



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0103063
(43) 공개일자 2019년09월04일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/42 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01L 51/424 (2013.01)
H01L 51/0074 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-0023487
(22) 출원일자 2019년02월27일
심사청구일자 2019년02월27일
- (30) 우선권주장
1020180023594 2018년02월27일 대한민국(KR)

- (71) 출원인
건국대학교 산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 120, 건국대학교내 (화양동)
- (72) 발명자
문두경
서울특별시 서초구 효령로49길 57, 203동 802호 (서초동)
- 한용운
경기도 하남시 하남대로887번길 25, 108동 301호 (덕풍동, 한솔솔파크아파트)
- 김두현
서울특별시 광진구 능동로 120, 건국대학교 신공학관 902호(화양동)
- (74) 대리인
특허법인다나

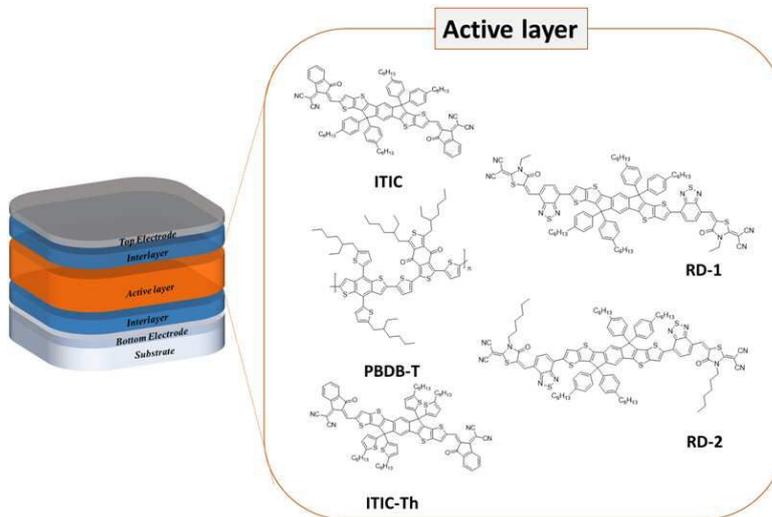
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 로다닌 유도체 함유하는 삼중 혼합물 및 이를 포함하는 유기광전변환소자

(57) 요약

본 발명은 로다닌 유도체를 함유하는 삼중 혼합물 및 이를 포함하는 유기광전변환소자에 관한 것으로, 상기 삼중 혼합물은 전자받개 물질로 로다닌 유도체를 포함하는 비풀러렌을 광활성층에 포함함으로써, 단락전류밀도(J_{sc}) 및 필팩터(Fill factor) 특성을 저하시키지 않으면서도 전력변환효율(PCE)을 높이는 등 성능을 개선할 수 있는 유기 태양전지를 구현할 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20153010140030
 부처명 산업통상자원부
 연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
 연구사업명 에너지기술개발사업
 연구과제명 유연 유기태양전지 모듈 및 이를 적용한 off-grid 지능형 광고 미디어 제품 개발
 기여율 1/2
 주관기관 건국대학교 산학협력단
 연구기간 2017.10.01 ~ 2018.07.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20174010201540
 부처명 산업통상자원부
 연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
 연구사업명 에너지인력양성사업
 연구과제명 수요관리를 위한 스마트센서 기반 에너지 하베스팅 인력 양성 사업 고급 트랙
 기여율 1/2
 주관기관 건국대학교 산학협력단
 연구기간 2017.09.01 ~ 2018.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

전자주개(donor) 물질; 전자받개 물질; 및 로다닌 유도체를 함유하는 비폴러렌 화합물을 포함하는 삼중 혼합물.

청구항 2

제1항에 있어서,

전자주개(donor) 물질은 PBDB-T(poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene))-alt-(5,5-(1',3'-di-2-thienyl-5',7'-bis(2-ethylhexyl)benzo[1',2'-c:4',5'-c']dithiophene-4,8-dione))]), PCDTBT(Poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)], PTB-7 (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]) 및 PTB7-Th(Poly[4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl-alt-(4-(2-ethylhexyl)-3-fluorothieno[3,4-b]thiophene-)-2-carboxylate-2-6-diyl])로 이루어진 군으로부터 1종 이상을 포함하는 삼중 혼합물.

청구항 3

제1항에 있어서,

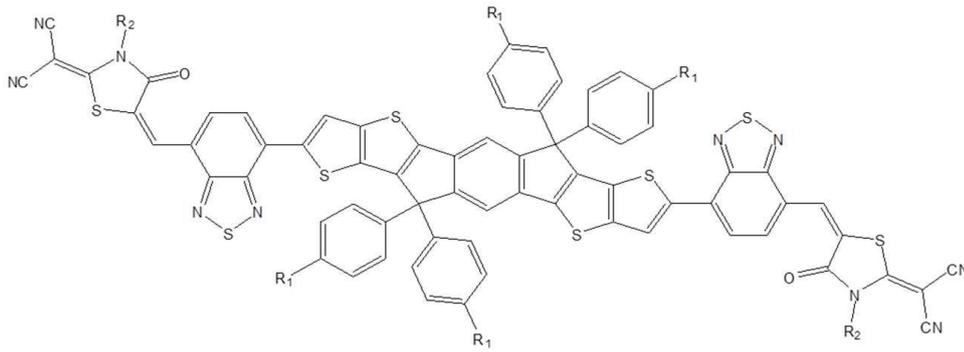
전자받개(acceptor) 물질은 ITIC(3,9-bis(2-methylene-(3-(1,1-dicyanomethylene)-indanone))-5,5,11,11-tetrakis(4-hexylphenyl)-dithieno[2,3-d:2',3'-d']-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene), ITIC-Th(3,9-bis(2-methylene-(3-(1,1-dicyanomethylene)-indanone))-5,5,11,11-tetrakis(5-hexylthienyl)-dithieno[2,3-d:2',3'-d']-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene), ITIC-M(3,9-bis(2-methylene-((3-(1,1-dicyanomethylene)-6/7-methyl)-indanone))-5,5,11,11-tetrakis(4-hexylphenyl)-dithieno[2,3-d:2',3'-d']-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene), IDIC(2,2'-((2Z,2'Z)-((4,4,9,9-tetrahexyl-4,9-dihydro-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene-2,7-diyl)bis(methanylylidene))bis(3-oxo-2,3-dihydro-1H-indene-2,1-diylidene))dimalononitrile), ITIC-4F(3,9-bis(2-methylene-((3-(1,1-dicyanomethylene)-6,7-difluoro)-indanone))-5,5,11,11-tetrakis(4-hexylphenyl)-dithieno[2,3-d:2',3'-d']-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene), IEICO-4F((2,2'-((2Z,2'Z)-((4,4,9,9-tetrakis(4-hexylphenyl)-4,9-dihydro-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene-2,7-diyl)bis(4-((2-ethylhexyl)oxy)thiophene-5,2-diyl))bis(methanylylidene))bis(5,6-difluoro-3-oxo-2,3-dihydro-1H-indene-2,1-diylidene))dimalononitrile) 및 IEICO-4Cl(2,2'-((2Z,2'Z)-((4,4,9-tris(4-hexylphenyl)-9-(4-pentylphenyl)-4,9-dihydro-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene-2,7-diyl)bis(4-((2-ethylhexyl)oxy)thiophene-5,2-diyl))bis(methanylylidene))bis(5,6-dichloro-3-oxo-2,3-dihydro-1H-indene-2,1-diylidene))dimalononitrile)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 삼중 혼합물.

