

(11) 공개번호 10-2020-0074779
(43) 공개일자 2020년 06월 25일

(71) 출원인
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
동5가)
재단법인 멀티스케일 에너지시스템 연구단
서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동, 서울대학
교)
(72) 발명자
김범준
대전광역시 유성구 대학로 291
우한영
서울특별시 성북구 안암로 145 고려대학교안암캠
퍼스(인문사회계)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 무한

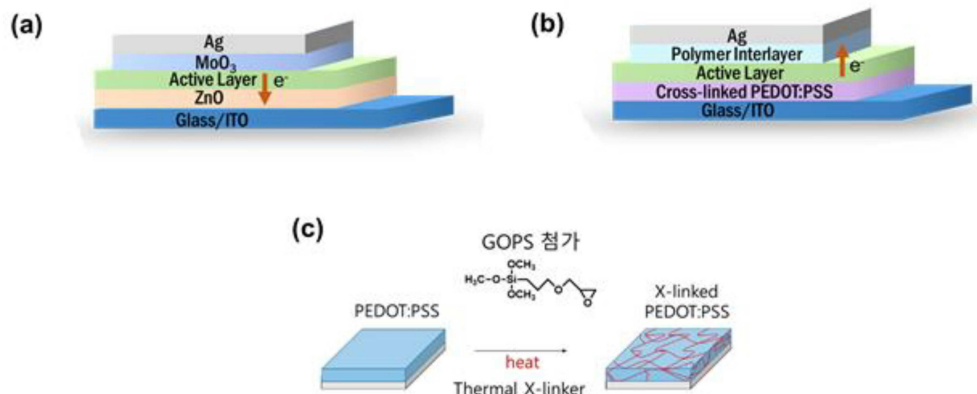
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 친환경 유기전자소자용 신규한 화합물, 조성물 및 친환경 유기전자소자

(57) 요약

본 발명은, 친환경 유기전자소자용 신규한 화합물, 조성물 및 친환경 유기전자소자에 관한 것으로, 친환경 용매 내에서 공정 가능한 신규한 풀러렌 유도체, 이를 포함하는 유기전자소자용 조성물 및 유기전자소자에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 51/0047 (2013.01)

(72) 발명자

김영권

대전광역시 유성구 대학로 291

최준형

대전광역시 유성구 대학로 291

이창연

대전광역시 유성구 대학로 291

이승진

대전광역시 유성구 대학로 291

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012M3A6A7055540

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 글로벌프론티어지원

연구과제명 친환경 안정화 유무기 소재 기술

기 여 율 0.3/1

주관기관 한국과학기술원

연구기간 2018.03.01 ~ 2018.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20169211128

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 이공분야기초연구사업

연구과제명 고효율 및 고안정성을 가지는 유기태양전지용 유기/고분자 신소재 개발

기 여 율 0.2/1

주관기관 한국과학기술원

연구기간 2016.12.01 ~ 2019.11.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017M3A7B8065584

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 도전형 소재기술개발프로그램

연구과제명 물기반의 지속가능한 유기전자 소재/소자공정 개발

기 여 율 0.5/1

주관기관 한국과학기술연구원

연구기간 2018.07.01 ~ 2019.02.28

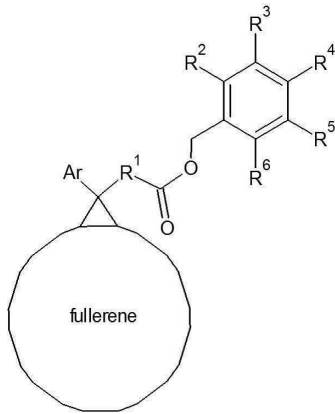
명세서

청구범위

청구항 1

하기의 화학식 1로 표시되고, 올리고에틸렌글리콜계 치환기를 갖는 것인, 화합물.

[화학식 1]



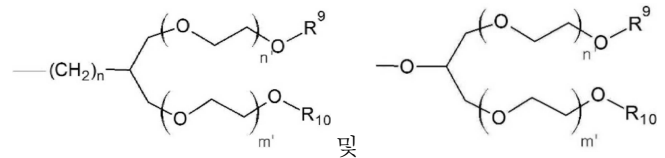
(여기서, 풀러렌(fullerene)은 C60 내지 C860 풀러렌 모이어티에서 선택되고,

Ar은 치환 또는 비치환된 페닐 및 티에닐에서 선택되고,

R¹은 -C₁~C₂₀ 알킬-이고,

R² 내지 R⁶은 각각, 수소, C₁~C₂₀ 알킬기, -O-C₁~C₂₀ 알킬기 및 올리고에틸렌글리콜계 치환기에서 선택된다(단, R² 내지 R⁶은 중 적어도 하나는 올리고에틸렌글리콜계 치환기이다.),

상기 올리고에틸렌글리콜계 치환기는, $-(OCH_2CH_2)_n-OR^7$, $-O-(CH_2)_n-(OCH_2CH_2)_m-OR^8$ (R⁷ 및 R⁸은 각각 수소 또는



C₁~C₁₀ 알킬기이고, n 및 m은, 1 내지 20의 정수),

(R⁹ 및 R¹⁰은 각각 수소 또는 C₁~C₁₀ 알킬기이고, n은 0 내지 20의 정수이고, n' 및 m'은, 각각 1 내지 20의 정수에서 선택된다.)에서 선택된다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 R¹은, -C₁~C₁₀ 알킬- 이고,

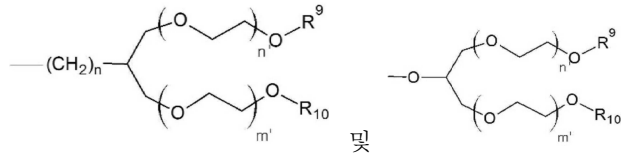
상기 R² 내지 R⁶은, 각각 수소, C₁~C₁₀ 알킬기, -O-C₁~C₁₀ 알킬기 및 올리고에틸렌글리콜계 치환기에서 선택되고(단, R² 내지 R⁶ 중 적어도 하나는 올리고에틸렌글리콜계 치환기이다),

상기 올리고에틸렌글리콜계 치환기는, $-(OCH_2CH_2)_n-OR^7$, $-O-(CH_2)_n-(OCH_2CH_2)_m-OR^8$ (R⁷ 및 R⁸은, 각각 수소 또는

C₁~C₅ 알킬기이고, n 및 m은, 1 내지 10의 정수이다),

(R⁹ 및 R¹⁰은 각각 수소 또는 C₁~C₅ 알킬기이고, n은 0 내지 5의 정수이고, n' 및 m'은, 1 내지 10의 정수)에서 선택되는 것인,

화합물.

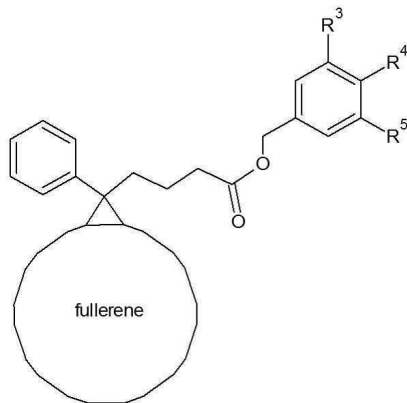


청구항 3

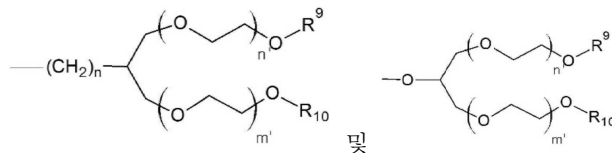
제1항에 있어서,

상기 폴리렌 유도체는, 하기의 화학식 1-1로 표시되는 것인, 화합물.

[화학식 1-1]



(여기서, R³ 내지 R⁵는 -(OCH₂CH₂)_n-OR⁷, -O-(CH₂)_n-(OCH₂CH₂)_m-OR⁸ (R⁷ 및 R⁸은 각각 수소 또는 C₁~C₁₀ 알킬기이고, n



및 m은, 1 내지 10의 정수),

는 C₁~C₁₀ 알킬기이고, n' 및 m'은, 1 내지 10의 정수)에서 선택된다.)

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 폴리렌은, C₆₀, C₇₀, C₇₄, C₇₆, C₇₈, C₈₂, C₈₄, C₇₂₀ 및 C₈₆₀으로 이루어진 군에서 선택되는 것인,

화합물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 화합물은, 물, 알콜 또는 둘 다를 포함하는 용매에 가용성을 갖는 것인,

화합물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 화합물은, 물, 알콜 또는 둘 다를 포함하는 용매에 대한 용해도는, 25 °C에서 1 mg/ml 이상 인 것인, 화합물.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 알콜은, 탄소수 1 내지 4의 알코올인 것인, 화합물.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 용매는 알코올 및 물의 혼합물이고,
상기 혼합물 중 물의 부피비는 0 초과 내지 80 부피%인 것인, 화합물.

청구항 9

제1항의 화학식 1로 표시되는 화합물 중 1종 이상; 및
용매;
를 포함하는,
유기전자소자용 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서,

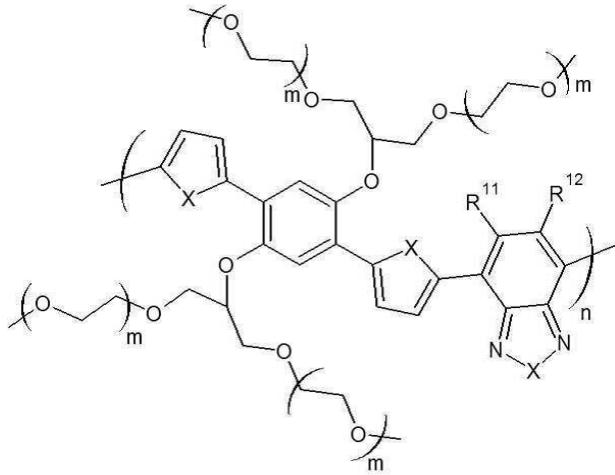
상기 유기전자소자용 조성물은, 물, 알콜 또는 둘 다를 포함하는 용매를 포함하는 것인,
유기전자소자용 조성물.

청구항 11

제9항에 있어서,

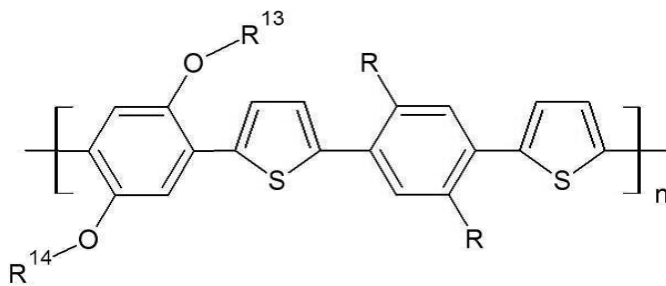
상기 유기전자소자용 조성물은, 하기의 화학식 2 내지 화학식 4로 표시되는 화합물을 더 포함하는 것인, 유기전자소자용 조성물.

[화학식 2]



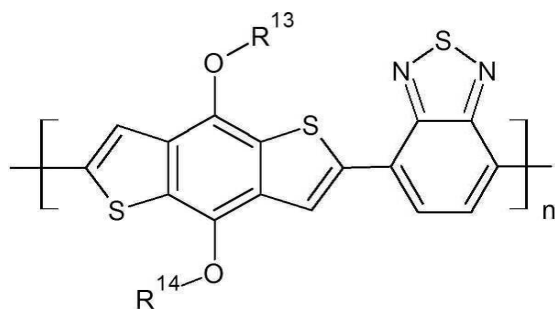
(여기서, n 은 1 내지 1000의 정수이고, m 은 1 내지 30의 정수이며, X 는 S, Se 또는 O이며, R^{11} 및 R^{12} 는 각각 수소, 할로겐 또는 $C_1\sim C_{10}$ 알킬에서 선택된다.)

