기물 실리콘 태양전지의 대안으로 유기 태양전지의 대한 관심이 모아지고 있다. 유기 태양전지는 유기 재료의 우수한 가공성, 다양성, 경량성 및 경제성(값싼 원재료)이라는 장점을 가지고 있다. 또한 기존 무기물 실리콘 태양전지에 비해 제작 공정이 간단하여 제작 비용을 줄일 수 있는 장점도 있다. 현재 유기 태양전지는 ROLL TO ROLL 대면적 박막 제작공정 기술이 개발되면서 더 주목받고 있다. 다만 현재 유기재료를 광활성층의 전부 또는 일부로 사용하고 있는 유기 태양전지는 효율이 낮은 문제가 있어 그 개선책이 요구된다.

발명의 내용

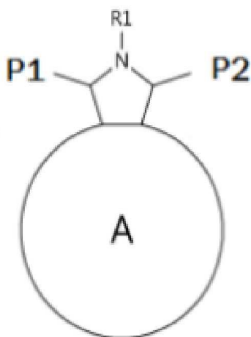
해결하려는 과제

[0005] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 광학적 활성능력과 전자이동성이 우수한 페틸렌기를 도입한 플러렌-페틸렌(Fullerene-Perylene) 유도체를 합성하고 이를 태양전지에 이용함으로써 단락전류값 및 개방전압이 높은 고효율의 유기 태양전지를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일 구현예에 따른 플러렌-페틸렌(Fullerene-Perylene) 유도체는 하기 화학식 1과 같다.

[0007] [화학식 1]



[0008]

[0009] 상기 화학식 1에서 A는 플러렌이고, R1은 각각 독립적으로 H, 탄소수 1~20인 직쇄 또는 분쇄 알킬기, 탄소수 1~20인 직쇄 또는 분쇄 알케닐기, 탄소수 1~10인 직쇄 또는 분쇄 알킬기, 탄소수 4~16인 시클로 알킬기, 탄소수 1~16인 시클로 알케닐기, 탄소수 1~16인 아릴기, 알카릴기 또는 아랄킬기이다. P1, P2중 적어도 하나는 페틸렌 유도체이다.

[0010] 본 발명의 일 구현예에 따른 플러렌-페틸렌(Fullerene-Perylene) 유도체 제조방법은 용매에 페틸렌을 넣고 교반한 후 A2CHOR과 촉매를 넣어 유기물을 제조하는 단계; 상기 유기물을 추출하여 포르밀페틸렌(formylperylene)을

합성하는 단계; 상기 포르밀페릴렌(formylperylene)에 플러렌(fullerene)과 아미노산을 넣어 플러렌-페릴렌(Fullerene-Perylene) 유도체를 합성하는 단계; 및 상기 플러렌-페릴렌(Fullerene-Perylene) 유도체를 용매로 녹인 후, 추출 및 분리하는 단계를 포함한다.

- [0011] 본 발명의 일 구현예에 따른 태양전지는 기관 위에 형성된 양극전극; 상기 양극전극 상에 형성되고, 전자수용체와 전자공여체를 갖는 광활성층; 및 상기 광활성층 상에 형성된 음극전극을 포함하되, 상기 전자수용체는 상기 플러렌-페릴렌(Fullerene-Perylene) 유도체를 포함한다.

발명의 효과

- [0012] 본 발명에 따르면, 신규 엑셉터 물질로 페릴렌기가 도입된 플러렌-페릴렌(Fullerene-Perylene) 유도체를 합성하여 이를 태양전지에 이용함으로써 유기 태양전지의 효율을 개선할 수 있다. 즉 페릴렌의 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 준위는 플러렌보다 높다. 따라서 페릴렌기가 도입된 플러렌-페릴렌(Fullerene-Perylene) 유도체의 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 준위는 플러렌보다 상승하게 된다. 결국 도너(donor)물질의 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)준위와 차이가 커져 개방전압이 증가할 수 있다. 또한 전자전달 특성이 우수하며 분자의 평면성이 뛰어나 합성된 유도체의 결정성이 증가되어 전자의 이동성이 개선될 수 있다. 그리고 페릴렌기의 광학적 활성 능력 때문에 여기자(exciton) 생성이 많아져 소자의 전류 특성이 개선될 수 있고, 엑셉터(acceptor) 능력이 뛰어난 페릴렌기 도입으로 BHJ(bulkheterojunction)구조의 단점인 전극에서의 역반응이 일어나는 문제점을 개선할 수 있다.

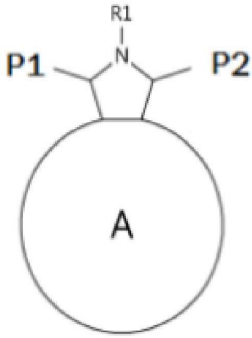
도면의 간단한 설명

- [0013] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 플러렌-페릴렌 유도체 합성에 관한 것이다.
- 도 2는 페릴렌, 플러렌, 및 플러렌-페릴렌 유도체(FP)의 UV-VIs. 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 3은 플러렌-페릴렌 유도체의 사이클릭 볼타모그램(cyclic voltammogram)이다.
- 도 4는 플러렌-페릴렌 유도체(FP)와 플러렌의 환원전위만을 나타낸 사이클릭 볼타모그램(cyclic voltammogram)이다.
- 도 5은 MEH-PPV:C₆₀과 MEH-PPV:FP의 BHJ(bulkheterojunction) 유기 태양전지의 전류-전압 특성을 나타낸 것이다.
- 도 6은 MEH-PPV:FP의 함량비에 따른 BHJ(bulkheterojunction) 유기 태양전지의 전류-전압 특성을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 이하, 본 발명을 상세히 설명하면 하기와 같다.
- [0015] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여 신규 수용체(acceptor)물질로서 페릴렌기가 도입된 플러렌-페릴렌 유도체(하기 화학식 1)를 합성하고 이를 이용하여 고효율의 유기 태양전지를 제공한다.
- [0016] 유도체(derivative)란 어떤 유기화합물을 모체로 하여 생각하였을 때 작용기의 도입, 산화, 환원, 원자의 치환 등등 모체의 구조와 성질을 대폭 변하지 않는 한도에서 변한 화합물을 말한다. 본 발명에서 플러렌-페릴렌 유도체란 플러렌에 중간연결고리로서 피롤리딘 링을 포함하여 페닐렌을 도입한 물질로서, 페닐렌기의 수소가 알킬기, 알케닐기 등으로 치환된 화합물을 포함하는 용어로 사용한다.