청구항 4

제1항에 있어서,

로다닌 유도체를 함유하는 비폴러렌 화합물은 하기 화학식 1로 나타나는 화합물인 특징으로 하는 삼중 혼합물:

[화학식 1]



화학식 1에서,

R₁ 및 R₂는 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알케닐기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기 및 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이다.

청구항 5

제1항에 있어서,

로다닌 유도체를 함유하는 비폴러렌 화합물은 2.1 eV 이하의 밴드갭 에너지를 가지는 것을 특징으로 하는 삼중 혼합물.

청구항 6

제1항에 있어서,

로다닌 유도체를 함유하는 비폴러렌 화합물은 삼중 혼합물의 전체 중량을 기준으로 1wt% 내지 20wt%인 것을 특징으로 하는 삼중 혼합물.

청구항 7

제1전극; 청구항 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 삼중 혼합물을 포함하는 광활성층; 광전변환층; 및 제2전극이 순차로 적층된 유기광전변환소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 로다닌 유도체를 함유하는 삼중 혼합물 및 이를 포함하는 유기광전변환소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근, 고유가 및 환경오염 문제가 대두되면서 저가의 친환경에너지원에 대한 요구가 급격히 증대되고 있다. 친환경 에너지원으로는 태양광, 풍력, 수력, 파력, 지열 등이 대표적인데, 이중 태양광을 이용하여 전력을 생산할 수 있는 태양광 발전은 환경오염의 위험이 없는 무궁무진한 에너지원이다. 일례로 지구상에서 실제 사용가능한 태양에너지 양은 600TW(ITW=1×1,012 Watts)로, 현재 사용되고 있는 모든 에너지의 60배로 평가되는 매우 막대한 양이다. 이러한 연유로, 태양광을 이용한 광전소자에 대한 연구는 지난 수십 년간 수행되어 왔으며, 현재는 실리콘 웨이퍼를 이용한 무기 태양전지가 상용화되어 있다.

[0004] 그러나 무기 태양전지는 원료비용이 많이 들어 장기간의 대단위 발전용으로 사용될 뿐 저가의 전자제품용 에너지원이나 유연디스플레이와 결합된 유연태양전지 또는 입을 수 있는 태양전지에는 적합하지 않다. 이에 유기반도체를 이용한 태양전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0005] 유기 광전변환현상(photovoltaic, PV)은 태양광을 받은 유기활성층에서 광자가 전자(electron)과 정공(hole)으로 분리되어 엑시톤을 형성하고, 이는 전자 주개(donor)와 전자 받개(acceptor) 물질의 계면으로 이동하고 각각

의 LUMO 레벨의 차이에 의해 분리되어 전기를 생산하는 것을 의미한다.

- [0006] 유기물에서의 광전변환현상은 1987년 이스트만 코닥사(Eastmann Kodak Co.)의 탕 등(Tang et al.,)이 ITO/CuPc(30nm)/PV(50nm)/Ag의 구조로 소자를 만들어 AM2.0 조건 하에서 0.95%의 광전변환효율을 처음 보고하였다. 이후 1% 이하의 광전변환효율에 머물던 것이 풀러렌(fullerene)의 도입 및 이의 유도체인 PCBM의 개발에 힘입어 상당한 진보를 이루었다. 그 결과 폴리머로 이중 혼합물 (binary blend)을 구성하여 이용하는 벌크-이중접합 (Bulk heterojunction, BHJ) 타입 폴리머 태양전지 (Polymer solar Cells, PSC)의 경우 전력변환효율(PCE)이 8~10 % 수준까지 개선되고 있는 상황이다. 그러나, 이중 혼합물(binary blend)을 이용하는 풀러렌(fullerene) 유도체 벌크-이중접합 폴리머 태양전지(BHJ PSC)는 구조적인 한계로 인하여 전력 변환 효율이 최대 10~12%로 제한될 것으로 예측되고 있다.
- [0007] 최근, 이에 대한 대안으로 삼중 혼합물 (ternary blend)로 광활성층(active layer)을 구성함으로써 소자 구조나 공정을 보다 복잡하게 하지 않고도 전력 변환 효율(PCE)을 개선할 수 있는 폴리머 태양전지가 고려되고 있다.
- [0008] 예를 들어, 작은 밴드갭을 가지는 폴리머를 P3HT:PCBM (Poly(3-HexylThiophene) : Phenyl C61-Butyric acid Methyl ester) 이중 혼합물에 추가하여 3중 혼합물을 구성함으로써 광흡수 범위를 적외선 영역까지 확장하여 광흡수 효율을 개선하고, 이에 따라 단락전류밀도(JSC)와 전력변환효율(PCE)을 개선할 수 있다는 것이다.
- [0009] 반면, 비-풀러렌 전자받개(Non-fullerene acceptor), 소분자(small molecules)전자 받개의 삼중 혼합물 (ternary blend)을 포함하여 구성되는 유기 태양전지는 상기 고분자/풀러렌 유기 태양전지에 대하여 (i) 분자 에너지 준위를 손쉽게 조절할 수 있고 (ii) 중합체 전자받개 및 전자주개에서 동시에 광자의 흡수가 가능 하며 (iii) 또한 기계적, 열적 특성이 개선될 수 있다 등의 장점들로 인하여 많은 관심을 받고 있다.
- [0010] 아직 두 종류의 다른 소분자 전자받개를 포함하는 3중 혼합물 유기 태양전지(OSCs)에 대한 연구는 제한적인 내용에 대해서만 이루어지고 있을 뿐, 3중 혼합물을 이용하여 태양전지의 성능을 개선하는 정도에는 이르지 못하고 있다.
- [0011] 특히, 유기 태양전지(OSCs)에서 소분자 전자받개의 특성을 조절하여 활성층의 구조를 제어하거나 유기 태양전지의 성능을 개선하는 연구는 아직 부족한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0013] (특허문헌 0001) 한국공개특허 10-2015-0047330.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 본 발명의 목적은 로다닌 유도체를 포함하는 비풀러렌 화합물을 전자 받개로 포함하여 밴드갭 에너지가 낮은 삼중 혼합물 및 이를 포함하는 유기광전변환소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0016] 본 발명은, 전자주개(donor) 물질; 전자받개 물질; 및 로다닌 유도체를 함유하는 비풀러렌 화합물을 포함하는 삼중 혼합물을 제공한다.
- [0017] 또한, 본 발명은 제1전극; 상기 서술한 삼중 혼합물을 포함하는 광활성층; 광전변환층; 및 제2전극이 순차로 적층된 유기광전변환소자를 제공한다.