[화학식 3]



(여기서, R^{13} 내지 R^{14} 은 각각, 수소, $C_1\sim C_{20}$ 알킬기, $-O-C_1\sim C_{20}$ 알킬기 및 올리고에틸렌글리콜계 치환기에서 선택되고(단, R^{13} 내지 R^{14} 중 적어도 하나는 올리고에틸렌글리콜계 치환기이다.), R 은 수소, $C_1\sim C_{20}$ 알킬기 및 할로겐에서 선택되고, n 은 1 내지 1000의 정수이며, 상기 올리고에틸렌글리콜계 치환기는 청구항 제1항에서 정의된 바와 같다.)

[화학식 4]



(여기서, R^{13} 내지 R^{14} 은 각각, 수소, $C_1\sim C_{20}$ 알킬기, $-O-C_1\sim C_{20}$ 알킬기 및 올리고에틸렌글리콜계 치환기에서 선택되고(단, R^{13} 내지 R^{14} 중 적어도 하나는 올리고에틸렌글리콜계 치환기이다.), n 은 1 내지 1000의 정수이며, 상기 올리고에틸렌글리콜계 치환기는 청구항 제1항에서 정의된 바와 같다.)

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 화학식 2 내지 화학식 4으로 표시되는 화합물 대 제1항의 화합물의 혼합비는, 1: 0.001 내지 20의 질량비 (w:w)인 것인,

유기전자소자용 조성물.

청구항 13

제1항의 화학식 1로 표시되는 화합물 중 1종 이상을 포함하는 활성층;

을 포함하는,

유기전자소자

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 활성층은, 1 nm 이상의 두께를 갖는 것인,

유기전자소자.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 유기전자소자는, 유기태양전지, 유기전계효과 트랜지스터, 메모리 소자 또는 광센서인 것인,

유기전자소자.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 유기태양전지는 역구조(inverted type) 형태의 유기태양전지 또는 정구조(normal type) 형태의 전고분자 유기태양전지인 것인,

유기전자소자.

청구항 17

제1항의 화학식 1로 표시되는 화합물 1종 이상을 용매 내에 용해시켜 코팅 조성물을 형성하는 단계; 및

상기 코팅 조성물을 기재 상에 코팅하는 단계;

를 포함하고,

상기 용매는 물, 알콜 또는 이 둘을 포함하는 것인,

유기전자소자의 제조방법.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 코팅 조성물은, 상온 이상의 온도에서 상기 화합물을 용해시키는 것인,
유기전자소자의 제조방법.

청구항 19

제17항에 있어서,
상기 용매는 알코올 및 물의 혼합물이고,
상기 혼합물 중 물의 부피비는 0 초과 내지 80 부피%인 것인,
유기전자소자의 제조방법.

청구항 20

제17항에 있어서,
상기 기재는 무기산화물 박막 또는 가교된 폴리-(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌설포네이트)(cross-linked poly-(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)); PEDOT:PSS) 박막인 것인,
유기전자소자의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 친환경 용매 내에서 공정이 가능한 신규한 화합물 및 이를 포함하는 조성물 및 친환경 유기전자소자를 제공하는 것이다.

배경 기술

[0002] 유기태양전지 상용화를 위해선 소자의 다양한 안정성(광, 열, 기계, 수분, 산화 등)의 개선이 필요하다. 가볍고 구부릴 수 있다는 장점을 가지는 유기물질을 기반으로 하기 때문에 플렉서블, 웨어러블 디바이스로의 응용 가능성이 매우 높다.

[0003] 유기태양전지의 광활성층의 대부분은 할로젠 용매(halogenated solvent)를 사용하여 스핀-코팅을 통해 제작되고 있다. 비-할로젠 용매 중에서 그린 용매(green solvent)라고 일컬어지는 MeTHF 혹은 xylene 등의 용매를 사용한 유기태양전지가 보고되었지만, 이러한 용매는 여전히 유독한 용매이며, 이러한 유독한 용매는 산업 규제로 인하여 유기태양전지 상용화를 위한 대량 생산에는 사용이 어렵다.

[0004] 유기태양전지의 상용화를 위해서는 작업자 친화적이면서도, 용매 처리 비용이 저렴하고, 환경에 악영향이 적은 친환경 용매 공정 기반의 친환경 유기태양전지의 개발이 필요하다. 유기태양전지 광활성층에 사용되는 물질은 대부분 유기용매에 녹고, 친환경 용매인 에탄올/물에는 녹지 않기 때문에 애초에 친환경 용매를 이용한 용액 공정이 불가능한 실정이다.

[0005] 이를 극복하고자, 물 등의 극성을 띄는 친환경 용매에 광활성 물질을 녹이기 위해 결사슬에 전하를 띤 원소를 도입하는 방법이 보고되었으나, 광활성층 내에서 형성된 전하들이 여기에 트랩(trap) 되면서 태양전지 소자로서의 성능이 낮은 문제점이 있다. 다른 방법으로, 물과 유기용매를 사용해서 광활성층 물질을 에멀전(emulsion) 형태로 만들어 효율을 향상시킨 연구가 보고되었으나, 여전히 유독한 유기용매가 사용되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은, 친환경 용매인 물 및 알코올 내에서 용해도가 개선되어, 친환경 용매 내에서 공정이 가능하고, 친환경

유기전자소자를 제공할 수 있는, 신규한 화합물을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명은, 친환경 용매로 제조 가능하고, 본 발명에 의한 신규한 화합물을 포함하는 유기전자소자용 조성물을 제공하는 것이다.

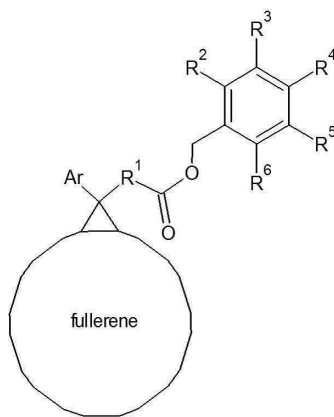
[0008] 본 발명은, 본 발명에 의한 유기전자소자용 조성물을 이용하여 친환경 용액 공정으로 제조 가능하고, 전기적 특성 및 성능이 향상된 친환경 유기전자소자를 제공하는 것이다.

[0009] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따라, 하기의 화학식 1로 표시되고, 올리고에틸렌글리콜계 치환기를 갖는 화합물에 관한 것이다.

[0011] [화학식 1]



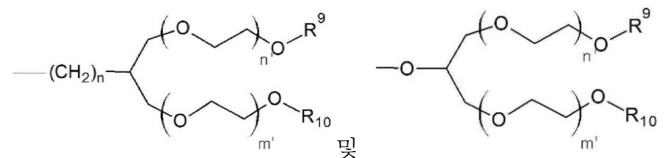
[0012] (여기서, 풀러렌(fullerene)은 C60 내지 C860 풀러렌 모이어티에서 선택되고,

[0014] Ar은 치환 또는 비치환된 페닐 및 티에닐에서 선택되고,

[0015] R¹은 -C₁~C₂₀ 알킬-이고,

[0016] R² 내지 R⁶은 각각, 수소, C₁~C₂₀ 알킬기, -O-C₁~C₂₀ 알킬기 및 올리고에틸렌글리콜계 치환기에서 선택된다(단, R² 내지 R⁶은 중 적어도 하나는 올리고에틸렌글리콜계 치환기이다.),

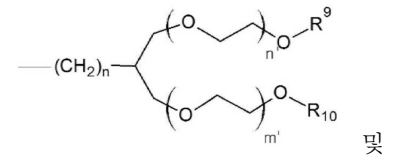
[0017] 상기 올리고에틸렌글리콜계 치환기는, -(OCH₂CH₂)ₙ-OR⁷, -O-(CH₂)ₙ-(OCH₂CH₂)ₘ-OR⁸ (R⁷ 및 R⁸은 각각 수소 또는



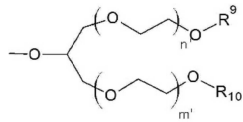
C₁~C₁₀ 알킬기이고, n 및 m은, 1 내지 20의 정수),

(R⁹ 및 R¹⁰은 각각 수소 또는 C₁~C₁₀ 알킬기이고, n은 0 내지 20의 정수이고, n' 및 m'은, 각각 1 내지 20의 정수에서 선택된다.)에서 선택된다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따라 상기 R¹은, -C₁~C₁₀ 알킬- 이고, 상기 R² 내지 R⁶은, 각각 수소, C₁~C₁₀ 알킬기, -O-C₁~C₁₀ 알킬기 및 올리고에틸렌글리콜계 치환기에서 선택되고(단, R² 내지 R⁶ 중 적어도 하나는 올리고에틸렌글리콜계 치환기이다), 상기 올리고에틸렌글리콜계 치환기는, -(OCH₂CH₂)ₙ-OR⁷, -O-(CH₂)ₙ-(OCH₂CH₂)ₘ-OR⁸ (R⁷ 및 R⁸은,



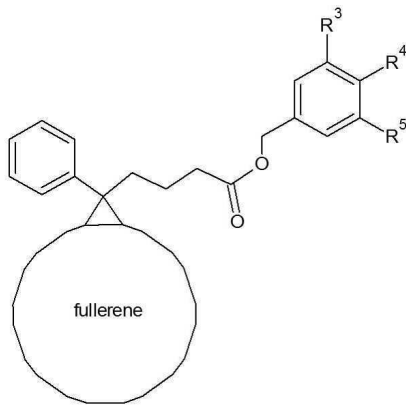
각각 수소 또는 C₁~C₅ 알킬기이고, n 및 m은, 1 내지 10의 정수이다),



(R⁹ 및 R¹⁰은 각각 수소 또는 C₁~C₅ 알킬기이고, n은 0 내지 5의 정수이고, n' 및 m'은, 1 내지 10의 정수)에서 선택되는 것일 수 있다.

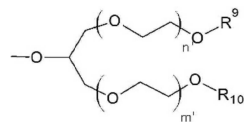
[0019] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 풀러렌 유도체는, 하기의 화학식 1-1로 표시되는 것일 수 있다.

[0020] [화학식 1-1]



[0021]

[0022] (여기서, R³ 내지 R⁵는 -(OCH₂CH₂)_n-OR⁷, -O-(CH₂)_n-(OCH₂CH₂)_m-OR⁸ (R⁷ 및 R⁸은 각각 수소 또는 C₁~C₁₀ 알킬기이고, n



및 m은, 1 내지 10의 정수) 및

은, 1 내지 10의 정수)에서 선택된다.)

(R⁹ 및 R¹⁰은, 각각 수소 또는 C₁~C₁₀ 알킬기이고, n' 및 m'

[0023] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 풀러렌은, C₆₀, C₇₀, C₇₄, C₇₆, C₇₈, C₈₂, C₈₄, C₇₂₀ 및 C₈₆₀으로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 화합물은, 물, 알콜 또는 둘 다를 포함하는 용매에 가용성을 갖는 것일 수 있다.

[0025] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 화합물은, 물, 알콜 또는 둘 다를 포함하는 용매에 대한 용해도는, 25 °C에서 1 mg/ml 이상인 것일 수 있다.

[0026] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 알콜은, 탄소수 1 내지 4의 알코올인 것일 수 있다.

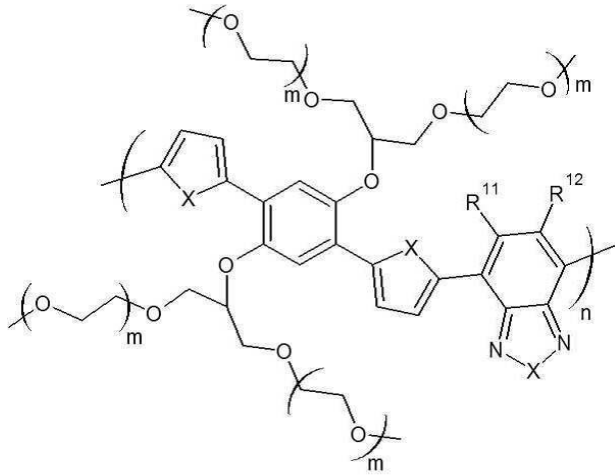
[0027] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 용매는 알코올 및 물의 혼합물이고, 상기 혼합물 중 물의 부피비는 0 초과 내지 80 부피%인 것일 수 있다.

[0028] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 화학식 1로 표시되는 화합물 중 1종 이상; 및 용매; 를 포함하는, 유기전자소자용 조성물에 관한 것이다.