[0017] [화학식 1]



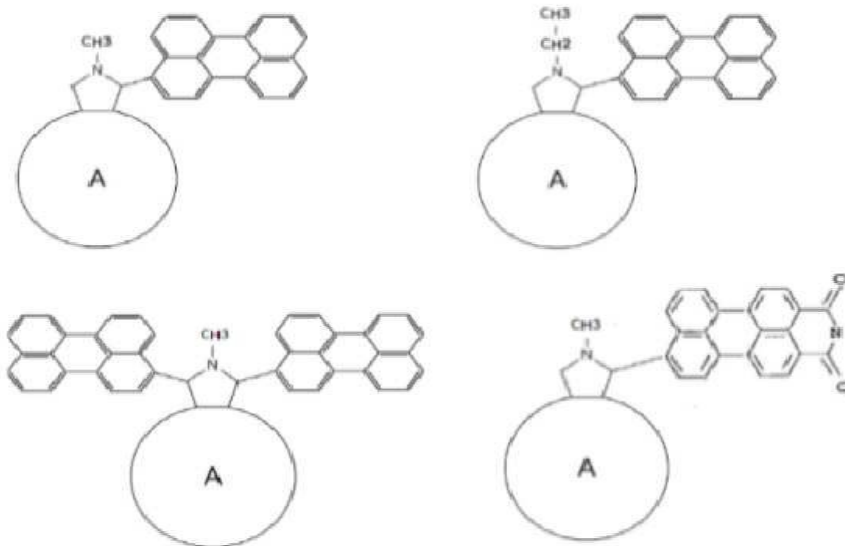
[0018]

[0019] 상기 화학식 1에서 A는 플러렌이고, R₁은 각각 독립적으로 H, 탄소수 1~20인 직쇄 또는 분쇄 알킬기, 탄소수 1~20인 직쇄 또는 분쇄 알케닐기, 탄소수 1~10인 직쇄 또는 분쇄 알킬닐기, 탄소수 4~16인 시클로 알킬기, 탄소수 1~16인 시클로 알케닐기, 탄소수 1~16인 아릴기, 알칼릴기 또는 아랄킬기이다. P₁, P₂중 적어도 하나는 페릴렌 유도체이다.

[0020] 상기 화학식 1의 화합물은 바람직하게는 R₁은 H, C₁-C₁₂ 직쇄 또는 분쇄 알킬기, C₂-C₁₂ 직쇄 또는 분쇄 알케닐기, C₂-C₁₂ 직쇄 또는 분쇄 알킬닐기인 화합물이며, 더 바람직하게는 R은 H 또는 CH₃인 화합물일 수 있다. 가장 바람직하게는 R가 CH₃인 경우이다.

[0021] 상기 화학식 1의 플러렌-페릴렌 유도체는 바람직하게는 하기 화학식 3으로 표현될 수 있다.

[0022] [화학식 3]



[0023]

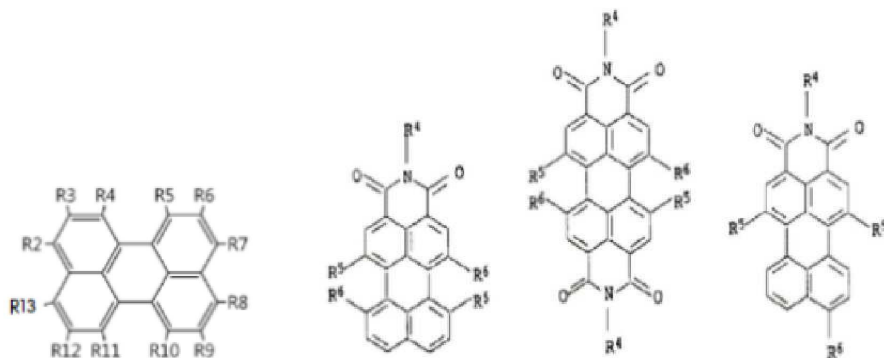
[0024] 상기 플러렌(fullerene)은 C₆₀, C₇₀, C₇₆, C₇₈, C₈₂, C₉₀, C₉₄ 및 C₉₆으로 이루어진 군에서 선택된 것일 수 있다.

[0025] 플러렌(fullerene)은 탄소원자가 5각형과 6각형으로 이루어진 축구공 모양으로 연결된 분자를 통틀어 이르는 것으로서 전자수용성이 우수한 특성이 있다. 플러렌(fullerene)은 흑연 조각에 레이저를 쏘았을 때 남아 있는 그을음에서 발견한 완전히 새로운 물질이다. 주로 탄소 원소 60개가 축구공 모양으로 결합하여 생긴 탄소의 클러스터 C₆₀을 말한다. 12개의 5원환(員環)과 20개의 6원환으로 이루어져 있으며, 각각의 5원환에는 5개의 6원환이

인접해 있다. 일반적으로 풀러렌(fullerene)은 헬륨 가스 안에서 흑연을 전극으로 하여 아크방전을 하여 생성한 주석의 유기용매(벤젠, 톨루엔 등) 추출로 얻어진다. C_{60} 이 일반적으로 생성되나 이 때 럭비공 모양의 C_{70} 이나, 보다 사이즈가 큰 C_{76} , C_{78} , C_{82} , C_{90} , C_{94} , C_{96} 과 같은 고차(高次) 풀러렌도 생성될 수 있다. 풀러렌(C_{60})을 원료로 하여 2개가 연결된 모양의 2량체(量體: C_{120})나 풀러렌폴리머($(-C_{60}-)_n$)도 합성되고 있는데, 이것은 가열을 하면 원래의 C_{60} 으로 되돌아간다.

[0026] 본 발명에서 상기 페닐렌 유도체는 하기 화학식 2로 표현될 수 있다.