발명의 효과

[0019] 본 발명은 로다닌 유도체를 포함하는 비풀러렌 화합물을 전자받개로 사용하는 삼중 혼합물 (ternary blend)을 광활성층에 포함함으로써, 단락전류밀도(JSC) 및 필팩터(Fill factor) 특성을 저하시키지 않으면서도 전력변환 효율(PCE)을 높이는 등 성능을 개선할 수 있는 유기태양전지를 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 일 실시예에 따른 비풀러렌 화합물을 함유하는 삼중 혼합물을 포함하는 유기물 태양전지의 모식도이다.
 도 2는 일 실시예에 따른 비풀러렌 화합물의 광학 특성 그래프이다.
 도 3은 일 실시예에 따른 비풀러렌 화합물의 전기 화학적 특성 그래프이다.
 도 4는 일 실시예에 따른 비풀러렌 화합물을 함유하는 삼중 혼합물을 포함하는 유기물 태양전지의 에너지 준위 개념도이다.
 도 5는 일 실시예에 따른 비풀러렌 화합물을 함유하는 삼중 혼합물을 포함하는 유기광전변환소자의 광전변환 효율을 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.

[0023] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0025] 본 발명은 전자주개(donor) 물질; 전자받개 물질; 및 로다닌 유도체를 함유하는 비풀러렌 화합물을 포함하는 삼중 혼합물을 제공한다.

[0026] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 삼중 혼합물은 로다닌 유도체를 포함하여 장파장까지 흡광특성이 향상되고, 효과적인 에너지 레벨 준위를 형성하여 전자의 원활한 이동 특성을 가지며, 우수한 광전변환효율을 나타낼 수 있다. 구체적으로, 전자주개(donor) 물질; 전자받개 물질; 및 로다닌 유도체를 포함하는 비풀러렌 화합물을 일정 비율로 혼합하여 이를 포함하는 유기광전변환소자의 성능을 향상시킬 수 있다.

[0027] 구체적으로, 상기 삼중 혼합물에서 로다닌 유도체를 함유하는 화합물은 삼중 혼합물의 전체 중량을 기준으로 1wt% 내지 20wt%로 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 로다닌 유도체를 함유하는 비풀러렌 화합물은 삼중 혼합물의 전체 중량을 기준으로 1wt% 내지 20wt%, 1wt% 내지 15wt%, 1wt% 내지 13wt%, 1wt% 내지 10wt%, 1wt% 내지 7wt%, 5wt% 내지 20wt%, 5wt% 내지 15wt%, 5wt% 내지 13wt%, 5wt% 내지 10wt%, 5wt% 내지 7wt%, 7wt% 내지 20wt%, 7wt% 내지 15wt%, 7wt% 내지 13wt%, 7wt% 내지 10wt%, 10wt% 내지 20wt% 또는 10wt% 내지 15wt%, 10wt% 내지 13wt%로 포함할 수 있다.

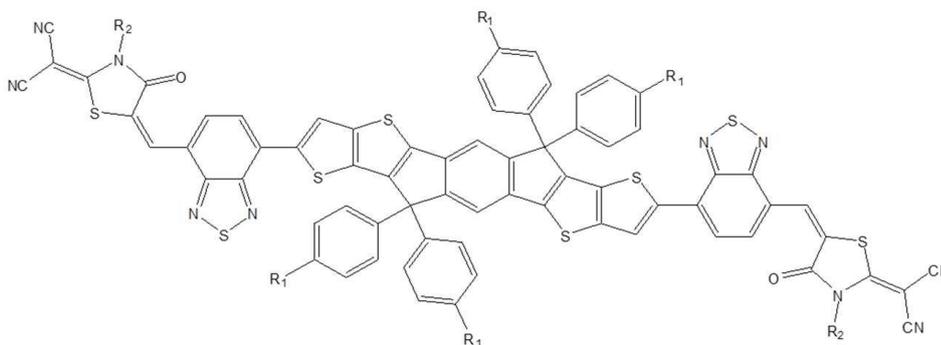
[0028] 상기 전자주개 물질은 전자공여체 물질로서, PBDB-T(poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene))-alt-(5,5-(1',3'-di-2-thienyl-5',7'-bis(2-ethylhexyl)benzo[1',2'-c:4',5'-c']dithiophene-4,8-dione))]), PCDTBT(Poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]), PTB-7 (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]] 및 PTB7-Th(Poly[4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl-alt-(4-(2-ethylhexyl)-3-fluorothieno[3,4-b]thiophene)-2-carboxylate-2-6-diyl])로 이루어진 군으로부터 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, PBDB-T(poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene))-alt-(5,5-(1',3'-di-2-thienyl-5',7'-bis(2-ethylhexyl)benzo[1',2'-c:4',5'-c']dithiophene-4,8-dione))]), 또는 PTB7-Th(Poly[4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl-alt-(4-(2-ethylhexyl)-3-fluorothieno[3,4-b]thiophene)-2-carboxylate-2-6-

diyl)]일 수 있다.

