



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년09월13일
(11) 등록번호 10-1307896
(24) 등록일자 2013년09월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 61/12 (2006.01) C08G 75/02 (2006.01)
C08L 101/12 (2006.01) H01B 1/12 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0040432
(22) 출원일자 2012년04월18일
심사청구일자 2012년04월18일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020110062297 A
KR1020080027332 A

(73) 특허권자
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(72) 발명자
문상진
대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 115동 1501호
이상규
대전광역시 서구 가장동 삼성래미안아파트 114-1405
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
박창희, 권오식

전체 청구항 수 : 총 11 항

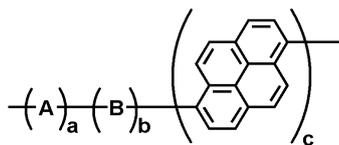
심사관 : 김장강

(54) 발명의 명칭 **파이렌 화합물이 도입된 전도성 고분자 및 그를 이용한 유기 태양전지**

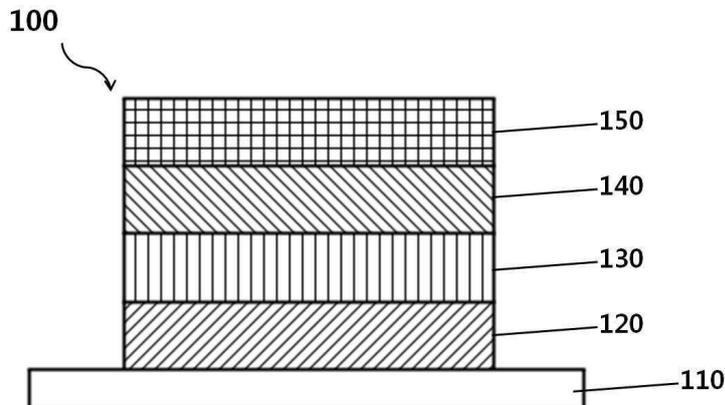
(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 파이렌 화합물이 도입된 전도성 고분자 및 그를 광전변환재료로 이용한 유기 태양전지에 관한 것이다. 본 발명은 다양한 종류의 방향족 단량체가 1종 이상 포함된 도너(donor) 작용기만으로 구성된 고분자 또는 도너 작용기에 반복적인 억셉터기(acceptor)를 도입한 도너-억셉터 형태의 고분자에 파이렌 화합물을 특정량 도입함으로써, 정공이동도를 향상시킨 전도성 고분자를 제공함에 따라, 유기 광센서(OPD), 유기발광다이오드(OLED), 유기박막트랜지스터(OTFT), 유기 태양전지 등의 유기 광전자소자용 재료로 활용될 수 있다. 나아가, 본 발명은 파이렌 화합물이 도입된 전도성 고분자를 전자공여체로 활용한 유기 태양전지를 제공함으로써, 높은 에너지변환효율(power conversion efficiency, PCE)을 구현할 수 있다.

[화학식 1]



대표도 - 도1



(72) 발명자

이종철

대전광역시 유성구 상대동 487 트리폴시티아파트
920동 2602호

신원석

대전광역시 서구 둔산동 수정타운아파트 8동 207호

황도훈

부산광역시 금정구 구서동 롯데캐슬골드 204-2502

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2011K000585
부처명	교육과학기술부
연구사업명	미래기반기술개발사업
연구과제명	차세대 나노 유기 태양전지의 고차 구조화 소재기술 개발
주관기관	한국화학연구원
연구기간	2011.07.01 ~ 2012.06.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

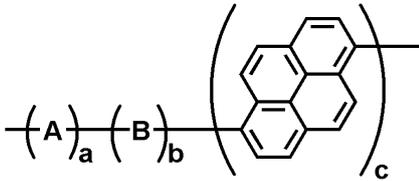
과제고유번호	K00060-60
부처명	지식경제부
연구사업명	부품소재기술개발사업
연구과제명	습식공정을 이용한 유무기 복합 광전하 발생/캐리어 소재 및 구조기술(3차)
주관기관	한국화학연구원
연구기간	2011.06.01 ~ 2012.05.31

특허청구의 범위

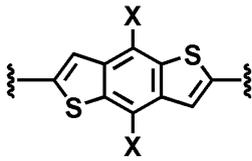
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 파이렌 화합물이 도입된 전도성 고분자:

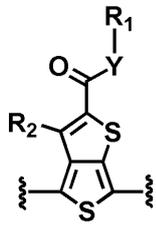
[화학식 1]



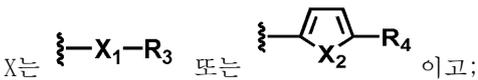
상기 화학식 1에서,



A는 이고;



B는 이며;



X₁, X₂ 및 Y는 각각 독립적으로 단일결합, O, S 또는 Se이며;

R₁ 및 R₃, R₄는 각각 독립적으로 (C1-C20)알킬, (C3-C20)사이클로알킬, (C3-C20)헤테로사이클로알킬, (C6-C20)아릴 또는 (C3-C20)헤테로아릴이며;

R₂는 수소 또는 할로젠이고;

a는 단량체 A의 몰분율이며;

b는 단량체 B의 몰분율이고;

c는 파이렌 화합물의 몰분율이며;

a+b+c=2이고;

상기 헤테로사이클로알킬 및 헤테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.

청구항 2

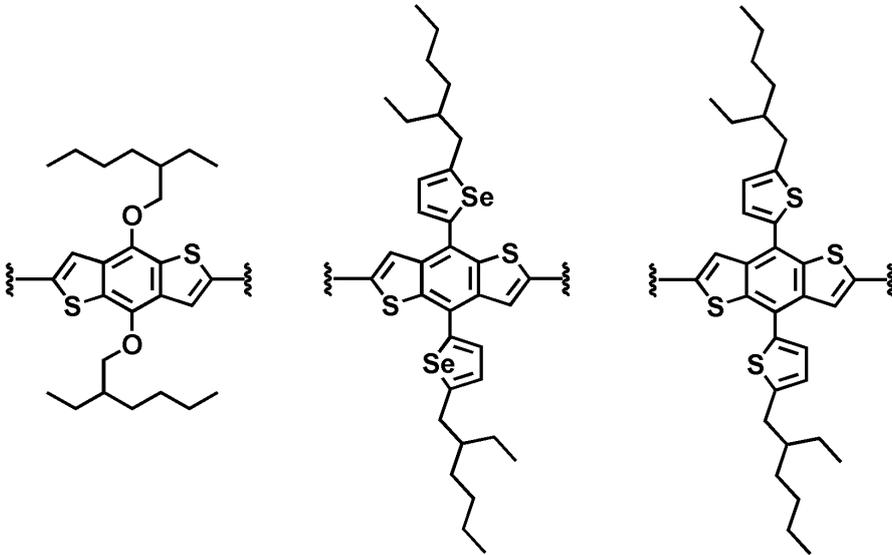
제 1항에 있어서,

R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 (C1-C10)알킬, (C3-C10)사이클로알킬 또는 (C6-C12)아릴인 것을 특징으로 하는 파이렌 화합물이 도입된 전도성 고분자.

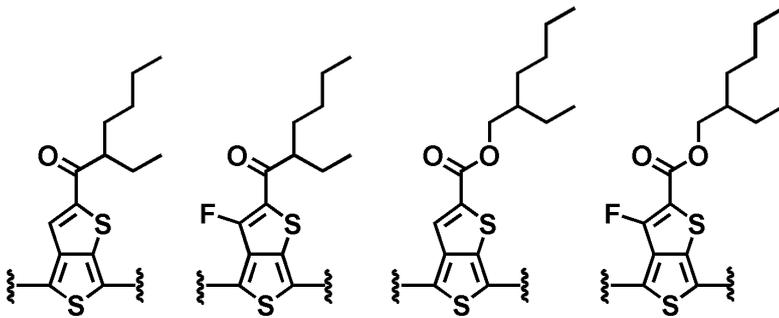
청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 A는 하기 구조에서 선택되어지고;



상기 B는 하기 구조에서 선택되어지는 것을 특징으로 하는 파이렌 화합물이 도입된 전도성 고분자.