[0027] [화학식 2]



[0028]

[0029] [상기 화학식 2에서 $R_2 \sim R_{13}$ 은 각각 독립적으로 H, 탄소수 1~20인 직쇄 또는 분쇄 알킬기, 탄소수 1~20인 직쇄 또는 분쇄 알케닐기, 탄소수 1~10인 직쇄 또는 분쇄 알킬닐기, 탄소수 4~16인 시클로 알킬기, 탄소수 1~16인 시클로 알케닐기, 탄소수 1~16인 아릴기, 알카릴기 또는 아랄킬기이다.]

[0030] 페릴렌은 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)준위가 풀러렌보다 높고, 전자를 주고자 하는 성질을 가지고 있다. 따라서 페릴렌기의 도입은 합성된 풀러렌 유도체의 LUMO 준위가 상승되고 결과적으로 도너(donor)물질의 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital) 준위와의 차이를 크게 하여 개방전압을 증가시킬 수 있다. 또한 페릴렌기는 전자전달 특성이 우수하고 분자의 평면성이 뛰어나 합성된 풀러렌-페릴렌(Fullerene-Perylene) 유도체의 결정성을 증가시켜 전자의 이동성을 증가시킬 수 있다. 게다가 엑셉터 능력이 뛰어난 페릴렌기의 도입으로 BHJ(bulk hetero-junction) 구조의 단점인 전극에서의 역재결합 반응이 일어나는 문제점을 개선시킬 수 있다.

[0031] 본 발명에 따른 풀러렌-페릴렌(Fullerene-Perylene) 유도체 제조방법은 용매에 페닐렌을 넣고 교반한 후 A_2CHOR 과 촉매를 넣어 유기물을 제조하는 단계; 상기 유기물을 추출하여 포르밀페릴렌(formylperylene)을 합성하는 단계; 상기 포르밀페릴렌(formylperylene)에 풀러렌(fullerene)과 아미노산을 넣어 풀러렌-페릴렌(Fullerene-Perylene) 유도체를 합성하는 단계(도1 참조); 및 상기 풀러렌-페릴렌(Fullerene-Perylene) 유도체를 용매로 녹인 후, 추출 및 분리하는 단계를 포함한다.

[0032] 상기 A는 염소, 불소, 브롬 또는 요오드 등의 할로젠이고, R은 H 또는 탄소수 1~20인 직쇄 또는 분쇄 알킬기이고, 바람직하게는 A는 염소, R은 탄소수 1~6개인 알킬기이다. 상기 A_2CHOR 은 Cl_2CHOCH_3 일 수 있다.

[0033] 상기 제조방법에 있어서, 용매는 톨루엔, 메틸톨루엔, 디메틸톨루엔, 모노클로로벤젠, 디클로로벤젠, 및 트리클로로벤젠 중에서 하나 이상을 선택하여 사용할 수 있다. 또한 상기 아미노산은 사르코신(sarcosine)을 이용할 수 있다.

[0034] 상기 촉매는 카올리나이트(kaolinite), 벤토나이트(bentonite), 아타풀가이트(attapulgit), 제올라이트(zeolite), 몬모릴로나이트(montmorillonite), 산화아연(ZnO), 산화알루미늄(Al_2O_3), 산화티타늄(TiO_2), 산화

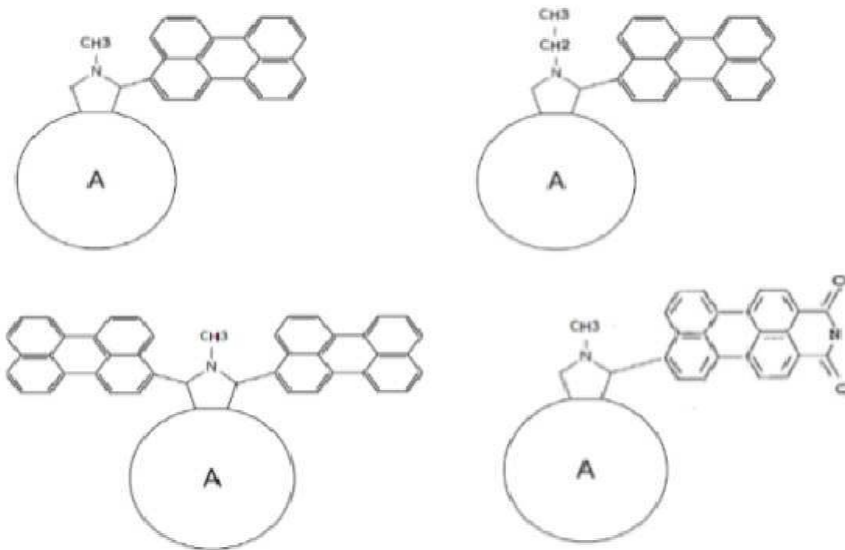
세슘(CeO_2), 산화바나듐(V_2O_5), 산화규소(SiO_2), 산화크롬(Cr_2O_3), 황산칼슘(CaSO_4), 황산망간(MnSO_4), 황산니켈(NiSO_4), 황산구리(CuSO_4), 황산코발트(CoSO_4), 황산카드뮴(CdSO_4), 황산마그네슘(MgSO_4), 황산철 II(FeSO_4), 황산알루미늄($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), 황산아연(ZnSO_4), 질산칼슘($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), 질산아연($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$), 질산철 III($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), 인산알루미늄(AlPO_4), 인산철 III(FePO_4), 인산크롬(CrPO_4), 인산구리($\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$), 인산아연($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_4$), 인산마그네슘($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$), 염화알루미늄(AlCl_3), 염화티타늄(TiCl_4), 염화칼슘(CaCl_2), 염화은(AgCl), 불화칼슘(CaF_2) 또는 불화바륨(BaF_2)의 어느 하나 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다. 다만, 사염화티타늄이 바람직하다.

[0035] 상기 풀러렌-페릴렌(Fullerene-Perylene) 유도체를 합성하는 단계는 아르곤(Ar) 치환상태 하, 120~180도, 바람직하게는 130~140도에서 24시간 동안 반응시키는 방법을 이용할 수 있다. 상기 범위를 벗어나는 경우는 기대하는 효능 발휘가 어려울 수 있다.