[0029] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 유기전자소자용 조성물은, 물, 알콜 또는 둘 다를 포함하는 용매를 포함하는 것일 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 유기전자소자용 조성물은, 하기의 화학식 2 내지 화학식 4로 표시되는 화합물을 더 포함하는 것일 수 있다.

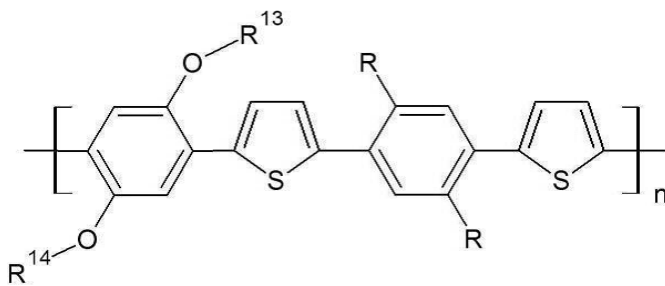
[0031] [화학식 2]



[0032]

[0033] (여기서, n 은 1 내지 1000의 정수이고, m 은 1 내지 30의 정수이며, X 는 S, Se 또는 O이며, R^{11} 및 R^{12} 는 각각 수소, 할로겐 또는 $C_1\sim C_{10}$ 알킬에서 선택된다.)

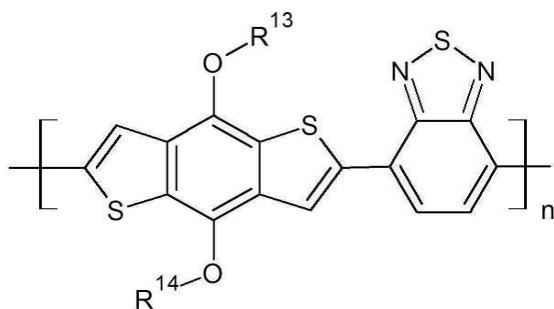
[0034] [화학식 3]



[0035]

[0036] (여기서, R^{13} 내지 R^{14} 은 각각, 수소, $C_1\sim C_{20}$ 알킬기, $-O-C_1\sim C_{20}$ 알킬기 및 올리고에틸렌글리콜계 치환기에서 선택되고(단, R^{13} 내지 R^{14} 중 적어도 하나는 올리고에틸렌글리콜계 치환기이다.), R 은 각각, 수소, $C_1\sim C_{20}$ 알킬기 및 할로겐에서 선택되고, n 은 1 내지 1000의 정수이며, 상기 올리고에틸렌글리콜계 치환기는 상기 정의된 바와 같다.)

[0037] [화학식 4]



[0038]

[0039] (여기서, R^{13} 내지 R^{14} 은 각각, 수소, $C_1\sim C_{20}$ 알킬기, $-O-C_1\sim C_{20}$ 알킬기 및 올리고에틸렌글리콜계 치환기에서 선택되고(단, R^{13} 내지 R^{14} 중 적어도 하나는 올리고에틸렌글리콜계 치환기이다.), n 은 1 내지 1000의 정수이며, 상기 올리고에틸렌글리콜계 치환기는 상기 정의된 바와 같다.)

[0040] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 화학식 2 내지 화학식 4으로 표시되는 화합물 대 제1항의 화합물의 혼합비는, 1: 0.001 내지 20의 질량비(w:w)인 것일 수 있다.

- [0041] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 화학식 1로 표시되는 화합물 중 1종 이상을 포함하는 활성층; 을 포함하는, 유기전자소자에 관한 것이다.
- [0042] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 활성층은, 1 nm 이상의 두께를 갖는 것일 수 있다.
- [0043] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 유기전자소자는, 유기태양전지, 유기전계효과 트랜지스터, 메모리 소자 또는 광센서인 것일 수 있다.
- [0044] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 유기태양전지는 역구조(inverted type) 형태의 유기태양전지 또는 정구조(normal type) 형태의 전고분자 유기태양전지인 것일 수 있다.
- [0045] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 화학식 1로 표시되는 화합물 1종 이상을 용매 내에 용해시켜 코팅 조성물을 형성하는 단계; 및 상기 코팅 조성물을 기재 상에 코팅하는 단계; 를 포함하고, 상기 용매는 물, 알콜 또는 이 둘을 포함하는 것인, 유기전자소자의 제조방법에 관한 것이다.
- [0046] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 코팅 조성물은, 상온 이상의 온도에서 상기 화합물을 용해시키는 것일 수 있다.
- [0047] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 용매는 알코올 및 물의 혼합물이고, 상기 혼합물 중 물의 부피비는 0 초과 내지 80 부피%인 것일 수 있다.
- [0048] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 기재는 무기산화물 박막 또는 가교된 폴리-(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌설포네이트)(cross-linked poly-(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate); PEDOT:PSS) 박막인 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0049] 본 발명은, 친수성의 올리고에틸렌글리콜 결사슬을 도입하여, 친환경 극성 용매에 잘 녹아 용액공정이 가능하고, 용액 공정으로 광활성층 박막의 형성이 가능한 유기 전도성 소재로 적용되는 신규한 화합물을 제공할 수 있다.
- [0050] 본 발명은, 기존의 용액 공정에서 사용되는 인체 유해한 용매, 예를 들어, 할로젠 유기용매를 친환경 용매로 대체한 친환경 유기전자소자용 조성물을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명은, 친수성 용매에 의한 용액 공정을 이용하여 정구조 형태의 전 고분자 유기태양전지를 제공할 수 있다.
- [0051] 본 발명은, 본 발명에 의한 신규한 화합물을 적용하여 외부 환경에 대한 안정성, 예를 들어, 높은 대기 안정성을 갖고, 효율이 극대화된 친환경 유기전자소자를 제공할 수 있다.
- [0052] 본 발명은, 신규한 화합물을 이용하여 고효율 및 전기적 특성이 개선된 친환경 유기전자소자, 예를 들어, 친환경 유기태양전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0053] 도 1은, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 역구조 및 정구조 형태의 PSC의 디바이스 구조를 예시적으로 나타낸 것이다.
- 도 2는, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 역구조 PSC의 디바이스의 (a) AM 1.5G 및 100 mW cm⁻²의 발광 하에서 J-V 커브 및 (b) EQE plots를 나타낸 것이다.
- 도 3은, 본 발명의 실시예에 따라 (a) PCB012, (b) PCB015 및 (c) PCB027의 필름의 2D-GIXS 패턴이며, (d) in-plane 및 (e) out-of-plane line-cut profiles에 따른 모폴로지의 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 4는, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 역구조 PSC의 디바이스의 (a) PPDT2FBT-A:PCB012, (b) PPDT2FBT-A:PCB015 및 (c) PPDT2FBT-A:PCB027 혼합물의 필름의 2D-GIXS 패턴이며, (d) in-plane 및 (e) out-of-plane line-cut profiles에 따른 모폴로지의 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 5는, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 정구조 PSC의 대기 안정성의 평가 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0054] 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 용어들이므로, 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.

[0055] 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.

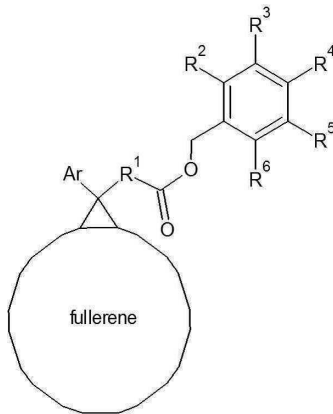
[0056] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0057] 이하, 본 발명의 신규한 풀러렌 유도체에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0058] 본 발명은, OEG(oligoethylene glycol) 결사슬을 갖는 신규한 화합물에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 화합물은, 수성계 용매 내에서 용해되는 수용성(water-soluble)을 가지며, 물, 알콜 등과 같은 친환경 용매 내에서 용액 공정이 가능하다.

[0059] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명은, 상기 친수성 OEG 결사슬의 도입에 의해서 가공성 및 유기전자 소자의 성능을 향상시킬 수 있는 화합물을 제공할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 화합물은, 하기의 화학식 1로 표시되는 풀러렌 유도체일 수 있다.

[0060] [화학식 1]



[0061]

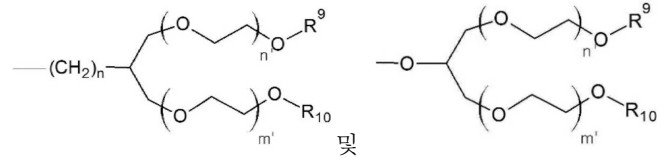
[0063] 상기 화학식 1에서 풀러렌(fullerene)은 C60 내지 C860 풀러렌 모이어티에서 선택될 수 있다. 예를 들어, 상기 풀러렌(fullerene)은, C60, C70, C74, C76, C78, C82, C84, C720 및 C860으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0064] Ar은 치환 또는 비치환된 페닐 및 티에닐에서 선택될 수 있다. 상기 치환은, C₁-C₂₀ 알킬기, C₂-C₂₀ 알킬렌기 및 할로겐에서 선택된 적어도 하나의 치환기에 의해서 이루어질 수 있다.

[0065] R¹은, -C₁-C₂₀ 알킬-이고, 바람직하게는 -C₁-C₁₀ 알킬-일 수 있다.

[0066] R² 내지 R⁶은 각각 수소, C₁-C₂₀ 알킬기, -O-C₁-C₂₀ 알킬기 및 하기에 표시되는 올리고에틸렌글리콜계 치환기에서 선택되고, R² 내지 R⁶ 중 적어도 하나는 올리고에틸렌옥사이드글리콜계 치환기이다.

[0067] 상기 올리고에틸렌글리콜계 치환기는, -(OCH₂CH₂)_n-OR⁷, -O-(CH₂)_n-(OCH₂CH₂)_m-OR⁸ (R⁷ 및 R⁸은 각각 수소 또는

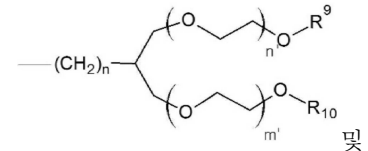


$C_1\sim C_{10}$ 알킬기이고, n 및 m 은, 1 내지 20의 정수),

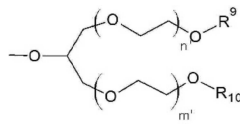
(R^9 및 R^{10} 은 각각 수소 또는 $C_1\sim C_{10}$ 알킬기이고, n 은 0 내지 20의 정수이고, n' 및 m' 은, 각각 1 내지 20의 정수에서 선택된다.

[0068]

바람직하게는 상기 R^2 내지 R^6 은, 각각 수소, $C_1\sim C_{10}$ 알킬기, $-O-C_1\sim C_{10}$ 알킬기 및 올리고에틸렌글리콜계 치환기에 선택되고, 상기 올리고에틸렌글리콜계 치환기는, $-(OCH_2CH_2)_n-OR^7$, $-O-(CH_2)_n-(OCH_2CH_2)_m-OR^8$ (R^7 및 R^8 은, 각각



수소 또는 $-C_1\sim C_5$ 알킬기이고, n 및 m 은, 1 내지 10의 정수이다),



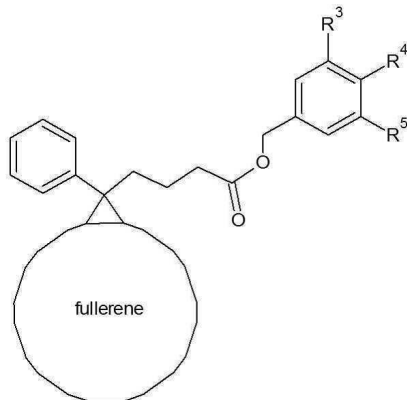
(R^9 및 R^{10} 은, 각각 수소 또는 $C_1\sim C_5$ 알킬기이고, n 은 0 내지 5의 정수이고, n' 및 m' 은, 1 내지 10의 정수이다)에서 선택되는 것일 수 있다.

[0069]

더 바람직하게는, 상기 풀러렌 유도체는, 하기의 화학식 1-1로 표시되는 것일 수 있다.