청구항 6

제 2항에 있어서,

상기 a는 $0.40 < \frac{a}{a+b+c} < 1$ 이고;

b는 $0.40 \leq \frac{b}{a+b+c} \leq 0.5$ 이며;

c는 $0 < \frac{c}{a+b+c} \leq 0.1$ 인 것을 특징으로 하는 파이렌 화합물이 도입된 전도성 고분자.

청구항 7

제 1항 내지 제 6항에서 선택된 어느 한 항에 따른 파이렌 화합물이 도입된 전도성 고분자가 유기 광센서, 유기 발광다이오드 및 유기박막트랜지스터 및 유기 태양전지 중에서 선택되는 어느 하나에 적용되는 유기 광전자소자용 재료.

청구항 8

제 1항 내지 제 6항에서 선택된 어느 한 항에 따른 파이렌 화합물이 도입된 전도성 고분자가 전자공여체로 사용되는 광전변환층을 포함하는 유기 태양전지.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 광전변환층은 (C60-C70)플로렌 유도체를 전자수용체로 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 태양전지.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 광전변환층은 파이렌 화합물이 도입된 전도성 고분자 및 (C60-C70)플로렌 유도체를 1:0.5 내지 1:4의 중량 비로 혼합하여 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 태양전지.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 광전변환층은 잉크젯 프린팅법, 스핀코팅법, 스크린 인쇄법 및 닥터 블레이드법으로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 또는 둘 이상의 방법으로 도포 또는 코팅되어 형성되는 것을 특징으로 하는 유기 태양전지.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 파이렌 화합물이 도입된 전도성 고분자 및 그를 유기 광전자소자용 재료로 이용한 유기 태양전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 유기박막 태양전지는 유기물을 광활성층으로 사용하는 것으로서, 수백 nm이내의 얇은 두께와 상대적으로 저렴한 광활성층의 재료, 특히 용이하게 구부릴 수 있는 플렉서블한 소자를 제작할 수 있다는 장점으로 인하여 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0003] 일반적으로 광활성층은 전자친화도가 다른 두 가지 물질을 혼합하여 사용하는데, 광활성물질의 일방이 광을 흡수하여 여기되어 여기자(exiton)를 형성하게 되고, 여기자는 전자친화도가 낮은 물질(도너, donor)과 전자친화도가 높은 물질(억셉터, acceptor)의 경계면에서 전자친화도가 낮은 물질에 있는 전자가 전자친화도가 높은 물질로 이동하여 각각 정공(hole)과 전자(electron)로 분리된다. 이때, 여기자가 이동할 수 있는 거리가 물질에 따라 다르지만 ~10 nm 정도이므로, 광이 흡수된 위치와 전자친화도가 다른 두 물질의 경계면과의 거리가 ~10 nm 이내가 되어야 가장 높은 효율의 전자와 정공의 분리를 얻을 수 있으므로, 도너와 억셉터 물질을 혼합하여 사용하는 벌크 이종접합(bulk heterojunction)방법을 주로 사용한다.

[0004] 유기태양전지는 크게 도너와 억셉터 물질을 증착법으로 박막을 제조하는 방법과, 용액공정을 사용하여 박막을

제조하는 두 가지 방법으로 분류된다.

- [0005] 상세하게는 증착을 이용하는 방법은 도너와 억셉터를 모두 단분자를 사용하는 반면, 용액공정을 사용하는 방법은 일반적으로 도너 물질로 고분자를 사용하고, 억셉터로는 고분자, 플러렌 유도체, 페릴렌 유도체, 양자점 무기나노입자 등을 사용한다. 따라서, 단분자를 증착하여 사용하는 경우보다, 고분자를 이용한 용액공정을 사용하면, 대면적의 소자를 값싸게 제작할 수 있기 때문에 최근에는 고분자를 이용한 용액공정 쪽에 연구의 무게가 집중되고 있는 실정이다.
- [0006] 현재까지 플러렌 유도체를 억셉터로 사용하는 것이 가장 좋은 효율들을 보여주고 있으며, 보다 높은 에너지전환 효율을 도모하기 위해서, 서로 다른 영역의 광을 흡수하는 두 가지의 고분자 가운데 중간전극을 사이로 두고, 순차적으로 도입한 텐덤형 소자개발도 진행되고 있다.
- [0007] 유기태양전지는 높은 에너지전환효율을 충족해야 하는데, 높은 에너지전환효율을 얻기 위해서는 첫째, 많은 양의 광자를 광흡수층에서 흡수해야하고, 둘째, 흡수되어 여기된 여기자가 도너와 억셉터의 계면으로 이동하여 정공과 전자로 효과적인 분리가 이루어져야 하고, 셋째, 분리된 정공과 전자가 양극과 음극으로 손실없이 이동해야 한다.
- [0008] 벌크 이종접합의 구조를 사용하고 억셉터로서 플러렌 유도체를 사용하는 경우, 두번째의 여기자의 분리는 정량적으로 일어난다 할 수 있으므로, 유기박막 태양전지의 높은 에너지전환효율을 얻기 위해서는 도너로 사용되는 고분자가 많은 양의 광자를 흡수해야 하는 성질과, 정공을 잘 이동시킬 수 있는 성질을 동시에 충족시켜야 한다.
- [0009] 이에, 본 발명자들은 유기 태양전지의 높은 에너지변환효율을 얻기 위하여 유기 태양전지에 적용 가능한 신규한 고분자를 개발하고자 노력한 결과, 다양한 종류의 방향족 단량체가 1종 이상 포함된 도너(donor) 작용기만으로 구성된 고분자 또는 도너 작용기에 반복적인 억셉터기(acceptor)를 도입한 도너-억셉터 형태의 고분자에 파이렌 화합물을 도입하여, 정공이동도를 향상시킨 신규한 분자설계를 도출함으로써, 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0010] (비특허문헌 0001) J. Am. Chem. Soc., 2008, 130(48), 16144
- (비특허문헌 0002) Science, 2007, 317, 222

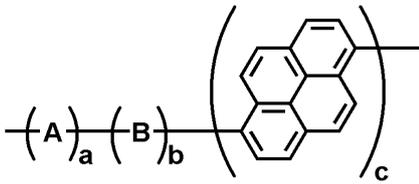
발명의 내용

해결하려는 과제

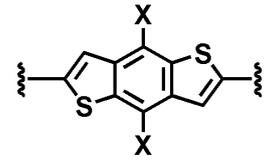
- [0011] 본 발명의 목적은 정공이동도가 향상된 신규한 전도성 고분자 및 그를 이용한 유기광전자소자용 재료로서의 용도를 제공하는 것이다.
- [0012] 본 발명의 다른 목적은 상기 전도성 고분자를 유기 광전자소자용 재료로 이용하여 에너지변환효율을 개선시킨 유기 태양전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 파이렌 화합물이 도입된 전도성 고분자를 제공한다.
- [0014] [화학식 1]

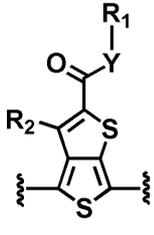


[0015]



[0016] 상기 화학식 1에서 A와 B는 전자 도너 또는 광흡수 기능을 가지는 엑셉터로써, A는

이고;