[0036] 또한 상기 풀러렌-페릴렌(Fullerene-Perylene) 유도체를 합성하는 단계는 풀러렌 100중량부에 대하여 포르밀페닐렌 35~50중량부, 바람직하게는 40~45중량부, 아미노산 35~55, 바람직하게는 45~50중량부를 넣어 반응시키는 것이 바람직하다. 상기 범위 미만인 경우는 기대하는 효능발휘가 어려울 수 있고 상기 범위 초과시에는 추가적인 효능의 증가를 기대하기 어려울 수 있다.

[0037] 상기 제조방법으로 제조된 풀러렌-페릴렌(Fullerene-Perylene) 유도체는 하기 화학식 3으로 표현될 수 있다.

[0038] [화학식 3]



[0040] 본 발명은 또한 상기 풀러렌-페릴렌(Fullerene-Perylene) 유도체를 이용한 태양전지를 제공한다.

[0041] 본 발명에 의한 태양전지는 기관 위에 형성된 양극전극; 상기 양극전극 상에 형성되고, 전자수용체와 전자공여체를 갖는 광활성층; 및 상기 광활성층 상에 형성된 음극전극을 포함하되, 상기 전자수용체는 상기 풀러렌-페릴렌(Fullerene-Perylene) 유도체를 포함한다.

[0042] 상기 기관은 유리, 폴리카보네이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리아미드, 폴리에트르숀 등의 투명재질이면 제한없이 사용할 수 있다.

[0043] 상기 양극전극은 ITO(Indium Tin Oxide), SnO_2 , IZO(In $_2\text{O}_3$ -ZnO), AZO(aluminum doped ZnO), GZO(gallium doped ZnO) 등이 사용될 수 있고, 바람직하게는 높은 일함수를 갖는 ITO(Indium Tin Oxide)로 코팅하면 좋다. ITO를 스퍼터링 타겟(Spattering Target)으로 가공하여, 글래스판에 스퍼터링을 하면, 투명한 도전막을 얻을 수 있다. 또는 ITO를 용해하여 글래스판에 스프레이를 하거나, 글래스판을 용액에 침적시키는 방법으로 투명한 전극막을 얻을 수 있다.

[0044] 상기 광활성층은 상기 전자수용체와 상기 전자공여체가 더블 레이어(double layer)로 형성되거나 BHJ(bulk hetero-junction)구조로 형성될 수 있다. 더블 레이어 구조는 도너 물질과 억셉터 물질의 표면에서 전하의 분리

가 일어나는 물리적 특성상 여기자의 이동거리의 한계가 있을 수 있다. 따라서 에너지 변환 효율에 있어서 BHJ 구조가 더 유리할 수 있다. 다만 BHJ 구조는 전극에서 역반응이 일어나는 단점이 있으나 엑셉터 능력이 뛰어난 페릴렌기 도입으로 단점을 개선시킬 수 있다.

[0045] 상기 전자공여체는 전도성 고분자, 저분자반도체 등이 사용될 수 있다. 다시 말해, PPV(poly(para-phenylene vinylene)계열의 물질, 폴리티오피렌(polythiophene)유도체 및 프탈로시아닌(phthalocyanine)계 물질로 이루어진 군에서 선택할 수 있다. 구체적으로 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오피렌, 폴리(p-페닐렌비닐렌), MEH-PPV(poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene]), DMO-PPV(poly(2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene)), 펜타센, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오피렌)(PEDOT), 폴리(3-알킬티오피렌), 일레로, 폴리(3-헥실티오피렌)(P3HT) 등이 있다.

[0046] 상기 전자 수용체로는 전자 친화도가 큰 풀러렌(C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{82} , C_{90} , C_{94} , C_{96} , C_{720} , C_{860} 등); 1-(3-메톡시-카르보닐)프로필-1-페닐(6,6)C61(1-(3-methoxy-carbonyl)propyl-1-phenyl(6,6)C61:PCBM), C71-PCBM, C84-PCBM, bis-PCBM 등과 같은 풀러렌 유도체들을 사용할 수 있다.

[0047] 다만 본 발명의 일 구현예에 따라 풀러렌에 페릴렌(perylene)이 도입된 풀러렌-페릴렌 유도체를 전자수용체로 포함시키면 상기에서 설명한 바와 같이 고효율의 우수한 태양전지를 제조할 수 있다.

[0048] 상기 BHJ(bulk hetero-junction)구조에 있어서 전자공여체는 MEH-PPV이고 전자수용체는 풀러렌-페릴렌(Fullerene-Perylene) 유도체일 때 MEH-PPV와 풀러렌-페릴렌(Fullerene-Perylene) 유도체의 함량비는 1:0.5~1.5, 바람직하게는 1:0.5가 좋다. 풀러렌-페릴렌(Fullerene-Perylene) 유도체의 함량이 너무 많아지면 부피가 큰 풀러렌-페릴렌(Fullerene-Perylene) 유도체의 응집으로 단락전류 값이 감소하여 결과적으로 태양전지의 효율이 낮아질 수 있다.

[0049] 상기 음극전극은 상기 양극전극보다 일함수가 낮으면 제한없이 사용될 수 있다. 금속, 금속 합금, 반금속(semimetal) 또는 광 투과성 투명 산화물로 이루어질 수 있다. 상기 금속의 예로는 마그네슘(Mg) 등의 알칼리 토금속; 알루미늄(Al); 은(Ag), 금(Au), 백금(Pt) 등의 전이금속; 희토류 원소; 셀렌(Se) 등의 반금속 등이 있다. 상기 금속 합금의 예로는 나트륨-칼륨 합금, 마그네슘-인듐 합금, 알루미늄-리튬 합금 등이 있다.