[0070]

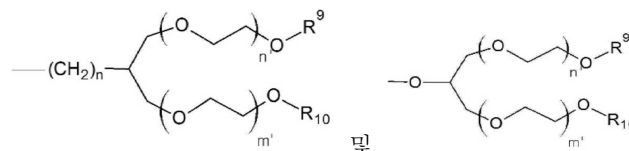
[화학식 1-1]



[0071]

[0072]

여기서, R^3 내지 R^5 는 $-(OCH_2CH_2)_n-OR^7$, $-O-(CH_2)_n-(OCH_2CH_2)_m-OR^8$ (R^7 및 R^8 은 각각 수소 또는 $C_1\sim C_{10}$ 알킬기이고, n 및



m 은, 1 내지 10의 정수이다),

또는 $-C_1\sim C_{10}$ 알킬기이고, n' 및 m' 은, 1 내지 10의 정수이다)에서 선택된다.)

[0073]

본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 화합물은, 물, 알콜 또는 둘 다를 포함하는 용매에 가용성을 갖는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 가용성은, 대기 조건 및 0 °C 이상; 상온 이상; 30 °C 이상; 50 °C 이상; 70 °C 이상; 또는 70 °C 내지 100 °C 온도에서 상기 용매 내에 용해될 수 있다. 예를 들어, 물, 알콜 또는 둘 다를 포함하는 용매에 대해 25 °C에서 0.1 mg/ml 이상; 1 mg/ml 이상; 5 mg/ml 이상; 10 mg/ml 이상; 또는 1 mg/ml 내지 250 mg/ml의 용해도를 가질 수 있다.

[0074]

상기 알콜은, 탄소수 1 내지 4의 알콜이고, 바람직하게는 탄소수 1 내지 2의 알콜일 수 있다.

[0075]

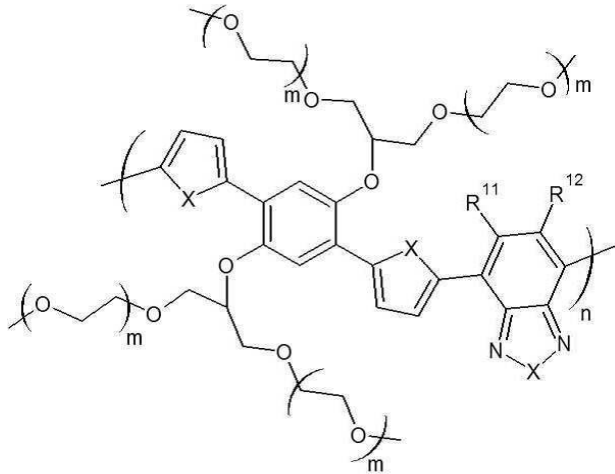
상기 물 및 알코올의 혼합 시 용매 혼합물 내에 물의 부피비는 0 부피% 초과 내지 80 부피%; 5 부피% 내지 60

부피%; 10 부피% 내지 50 부피%; 또는 15 부피% 내지 40 부피%일 수 있다.

[0076] 본 발명은, 본 발명에 의한 화합물을 포함하는 유기전자소자용 조성물에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 유기전자소자용 조성물은, 물, 알콜 등과 같은 친환경 용매 내에서 공정이 가능한 친환경적인 조성물이다. 상기 화합물은상기 조성물의 100 중량부에 대해 1 내지 99 중량부로 포함되고, 잔량의 용매를 포함할 수 있다. 상기 용매는, 물, 알콜 또는 둘 다를 포함할 수 있다. 바람직하게는 알코올 및 물의 혼합물일 수 있다.

[0077] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 유기전자소자용 조성물은, 유기전자소자의 활성층에 적용되고, 본 발명에 의한 화합물을 포함하는 고분자 반개를 포함할 수 있다. 또한, 상기 유기전자소자용 조성물은, 하기의 화학식 2 내지 화학식 4으로 표시되는 고분자 주개(polymer donor) 화합물 중 적어도 하나를 더 포함할 수 있다.

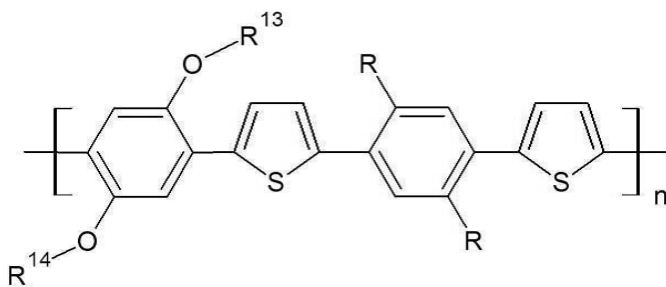
[0078] [화학식 2]



[0079]

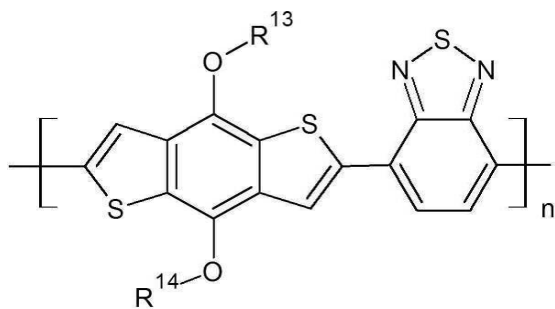
[0080] 여기서, n은 1 내지 1000의 정수이고, m은 1 내지 30의 정수이며, X는 S, Se 또는 O이며, R¹¹ 및 R¹²는 각각 수소, 할로젠 또는 C₁~C₁₀ 알킬에서 선택된다.

[0081] [화학식 3]



[0082]

[0083] [화학식 4]



[0084]

[0085] 화학식 3 및 화학식 4에서 R¹³ 내지 R¹⁴은 각각, 수소, C₁~C₂₀ 알킬기, -O-C₁~C₂₀ 알킬기 및 올리고에틸렌글리콜계 치환기에서 선택된다(단, R¹³ 내지 R¹⁴ 중 적어도 하나는 올리고에틸렌글리콜계 치환기이다. R은 각각, 수소,

C₁~C₂₀ 알킬기 및 할로젠에서 선택되고, n은 1 내지 1000의 정수이고, 상기 올리고에틸렌글리콜계 치환기는 상기 언급한 바와 같다.

- [0086] 상기 고분자 주개로 본 발명의 목적 및 범위를 벗어나지 않는다면, 필요 시 선택적으로 (폴리[[4,8-비스[(2-에틸헥실)옥시]벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜-2,6-디일][3-플루오로-2-[(2-에틸헥실)카르보닐]티에노[3,4-b]티오펜-2-일]](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)), (폴리[[4,8-비스[5-(2-에틸헥실)티오펜-2-일]벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜-2,6-디일-알트-(4-(2-에틸헥실)-3-플루오로티에노[3,4-b]티오펜)-2-카르복실레이트-2-6-디일]](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])) (PTB7-Th), 폴리(3-헥실티오펜)(poly(3-hexylthiophene)) (P3HT) 및 폴리[2,1,3-벤조티아디아졸-4,7-디일[4,4-비스(2-에틸헥실)-4H-사이클로펜타[2,1-b:3,4-b']디티오펜-2,6-디일]] (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]] (PCPDTBT)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 더 포함할 수 있다.
- [0087] 상기 고분자 받개(polymer acceptor)는, 상기 조성물 100 중량부에 대해 0.001 내지 99중량부를 포함할 수 있다. 상기 고분자 주개(polymer donor)는 상기 조성물 100 중량부에 대해 0.001 내지 99중량부를 포함하고, 잔량의 용매를 포함할 수 있다. 상기 함량 범위 내에 포함되면 상기 고분자 주개와 풀러렌 유도체의 혼합상이 잘 이루어지고, 기계적 특성 및 소자 효율을 향상시킬 수 있다. 본 발명의 목적을 벗어나지 않는다면, 통상적인 첨가제를 더 포함할 수 있으나, 본 명세서에는 구체적으로 언급하지 않는다.
- [0088] 상기 고분자주개 : 상기 고분자 받개의 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, 고분자 주개와 고분자 받개 혼합상이 잘 이루어져 기계적 특성이 개선되고 외부 에너지에 의한 손상 가능성이 낮고, 안정적인 성능을 제공할 수 있다.
- [0089] 본 발명은, 본 발명에 의한 화합물을 포함하는 활성층; 을 포함하는, 유기전자소자에 관한 것이다.
- [0090] 상기 유기전자소자는, 유기태양전지, 유기전계효과 트랜지스터, 메모리 소자 또는 광센서 등일 수 있다.
- [0091] 본 발명의 일 예로, 상기 유기전자소자는, 기판; 무기 박막유기 박막 또는 이 둘의 복합막; 및 본 발명에 의한 유기전자소자용 조성물을 포함하는 활성층; 및 전극을 포함하는 유기태양전지(ternary-polymer solar cells; PSCs)이다. 상기 유기태양전지는 역구조 (inverted type) 형태 또는 정구조 (normal type) 형태의 유기태양전지이며, 본 발명의 범위를 벗어나지 않는다면 각 층의 구성 성분 및 제조공정은 상기 언급한 형태에 따라 적절하게 선택할 수 있다.
- [0092] 상기 기판은 투명기판이며, 석영, 유리, 산화인듐주석(indium thin oxide; ITO)이 코팅된 유리 기판, 실리콘 기판, 금속 기판, 갈륨 비소 기판 및 투명 플라스틱 기판으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있다. 상기 투명 플라스틱 기판은, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리카보네이트(PC), 폴리스티렌(PS), 폴리프로필렌(PP), 폴리이미드(PI), 폴리에틸렌설포네이트(PES), 폴리옥시메틸렌(POM), 폴리테트라에테르케톤(PEEK), 폴리에테르설포네이트(PES), 방향족 폴리에스테르, 폴리이미드 및 폴리에테르이미드(PEI)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 투명 플라스틱 기판으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0093] 상기 무기 박막 또는 유기 박막은, 상기 기판 상에 형성될 수 있고, 유기태양전지에 적용 가능한 전자수송층 또는 정공수송층을 형성하는 것이라며 제한 없이 적용될 수 있고, 전자수송 물질로 알루미늄 트리(8-하이드록시퀴놀린)(aluminium tris(8-hydroxyquinoline), Alq3), 리튬플로라이드(LiF), 리튬착체(8-hydroxy-quinolinato lithium, Liq), 비공액 고분자, 비공액 고분자 전해질, 공액 고분자 전해질, 또는 n-형 금속 산화물 등일 수 있고, 상기 n-형 금속 산화물은 일례로, TiO_x, ZnO 또는 Cs₂CO₃이다. 정공수송 물질로 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리아세틸렌, 폴리페닐렌설파이드, 폴리페닐렌비닐렌, 폴리인돌, 폴리피렌, 폴리카바졸, 폴리아줄렌, 폴리아제핀, 폴리플루오렌, 폴리나프탈렌, 폴리-(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌설포네이트)(poly-(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate); PEDOT:PSS) 및 폴리에틸렌디옥시티오펜으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 전도성 고분자 또는 가교된 전도성 고분자를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

