



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년01월05일
 (11) 등록번호 10-1815773
 (24) 등록일자 2017년12월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/42 (2006.01) *H01L 31/0256* (2006.01)
 (52) CPC특허분류
H01L 51/424 (2013.01)
H01L 51/4253 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2016-0090818
 (22) 출원일자 2016년07월18일
 심사청구일자 2016년07월18일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020100076735 A*
 Adv. Energy. Mater., 1401653, 2014*
 PIPS-2013 AIP Conf. Proc. 1554, 101-104,
 2013*
 KR100885519 B1
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
건국대학교 산학협력단
 서울특별시 광진구 능동로 120, 건국대학교내 (화양동)
 (72) 발명자
문두경
 서울특별시 서초구 효령로49길 57, 203동 802호 (서초동)
최민희
 경기도 부천시 소사로78번길 81, 106동 1401호(소사본동, 삼성아파트)
이의진
 경기도 성남시 분당구 하오개로 263
 (74) 대리인
특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 8 항

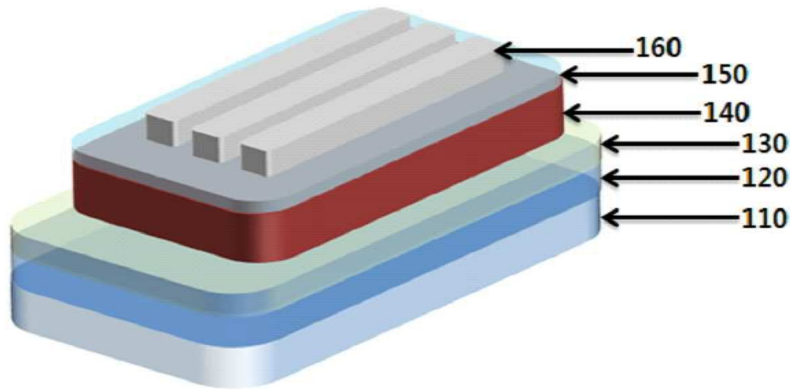
심사관 : 김효욱

(54) 발명의 명칭 **전하수송층을 포함하는 유기 광전변환 소자 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 유기 광전변환 소자 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상기 유기 광전변환 소자는 두 층의 전하수송층을 포함하여 고효율의 전하이동도를 구현할 수 있으며, 에너지 변환효율이 우수하다. 또한, 상기 유기 광전변환 소자는 봉지공정을 거치지 않고도, 기존의 봉지공정을 적용한 소자와 같은 수준의 장기 안정성을 확보함으로써, 신뢰성이 높다. 아울러, 저온에서 용액공정을 통해 제조하여 생산비용이 경제적이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 2031/0344 (2013.01)

Y02E 10/549 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415142545

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 신재생에너지핵심기술개발

연구과제명 12% 이상의 광전변환효율을 갖는 III-V족 양자점 하이브리드 구조 박막 태양 전지 소재 및

소자 연구

기여율 1/2

주관기관 건국대학교 산학협력단

연구기간 2015.10.01 ~ 2016.09.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20153010140030

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 산업기술혁신사업-에너지기술개발사업

연구과제명 유연유기태양전지 모듈 및 이를 적용한 off-grid 지능형 광고 미디어 제품 개발

기여율 1/2

주관기관 건국대학교 산학협력단

연구기간 2015.12.01 ~ 2016.09.30

명세서

청구범위

청구항 1

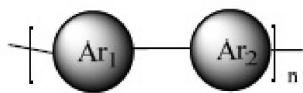
제1 전하수송층;

광활성층; 및

제2 전하수송층이 순차로 적층되며,

상기 제1 및 제2 전하수송층은 하기 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 전하수송 화합물; 및 금속산화물 전구체를 혼합하여 형성된 것을 특징으로 하는 유기 광전변환 소자:

[화학식 1]

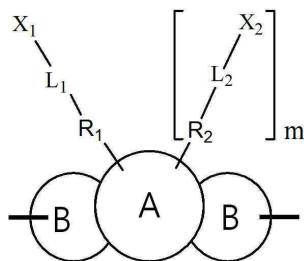


Ar₁-은 하기 화학식 2로 표시되며,

Ar₂는 하기 화학식 3으로 표시되고,

n은 1 내지 1,000,000의 정수이고,

[화학식 2]



화학식 2에서,

A는 탄소수 3 내지 16의 환형 구조이며, 환형 구조 A를 형성하는 탄소 중 어느 하나 이상은 N 또는 Si로 치환 또는 비치환된 구조이고,

B는 환형 구조 A에 양 말단이 연결된 고리 구조를 형성하고,

L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로, 단일 결합, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌, 탄소수 6 내지 16의 아릴렌 또는 탄소수 3 내지 15의 헤테로 아릴렌 구조이고,