- [0029] 또한 상기 전자받개 물질은 전자수용체 물질로서, ITIC(3,9-bis(2-methylene-(3-(1,1-dicyanomethylene)-indanone))-5,5,11,11-tetrakis(4-hexylphenyl)-dithieno[2,3-d:2',3'-d']-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene), ITIC-Th(3,9-bis(2-methylene-(3-(1,1-dicyanomethylene)-indanone))-5,5,11,11-tetrakis(5-hexylthienyl)-dithieno[2,3-d:2',3'-d']-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene), ITIC-M(3,9-bis(2-methylene-(3-(1,1-dicyanomethylene)-6/7-methyl)-indanone))-5,5,11,11-tetrakis(4-hexylphenyl)-dithieno[2,3-d:2',3'-d']-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene), IDIC(2,2'-((2Z,2'Z)-((4,4,9,9-tetrahexyl-4,9-dihydro-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene-2,7-diyl)bis(methanylylidene))bis(3-oxo-2,3-dihydro-1H-indene-2,1-diylidene))dimalononitrile), ITIC-4F(3,9-bis(2-methylene-(3-(1,1-dicyanomethylene)-6,7-difluoro)-indanone))-5,5,11,11-tetrakis(4-hexylphenyl)-dithieno[2,3-d:2',3'-d']-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene), IEICO-4F((2,2'-((2Z,2'Z)-((4,4,9,9-tetrakis(4-hexylphenyl)-4,9-dihydro-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene-2,7-diyl)bis(4-((2-ethylhexyl)oxy)thiophene-5,2-diyl)bis(methanylylidene))bis(5,6-difluoro-3-oxo-2,3-dihydro-1H-indene-2,1-diylidene))dimalononitrile) 및 IEICO-4Cl(2,2'-((2Z,2'Z)-((4,4,9-tris(4-hexylphenyl)-9-(4-pentylphenyl)-4,9-dihydro-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene-2,7-diyl)bis(4-((2-ethylhexyl)oxy)thiophene-5,2-diyl)bis(methanylylidene))bis(5,6-dichloro-3-oxo-2,3-dihydro-1H-indene-2,1-diylidene))dimalononitrile)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 전자받개 물질은 ITIC(3,9-bis(2-methylene-(3-(1,1-dicyanomethylene)-indanone))-5,5,11,11-tetrakis(4-hexylphenyl)-dithieno[2,3-d:2',3'-d']-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene), ITIC-Th(3,9-bis(2-methylene-(3-(1,1-dicyanomethylene)-indanone))-5,5,11,11-tetrakis(5-hexylthienyl)-dithieno[2,3-d:2',3'-d']-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene), IDIC(2,2'-((2Z,2'Z)-((4,4,9,9-tetrahexyl-4,9-dihydro-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene-2,7-diyl)bis(methanylylidene))bis(3-oxo-2,3-dihydro-1H-indene-2,1-diylidene))dimalononitrile), ITIC-4F(3,9-bis(2-methylene-(3-(1,1-dicyanomethylene)-6,7-difluoro)-indanone))-5,5,11,11-tetrakis(4-hexylphenyl)-dithieno[2,3-d:2',3'-d']-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene), IEICO-4F((2,2'-((2Z,2'Z)-((4,4,9,9-tetrakis(4-hexylphenyl)-4,9-dihydro-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene-2,7-diyl)bis(4-((2-ethylhexyl)oxy)thiophene-5,2-diyl)bis(methanylylidene))bis(5,6-difluoro-3-oxo-2,3-dihydro-1H-indene-2,1-diylidene))dimalononitrile) 또는 IEICO-4Cl(2,2'-((2Z,2'Z)-((4,4,9-tris(4-hexylphenyl)-9-(4-pentylphenyl)-4,9-dihydro-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene-2,7-diyl)bis(4-((2-ethylhexyl)oxy)thiophene-5,2-diyl)bis(methanylylidene))bis(5,6-dichloro-3-oxo-2,3-dihydro-1H-indene-2,1-diylidene))dimalononitrile)일 수 있다.

[0030] 하나의 예로서, 로다닌 유도체를 함유하는 비풀러렌 화합물은 하기 화학식 1로 나타나는 화합물일 수 있다:

[0031] [화학식 1]



[0032] 화학식 1에서,

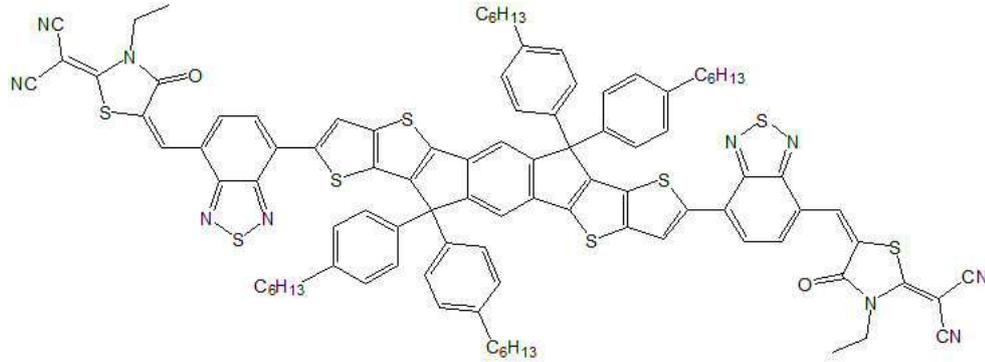
[0033] R₁ 및 R₂는 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알케닐기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기 및 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이다.