[0050] 상기 태양전지는 상기 양극전극 상에 PEDOT (폴리(3,4-에틸렌디옥시티오피렌)):PSS(폴리(스티렌설포네이트)), 폴리아닐린-CSA, 펜타센, Cu-PC(구리프탈로시아닌), P3HT(폴리(3-헥실티오피렌)), 폴리실록산 카르바졸, 폴리아닐린, 폴리에틸렌 옥사이드, (폴리(1-메톡시-4-(0-디스퍼스테드1)-2,5-페닐렌-비닐렌), 폴리인돌, 펄리카르바졸, 폴리피리디아진, 폴리이소티아나프탈렌, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리비닐피리딘, 폴리티오피렌, 폴리플루오렌, 폴리피리딘, 및 이들의 유도체를 포함하여 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 더 포함할 수 있다. 반드시 이들로 제한되는 것은 아니며, 바람직하게는 PEDOT:PSS혼합물을 사용하는 것이 좋다. PEDOT:PSS는 상당히 높은 전기전도도와 투명도를 나타내고, 특히 값이 싸고 플렉서블하여 롤 투 롤과 같이 대량생산이 가능하기 때문이다. PEDOT는 거의 대부분의 용매에 녹지 않지만 반대 이온으로써 PSS를 이용하면 물에 분산시킬 수 있다. PSS는 아주 좋은 산화제, 전하 보상자, 그리고 폴리머화를 위한 판으로 작용할 수 있다. PEDOT:PSS는 높은 일함수, 높은 홀 친화력, 좋은 투명도를 갖는다.

[0051] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명이 이들 예로만 한정되는 것은 아니다.

[0052] 실시예 1

[0053] 풀러렌-페릴렌 유도체(Fullerene.Perylene Derivative, FP) 합성

[0054] 1. 시약 및 소자 구성

[0055] 풀러렌(Fullerene, C_{60}), 사르코신(sarcosine), 페릴린(perylene) 및 폴리(2-메톡시-5(2-에틸헥실옥시)-1,4-페닐렌비닐렌)(poly(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene (MEH-PPV))는 Aldrich社에서 구입하였다. 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오피렌):폴리스티렌설포네이트 복합체((Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) complex(PEDOT-PSS))는 Bayer社에서 구입하였다.

- [0056] 2. 3-포르밀페닐렌(3-Formylperylene) 합성
- [0057] 1,2-디클로로벤젠(1,2-Dichlorobenzene, 100 mL)에 페릴렌(perylene, 1000 mg, 3.9 mmol)을 넣은 라운드 플라스크를 잘게 부서진 얼음 조각이 담긴 배스(bath)에 넣어 0 °C를 유지시키며 교반시킨다. (1,1 -디클로로메틸 메틸 에테르(1,1-Dichloromethyl methyl ether, 470 μ L, 5.1 mmol)와 사염화티타늄(TiCl_4 , 650 μ L, 5.9 mmol)을 차례로 넣어주고 1시간 동안 반응시킨 후, 조각난 얼음 (100 g)과 염산(HCl , 5 mL)을 반응용액에 넣어준다. 유기물은 클로로포름(chloroform, 100 mL)으로 추출하고 5% 염산(HCl , 100 mL)과 물 (3 $\times$ 100 mL)로 세척한 후, 황산나트륨(Na_2SO_4)으로 건조시키고 증발시킨다. 잔류물을 메틸렌클로라이드(methylene chloride)와 헥산(hexane)을 4:1 부피비로 섞은 용매를 이용하여 실리카 겔 컬럼(silica gel column)으로 컬럼 분리하여 오렌지 색의 3-포르밀페닐렌(3-formyl perylene (557 mg, 2.0 mmol, yield 50.9%)이 얻었다.
- [0058] [Calcd. C: 89.98%, H: 4.31%, O: 5.71%; Found C: 89.92%, H: 4.32%, O: 5.76%]
- [0059] 3. 플러렌-페릴렌 유도체 합성(Fullerene-perylene derivative, FP)
- [0060] 톨루엔(Toluen, 150 mL)이 포함된 라운드 플라스크에 플러렌 C_{60} (fullerene C_{60} , 216 mg, 0.3 mmol), 3-포르밀페닐렌(3-formyl perylene ,90 mg, 0.32 mmol)과 사르코신(sarcosine, 107 mg, 1.2 mmol)을 넣고 아르곤 (Ar) 치환 상태 하, 130~140도 에서 24시간 동안 환류 시켰다. 반응물(플러렌-페닐렌유도체)을 톨루엔(toluene)과 석유에테르(petroleum ether)를 8:1 부피비로 섞은 용매를 이용하여 실리카 겔 컬럼(silica gel column)으로 컬럼 분리하여 플러렌-페닐렌(fullerene-perylene) 유도체 (176 mg, 0.17 mmol, yield 56.7%)를 얻었다.
- [0061] [Calcd. C: 96.97%, H: 1.67%, N: 1.36%; Found C: 96.82%, H: 1.83%, N: 1.31%]
- [0062] 실시예 2
- [0063] UV-Vis. 스펙트럼 분석
- [0064] 도 2는 페릴렌(perylene)과 플러렌(fullerene), 합성한 플러렌-페닐렌(fullerene-perylene) 유도체 (FP)의 UV-Vis. 스펙트럼을 보여주고 있다. 세 물질 모두 1,2- 디클로로벤젠(1,2-dichlorobenzene)에 녹인 용액 상태에서 Jasco V-570 UV/VIS/NIR 스펙트로포토미터(Spectro photometer)를 사용하여 스펙트럼을 측정하였다.
- [0065] 플러렌-페닐렌(fullerene-perylene) 유도체 (FP)의 스펙트럼은 각각의 플러렌(fullerene)과 페닐렌(perylene) 스펙트럼을 합한 것과 거의 같다. 이러한 결과는 FP 내의 두 개의 발색단 (chromophores), 플러렌(fullerene)과 페릴렌(perylene)사이에서 기저상태(ground-state)에서의 상호 작용(interaction)이 일어나지 않는다는 것을 의미한다. 만약 두 부분에서 기저 상태에서의 전하 이동 (charge transfer)이 일어나면, 약 450~650 nm 파장 영역에서 전하 이동 흡수 밴드가 나타난다. 플러렌-페닐렌(fullerene-perylene) 유도체 (FP)의 흡광스펙트럼에서 기저 상태에서의 전하 이동 흡수 밴드가 나타나지 않았다는 것은 전하 분리 (charge separation)가 오직 perylene 부분이 빛을 흡수해서 여기된 후에 일어난다는 것을 의미한다.
- [0066] 실시예 3
- [0067] Cyclic voltammetry (CV) 측정
- [0068] 1. HOMO-LUMO 준위
- [0069] 플러렌-페닐렌(fullerene-perylene) 유도체 (FP)의 산화환원 거동(redox behavior) 사이클릭 볼타메트리(Cyclic voltammetry, CV)를 사용하여 조사하였다. 도 3은 플러렌-페닐렌(fullerene-perylene) 유도체 (FP)의 사이클릭 볼타모그램(cyclic voltammogram), 데이터는 표1과 같다.