- [0094] 예를 들어, 금속산화물계 전자수송 물질을 포함하는 무기박막/활성층을 적용하여 역구조 (inverted type) 형태의 유기태양전지를 형성하고, 고분자 정공전달 물질을 포함하는 유기박막/활성층을 적용하여 정구조 (normal type) 형태의 유기태양전지를 형성할 수 있다. 또한, 정구조 (normal type) 형태의 유기태양전지는 전고분자 유기태양전지일 수 있다. 예를 들어, 정구조 (normal type) 형태의 유기태양전지는 가교된 폴리-(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌설포네이트)(cross-linked poly-(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate); PEDOT:PSS) 유기박막을 포함할 수 있다.
- [0095] 상기 활성층은, 상기 무기 박막 또는 유기 박막 상에 형성되고, 상기 활성층은, 1 nm 이상; 10 nm 이상; 50 nm 내지 1000 nm; 또는 80 nm 내지 150 nm일 수 있다.
- [0096] 상기 유기태양전지는, 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(CopperAluminiumOxide:CAO, CuAlO_2), 산화아연로듐(ZincRhodiumOxide: 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.
- [0097] 상기 유기태양전지는 상기 활성층 상에 전자수송 물질을 포함하는 중간층을 더 포함할 수 있다. 상기 중간층은 고분자 전자수송 물질을 포함할 수 있다.
- [0098] 상기 전극은, 상부 및 하부 전극을 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.
- [0099] 본 발명의 일 예로, 상기 유기박막트랜지스터는, 본 발명에 의한 조성물을 포함하는 유기반도체층을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 유기박막트랜지스터는, 기판, 소스-드레인 전극, 유기반도체층, 절연막 및 게이트전극을 포함할 수 있다.
- [0100] 상기 유기박막트랜지스터는, 본 발명의 기술 분야에서 적용되는 구성 및 방법으로 제조될 수 있으며, 본 발명의 목적을 벗어나지 않는다면, 특별히 제한하지 않는다.
- [0101] 상기 게이트 전극, 상기 소오스 전극 및 상기 드레인 전극은 금(Au), 은(Ag), 알루미늄(Al), 니켈(Ni) 및 인듐틴옥사이드(ITO) 등을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 유기반도체층은 스크린 인쇄법, 프린팅법, 스핀 코팅법, 잉크 분사법 등을 제조될 수 있다.
- [0102] 상기 유기반도체층의 형성 이후에 1 분 내지 100 분 동안 진공 또는 질소, 아르곤, 또는 공기 분위기에서 50 °C 내지 300 °C에서 열처리될 수 있다.
- [0103] 상기 유기반도체층은, 상기 조성물에 의한 유기반도체 막을 형성하고, 상기 유기반도체 막의 두께는, 1 nm 이상; 10 nm 이상; 50 nm 내지 1000 nm; 또는 80 nm 내지 150 nm일 수 있다.
- [0104] 상기 유기박막트랜지스터는, 상기 유기반도체층 상에 소스 및 드레인 전극이 위치하는 탑 콘택트형 또는 상기 유기반도체층 하부에 소스 및 드레인 전극이 형성되는 바텀 콘택트형일 수 있다.
- [0105] 본 발명은, 유기전자소자의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 화합물을 용매 내에 용해시켜 코팅 조성물을 형성하는 단계; 및 코팅 조성물을 기재 상에 코팅하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0106] 상기 코팅 조성물을 형성하는 단계는 본 발명에 의한 화합물을 상온 이상의 온도; 30 °C 이상; 50 °C 이상; 70 °C 이상; 또는 70 °C 내지 100 °C의 온도에서 교반 및/또는 초음파 처리하여 용해시킬 수 있다. 상기 코팅 조성물은, 활성층에 첨가되는 성분과 함께 용해되거나 또는 이들을 다른 용매에 용해시킨 용액과 혼합할 수 있다. 상기 용매는 상기 언급한 바와 같이, 친환경 용매이며, 예를 들어, 물, 알코올 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0107] 상기 기체는 유기전기소자에 따라 활성층이 형성되는 기재이며, 예를 들어, 전극층, 또는 무기 박막, 유기 박막 또는 이들의 복합막일 수 있다.

[0108] 상기 코팅하는 단계는, 스프레이 코팅법, 딥코팅법, 그래비어 코팅법, 리버스 오프셋 코팅법, 스크린 프린팅법, 슬롯-다이 코팅법 및 노즐프린팅법, 건식 전사 프린팅법(dry transfer printing), 스핀 코팅법, 잉크 분사법 등이 적용될 수 있다.

[0109] 상기 코팅하는 단계 이후에 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다.

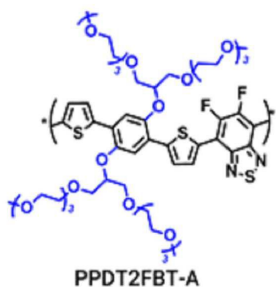
[0110] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.

[0111] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0112] 물질

[0113] (1) PCBM (Phenyl-C61-butyric acid methyl ester, 99%)은 "NanoHoldings, Inc.,"에서 구입하였고 추가 처리 없이(as received)사용되었다.

[0114] (2) 고분자 주개로 PPDT2FBT-A(poly[(2,5-bis(1,3-bis(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethoxy)propan-2-yloxy)phenylene)-alt-(5,6-difluoro-4,7-di(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole)])는, "Nguyen, T. L.; Leep, C.; Kirn, H.; Kim, Y.; Lee, W.; Oh, J. H.; Kim, B. J.; Woo, H. Y., Ethanol-Processable, Highly Crystalline Conjugated Polymers for Eco-Friendly Fabrication of Organic Transistors and Solar Cells. Macromolecules 2017, 50, 4415-4424."을 참조하여 합성하였다.

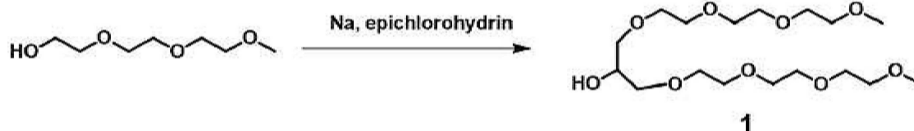


[0115]

[0116] (3) PNDIT-F3N(구조식 또는 명칭)은 "J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 20042013"을 참조하여 합성하였다.

[0117] 제조예

[0118] [스킴 1]



[0119]

[0120] **제조예 1: 1,3-비스(3,6,9-트리옥사데카닐)글리콜 (1,3-bis(3,6,9-trioxadecanyl) glycerol) (1)의 합성**

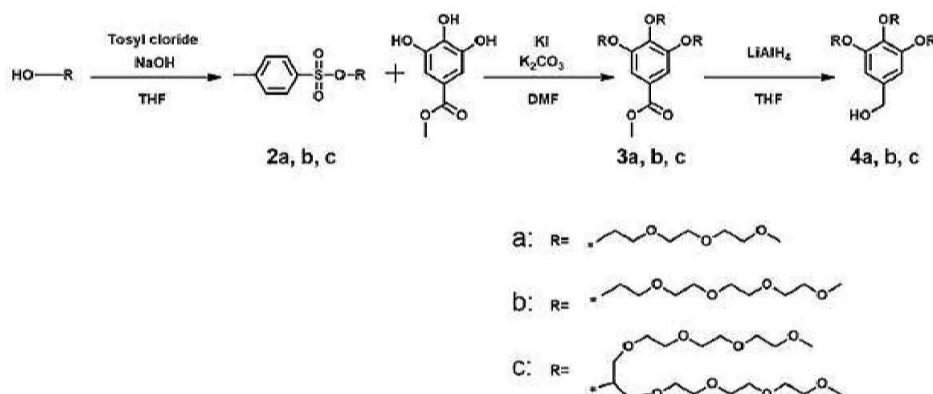
[0121] 스킴 1에 따라, 트리에틸렌 글리콜 모노메틸에테르 (Triethylene glycol monomethyl ether, 50 g, 0.31 mol)은 500 mL 2구 환저 플라스크 내에서 N₂ 분위기에서 100 °C에서 교반하였다.

[0122] 100 °C에 도달하면, Na (2.4 g, 0.11 mol)을 한 조각씩 천천히 첨가한다. Na 첨가 이전에 반응물 내에 수분을 제거하기 위해서 100 °C에서 1시간 동안 유지하였고, 절단 이전에 Na in mineral oil에 보관된 것으로, 5 min 간격으로 플라스크 내에 Na를 첨가한다.

반응 혼합물을 80 °C로 냉각하고 에피클로로하이드린(epichlorohydrin, 9.25 g, 0.11 mol)을 적하한 이후에, 100 °C로 승온하고, 12 h 동안 교반하였다. 상온으로 냉각한 이후에 생성물을 용해시키기 위해서 DCM (200 mL)을 첨가하고 갈색빛 고체는 셀라이트를 통한 감압 여과로 제거하였다. 조생성물은 증류법으로 정제하여 투명한 액상의 생성물 (6: 17 g, 29%)을 획득하였다. 생성물의 ^1H NMR은 다음과 같다.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 3.99-3.92 (m, 1H), 3.67-3.60 (m, 20H) 3.57-3.45 (m, 8H) 3.36 (s, 6H).

[스킴 2]



제조예 2: OEG 토실레이트(OEG tosylates (2a-c))의 합성

OEG-치환된 토실레이트 (OEG-substituted tosylates, 2a-c)는 "Jung, S. H.; Kim, H. J., Supramolecular functionalization of single-walled carbon nanotubes with uncharged water-soluble porphyrins. J. Porphyrins Phthalocyanines 2008, 12, 109-115." 및 "Freudenberg, J.; Kumpf, J.; Schafer, V.; Sauter, E.; Worner, S. J.; Brodner, K.; Dreuw, A.; Bunz, U. H. F., Water-Soluble Cruciforms and Distyrylbenzenes: Synthesis, Characterization, and pH-Dependent Amine-Sensing Properties. J. Org. Chem. 2013, 78, 4949-4959"를 참조하여 합성하였다.

스킵 2에 따라, NaOH (9.32 g, 0.21 mmol)는 500 mL 2구 환저 플라스크 내에서 각각 N₂ 하에서 THF (150 mL) 및 deionized (DI) water (40 mL)에서 용해하였다. 트리에틸렌글리콜 모노메틸 에테르 (Triethylene glycol monomethyl ether, 8.54 g, 42 mmol), 테트라에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 (tetraethylene glycol monomethyl ether, 9.33 g 42 mmol) 및 1,3-비스(3,6,9-트리옥사데카닐)글리세롤(1,3-bis(3,6,9-trioxadecanyl)glycerol, (6), 20.0 g, 42 mmol))는 각각 2a, b, 및 c를 합성하기 위한 출발 물질로 사용하였고, NaOH 용액을 분리하기 위해서 첨가되었다.

반응 혼합물은 0 °C까지 냉각하고, THF (50 mL) 내에 용해된 p-톨루엔설폰일 클로라이드 (toluenesulfonyl chloride, 5.95 g, 31 mmol)를 각 혼합물에 적가하였다. 3 h 시간 이후에, 유기 화합물은 DCM으로 추출하고, 잔여 용액을 식염수로 세척하고, MgSO₄로 수분을 제거하고 감압증발하여 투명한 오일 생성물 2a-c (2a: 12.7 g, 95%, 2b: 14.3 g, 94%, 2c: 25.5 g, 91%)을 획득하였다.

2a: ¹HNMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.81 (d, 2H), 7.35 (d, 2H) 4.16 (t, 2H) 3.70 (t, 2H) 3.62–3.54 (m, 6H) 3.54–3.52 (m, 2H) 3.37 (s, 3H) 2.45 (s, 3H).

2b: ¹HNMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.65 (d, 2H), 7.22 (d, 2H) 4.00 (t, 2H) 3.57–3.35(m, 14H) 3.20 (s, 3H) 2.29 (s, 3H).

2c: ¹HNMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.82 (d, 2H), 7.33 (d, 2H) 4.68 (qui, 1H) 3.65–3.50 (m, 28H) 3.37 (s, 6H) 2.43 (s, 3H).

[0134] **제조예 3: 3,4,5-OEG-벤조산 메틸에스테르(3,4,5-OEG-benzoic acid methyl esters (3a-c))의 합성**

[0135] 3,4,5-OEG-벤조산 메틸에스테르 (3,4,5-OEG-benzoic acid methyl esters, 3a-c)는 "Jung, S. H.; Kim, H. J., Supramolecular functionalization of single-walled carbon nanotubes with uncharged water-soluble porphyrins. J. Porphyrins Phthalocyanines 2008, 12, 109-115." 및 "Freudenberg, J.; Kumpf, J.; Schafer, V.; Sauter, E.; Worner, S. J.; Brodner, K.; Dreuw, A.; Bunz, U. H. F., Water-Soluble Cruciforms and Distyrylbenzenes: Synthesis, Characterization, and pH-Dependent Amine-Sensing Properties. J. Org. Chem. 2013, 78, 4949-4959"를 참조하여 합성하였다.