[0034] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, R₁ 및 R₂는 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알케닐기 및 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이다. 보다 구체적으로, 상

기 화학식 1에서, R₁ 및 R₂는 독립적으로, 탄소수 1 내지 15의 알킬기, 탄소수 1 내지 15의 알케닐기 또는 탄소수 3 내지 15의 사이클로알킬기일 수 있다. 예를 들어, 상기 화학식 1에서 R₁은 탄소수 5 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 5 내지 10의 알케닐기일 수 있고, R₂는 탄소수 2 내지 7의 알킬기 또는 탄소수 2 내지 7의 알케닐기일 수 있다.

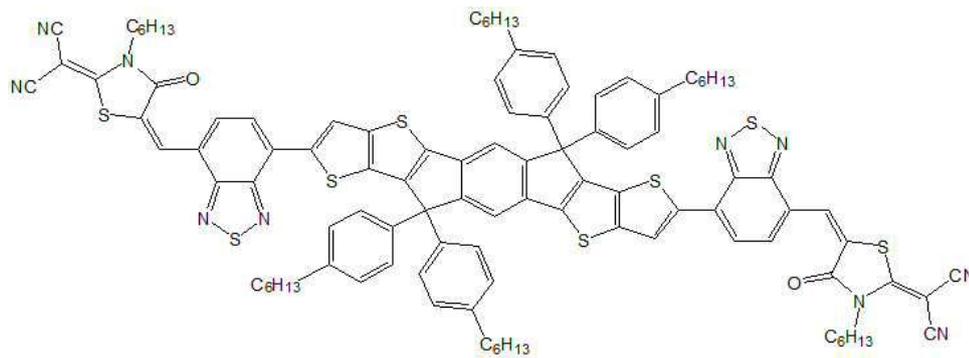
[0036] 또한, 상기 로다닌 유도체를 함유하는 비폴러렌 화합물은 하기 화학식 2-1 및 화학식 2-2 중 어느 하나로 나타나는 화합물일 수 있다:

[0037] [화학식 2-1]



[0038]

[0039] [화학식 2-2]



[0040]

[0041] 또 하나의 예로서, 로다닌 유도체를 함유하는 비폴러렌 화합물은 2.1 eV 이하의 밴드갭 에너지를 가질 수 있다. 구체적으로, 로다닌 유도체를 함유하는 비폴러렌 화합물은 2.1 eV 이하, 2.0 eV 이하, 1.8 eV 내지 2.0 eV 또는 1.9 eV 내지 2.1 eV의 밴드갭 에너지를 가질 수 있다.

[0042] 예를 들어, 상기 로다닌 유도체를 함유하는 비폴러렌 화합물을 전자주개 화합물일 수 있다.

[0044] 또한, 본 발명은, 제1전극; 상기 서술한 삼중 혼합물을 포함하는 광활성층; 광전변환층; 및 제2전극이 순차로 적층된 유기광전변환소자를 제공한다.

[0045] 본 발명에 따른 유기광전변환소자는 광활성층에 상기 서술한 삼중 혼합물을 포함함으로써, 효과적인 에너지 레벨 준위를 형성하여 전자의 원활한 이동 특성을 나타내어 에너지 변환 효율이 우수할 수 있다.

[0046] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 유기광전변환소자의 광활성층은 상기 서술한 삼중 혼합물을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 광활성층은 전자주개(donor) 물질; 전자받개 물질; 및 로다닌 유도체를 함유하는 비폴러렌 화합물을 포함하는 삼중 혼합물을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 광활성층은 로다닌 유도체를 함유하는 비폴러렌 화합물을 삼중 혼합물의 전체 중량을 기준으로 1wt% 내지 20wt%, 1wt% 내지 15wt%, 1wt% 내지 13wt%, 1wt% 내지 10wt%, 1wt% 내지 7wt%, 5wt% 내지 20wt%, 5wt% 내지 15wt%, 5wt% 내지 13wt%, 5wt% 내지 10wt%, 5wt% 내지 7wt%, 7wt% 내지 20wt%, 7wt% 내지 15wt%, 7wt% 내지 13wt%, 7wt% 내지 10wt%, 10wt% 내지 20wt% 또는 10wt% 내지 15wt% 또는 10wt% 내지 13wt%의 함량으로 포함할 수 있다.

[0047] 상기 제1 전극 및 제2 전극은 독립적으로 알루미늄(Al), 인듐 주석 산화물(indium tin oxide, ITO), 금 (Au),

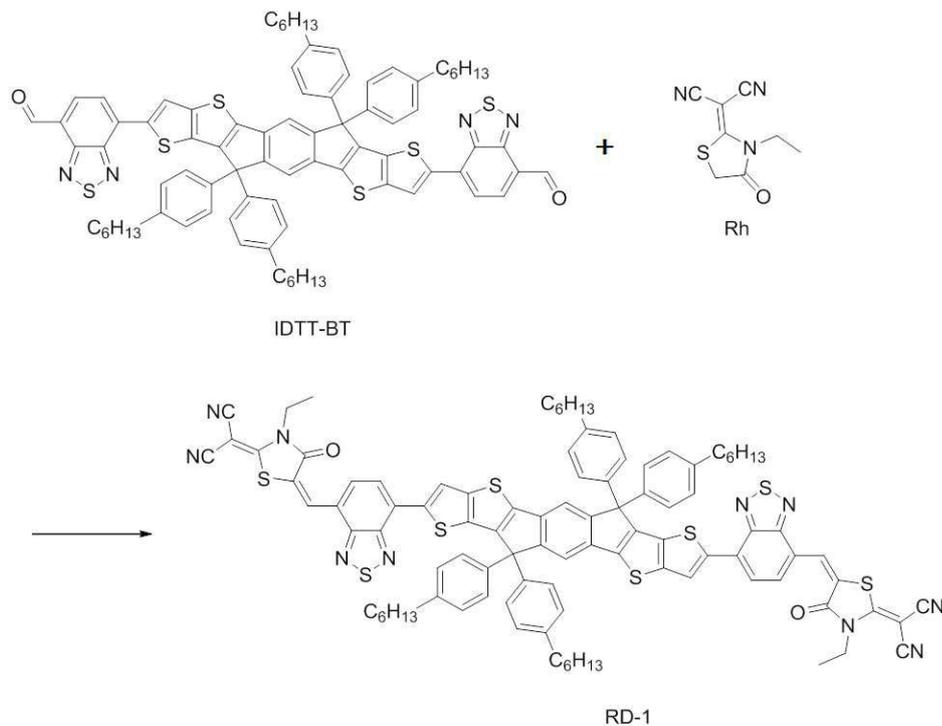
은 (Ag), 플로린이 도핑된 주석 산화물 (fluorine doped tin oxide; FTO), 알루미늄이 도핑된 아연 산화물 (aluminium doped zink oxide, AZO), 인듐 아연 산화물 (indium zink oxide, IZO), 인듐 아연 주석 산화물 (indium zink tin oxide, IZTO) ZnO-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃ 및 안티모니 주석 산화물 (antimony tin oxide, ATO)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0048] 상기 광전변환층은 전하수송층 재료로 폴리(3,4-에틸렌 디옥시티오펜)-폴리(4-스티렌설포네이트) (poly(3,4-ethylenedioxy- thiophene):polystyrene sulfonate, PEDOT:PSS) 고분자와 산화몰리브덴 (MoO₃), 산화텅스텐 (WO₃), 오산화바나듐 (V₂O₅), 산화니켈 (NiO) 등의 전이금속산화물을 포함할 수 있다.