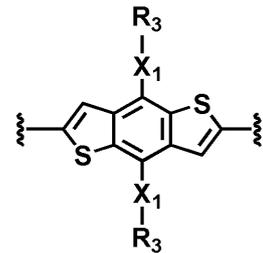


B는 이며; X는 $\text{---X}_1\text{---R}_3$ 또는 $\text{---X}_2\text{---R}_4$ 이고; X_1 , X_2 및 Y는 각각 독립적으로 단일결합, 0, S 또는 Se이며; R_1 및 R_3 , R_4 는 각각 독립적으로 (C1-C20)알킬, (C3-C20)사이클로알킬, (C3-C20)헤테로사이클로알킬, (C6-C20)아릴 또는 (C3-C20)헤테로아릴이며; R_2 는 수소 또는 할로젠이고; a는 단량체 A의 몰분율로써 a

는 $0.40 \leq \frac{a}{a+b+c} < 1$ 이며; b는 단량체 B의 몰분율로써 b는 $0 < \frac{b}{a+b+c} \leq 0.5$ 이고; c는 파이렌 화합물의

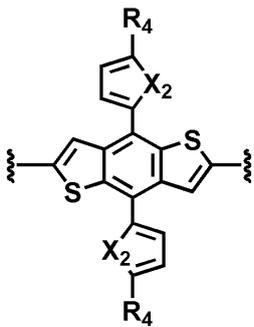
몰분율로써 c는 $0 < \frac{c}{a+b+c} \leq 0.1$ 이며; $a+b+c$ 는 2이다.

[0017] 본 발명에 따른 화학식 1의 전도성 고분자에서, 광흡수도를 높이기 위한 기능과 고분자의 자기조립을 할 수 있는 기능을 동시에 도입하기 위하여 상기 A와 B는 어느 한 쪽이 도너 단량체의 구조일 때, 다른 한쪽이 엑셉터 단량체 구조인 것을 특징으로 한다.



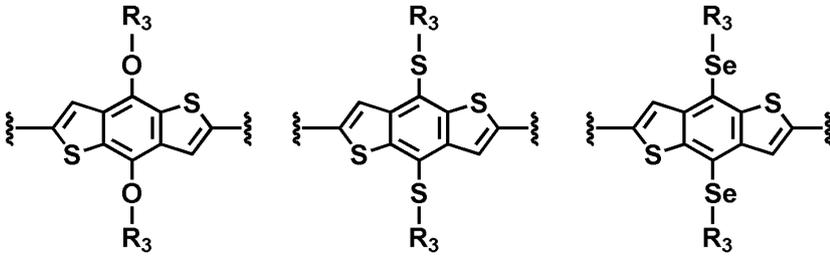
[0018] 보다 상세하게 본 발명에 따른 파이렌 화합물이 도입된 전도성 고분자에서 상기 A는

또

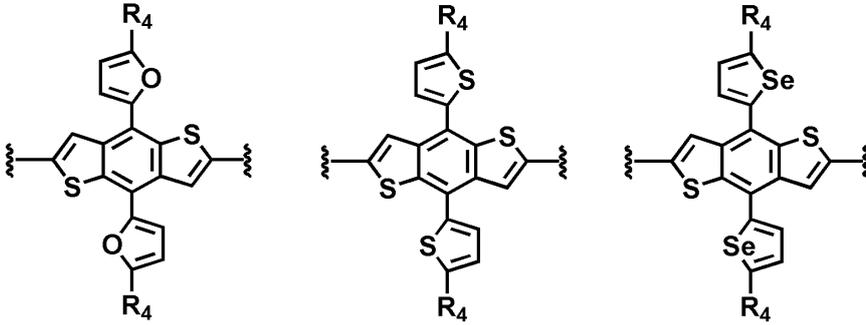


는 이고; X_1 및 X_2 는 각각 독립적으로 0, S 또는 Se이며; R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 (C1-C15)알킬, (C3-C10)사이클로알킬, (C3-C10)헤테로사이클로알킬, (C6-C12)아릴 또는 (C3-C12)헤테로아릴인 것을 특징으로 한다.

[0019] 구체적으로, 상기 A는 하기 구조에서 선택되나 이에 한정되지는 않는다.



[0020]

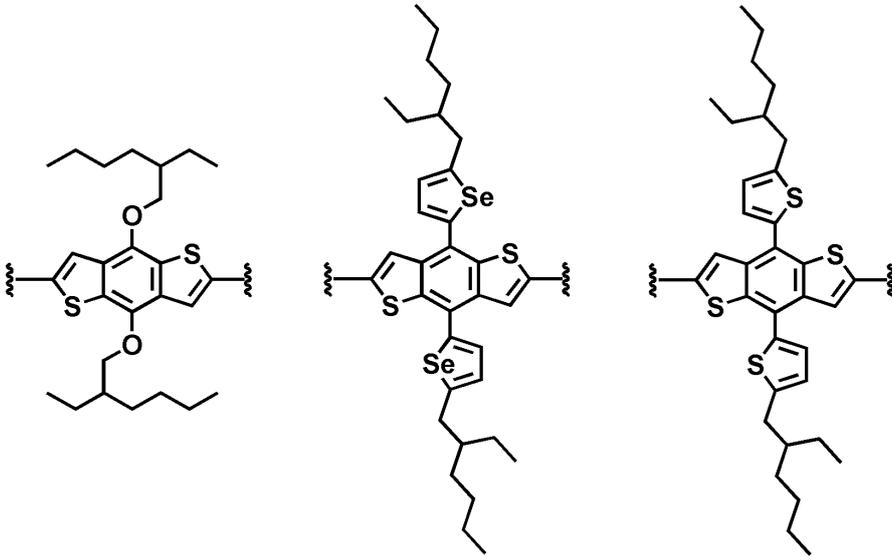


[0021]

[0022] 상기에서, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 (C1-C10)알킬, (C3-C10)사이클로알킬 또는 (C6-C12)아릴인 것을 특징으로 한다.

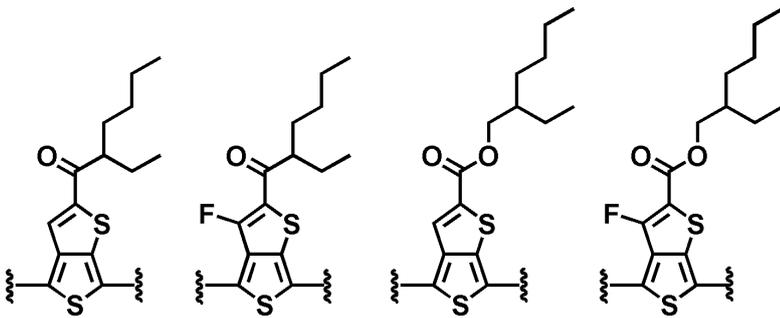
[0023] 본 발명에 기재된 「알킬」은 직쇄 또는 분쇄 형태를 모두 포함하고, 「사이클로알킬」은 단일 고리계 뿐만 아니라 치환 또는 비치환된 아다만틸 또는 치환 또는 비치환된 (C7-C30)바이사이클로알킬과 같은 여러 고리계 탄화수소도 포함한다. 본 발명에 기재된 「아릴」은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로, 각 고리에 적절하게는 4 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합고리계를 포함하며, 다수개의 아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함한다. 구체적인 예로서 페닐, 나프틸, 비페닐, 터페닐, 안트릴, 인데닐(indenyl), 플루오레닐, 페난트릴, 트리페닐레닐, 피렌일, 페릴렌일, 크라이세닐, 나프타세닐, 플루오란텐일 등이 있다. 상기 나프틸은 1-나프틸 및 2-나프틸을 포함하며, 안트릴은 1-안트릴, 2-안트릴 및 9-안트릴을 포함하며, 플루오레닐은 1-플루오레닐, 2-플루오레닐, 3-플루오레닐, 4-플루오레닐 및 9-플루오레닐을 모두 포함한다. 본 발명에 기재된 「헤테로사이클로알킬」은 단일 고리계 또는 여러 고리계 탄화수소 골격 원자로서 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택되는 1 내지 4개의 헤테로원자를 포함하고 나머지 고리 골격 원자가 탄소인 사이클로알킬 그룹을 의미하는 것이다. 또한 본 발명에 기재된 「헤테로아릴」은 방향족 고리 골격 원자로서 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택되는 1 내지 4개의 헤테로원자를 포함하고 나머지 방향족 고리 골격 원자가 탄소인 아릴 그룹을 의미하는 것으로, 5 내지 6원 단환 헤테로아릴, 및 하나 이상의 벤젠 환과 축합된 다환식 헤테로아릴이며, 부분적으로 포화될 수도 있다.