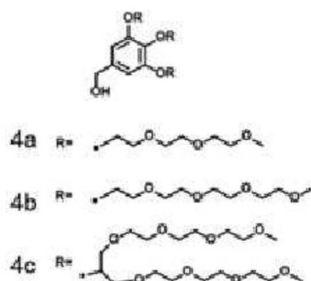
[0136] 보다 구체적으로, 스킴 2를 참조하며, OEG 토실레이트 2a-c (27.6 mmol, 2a: 8.8 g, 2b: 10 g, 2c: 14.9 g)는 250 mL 3구 환저 플라스크에 첨가하고 잔여 수분을 제거하기 위해서 진공 건조하였다. 다음으로, anhydrous DMF(dimethylformamide, 50 mL)을 반응 플라스크에 각각 첨가하고 다음으로, K₂CO₃ (12.2 g, 88.3 mmol), KI (4.6 g, 27.6 mmol) 및 메틸 3,4,5-트리하이드록시벤조에이트(methyl 3,4,5-trihydroxybenzoate, 1 g, 5.52 mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물은 N₂ 하에서 밤새 환류하였다. 용액은 DCM (~200 mL) 내에 붓고 DI water (~50 mL)로 세척하였다. 유기물층은 50 mL 식염수로 여러번 세정하고 MgSO₄로 수분을 제거하였다. 여과하여 MgSO₄를 제거한 이후에, 유기 용매는 감압 증발로 제거하고, 무색 오일 잔여물(3a: 1.3 g, 37%, 3b: 1.5 g, 36%, 3c: 3.9 g, 33%)을 획득하였다.

[0137] 3a: MALDI-TOF MS: calculated for C₂₉H₅₀O₁₄ 622.7; found: 645.2 g mol⁻¹(Na⁺)

[0138] 3b: MALDI-TOF MS: calculated for C₃₅H₆₂O₁₇ 754.9; found: 777.4 g mol⁻¹(Na⁺)

[0139] 3c: MALDI-TOF MS: calculated for C₅₉H₁₁₀O₂₉ 1283.5; found: 1306.1 g mol⁻¹(Na⁺)

[0140] **제조예 4: 3,4,5-OEG-벤질 알콜(3,4,5-OEG-benzyl alcohol) (4a-c)의 합성**



[0141]

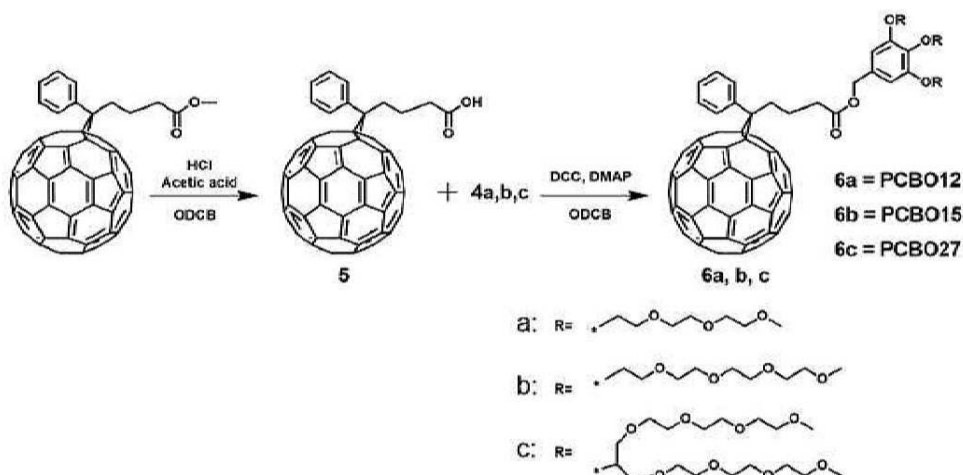
[0142] 스킴 2를 참조하여, 2.65 mmol의 3a-c (3a: 1.6 g, 3b: 2 g 및 3c: 3.4 g)는 100 mL 3구 환저 플라스크 내에 N₂ 가스 하에서 건조 THF (50 mL)로 용해하였다. LiAlH₄ 용액 (2.0 M in dry THF, 2 mL)은, 상기 용액 내에 첨가하였다. 혼합물은 상온에서 밤새 교반하였고, 잔여 리튬알루미늄하이드라이드는 0 °C에서 DI water를 천천히 첨가하여 킨칭하였다. 200 mL의 DCM 내에 생성물을 희석하고, 리튬염을 여과한 이후에 DI water 및 식염수(~50 mL)로 세척하였다. 유기층은 MgSO₄로 수분을 제거한 이후 여과하고 감압 하에서 수집하여 무색 오일 4a-c (4a: 1.5 g, 97%, 4b: 1.7 g, 92%, 4c: 3.2 g, 97%)을 획득하였다.

[0143] 4a: MALDI-TOF MS: calculated for C₂₈H₅₀O₁₃ 594.7; found: 616.9 g mol⁻¹(Na⁺)

[0144] 4b: MALDI-TOF MS: calculated for C₃₄H₆₂O₁₆ 726.9; found: 733.0 g mol⁻¹(Li⁺)

[0145] 4c: MALDI-TOF MS: calculated for C₅₈H₁₁₀O₂₈ 1255.5; found: 1277.3 g mol⁻¹(Na⁺)

[0146] [스킴 3]



[0147]

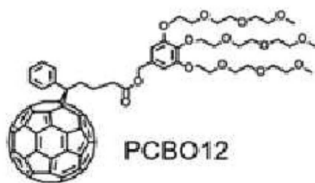
[0148] 실시예 1: PCBO12 (6a)의 합성

[0149] (1) [6,6]-페닐-C61-부티르산([6,6]-phenyl-C61-butyrac acid (PCBA)(5))의 합성

[0150] PCBA (5)는, "Qu, S. X.; Li, M. H.; Xie, L. X.; Huang, X.; Yang, J. G.; Wang, N.; Yang, S. F., Noncovalent Functionalization of Graphene Attaching [6,6]-Phenyl-C61-butyrac Acid Methyl Ester (PCBM) and Application as Electron Extraction Layer of Polymer Solar Cells. ACS Nano 2013, 7, 4070-4081"을 참조하여 합성하였다.

[0151] 보다 구체적으로, 스킴 3을 참조하면, PCBM (1 g)는 500 mL 환저 플라스크 내에서 톨루엔 (200 mL) 내에 용해시키고 N_2 하에서 교반하고, HCl (35 wt.% aqueous solution, 50 mL) 및 아세트산 (acetic acid, 100 mL)을 첨가하였다. 혼합물은 12 h 동안 환류한 이후에 상온에서 냉각하고 DI water로 세정한 이후에 $MgSO_4$ 로 수분을 제거하였다. $MgSO_4$ 의 제거 이후에, 유기층은 여과하고 폴러렌에 부분적으로 흡착된 $MgSO_4$ 를 제거하기 위해서 CS_2 로 세정하였다. 최종적으로 PCBA는 용리액으로 toluene/methanol/acetic acid를 사용하여 실리카 겔 크로마토그래피로 정제하였다. MALDI-TOF MS:calculated for $C_{71}H_{12}O_2$ 896.9; found: 897.3 $gmol^{-1}(M^+)$.

[0152] (2) PCBO12 (6a)의 합성



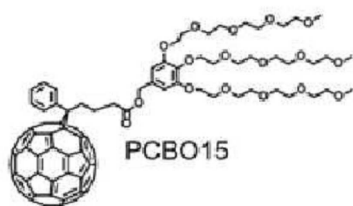
[0153]

[0154] 상기 제조된 PCBA (5, 300 mg)는 N_2 하에서 2 h 동안 130 °C에서 ODCB (200 mL) 내에서 용해하였다. 혼합물은 상온으로 냉각한 이후에 4a (433 mg) 및 DMAP (18 mg)이 첨가되고 혼합물은 4a 및 DMAP를 용해시키기 위해서 15 min 동안 교반하였다. DCC (92 mg)가 첨가되고, 혼합물은 3 시간 동안 교반하였다. 정제 이후에 갈색빛 분말의 PCBO12를 획득하였다 (140 mg, 29%).

[0155] 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.92 (d, 2H) 7.53 (t, 2H) 7.46 (t, 1H) 6.56 (s, 2H) 4.98(s, 2H) 4.13 (m, 6H) 3.83-3.54 (m, 30H) 3.36 (s, 9H) 2.91 (t, 2H) 2.56 (t, 2H) 2.19 (qui, 2H).

[0156] MALDI-TOF MS: calculated for $C_{99}H_{50}O_{14}$ 1473.5; found: 1473.8 $gmol^{-1}(M^+)$

[0157] 실시예 2: PCBO15 (6b)의 합성



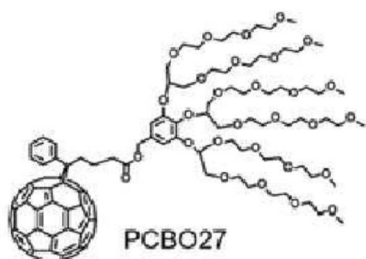
[0158]

[0159] 실시예 1에 제조된 PCBA (5, 300 mg)는, N₂ 하에서 2 h 동안 130 °C 온도에서 ODCB (200 mL) 내에 용해시켰다. 혼합물은 상온으로 냉각한 이후에 4b (530 mg) 및 DMAP (18 mg)이 첨가되고, 혼합물은 15 min 동안 교반하였다. DCC (92 mg)이 첨가되고 혼합물은 3 시간 동안 교반하였다. 정제 이후에 갈색의 점성액의 PCBO15(210 mg, 39%)을 획득하였다.

[0160] ¹HNMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.92 (d, 2H) 7.53 (t, 2H) 7.46 (t, 1H) 6.56 (s, 2H) 4.98(s, 2H) 4.13 (m, 6H) 3.83-3.55 (m, 45H) 3.37 (s, 9H) 2.92 (t, 2H) 2.57 (t, 2H) 2.20 (qui, 2H)

[0161] MALDI-TOF MS: calculated for C₁₀₅H₇₂O₁₇ 1605.7; found: 1606.1 g mol⁻¹(M⁺)

[0162] 실시예 3: PCBO27 (6c)의 합성



[0163]

[0164] 실시예 1에서 제조된 PCBA (5, 300 mg)는 N₂ 하에서 2 h 동안 130 °C에서 ODCB (200 mL) 내에 용해시켰다. 혼합물은 상온으로 냉각하고 4c (914 mg) 및 DMAP (18 mg)을 첨가한 이후에 4c 및 DMAP이 용해되도록 15 min 동안 교반하였다. DCC (92 mg)이 첨가되고 혼합물을 3 시간 동안 교반하였다. 정제 이후에, 갈색의 점성액의 PCBO27(430 mg, 60%)을 획득하였다.

[0165] ¹HNMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.92 (d, 2H) 7.55 (t, 2H) 7.47 (t, 1H) 6.65 (s, 2H) 4.95(s, 2H) 4.47 (m, 3H) 3.63-3.53 (m, 84H) 3.37 (s, 18H) 2.93 (t, 2H) 2.57 (t, 2H) 2.20 (qui, 2H)

[0166] MALDI-TOF MS: calculated for C₁₂₉H₁₂₀O₂₉ 2134.3; found: 2133.4 g mol⁻¹(M⁺)

[0167] 실시예 4: 역구조 형태의 친환경 유기태양전지 소자(eco-PSCs)의 제조

[0168] 도 1에 제시하 바와 같이, Eco-PSC는 에탄올 및 물 혼합물을 사용하여 역구조(inverted architecture: ITO/ZnO/활성층/MoO₃/Ag)로 제조되었다. 보다 구체적으로, MoO₃/Ag의 열 증착을 제외한 모든 공정은, 대기 조건에서 수행되었다. ITO 코팅 유리 기판을 아세톤, DI 물 및 IPA 내에서 초음파 처리하고, 80 °C에서 수 시간 동안 건조시키고, ZnO 층을 스핀 코팅하기 전에 UV 오존 (10 분) 처리하였다. ZnO 층은 ZnO 용액을 사용하여 ITO 기판 상에 스핀-코팅으로 증착되고, 코팅된 기판을 대기 조건 하에서 215 °C에서 15 분 동안 어닐링하였다.