[0049] 상기 유기광전변환소자는 유기태양전지일 수 있다.

[0051] 이하, 상기 서술한 내용을 바탕으로, 실시예와 도면을 참조하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위를 한정하려는 것은 아니다.

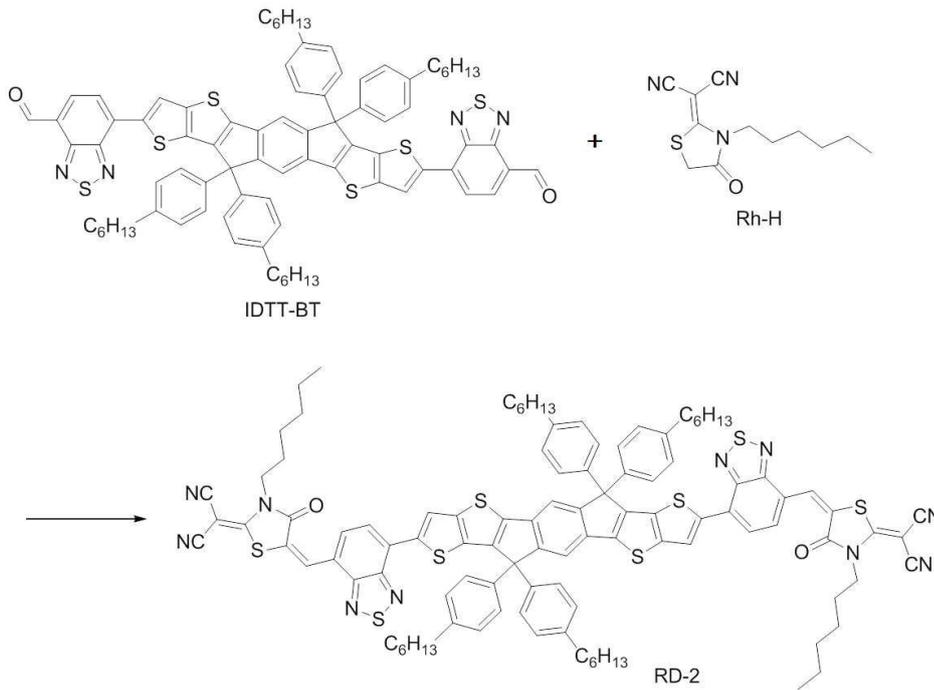
[0053] **제조예 1: RD-1의 제조**



[0054]

[0055] IDTT-BT 0.18 g와 로다닌(Rh) 0.256 g 를 클로로포름 20 mL에 녹이고 피페리딘 3~4 방울을 첨가하여 80 °C에서 48 시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후 컬럼 정제하여 RD-1로 나타내는 비플러렌 화합물(전자받개) 0.03 g을 얻었다

[0056] 제조예 2: RD-2의 제조



[0057]

[0058] IDTT-BT 0.075 g와 Rh-H 0.133 g 를 클로로포름 15 mL에 녹이고 피페리딘 2 방울을 첨가하여 80 °C에서 48 시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후 컬럼 정제하여 RD-2로 나타내는 비플러렌 화합물(전자받개) 0.04 g을 얻었다

[0060] 실시예 1 내지 3, 비교예 1 및 비교예 2: 유기광전변환소자 제조

[0061] 상기 제조예 2에서 제조한 비플러렌 화합물 RD-2; PBDB-T 및 ITIC의 비율을 하기 표 1과 같은 조건으로 혼합하여 광활성층을 형성한 유기광전변환소자를 제작하였다.

표 1

[0062]

	PBDB-T 중량비	ITIC 중량비	RD-2 중량비
실시예 1	40	54	6
실시예 2	40	51	9
실시예 3	40	48	12
비교예 1	40	60	-
비교예 2	40	45	15

[0063]

구체적으로, 투명 유리기판 상에 ITO층이 형성된 기판 표면을 아세톤 및 이소프로판올 하에서 연속적으로 초음파 조사하여 세척하고, 100°C, 진공 하에서 1시간 동안 건조한 후 UV-오존 세정기에서 15분 동안 처리하였다.

[0064]

상업적으로 입수된 PEDOT:PSS(Heraeus Clevious™ P VP AI 4083)는 0.45 μm PTFE 실린지 필터를 이용하여 여과(filtering)하였으며, 진탕기(shaker)에서 교반하여 PEDOT과 PSS가 상분리 되는 것을 막았다.

[0065]

실시예 2에서 제조한 비플러렌 화합물, PBDB-T 및 ITIC를 상기 표 1와 같은 비율로 디클로로벤젠(dichlorobenzene)에 용해시켜 24 시간 교반하였으며, 5 μm PTFE 실린지 필터를 이용하여 여과하였다. 앞서 준비된 ITO층 상에 다양한 rpm의 속도로 40초 동안 스핀 코팅하였다.