[0024] 더욱 구체적으로, 상기 A는 하기 구조에서 선택되어지고;



[0025]

[0026] 상기 B는 하기 구조에서 선택되어지며;

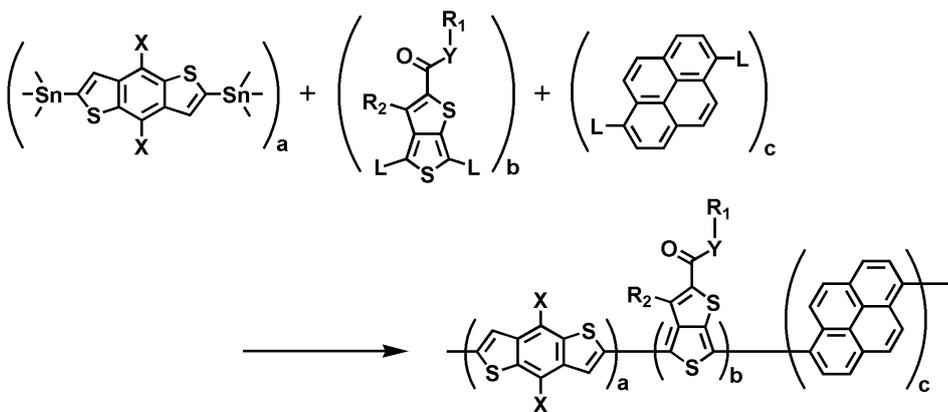


[0027]

[0028] 상기 a는 $0.40 < \frac{a}{a+b+c} < 1$ 이고; b는 $0.40 \leq \frac{b}{a+b+c} \leq 0.5$ 이며; c는 $0 < \frac{c}{a+b+c} \leq 0.1$ 인 것이 정공이 동도를 향상시킬 수 있는 동시에, 높은 광흡수도를 구현할 수 있는 전도성 고분자를 얻을 수 있다. 상기 파이렌 화합물의 함량인 c가 0.10을 초과하면, 전도성 고분자가 광전변환재료로서 사용될 수 없을 정도로 용해도가 떨어지고, 에너지변환효율이 저하되는 단점이 수반될 수 있다.

[0029] 본 발명에 따른 파이렌 화합물이 도입된 전도성 고분자는 하기 반응식에 나타난 바와 같이 제조될 수 있다.

[0030] [반응식 1]



[0031]

[0032] (상기 반응식 1에서, X, Y, R₁, R₂, a, b, c는 화학식 1에서의 정의와 동일하고, L은 할로젠이다.)

[0033] 또한, 본 발명은 화학식 1로 표시되는 파이렌 화합물이 도입된 전도성 고분자를 유기 광센서(OPD), 유기발광다이오드(OLED)에 적용할 수 있다.

이오드(OLED), 유기박막트랜지스터(OTFT) 및 유기 태양전지로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 분야에 적용되는 유기 광전자소자용 재료로서의 용도를 제공한다.

[0034] 또한, 본 발명은 기관, 제1전극, 버퍼층, 광전변환층 및 제2전극으로 이루어지되, 상기 광전변환층이 본 발명의 화학식 1로 표시되는 파이렌 화합물이 도입된 전도성 고분자를 전자공여체로 사용하고, (C60-C70)플로렌 유도체가 전자수용체로 배합된 광전변환 물질 함유 용액으로 이루어진 유기 광전자소자를 포함한 유기 태양전지를 제공한다. 본 발명의 유기 태양전지에서, 광전변환층은 화학식 1로 표시되는 파이렌 화합물이 도입된 전도성 고분자를 전자공여체로 하고, (C60-C70)플로렌 유도체를 전자수용체로 사용하며, 그 배합비가 1:0.5 내지 1:4의 중량비로 배합된 광전변환 물질로 이루어진 것을 특징으로 한다.

[0035] 또한, 상기 광전변환 물질은 광전변환 물질 용액 100중량%에 대하여 1.0 내지 3.0 중량%가 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠 및 클로로포름으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 용매에 용해된 것이 바람직하다. 이때, 상기 광전변환 물질이 용해된 용액은 잉크젯 프린팅법, 스펀코팅법, 스크린 인쇄법 및 닥터 블레이드법에서 선택되는 하나의 방법으로 도포 또는 코팅될 수 있다.

[0036] 본 발명의 유기 태양전지는 하부에서부터 기관(110), 제1전극(120), 버퍼층(130), 광전변환층(140) 및 제2전극(150)이 적층된 구조에 있어서, 상기 광전변환층(140)이 화학식 1로 표시되는 파이렌 화합물이 도입된 전도성 고분자가 전자공여체로 사용되고, (C60-C70)플로렌 유도체가 전자수용체로 배합된 광전변환물질 함유 용액으로 형성된 유기 광전자소자를 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 제조된 유기 광전자소자를 포함하는 유기 태양전지의 모식도는 도 1에 도시한 바와 같다.

[0037] 또한, 본 발명의 유기 광전자소자는 상기 광전변환층(140)과 제2전극(150)사이에 전자전달층, 정공저지층 또는 옵티컬 스페이스(optical space)층을 도입할 수 있다.

[0038] 본 발명의 유기 광전자소자는 전자공여체로 사용되는 전도성 고분자가 파이렌 화합물을 도입함으로써, 높은 광자 흡수능과 정공이동도 향상에 의하여, 최종적으로 유기 태양전지의 높은 에너지변환효율을 구현할 수 있다(표 1).

[0039] 이때, 본 발명의 유기 광전자소자에 전자공여체로 사용되는 전도성 고분자 내 파이렌 화합물의 함량은

$$0 < \frac{c}{a+b+c} \leq 0.1 \text{이 바람직하다.}$$

[0040] 본 발명의 유기 태양전지에 사용되는 기관(110)의 소재로는 투명 물질이 바람직하고, 그 일례로는 유리(glass) 또는 PET(polyethylene terephthalate), PEN(polyethylene naphthelate), PP(polypropylene), PI(polyamide), TAC(triacetyl cellulose) 등의 플라스틱이고, 더욱 바람직하게는 유리를 사용하는 것일 수 있다.

[0041] 또한, 제1전극(120)은 상기 기관(110)의 일면에 스퍼터링, 스펀코팅 등의 방법을 사용하여 투명 물질을 도포하거나 필름 형태로 코팅하여 형성시킬 수 있다. 제1전극(120)은 애노드로 기능하는 부분으로서, 후술하는 제2전극(150)에 비하여 일할수가 작은 물질로서 투명성 및 도전성을 갖는 것이라면 특별히 제한되지 않고 사용될 수 있는데, 그의 바람직한 일례로는 ITO(indium-tin oxide), FTO(Fluorine doped tin oxide), ZnO-(Ga₂O₃ 또는 Al₂O₃), SnO₂-Sb₂O₃ 등이 사용될 수 있으며, 더욱 바람직하게는 ITO를 사용할 수 있다.

[0042] 상기 제1전극(120)의 상부로 형성되는 버퍼층(130)은 폴리스티렌설포네이트로 도핑된 폴리(3,4-에틸렌디옥시싸이오펜)[PEDOT:PSS]를 사용하여 정공이동도를 향상시킬 수 있다. 이때, 버퍼층(130)의 형성방법은 스펀코팅 등의 방법을 통하여 도입될 수 있다.