[0169] 고분자 주개 PPDT2FBT-A(Mn=20.5 kDa, Mw=51.5 kDa, polystyrene standards by size exclusion chromatography) 및 실시예에서 제조된 고분자 받개를 각각 에탄올/물 혼합물(용해도 평가 1의 88:12(v/v) 또는 용해도 평가 2의 표 1에 나타난 혼합비)에 용해시켰다. 각 혼합물의 농도는 PPDT2FBT-A에 대해 4-5 mg ml⁻¹

이고, 최적화된 PPDT2FBT-A:PCBOs 비율은, 1:2.5 (w/w)(PPDT2FBT-A:PCBO12) 및 1:2 (w/w)(PPDT2FBT-A:PCBO15 및 PPDT2FBT-A:PCBO27)이다. 혼합 용액을 80 °C 내지 90 °C에서 1시간 동안 교반하였다.

[0170] 이어서, ITO/ZnO 기판을 80 °C 내지 90 °C에서 5 내지 10 분 동안 가열한 이후에 대기 조건 하에서 3000 rpm으로 40 초 동안 스핀-코팅하여 70 nm-90 nm의 두께를 갖는 활성층을 획득하였다.

[0171] 최종적으로, 기판을 고진공 ($<10^{-6}$ Torr)의 증발 챔버 내에 1시간 동안 넣어두고, MoO₃층 (10nm) 및 상부 전극 Ag (120nm)를 증착하였다. 디바이스의 활성층 영역의 면적은 0.09 cm²이다. 디바이스의 전류-전압 (J-V) 특성은, 대기 조건 하에서 AM 1.5 G 태양 조사 하에서 측정되었다.

[0172] 실시예 5: 정구조 형태의 친환경 유기태양전지 소자(eco-PSCs)의 제조

[0173] 도 1에서 제시한 바와 같이, ITO/PEDOT : PSS (+0.1 부피 % GOPS) /활성층/ PNDIT-F3N/Ag 구조를 갖는 정구조 형태의 친환경 PSC를 제조하였다.

[0174] 보다 구체적으로, ITO 기판을 초음파 처리하고, 아세톤, 탈이온수 및 이소프로필 알코올 용매로 세척한 이후에, 기판을 80 °C 오븐에서 20 분 동안 건조하였다. 다음으로, ITO 기판을 PEDOT : PSS 층을 스핀 코팅하기 전에 UV 오존 (10 분)으로 처리하였다. GOPS 가교 결합제 0.1 부피 %를 함유하는 PEDOT : PSS 용액을 40 초 동안 3000 rpm에서 ITO 기판 상에 스핀 코팅하여 40 nm 두께의 PEDOT : PSS 층을 제조한 이후에, PEDOT : PSS 층을 주변 조건에서 150 °C에서 30 분 이상 어닐링하여 필름을 완전히 가교시키고, N₂로 충전된 글로브 박스로 옮겼다.

[0175] 전자주개 PPDT2FBT-A 및 실시예에서 제조된 전자받개를 물/에탄올 혼합 용매(용해도 평가 1의 88:12(v/v) 또는 용해도 평가 2의 표 2에 나타난 혼합비)에 첨가하여 혼합용액을 제조하였다. 전자 주개 대 전자 받개의 혼합비율은 1:2.5 (w/w)(D:A)이고, 혼합용액에서 전자주개의 농도는 4 mg mL⁻¹이다. 상기 혼합 용액을 80 °C의 핫 플레이트에서 1 시간 동안 교반하였다. 이 혼합 용액을 ITO/PEDOT : PSS 기판 위에 2000 rpm으로 40 초 동안 스핀 코팅하였다. 제조된 친환경 PSC의 두께는 AFM 측정에 의해 60 ~ 70 nm로 측정되고, 고진공 조건 하에서 밤새 건조하여 잔류 용매를 제거하였다. 다음으로, PNDIT-F3N 중합체를 미량의 아세트산과 함께 메탄올에 용해시킨 코팅액을 제조하고, 주변 조건 하에서, 코팅액을 2000 rpm에서 60 초 동안 활성층 상에 스핀 코팅 하였다. 기판을 약 1 시간 동안 고진공 ($<10^{-6}$ Torr) 하에서 증발 챔버에 넣고 120nm 두께의 Ag 전극을 증착시켰다. 제조된 소자의 활성 영역은 광학 현미경에 의해 0.164 cm²이다.

[0176] 용해도 측정

[0177] (1) 실시예 1 내지 4에서 제조된 폴러렌 유도체는 각각 88:12 (v/v) 에탄올/물 혼합 용매 내(상온)에서 용해도를 측정하였다. 용해도는 친수성 OEG side chains의 길이에 따라 점진적으로 증가하며, 즉, PCBO12, PCBO15 및 PCBO27는 각각 11±1, 83±4 및 197±3 mg mL⁻¹이다.

[0178] (2) PCBO12는 하기의 표 1과 같이 에탄올 및 물의 혼합비에 따른 용해도를 측정하여 나타내었다.

표 1

Water in Co-Solvent (vol%)	Water in Co-Solvent ^a (mol%)	Solubility (mg mL ⁻¹)	
		PPDT2FBT-A	PC ₆₁ BO ₁₂
0	0	2.3	0.3
5	15	7.8	2.7
10	26	9.3	11.7
15	36	17.2	27.9
25	52	42.9	40.5
35	63	29.8	26.0

[0180] 친환경 유기태양전지 소자(eco-PSCs)의 전기적 특성

[0181] PPDT2FBT-A : PCBOs 혼합 필름의 두께는 원자힘 현미경 (AFM, FM, Veeco Dimension 3100 instrument in tapping mode) 및 표면 프로파일러(Detak-8, Veeco)를 이용하여 측정하였다.

[0182] 장치의 전류밀도-전압(J-V) 특성은, mWcm^{-2} , AM 1.5G 태양 조사(100 Peccell Technologies, Inc., PEC-L01, 100 mWcm^{-2} , solar simulator: K201 LAB55, McScience) 및 대기 조건에서 Keithley 2400 SMU에 의해 측정하였다. 이 태양 시뮬레이터 시스템은 AAB, ASTM 표준 클래스를 충족한다. 태양 시뮬레이터의 강도는 KG-5 visible color filter를 장착한 표준 실리콘 기준셀을 이용하여 보정하였다.

[0183] Monochromator (Newport) 및 광학 초퍼 (MC2000, 미국)에 의해 필터링된 300W 크세논 아크 램프의 단색 광원이 장착된 분광 측정 시스템 (K3100 IQX, MacScience, Inc.)에서 외부 양자 효율 (External quantum efficiency, EQE) Thorlabs)이 측정되었다.

[0184] J_{sc} 값은 AM 1.5G 태양 스펙트럼이 장착된 EQE 측정기으로부터 계산되었으며, 값은 5 % 오차 범위 내에서 측정된 J_{sc} 값과 일치한다. PCBO의 전자 이동도(electron mobilities)는, PCBOs/LiF/Al의 ITO/ZnO/pristine 필름의 전자-전용 장치 구조를 이용하여 SCLC(space-charge-limited current) 방법을 이용하여 측정되었다. PCBOs는 88:12 (v/v) 에탄올/물 혼합물에 용해되었고, 대기 조건(공기)에서 ZnO 층 상에 스핀 코팅되었다.

[0185] 동일한 대기 조건에서 0 내지 8V 범위에서 전류 전압 측정이 이루어지고, 결과는 다음의 Mott-Gurney 방정식에 의해서 맞추어졌다.

[0186]
$$J_{SCLC} = 9 \epsilon \epsilon_0 \mu V^2 (8L)^{-3}$$

[0187] ϵ_0 는 자유의 유전율, ϵ 은 활성층의 유전 상수, μ 는 전하-캐리어 이동도, V 는 ($V = V_{app} - V_{bi} - V_{rs}$)의 직렬 저항 V_{rs} 및 내부 확산 전위(built-in potential) V_{bi} 에 따른 잠재적 손실을 고려한 소자 양단의 전위이고, L 은 PCBO 층 두께이다.

[0188] 결과

[0189] (1) 친환경 유기태양전지 소자의 전기적 특성

[0190] 88:12 (v/v) 에탄올/물 혼합 용매를 적용한 유기태양전지 소자를 평가한 결과는, 도 2에 나타내었다. 도 2에서 OEG 기가 제일 적게 도입된 PCBO12 를 전자 받개로 사용한 시스템에서 가장 높은 효율 (1.4%)을 나타내고 있다. 이는 기준에 보고된 친환경 용매를 사용한 유기태양전지 소자 효율 중 가장 높은 효율이며, OEG side chain이 길어질수록 효율이 감소하는 원인은 소자 내에서의 전류밀도 값이 감소하기 때문이다.

[0191] (2) 풀러렌 유도체 별 친환경 유기태양전지 소자 성능 및 전하 이동도

[0192] (a) 88:12 (v/v) 에탄올/물 혼합 용매를 적용한 유기태양전지 소자에서 풀러렌 유도체에 따른 친환경 유기태양 전지 소자 성능 및 전하 이동도는, 표 2에 나타내었다. 표 2에서 OEG side chain이 짧고, 적게 달릴수록 풀러렌 분자들 간의 팩킹 (packing)능력이 좋아지고, 전자가 이동할 수 있는 채널을 잘 형성하여 전자 이동도가 높아져 전류 밀도가 상승에 기인한 것으로 예측할 수 있다. 실제로 전하 이동도의 평가에서 PCBO12가 가장 높은 전하 이동도를 보여주고 있음을 확인할 수 있다.

표 2

Photovoltaic Properties and SCLC Electron Mobilities

PPDT2FBT-A: PCBO	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA cm^{-2})	FF	PCE_{max}^b (PCE_{avg}^b) (%)	$\mu_{e,max}^c$ ($\mu_{e,avg}^c$) ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)
PPDT2FBT-A: PCBO12	0.61	4.78	0.48	1.40 (1.20 ± 0.17)	1.30×10^{-4} ($1.08 \pm 0.13 \times 10^{-4}$)
PPDT2FBT-A: PCBO15	0.64	3.69	0.47	1.11 (0.96 ± 0.08)	1.02×10^{-4} ($9.20 \pm 0.08 \times 10^{-5}$)
PPDT2FBT-A: PCBO27	0.71	1.24	0.42	0.37 (0.35 ± 0.04)	6.30×10^{-6} ($5.34 \pm 0.05 \times 10^{-6}$)
PPDT2FBT-A: Bis-C ₆₀ -A ⁴²	0.81	2.36	0.39	0.75	8.80×10^{-7}

^aParameters reported in our previous work,³³ in which devices were processed from ethanol. ^bValues in parentheses are averages and standard deviations of 10 devices. ^cElectron mobilities of PCBO pristine films prepared from 88:12 (v/v) ethanol/water mixture measured by the SCLC method under ambient condition. The average values and standard deviations were calculated from 8 separate devices.

[0193]

[0194] (b) 실시예 5의 정구조 형태의 유기태양전지 소자에서 물의 혼합비에 따른 별 친환경 유기태양전지 소자 성능 및 전하 이동도는, 표 3에 나타내었다. 또한, 표 2의 Water-25에 대한 실시예 4의 역구조 및 실시예 5의 정구

조의 유기태양전지 소자 성능 및 전하 이동도를 비교하여 표 4에 나타내었다.

표 3

Device	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	FF	PCE_{max} (PCE_{avg}^a) (%)	Calculated J_{sc} (mA cm ⁻²)
Water-10 (10 vol%)	0.76	2.47	0.44	0.83 (0.62)	2.48
Water-15 (15 vol%)	0.76	5.08	0.53	2.05 (1.86)	5.00
Water-25 (25vol%)	0.74	4.80	0.49	1.74 (1.36)	4.63
Water-35 (35 vol%)	0.73	3.86	0.49	1.39 (1.16)	3.77

표 4

광 활성층	소자 구조	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF	PCE_{max} (PCE_{avg}) [%]
PPDT2FBT-A: PCBO12	역구조	0.61	4.78	0.48	1.40 (1.20)
	정구조	0.76	5.08	0.53	2.05 (1.86)

표 3 및 표 4에서 광활성층에 같은 물질 (전자 주개: PPDT2FBT-A, 전자 받개: PCBO12)을 사용하여 각 소자 구조로 친환경 유기태양전지를 제작 및 성능 비교를 해본 결과, 정구조 태양전지에서 우수한 효율을 나타내고 있고, 더욱이, Water-25의 디바이스에서 역구조 (PCE= 1.40%)에 비해 정구조 태양전지 소자에서 비약적으로 높은 효율 (PCE= 2.05%)을 얻을 수 있고, 이는 현재까지 보고된 물/에탄올 기반 유기태양전지 중 최고 효율이다.