[0066]

준비된 기질(substrate)과 시료들을 글로브 박스(glove box)로 이송하였으며, 앞서 준비된 ITO층 상에 2000 rpm의 속도로 40초 동안 스핀 코팅하였다. 그런 다음, PEDOT:PSS는 110 °C에서 20 분, AedotronTMC는 140 °C에서 20 분, 활성층은 120 °C에서 1 시간 동안 열처리하여 잔류용매를 제거하였으며, 활성층면을 제외한 전극부분의 고분자들을 지워주었다. 그 후, EIL과 전극물질을 증착하기 위하여 열증착기(thermal evaporator)의 고진공 챔

버(1×10^{-6} torr 이하)로 이송하였으며, 모두 BaF₂(0.1 Å/s, 2 nm)/Ba(0.2 Å/s, 2 nm)/Al(5 Å/s, 100 nm)순으로 전극을 형성하여 유기태양전지를 제조하였다.

[0068] **실험예 1**

[0069] 상기 제조예 1 내지 2 에서 제조된 비폴러렌 화합물의 광학 및 전기 화학적 특성을 파악하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0070] UV 스펙트럼을 이용하여 300 nm 내지 1000 nm 파장 범위에서 소분자를 필름화 하여 광흡수 스펙트럼을 측정하였으며, 그 결과는 도 2 에 나타내었다.

[0071] 도 2를 살펴보면, 제조예 1의 비폴러렌 화합물(RD-1) 및 제조예 2의 비폴러렌 화합물(RD-2)의 흡광 영역은 550 내지 850 nm로 넓은 영역의 장파장을 흡수할 수 있다. 이는 300 내지 500 nm의 단파장을 흡수하는 전자주개 물질을 이용해 유기태양전지를 제조 시 전 영역의 빛을 흡수할 수 있는 장점을 가질 수 있다.

[0072] 도 3은 소분자의 전기화학적 특성을 파악하기 위하여 순환전압전류법(Cyclic Voltammetry, CV)를 측정하였으며, 이를 통해 에너지(HOMO, LUMO) 레벨을 구하였다.

[0073] 도 3을 살펴보면, 로다닌 유도체를 포함하는 비폴러렌 화합물은 전자받개 물질로 각각 0.98 및 1.02 V에서 onset을 나타내며 그 HOMO level은 - 5.38 및 5.42 eV 로 깊은 HOMO level을 보인다. 이는 전자 주개 물질의 HOMO level 보다 낮은 값으로 hole blocking 역할을 할 수 있다.

[0074] 도 4에는 광학 및 전기화학적 특성을 바탕으로 전자받개 물질, 전자주개 물질 및 비폴러렌 화합물의 에너지 준위 개념도를 나타내었다.

[0075] 도 4를 살펴보면, 로다닌 유도체를 포함하는 비폴러렌 화합물은 전자주개 물질보다 낮은 HOMO level을 통해 hole blocking 역할을 하며, LUMO level이 전자주개 물질과 ITIC 유도체들의 LUMO level 사이에 존재하여 electron을 효과적으로 이동시켜 Jsc 향상에 도움을 줄 수 있다.

[0077] **실험예 2**

[0078] 본 발명에 따른 유기광전변환소자의 에너지 효율을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0079] 상기 실시예 5에서 제조된 유기광전변환소자를 키슬리 2400 소스미터와 태양광 모의실험장치(Oriel 150W solar simulator)를 사용해 각각의 소자를 표준조건(Air Mass 1.5 Global, 100 mW/cm², 25°C)에서 단락전류밀도(short circuit current density, J_{sc}), 개방전압(open circuit voltage, V_{oc}), 전력효율(fill factor, FF), 및 에너지 전환 효율(power conversion efficiency, PCE)을 측정하였다. 이때 상기 인공태양은 Si 태양전지셀(Fraunhofer Institute for Solar Energy System, Mono-Si + KG filter, Certificate No. C-ISE269)로 검정하였으며, 유기 광전변환소자의 활성 영역은 4 mm로 제어하였다. 측정된 결과는 하기 표 2 및 도 5에 나타내었다.

표 2

[0080]

	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF (%)	PCE (%)
실시예 1	16.6	0.878	62.3	9.1
실시예 2	16.6	0.878	62.3	9.1
실시예 3	17.1	0.899	63.5	9.7
비교예 1	15.6	0.878	62.5	8.6
비교예 2	15.8	0.899	63.1	9.0

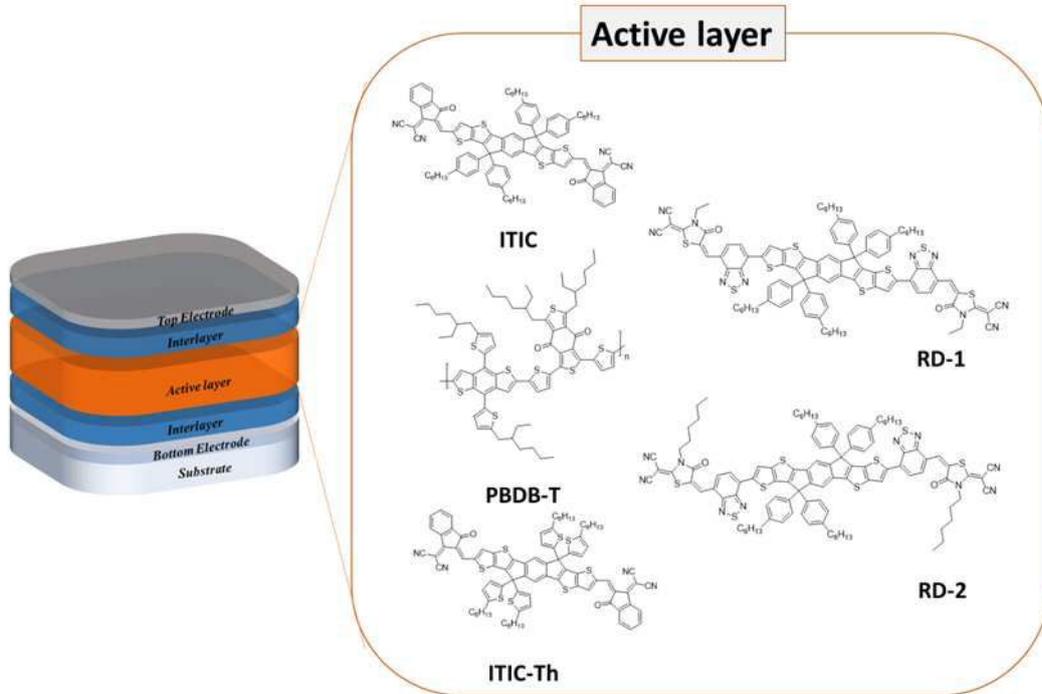
[0081] 도 5는 실시예 1, 실시예 3 및 비교예 3의 전압에 따른 전류밀도 값을 나타낸 그래프이다.