표 1

[0070]

플러렌-페닐렌(fullerene-perylene) 유도체의 산화환원전위와 에너지 준위

Oxidation (V)			Reduction (V)			Energy level (eV)		
E _{pc}	E _{pa}	E _{1/2} ^{ox}	E _{pc}	E _{pa}	E _{1/2} ^{red}	E _{HOMO}	E _{LUMO}	E _g
1.13	1.17	1.15	-0.71	-0.46	-0.59	5.40	3.65	1.75

표 2

[0071]

플러렌의 산화환원전위와 에너지 준위

Oxidation (V)			Reduction (V)			Energy level (eV)		
E _{pc}	E _{pa}	E _{1/2} ^{ox}	E _{pc}	E _{pa}	E _{1/2} ^{red}	E _{HOMO}	E _{LUMO}	E _g
1.90	2.00	1.95	0.42	0.65	0.56	6.2	4.5	1.7

[0072]

측정된 전위 값을 이용하여 플러렌-페닐렌(fullerene-perylene) 유도체(FP)의 HOMO 준위와 LUMO 준위를 얻었다. 그 값은 각각 5.40 eV와 3.65 eV이고, 에너지 밴드갭은 1.75 eV이다.

[0073]

측정한 플러렌-페닐렌(fullerene-perylene) 유도체(FP)의 LUMO 준위(3.65eV)가 플러렌의 LUMO 준위(4.5 eV)보다 낮은데, 이것은 전자를 공여하는 성질을 포함하는 페릴렌의 영향 때문이다. 일반적으로 전자를 공여하는 그룹이 플로렌에 첨가되면 LUMO준위가 증가된다고 알려져 있다.

[0074]

2. 환원 전위

[0075]

도 4는 FP와 플러렌(fullerene)의 환원전위(reduction potential)만을 측정한 사이클릭 볼타모그램(Cyclic voltammogram)이다. FP의 환원전위는 -0.71 V로 플러렌(fullerene)의 환원전위 -0.61 V보다 크다. 이와 같은 결과는 유기 태양전지에 FP를 사용할 경우 플러렌(fullerene)을 사용할 경우 보다 더 큰 개방전압을 얻을 수 있음을 의미한다. 무기 반도체와 금속 전극 사이의 계면에서의 저항 전위를 계산하는 식

[0076]

$$qV_B = S(\phi_M - \phi_{SC}) + C$$

[0077]

을 이용하여 다음과 같은 억셉터(acceptor)의 환원전위와 개방전압 간의 식을 유추할 수 있다.

[0078]

$$V_{OC} = (A_{OX} - S_1 E_{red}(A)) + C$$

[0079]

위 식에서 개방전압이 acceptor의 환원전위가 클수록 증가함을 알 수 있다.

[0080]

실시예 4

[0081]

플러렌-페닐렌(Fullerene-perylene) 유도체를 이용한 유기 태양전지의 제작

[0082]

1. MEH-PPV/CP bilayer 유기 태양전지

[0083]

[0084]

1-1) 소자 구성 및 제작 방법

[0085]

유리 기판 위에 코팅된 산화 인듐 주석(Indium Tin Oxide, ITO)를 원하는 패턴으로 염산에 에칭하고, PEDOT:PSS(폴리(3,4-에틸렌 디옥시티오펜)-폴리(4-스티렌술포네이트)) 용액을 그 위에 3000 rpm으로 60초 동안 스핀 코팅한다. 그리고 그 위에 파라자일렌(p-xylene)에 0.5 wt%로 녹인 MEH-PPV(폴리(1-메톡시-4-(2-에틸헥실 옥시-2,5-페닐렌비닐렌)))용액을 1000 rpm으로 60초 동안 스핀 코팅하여 박막층을 만든다. 진공 열증착기를 사용하여 10^{-5} torr이하의 진공 상태에서 FP를 MEH-PPV층 위에 증착하고, 마지막으로 음극전극으로 알루미늄(Al)을 증착하여 유기 태양전지 소자를 제작하였다.