[0043] 한편, 상기 버퍼층(130)의 상부에는 광전변환층(140)이 적층된다. 상기 광전변환층(140)은 전자공여체와 전자수용체의 접합 구조로 이루어지면서, 전자공여체와 전자수용체 사이의 매우 빠른 전하 이동현상으로 광기전력 효과를 제공한다.

[0044] 이때, 본 발명은 광전변환층(140)의 재료로서, 전자공여체로서 본 발명의 화학식 1로 표시되는 파이렌 화합물이 도입된 전도성 고분자를 사용하고, 전자수용체로서는 (C60-C70)플로렌 유도체를 사용한다.

[0045] 또한, 본 발명의 광전변환층(140)의 광전변환 물질은 화학식 1로 표시되는 파이렌 화합물이 도입된 전도성 고분자와 (C60-C70)플로렌 유도체간의 혼합비율이 1:0.5 내지 1:4의 중량비로 배합되는 것이 바람직하다. 이때, 본 발명의 파이렌 화합물이 도입된 전도성 고분자에 비하여, 플러렌 유도체가 0.5 중량비 미만으로 배합되면, 결정화된 플러렌 유도체의 함량이 부족하여 생성된 전자의 이동에 장애가 발생할 수 있고, 4 중량비를 초과하면, 광

을 흡수하는 전도성 고분자의 양이 상대적으로 줄어들어 광의 효율적인 흡수가 이루어지지 않는 단점이 발생할 수 있다.

[0046] 본 발명의 파이렌 화합물이 도입된 전도성 고분자와 (C60-C70)플로렌 유도체가 배합되는 광전변환 물질은 단일 유기용매 또는 비점이 상이한 2종 이상의 유기용매에 용해시켜 용액을 제조하는데, 이때 사용되는 유기용매로는 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠 및 클로로포름으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 용매에 고형분 함량(광전변환 물질) 1.0 내지 3.0 중량%로 함유되도록 제조될 수 있다.

[0047] 이때, 고형분 함량 1.0중량% 미만으로 소량이면 도입된 박막의 두께를 60nm 이상으로 유지하는데 어려울 수 있고, 3.0중량%를 초과하여 과량으로 함유되면, 전도성 고분자와 (C60-C70)플로렌 유도체의 용해도가 떨어지는 단점을 수반할 수 있다.

[0048] 이후, 상기 광전변환 물질이 용해된 용액은 스핀코팅법, 스크린 인쇄법, 잉크젯 프린팅법 및 닥터 블레이드법에서 선택되는 하나의 방법으로 도포 또는 코팅되어 약 60nm 이상, 바람직하게는 65 내지 200 nm 두께의 광전변환층(140)으로 형성될 수 있다.

[0049] 제2전극(150)은 광전변환층(140)이 도입된 상태에서 약 10^{-7} torr 이하의 진공도에서 알루미늄 등의 금속 물질을 100 내지 200 nm로 진공 열 증착하여 광전변환층(140)의 상부에 적층될 수 있다.

[0050] 상기 제2전극(150)으로 사용될 수 있는 물질로는 금, 알루미늄, 구리, 은 또는 그들의 합금, 칼슘/알루미늄 합금, 마그네슘/은 합금, 알루미늄/리튬 합금 등을 포함하며, 바람직하게는 알루미늄 또는 알루미늄/칼슘 합금일 수 있다.

발명의 효과

[0051] 본 발명에 따라, 유기 태양전지의 에너지변환효율이 개선된 신규한 전도성 고분자를 제공할 수 있다. 즉, 다양한 종류의 방향족 단량체가 1종 이상 포함된 도너(donor) 작용기만으로 구성된 고분자 또는 도너 작용기에 반복적인 억셉터기(acceptor)를 도입한 도너-억셉터 형태의 고분자에 파이렌 화합물을 특정량 도입하여 정공이동도를 향상시킨 본 발명의 전도성 고분자는 광전변환재료(光電變換材料)로서 유용하다.

[0052] 또한, 본 발명은 파이렌 화합물이 도입된 전도성 고분자를 전자공여체로 활용한 유기 광전소자를 이용한 유기 태양전지를 제공함으로써, 높은 에너지변환효율(power conversion efficiency, PCE)을 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

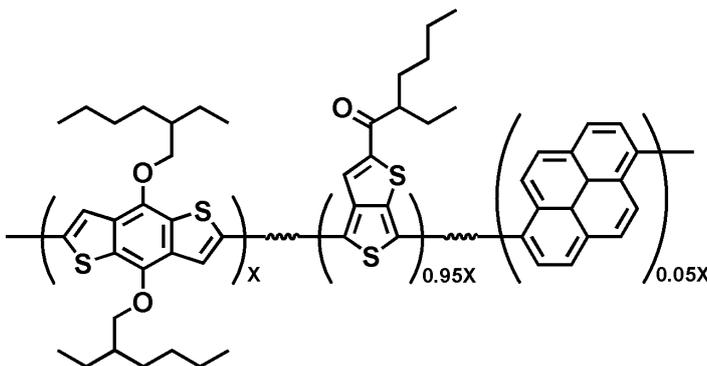
[0053] 도 1은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 유기 광전소자의 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0054] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다.

[0055] 본 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것이며, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0056] [실시예 1] 전도성 고분자의 합성

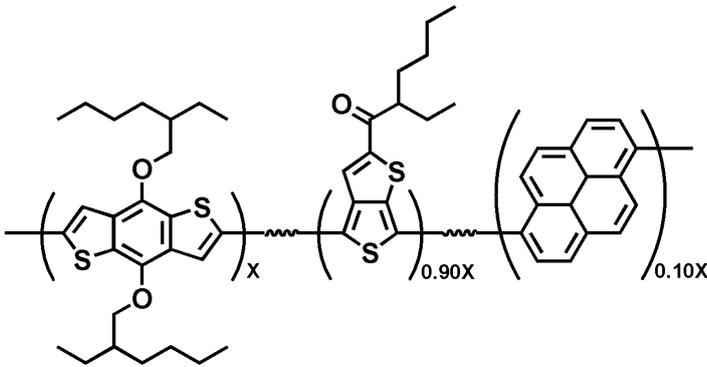


[0057]

[0058] 반응플라스크에 2,6-비스(트리케틸틴)-4,8-디에티헥실옥시벤조[1,2-b:4,5-b'] 디씨오펜 (232 mg, 0.3 mmol),

1-(4,6-디브로모씨에노[3,4-b]씨오펜-2-일)-2-에틸헥실-1-원 (121 mg, 0.285 mmol), 1,6-디브로모파이렌 (5.4 mg, 0.015 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (14 mg, 0.04 eq)를 넣은 반응 플라스크에 다이메틸폼아마이드(dimethylformamide, DMF) 1 mL와 무수의 톨루엔 4 mL를 첨가한 후, 아르곤 분위기 하에서 105°C를 유지하며 24시간동안 환류시켰다. 트리부틸페닐 주석 (Tributylphenyl tin) 0.05g을 넣고 3시간 반응시킨 후, 브로모벤젠 0.12g을 넣고 4시간 더 반응 시켰다. 반응 용액을 300 ml 메탄올에 떨어뜨려 얻어진 미정제된 고체 고분자를 메탄올에서 24시간 속실텯을 이용하여 세척하였다. 용매를 클로로포름으로 바꾸어 고분자를 녹여낸 후, 용매를 최소량만 남기고 증발시킨 후 300 ml 메탄올에 침전시켰다. 고체를 필터한 후, 용매를 제거하고, 다시 최소량의 클로로포름에 녹인 후 300 ml 메탄올에 재침전시킨 후, 필터하고 진공하에서 건조하여 고분자화합물 190 mg을 얻었다. [Mw = 130,000 g/mol (PDI=2.6)].