[0082] 표 2 및 도 5를 살펴보면, 실시예 1 내지 3은 단락전류밀도가 16 내지 18 mA/cm²로 비교예보다 높은 단락전류밀도를 나타내고 이에 따라 에너지 전환효율이 9.1% 이상으로 우수한 것을 알 수 있다 또한, 앞서 설명한 도 4에

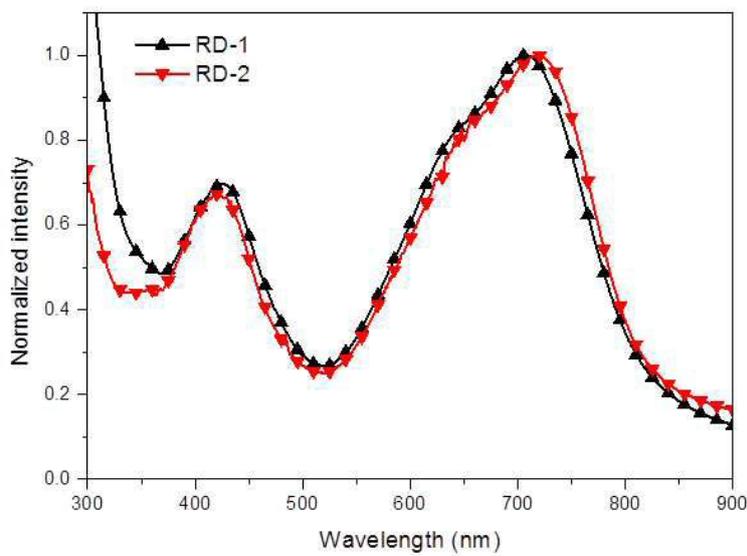
나타낸 바와 같이 로다닌 유도체를 포함하는 비풀러렌 화합물을 첨가하게 되면 개방전압(Voc)의 변화없이 LUMO level의 격차를 줄여 전자(electorn)의 이동을 원활하게 할 수 있다. 첨가량이 증가하게 되면 Voc 정의하는 식에 따라 전자받개의 LUMO 값이 증가하여 개방전압의 향상을 도울 수 있다.

도면

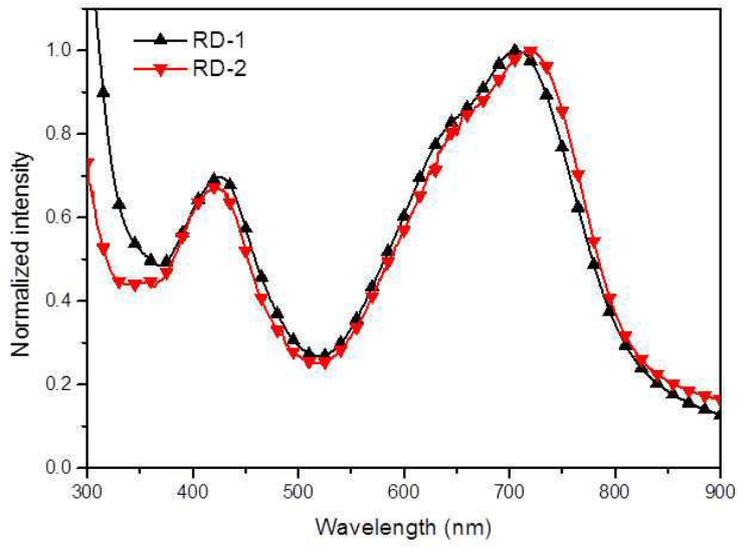
도면1



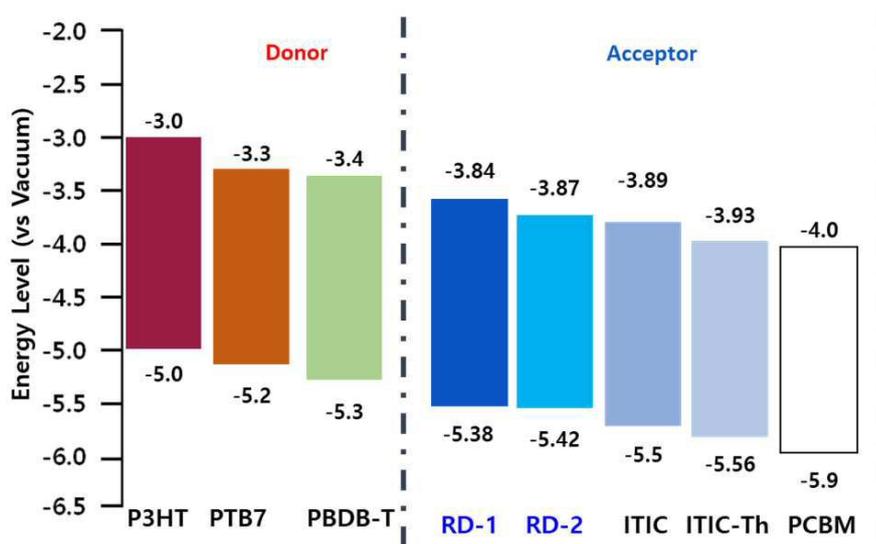
도면2



도면3



도면4



도면5