- [0086] 1-2) 전류-전압 특성
- [0087]
- [0088] 유기 태양전지 소자의 전류-전압 특성은 뉴포트 솔라 시뮬레이터(Newport solar simulator)를 사용하여 AM 1.5, 1 SUN (100 mW/cm^2)의 빛을 조사하면서 키슬리(KEITHLEY) 2400 소스미터(sourcemeter)를 사용하여 측정하였다.
- [0089] MEH-PPV/C₆₀의 경우 개방전압 V_{oc} 는 0.40 V, 단락전류 I_{sc} 는 1.01 mA/cm^2 , 곡선인자(fill factor) FF는 0.21, 에너지 변환효율은 0.08%이다.
- [0090] MEH-PPV/FP의 경우는 개방전압 V_{oc} 가 0.60 V로 C₆₀의 경우 보다 증가 하였고, 단락전류 I_{sc} 역시 1.89 mA/cm^2 로 증가하였다. 곡선인자(fill factor) FF는 0.16이고, 에너지 변환효율도 0.19%로 증가하였다.
- [0091] 이와 같은 결과로부터 플러렌(fullerene)에 페릴렌(perylene)을 도입한 경우 플러렌(fullerene)만을 사용한 경우 보다 태양전지의 성능이 향상되는 것을 확인할 수 있다.
- [0092] 2. MEH-PPV:CP BHJ(bulk hetero-junction) 유기 태양전지
- [0093] 2-1) 소자 구성 및 제작 방법
- [0094] 유리 기판 위에 코팅된 ITO(Indium Tin Oxide)를 원하는 패턴으로 염산에 에칭하고, PEDOT:PSS(폴리(3,4-에틸렌 디옥시티오펜)-폴리(4-스티렌술포네이트)) 용액을 그 위에 3000 rpm으로 60초 동안 스핀 코팅 한다. 그 위에 MEH-PPV(폴리(1-메톡시-4-(2-에틸헥실옥시-2,5-페닐렌비닐렌)))와 플러렌-페릴렌(Fullerene-perylene) 유도체(FP)를 클로로벤젠(chlorobenzene) 용매에 여러 가지 중량비(weight ratio)로 녹인 용액을 1000 rpm으로 60초 동안 스핀 코팅하여 박막층을 만들었다. 그리고 진공 열증착기를 사용하여 10^{-5} torr이하의 진공 상태에서 알루미늄 (Al) 전극을 증착하여 유기 태양전지 소자를 제작하였다.
- [0095] 2-2) 전류-전압 특성
- [0096] 2-2-1)MEH-PPV:C₆₀과 MEH-PPV:FP
- [0097] 도 5은 MEH-PPV:C₆₀과 MEH-PPV:FP BHJ(bulk heter-junction)구조의 유기 태양전지 각각의 전류-전압 특성을 나타내고 있다. 유기 태양전지 소자의 전류-전압 특성은 뉴포트 솔라 시뮬레이터(Newport solar simulator)를 사용하여 AM 1.5, 1 SUN (100 mW/cm^2)의 빛을 조사하면서 키슬리(KEITHLEY) 2400 소스미터(sourcemeter)를 사용하여 측정하였다.
- [0098] MEH-PPV:C₆₀의 경우 개방전압 V_{oc} 는 0.57 V, 단락전류 I_{sc} 는 2.0 mA/cm^2 , 곡선인자(fill factor) FF는 0.13, 에너지 변환효율은 0.18%이다.
- [0099] MEH-PPV:FP의 경우 개방전압 V_{oc} 가 0.73 V로 C₆₀의 경우 보다 증가하였고, 단락전류 I_{sc} 역시 3.25 mA/cm^2 로 증가하였다. 곡선인자(fill factor) FF는 0.12로 거의 변화가 없었으나, 에너지 변환효율은 0.3%로 증가하였다.
- [0100] 이와 같은 결과로부터 플러렌-페릴렌(Fullerene-perylene) 유도체(FP)의 사용이 태양전지의 효율을 개선시킬 수 있음을 알 수 있었다. 이는 광학활성을 갖는 페릴렌의 도입에 따라 C₆₀을 사용한 것 보다 LUMO 준위가 상승하고 여기자 생성이 증가되었기 때문이다.
- [0101] 2-2-2) MEH-PPV:FP
- [0102] 도 6은 MEH-PPV와 FP를 다양한 중량비 (1:0.5,1:1,1:1.5)로 한 BHJ(bulkheterojunction) 유기 태양전지 각각의 전류-전압 특성을 나타내고 있다. 유기 태양전지의 전류-전압 특성은 뉴포트 솔라 시뮬레이터(Newport solar

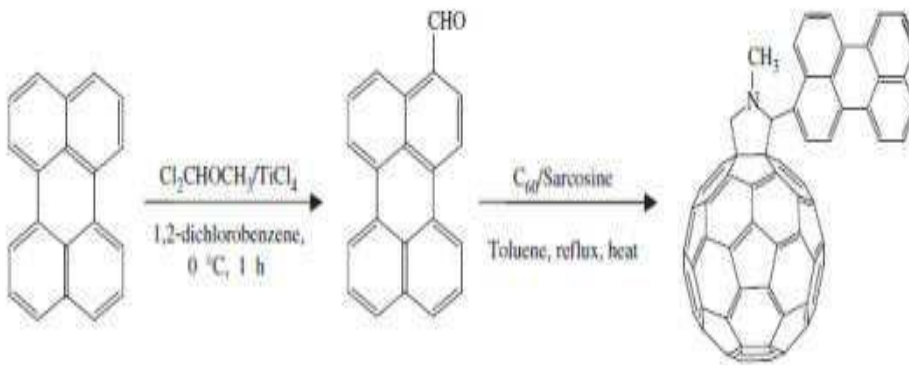
simulator)를 사용하여 AM 1.5, 1 SUN (100 mW/cm^2)의 빛을 조사하면서 키슬리(KEITHLEY) 2400 소스미터(sourceceter)를 이용하여 조사하였다.

[0103] 모든 함량비에 걸쳐 개방전압은 약 0.65~0.73 V, 곡선인자(fill factor) FF는 0.13~0.16 정도로 FP의 함량에 크게 상관없이 거의 일정하게 나타나고 있다. 반면에, 단락전류는 MEH-PPV와 FP의 함량비에 따라 변화가 있었다. MEH-PPV와 FP의 함량비가 1:0.5일 때 가장 높았고, FP의 함량비가 그 보다 증가하는 경우 그 값은 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 부피가 큰 FP분자의 응집에서 기인한다. 에너지 변환효율은 단락전류의 변화에 따라서 0.2%~0.3%를 나타내었다.

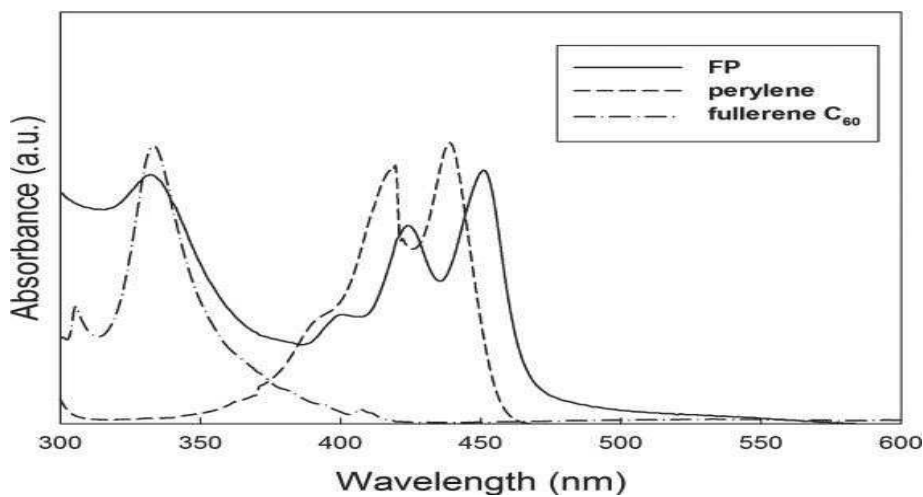
[0104] 지금까지 본 발명에 대한 구체적인 실시예를 살펴보았다. 개시된 실시예는 한정적 관점이 아닌 설명적 관점으로 고려되어야 하는 바, 본 발명은 본질적 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있다.