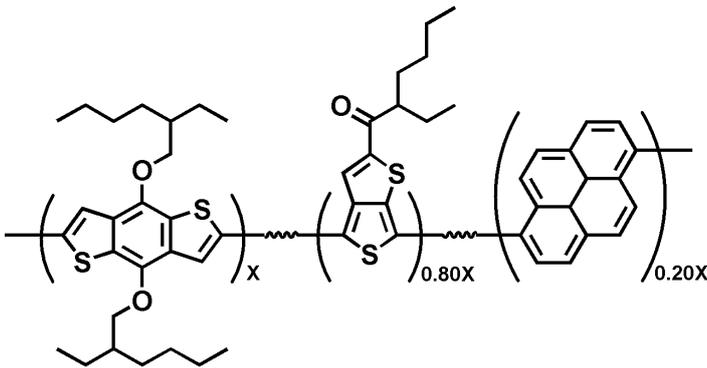
[0059] [실시예 2] 전도성 고분자의 합성



[0060]

[0061] 반응플라스크에 2,6-비스(트리케틸틴)-4,8-디에틸헥실옥시벤조[1,2-b:4,5-b']디씨오펜 (232 mg, 0.3 mmol), 1-(4,6-디브로모씨에노[3,4-b]씨오펜-2-일)-2-에틸헥실-1-원 (115 mg, 0.270 mmol), 1,6-디브로모파이렌 (10.8 mg, 0.030 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (14 mg, 0.04 eq)를 넣은 반응 플라스크에 다이메틸폼아마이드(dimethylformamide, DMF) 1 mL와 무수의 톨루엔 4 mL를 첨가한 후, 아르곤 분위기 하에서 105°C 유지하며 24시간동안 환류시키고 그 이후의 실험은 상기 실시예 1와 동일한 방법으로 수행하여, 고분자화합물 185 mg을 얻었다. [Mw = 120,000 g/mol (PDI=3.9)].

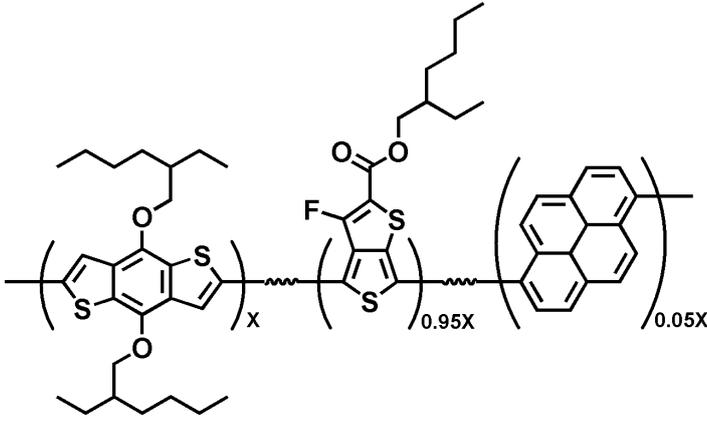
[0062] [실시예 3] 전도성 고분자의 합성



[0063]

[0064] 반응플라스크에 2,6-비스(트리케틸틴)-4,8-디에틸헥실옥시벤조[1,2-b:4,5-b']디씨오펜 (232 mg, 0.3 mmol), 1-(4,6-디브로모씨에노[3,4-b]씨오펜-2-일)-2-에틸헥실-1-원 (102 mg, 0.240 mmol), 1,6-디브로모파이렌 (21.6 mg, 0.060 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (14 mg, 0.04 eq)를 넣은 반응 플라스크에 다이메틸폼아마이드(dimethylformamide, DMF) 1 mL와 무수의 톨루엔 4 mL를 첨가한 후, 아르곤 분위기 하에서 105°C 유지하며 24시간동안 환류시키고 그 이후의 실험은 상기 실시예 1와 동일한 방법으로 수행하여, 고분자화합물 194 mg을 얻었다. [Mw = 180,000 g/mol (PDI=3.8)].

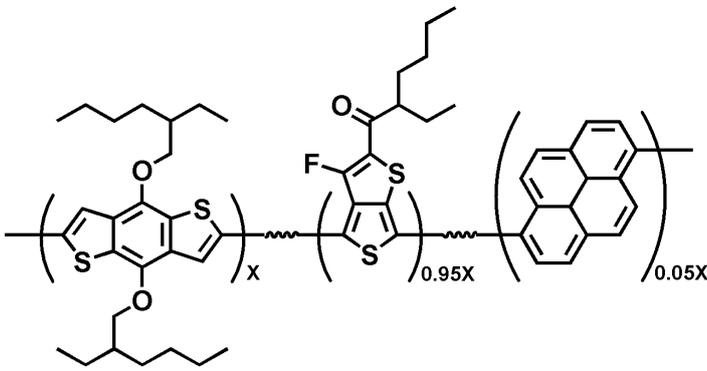
[0065] [실시예 4] 전도성 고분자의 합성



[0066]

[0067] 반응플라스크에 2,6-비스(트리케틸틴)-4,8-디에티헥실옥시벤조[1,2-b:4,5-b']디씨오펜 (232 mg, 0.3 mmol), 2-에틸헥실 4,6-디브로-3-플루오로씨에노[3,4-b]씨오펜-2-카르복실레이트 (133 mg, 0.285 mmol), 1,6-디브로모파이렌 (5.4 mg, 0.015 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (14 mg, 0.04 eq)를 넣은 반응 플라스크에 다이메틸폼아마이드(dimethylformamide, DMF) 1 mL와 무수의 톨루엔 4 mL를 첨가한 후, 아르곤 분위기 하에서 105℃ 유지하며 24시간동안 환류시키고 그 이후의 실험은 상기 실시예 1와 동일한 방법으로 수행하여, 고분자화합물 150 mg을 얻었다. [Mw = 40,000 g/mol (PDI=2.7)].

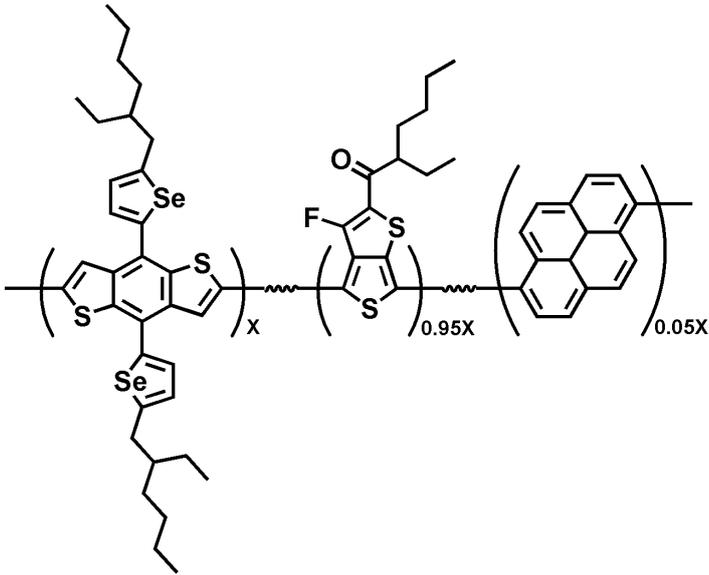
[0068] [실시예 5] 전도성 고분자의 합성



[0069]

[0070] 반응플라스크에 2,6-비스(트리케틸틴)-4,8-디에티헥실옥시벤조[1,2-b:4,5-b']디씨오펜 (232 mg, 0.3 mmol), 1-(4,6-디브로모-3-플루오로씨에노[3,4-b]씨오펜-2-일)-2-에틸헥실-1-원 (125 mg, 0.285 mmol), 1,6-디브로모파이렌 (5.4 mg, 0.015 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (14 mg, 0.04 eq)를 넣은 반응 플라스크에 다이메틸폼아마이드(dimethylformamide, DMF) 1 mL와 무수의 톨루엔 4 mL를 첨가한 후, 아르곤 분위기 하에서 105℃ 유지하며 24시간동안 환류시키고 그 이후의 실험은 상기 실시예 1와 동일한 방법으로 수행하여, 고분자화합물 175 mg을 얻었다. [Mw = 110,000 g/mol (PDI=3.5)].