(3) OEG side chain 길이에 따른 풀러렌 유도체들의 박막에서의 모폴로지 분석 결과 (GIWAXS)

도 3을 살펴보면, 실제로 OEG side chain이 짧게 달릴수록 풀러렌 분자들간의 팩킹 정도가 차이가 있는지를 GIWAXS (grazing incidence wide angle X-ray scattering) 분석을 통해 확인할 수 있다. 즉, PCBO12가 박막 상태에서 가장 규칙적인 팩킹을 보이는 것을 확인할 수 있고, PPDT2FBT-A와의 혼합 필름 (blend film, 광활성층, 도 4)에서도 동일한 경향을 보이는 것을 확인할 수 있다. 즉, OEG side chain 이 가장 짧게 달림으로써 (PCBO12) 풀러렌 분자들 간의 잘 정렬된 팩킹 구조(packing structure)를 가지게 되고, 이는 혼합물 내에서 전자 수송 채널의 형성이 잘 이루어진다.

또한, 이는 풀러렌이 전-고분자 유기태양전지에 첨가되었을 때 전류 밀도가 향상될 수 있었던 것은, 고분자 전자 주개와 고분자 전자 받개의 계면에 위치하는 혼합상 (mixing phase)을 형성하여 고분자-고분자 계면에서의 전하 분리를 도와서 소자의 전기적 특성이 향상된 것으로 예측할 수 있다.

(4) 대기 안정성의 평가

표 2의 Water-15의 혼합 용매로 제조된 PPDT2FBT-A : PC₆₁BO₁₂의 유기태양전지는 보호 캡슐 없이 대기 조건의 암실에서 일정 시간 동안 보관하고 일정 시간별로 PCE의 값을 측정하였다. 도 5를 살펴보면, PPDT2FBT-A : PC₆₁BO₁₂의 유기태양전지는 초기 PCE가 95 %로 유지되는 것을 확인하였고, 이는 270 시간 이상의 기간 동안 대기 노출하여도 우수한 대기 안정성을 갖는 것을 확인할 수 있다.

이러한 우수한 대기 안정성은 정구조 형태의 유기태양전지에서 친수성 활성물질과 정공/전자수송 중간층(즉, PEDOT : PSS 및 PNDIT-F3N) 간의 향상된 계면접촉 특성에 기인한 것으로 예측할 수 있다.

종합해 보면, 본 발명은, 친환경적인 에탄올/물의 혼합 용매를 이용하여 소자 제조 공정에 활용될 수 있는 3개의 GOE-치환된 풀러렌 단일-부가물(GOE-substituted fullerene mono-adducts)를 제공할 수 있다. 즉, 상이한 구

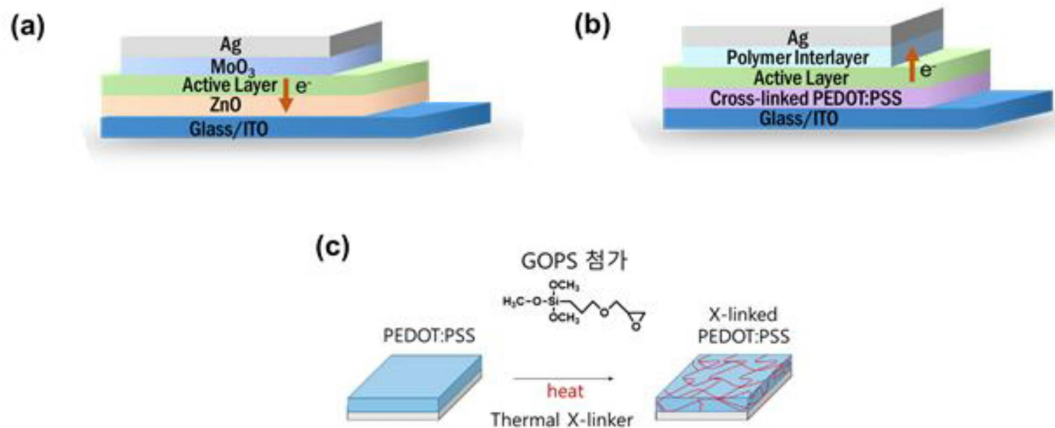
조 및 길이를 갖는 OEG side chains를 갖는 PCBO12, PCBO15 및 PCBO27의 풀러렌 유도체의 광학 및 전기화학적 특성 및 이를 이용하여 대기 조건 하에서 에탄올/물 혼합 용매를 이용하여 eco-PSCs를 제조할 수 있다. PCBO12-기반 eco-PSCs는 3종류의 활성층 혼합물에 비하여 1.40 %의 가장 높은 PCE를 나타낸다. 높은 디바이스 성능을 갖는 PCBO12-기반 eco-PSCs는, PCBO12, 단일 부가물의 높은 전기 이동도에 의한 것이고, 짧은, 선형 OEG side groups에 의해서 감소된 입체 장애에 의해 더 치밀하게 패키징된 PCBO 도메인을 가능하게 한다. PPDT2FBT-A:PCBO12는 최소 전하 재결합 및 우수한 전하 이동 특성을 가지며, 더욱이, PCBO12 및 PCBO15 필름의 순도가 높을 수록 더 효율적인 전하 수송이 가능하다. 따라서, 본 발명은, 고효율의 eco-PSCs를 달성하는데 적합한 높은 캐리어 이동도를 갖는 수성 공정이 가능한 전기활성 물질(aqueous-processable electroactive materials)를 제공할 수 있다. 더욱이, 물/에탄올 공정 기반 유기태양전지에서 처음으로 정구조 (normal type) 소자 구조를 채택함으로써 소자 성능을 비약적으로 향상시키고(1.40% → 2.05%), 대기 안정성이 우수하여 초기 PCE 값을 유지할 수 있다.

[0205]

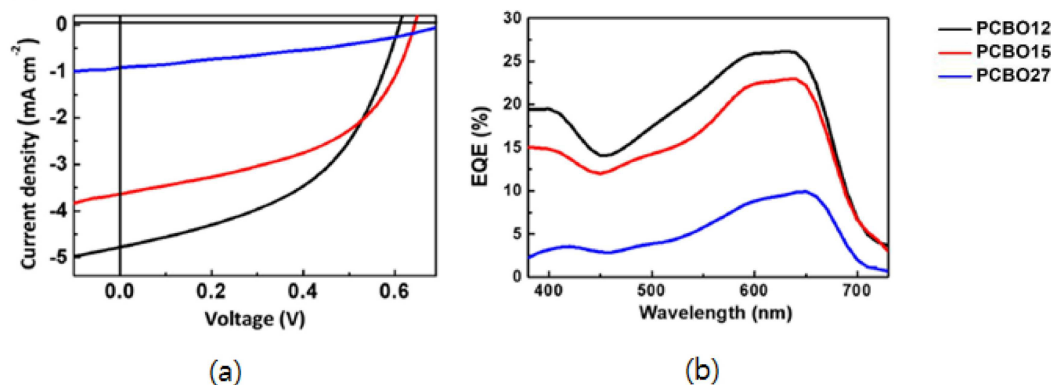
이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

도면

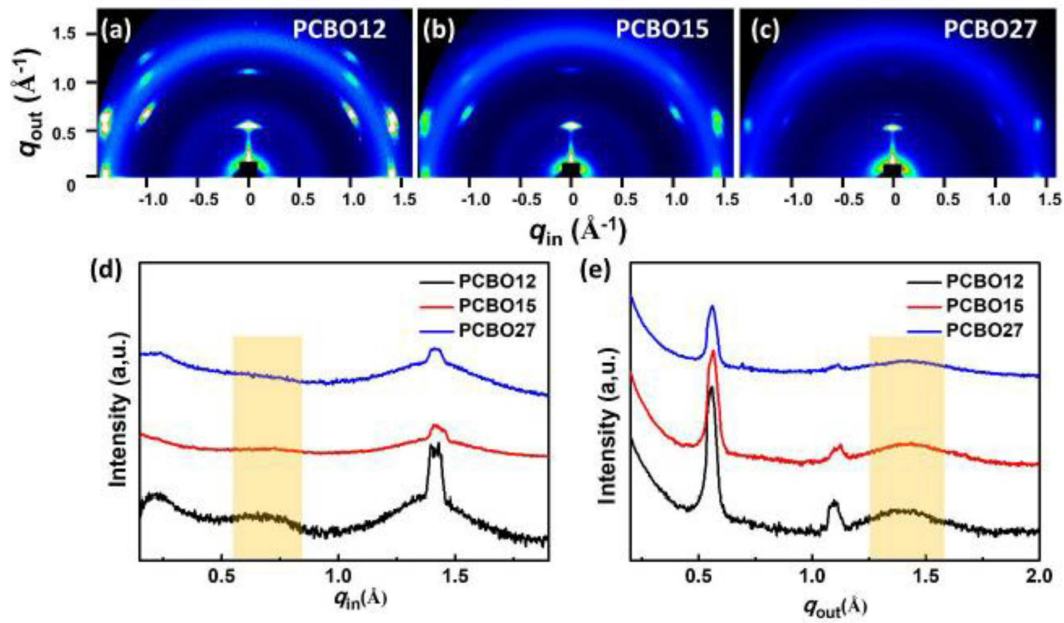
도면1



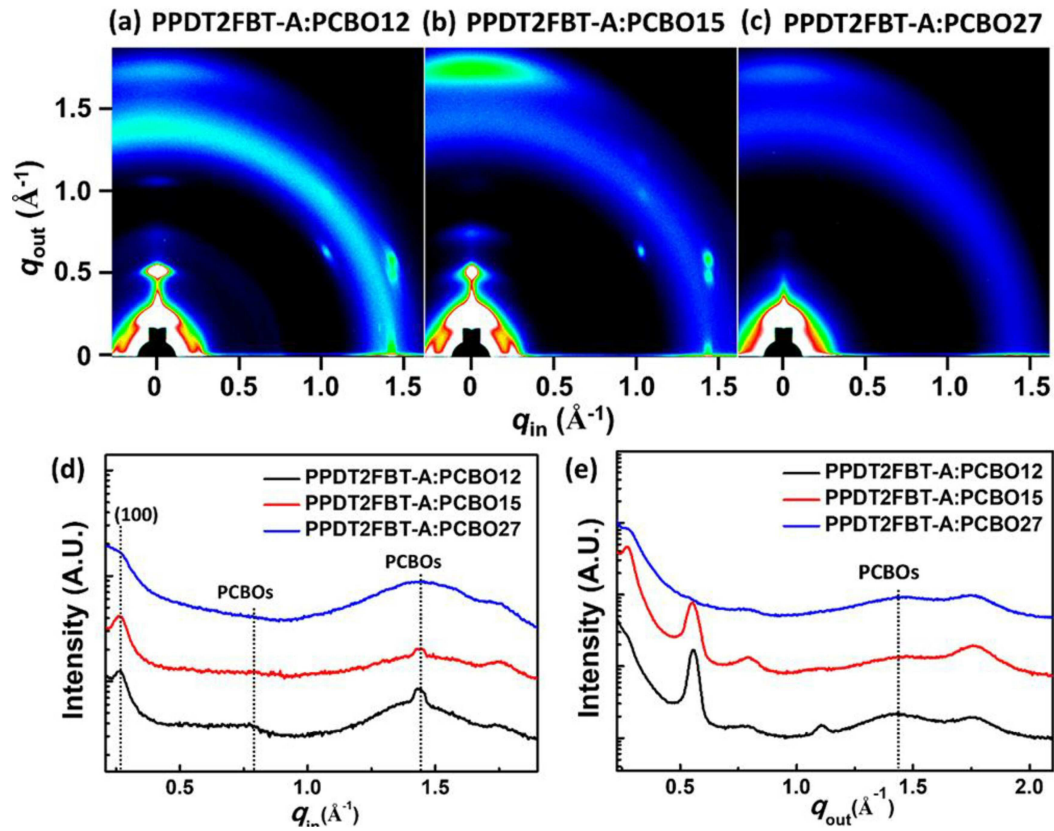
도면2



도면3



도면4



도면5