도면

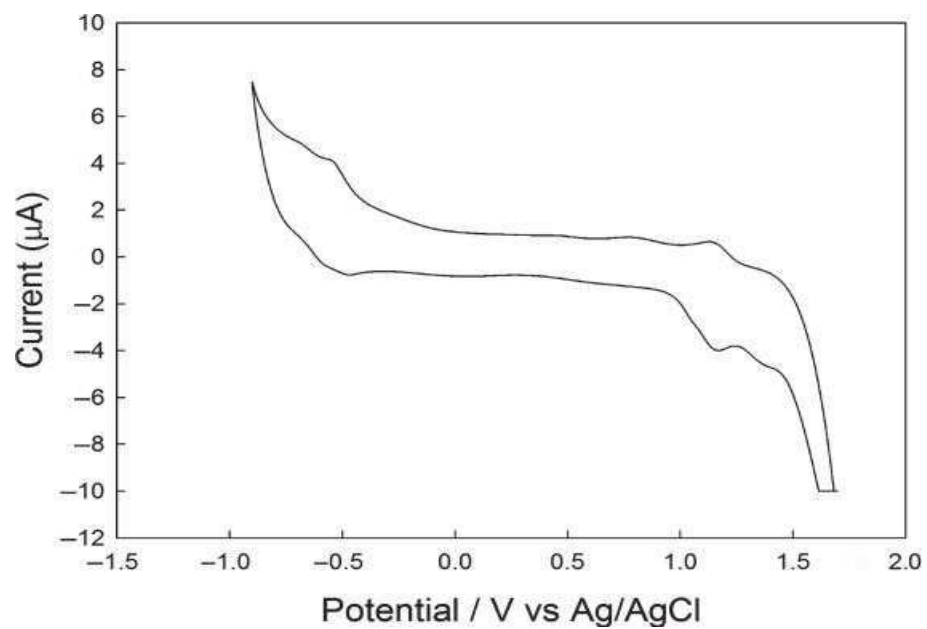
도면1



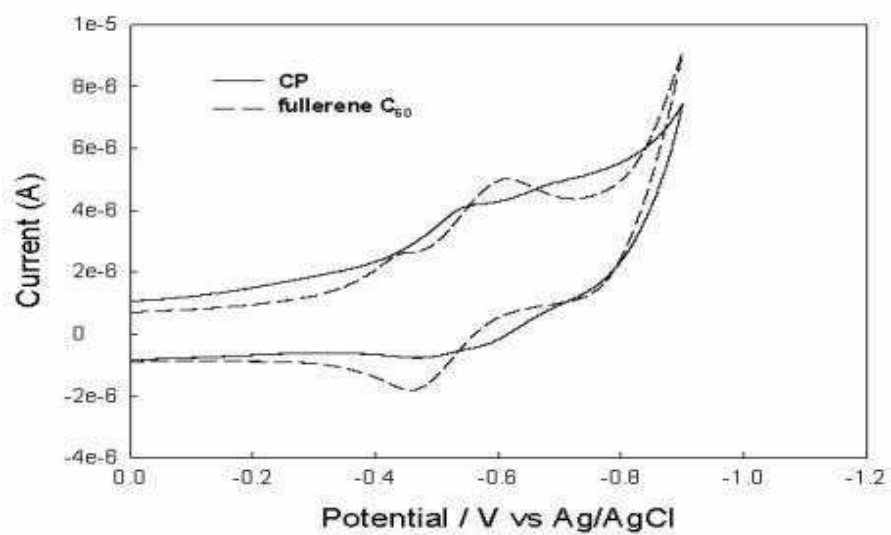
도면2



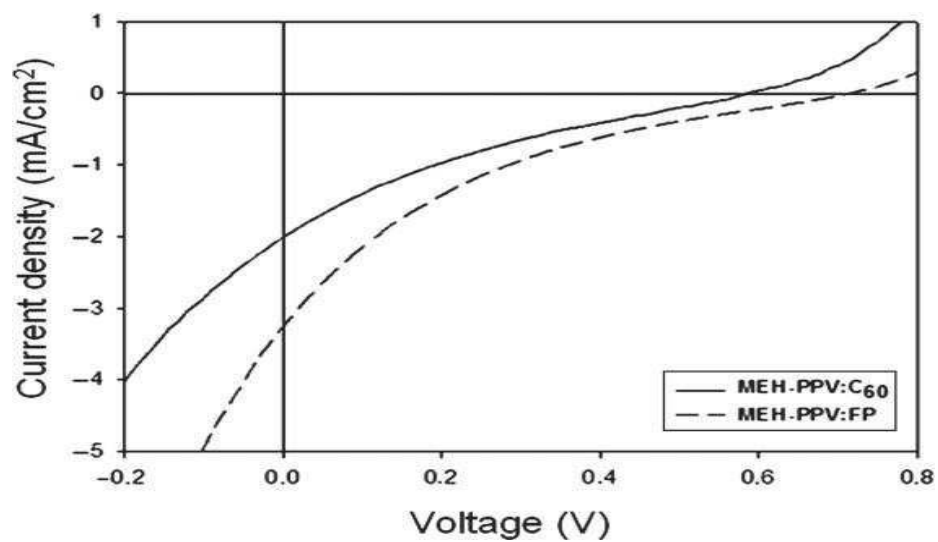
도면3



도면4



도면5



도면6