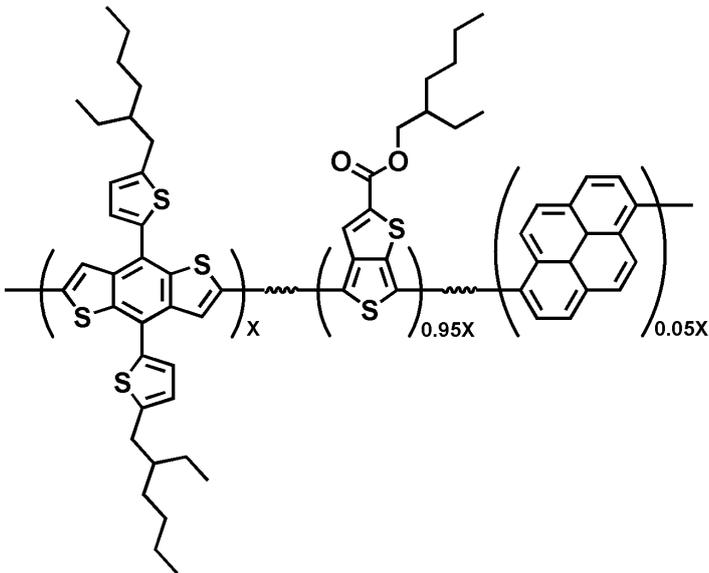
[0071] [실시예 6] 전도성 고분자의 합성



[0072]

[0073] 반응플라스크에 2,6-비스(트리케틸틴)-4,8-비스(5-(2-에틸헥실)셀레노펜-2-일)벤조[1,2-b:4,5-b']디씨오펜 (300 mg, 0.3 mmol), 1-(4,6-디브로모-3-플루오로씨에노[3,4-b]씨오펜-2-일)-2-에틸헥실-1-인 (125 mg, 0.285 mmol), 1,6-디브로모파이렌 (5.4 mg, 0.015 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (14 mg, 0.04 eq)를 넣은 반응 플라스크에 다이메틸폼아미드(dimethylformamide, DMF) 1 mL와 무수의 톨루엔 4 mL를 첨가한 후, 아르곤 분위기 하에서 105°C 유지하며 24시간동안 환류시키고 그 이후의 실험은 상기 실시예 1와 동일한 방법으로 수행하여, 고분자화합물 225 mg을 얻었다. [Mw = 130,000 g/mol (PDI=4.3)].

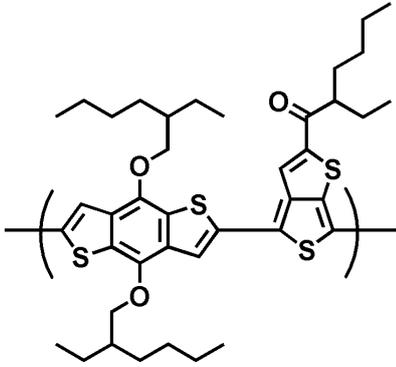
[0074] [실시예 7] 전도성 고분자의 합성



[0075]

[0076] 반응플라스크에 2,6-비스(트리케틸틴)-4,8-비스(5-(2-에틸헥실)씨오펜-2-일)벤조[1,2-b:4,5-b']디씨오펜 (271 mg, 0.3 mmol), 2-에틸헥실 4,6-디브로모-3-플루오로씨에노[3,4-b]씨오펜-2-카르복실레이트 (129 mg, 0.285 mmol), 1,6-디브로모파이렌 (5.4 mg, 0.015 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (14 mg, 0.04 eq)를 넣은 반응 플라스크에 다이메틸폼아미드(dimethylformamide, DMF) 1 mL와 무수의 톨루엔 4 mL를 첨가한 후, 아르곤 분위기 하에서 105°C 유지하며 24시간동안 환류시키고 그 이후의 실험은 상기 실시예 1와 동일한 방법으로 수행하여, 고분자화합물 190 mg을 얻었다. [Mw = 190,000 g/mol (PDI=4.7)].

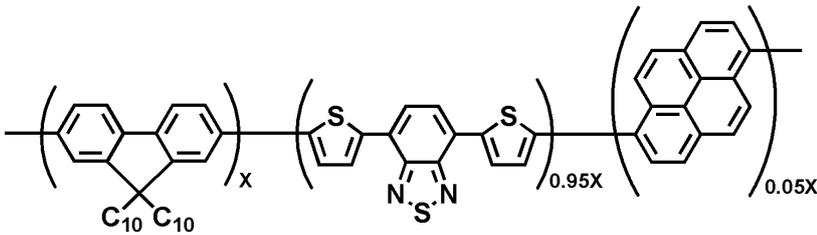
[0077] [비교예 1] 전도성 고분자의 합성



[0078]

[0079] 반응플라스크에 2,6-비스(트리케틸틴)-4,8-디에틸헥실옥시벤조[1,2-b:4,5-b']디씨오펜 (232 mg, 0.3 mmol), 1-(4,6-디브로모씨에노[3,4-b]씨오펜-2-일)-2-에틸헥실-1-원 (127 mg, 0.3 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (14 mg, 0.04 eq)를 넣은 반응 플라스크에 디एमЭ프 1 mL와 무수의 톨루엔 4 mL를 첨가한 후, 아르곤 분위기 하에서 105°C 유지하며 24시간동안 환류시키고 이후의 실험은 상기 실시예 1와 동일한 방법으로 수행하여, 고분자화합물 200 mg을 얻었다. [Mw = 53,000 g/mol (PDI=1.9)].

[0080] [비교예 2] 전도성 고분자의 합성

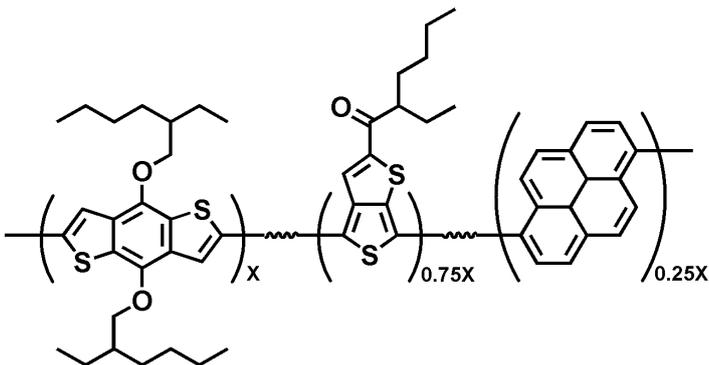


[0081]

[0082] 반응플라스크에 2,7-비스(4',4',5',5'-테트라메틸-1',3',2'-디옥사보로란-2'-일)-9,9-디데실플루오렌 0.300g(0.429mmol), 4,7-디-2-(5'-브로모)-씨이에닐-2,1,3-벤조씨아다디아졸 0.187g(0.409mmol), 1,6-디브로모파이렌 0.00774g(0.0215mmol)을 넣고 1시간동안 진공을 잡아둔 후, 톨루엔 7ml를 넣어준 후, 30분 동안 교반하였다. 에탄올 1.5ml와 20중량% Et₃NOH 1.5ml를 넣어준 후, 질소로 버블링하여, 용매 중에 녹아있는 용존 산소를 제거하였다. 이후, Pd(OAc)₂ 2.9 mg(0.0129 mmol)과 트리싸이클로헥시포스핀 10.8 mg(0.0386 mmol)을 넣고, 질소 분위기에서 외부 오일배스의 온도를 120°C로 유지하며 2일 동안 환류시켰다. 페닐보로닉산 (phenylboronic acid) 0.05g을 넣고 3시간 반응시킨 후, 브로모벤젠 0.12g을 넣고, 4시간 더 반응시켰다. 반응 용액을 300ml 메탄올에 떨어뜨려 얻어진 미정제된 고체 고분자를 메탄올에서 24시간 속실텓을 이용하여 세척하였다.

[0083] 용매를 클로로포름으로 바꾸어 고분자를 녹여낸 후, 용매를 최소량만 남기고 증발시킨 후 300ml 메탄올에 침전시켰다. 고체를 필터한 후, 용매를 제거하고, 다시 최소량의 클로로포름에 녹인 후 300ml 메탄올에 재침전시킨 후 필터하고 진공하에서 건조하여 고분자 200mg을 얻었다. [Mw=26,400 g/mol(PDI=2.1)]

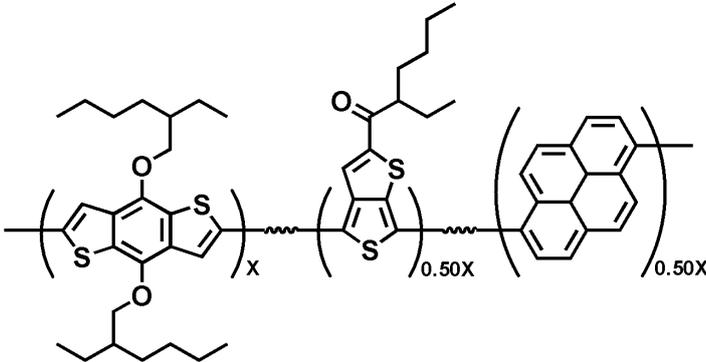
[0084] [비교예 3] 전도성 고분자의 합성



[0085]

[0086] 반응플라스크에 2,6-비스(트리케틸틴)-4,8-디에티헥실옥시벤조[1,2-b:4,5-b']디씨오펜 (232 mg, 0.3 mmol), 1-(4,6-디브로모씨에노[3,4-b]씨오펜-2-일)-2-에틸헥실-1-원 (95.3 mg, 0.225 mmol), 1,6-디브로모파이렌 (27 mg, 0.075 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (14 mg, 0.04 eq)를 넣은 반응 플라스크에 디엠에프 1 mL와 무수의 톨루엔 4 mL를 첨가한 후, 아르곤 분위기 하에서 105°C 유지하며 24시간동안 환류시키고 이후의 실험은 상기 실시예 1와 동일한 방법으로 수행하여, 고분자화합물 200 mg을 얻었다. [Mw = 150,000 g/mol (PDI=2.5)].

[0087] [비교예 4] 전도성 고분자의 합성



[0088]

[0089] 반응플라스크에 2,6-비스(트리케틸틴)-4,8-디에티헥실옥시벤조[1,2-b:4,5-b']디씨오펜 (232 mg, 0.3 mmol), 1-(4,6-디브로모씨에노[3,4-b]씨오펜-2-일)-2-에틸헥실-1-원 (64 mg, 0.15 mmol), 1,6-디브로모파이렌 (54 mg, 0.15 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (14 mg, 0.04 eq)를 넣은 반응 플라스크에 디엠에프 1 mL와 무수의 톨루엔 4 mL를 첨가한 후, 아르곤 분위기 하에서 105°C 유지하며 24시간동안 환류시키고 이후의 실험은 상기 실시예 1와 동일한 방법으로 수행하여, 고분자화합물 200 mg을 얻었다. [Mw = 50,000 g/mol (PDI=2.3)].

[0090] [실시예 8] 유기 태양전지의 제조

[0091] 상기 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 4의 전도성 고분자를 전자공여체로 사용하고, C70-PCBM를 전자수용체로 사용하되, 그 배합비를 1:3 중량비로 혼합하여 제조된 광전변환층 재료를 클로로벤젠 용매에 1.5%의 중량비로 함유되도록 용해시킨 후, 아르곤 분위기 하에서 PEDOT층이 도입된 ITO 유리 기판에 스핀 코팅하여 60~120nm 두께의 광전변환층을 도입하고, 120°C 열판에서 5분간 열처리하였다. 이어서 10⁻⁷ torr 이하의 진공도를 가진 진공 챔버에서 LiF 0.6nm와 알루미늄 100~200nm을 순차적으로 열증착하여 유기 태양전지를 제조하였다.

[0092] [시험예 1] 유기 광전자 소자를 채용한 유기 태양전지의 전기 광학적 특성

[0093] 하기 반응식 1에 제시된 바와 같이 제조된 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 3의 고분자와 C70-PCBM을 1:3 중량비로 혼합하여 광전변환층 재료를 제조하고, 이를 이용한 유기태양전지에 대하여, 전기 광학적 특성결과를 하기 표 1에 기재하였다.

[0094] 전기 광학적 특성 중, 필 팩터 및 에너지 전환 효율은 하기 수학식 1 및 수학식 2에 의해 산출되었다.

[0095] [수학식 1]

$$\text{필 팩터} = \frac{(V_{mp} \times I_{mp})}{(V_{oc} \times I_{sc})}$$

[0096]

[0097] [수학식 2]

$$\text{에너지 전환 효율}(\%) = \text{필 팩터} \times \frac{(J_{sc} \times V_{oc})}{100}$$

[0098]

[0099] 상기 수학식에서, V_{mp}는 최대 전력점에서 전압값, I_{mp}는 전류밀도, V_{oc}는 광개방전압, I_{sc}는 광단락전류, J_{sc}는 광

단락전류밀도이다.

[0100] [표 1]

구분	광단락 전류밀도 (J _{sc} , mA/cm ²)	광개방전압 (V _{oc} , V)	필 팩터 (FF)	에너지 변환효율 (%)
실시예 1	16.42	0.71	0.62	7.19
실시예 2	17.31	0.70	0.55	6.66
실시예 3	16.54	0.68	0.52	5.93
실시예 4	13.30	0.71	0.61	5.75
실시예 5	15.41	0.75	0.53	6.11
실시예 6	16.21	0.78	0.52	6.60
실시예 7	15.18	0.72	0.54	5.92
비교예 1	15.43	0.62	0.53	5.03
비교예 2	8.42	0.84	0.44	3.09
비교예 3	14.54	0.68	0.52	5.65
비교예 4	11.23	0.65	0.45	3.28

[0101]

[0102] 상기 표 1의 결과로 나타나 듯이, 본 발명에 따라 파이렌 화합물을 단량체로 포함하는 전도성 고분자 화합물을 이용한 유기 태양전지는 파이렌 화합물이 함유되지 않은 비교예 1의 화합물과 대비하여, 에너지변환효율이 140 % 향상된 결과를 보였다.

[0103] 본 발명에 따른 파이렌 화합물을 단량체로 포함하하지만, 전자도너와 엑셉터 역할을 하는 단량체의 구조가 본 발명의 범주에 속하지 않는 전도성 고분자 화합물(비교예 2)을 이용한 유기 태양전지와 대비하여, 에너지변환 효율이 230 % 향상된 결과를 보였다.

[0104] 또한, 본 발명에 따른 파이렌 화합물을 단량체로 포함하는 전도성 고분자 화합물은 단량체마다 특징적인 함량범위를 가짐으로써 그렇지 않은 화합물(비교예 3, 4)과 비교하였을 때 에너지변환효율이 127 내지 220 % 향상된 결과를 보였다.

부호의 설명

[0105] 100: 유기 광전자소자

110: 기관

120: 제1전극

130: 버퍼층

140: 광전변환층

150: 제2전극

도면

도면1