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로, 단일 결합, 이중결합, -O-, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌; 탄소수 1 내지 6의 알콕실렌; 싸이오펜; 탄소수 1 내지 25의 알킬시기가 치환된 싸이오펜; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 싸이오펜; 셀레노펜; 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환된 셀레노펜; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 셀레노펜; 피롤; 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환된 피롤; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 피롤; 아릴렌기; 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환된 아릴렌기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 아릴렌기; 아릴기; 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환된 아릴기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 아릴기; 싸이아졸; 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환된 싸이아졸; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 싸이아졸; 융합된 방향족 고리화합물을 갖는 탄소수 10 내지 24의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이고,

X_1 및 X_2 는 각각 독립적으로 SO_3^- , $SO_3^-M^+$, $N(CH_3)_2$, $N(CH_3)_3^+Br^-$ 또는 $N(C_2H_4OH)_2$ 이며,

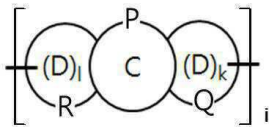
X_1 및 X_2 가 SO_3^- 인 경우의 수(N_1)에 대한 X_1 및 X_2 가 $SO_3^-M^+$ 인 경우의 수(D_1)의 비율(D_1/N_1)이 0.1 내지 10 범위이고,

X_1 및 X_2 가 $N(CH_3)_2$ 인 경우의 수(N_2)에 대한 X_1 및 X_2 가 $N(CH_3)_3^+Br^-$ 인 경우의 수(D_2)의 비율(D_2/N_2)이 0.1 내지 10 범위이며,

M은 H, K, Na 또는 Li 이고,

m은 0 또는 1이고,

[화학식 3]



화학식 3에서,

C 및 D는 각각 독립적으로 탄소수 3 내지 20인 고리구조이고, P, Q 또는 R로 표시되는 원소를 포함하며,

k 및 l는 독립적으로 0 또는 1의 정수이고, k 및 l이 0인 경우는 D로 표시되는 고리 구조가 존재하지 않는 경우를 나타내고,

P, Q 및 R은 각각 독립적으로 탄소, 산소, 황 및 셀레늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이며, 상기 P, Q 및 R이 탄소인 경우, 상기 탄소는 탄소수 1 내지 10의 알킬기로 치환되거나 비치환되며,

i는 1 내지 10의 정수이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

화학식 2의 정의 부분에서,

A는 탄소수 3 내지 16의 환형 구조이며, 환형 구조 A를 형성하는 탄소 중 어느 하나 이상은 N 또는 Si로 치환 또는 비치환된 구조이고,

B는 환형 구조 A에 양 말단이 연결된 고리 구조를 형성하고,

L_1 및 L_2 는 각각 독립적으로, 단일 결합, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌 구조이고,

R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로, 단일 결합, -O-, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌 구조이고,

X_1 및 X_2 는 각각 독립적으로 SO_3^- , $SO_3^-M^+$, $N(CH_3)_2$, $N(CH_3)_3^+Br^-$ 또는 $N(C_2H_4OH)_2$ 이며,

X_1 및 X_2 가 SO_3^- 인 경우의 수(N_1)에 대한 X_1 및 X_2 가 $SO_3^-M^+$ 인 경우의 수(D_1)의 비율(D_1/N_1)이 0.1 내지 10 범위이고,

X_1 및 X_2 가 $N(CH_3)_2$ 인 경우의 수(N_2)에 대한 X_1 및 X_2 가 $N(CH_3)_3^+Br^-$ 인 경우의 수(D_2)의 비율(D_2/N_2)이 0.1 내지 10 범위이며,

M은 H, K, Na 또는 Li 이고,

m은 0 또는 1인 전하수송 화합물을 포함하는 유기 광전변환 소자.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 유기 광전변환 소자는, 알루미늄(Al), 인듐 주석 산화물(indium tin oxide, ITO), 금 (Au), 은 (Ag), 플로린 이 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 포함하는 전극을 포함하는 유기 광전변환 소자.

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 금속산화물 전구체는 아세트산 아연 (zinc acetate), 티타늄 이소프로폭사이드 (titanium(IV) isopropoxide), 몰리브데늄 디아세틸아세토네이트 디옥사이드 (molybdenum diacetylacetonate dioxide), 니켈 아세틸아세토네이트 (nickel(II) acetylacetonate), 니켈 아세테이트 (nickel(II) acetate), 텅스텐 에톡사이드 (tungsten(V,VI) ethoxide), 인몰리브덴산 (phosphomolybdic acid) 및 포스포텅스텐산 (phosphotungstic acid)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 유기 광전변환 소자.

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1 항에 있어서,

제1 및 제2 전하수송층의 두께는 각각 평균 5 내지 50 nm 범위인 것을 특징으로 하는 유기 광전변환 소자.

청구항 8

제1 전하수송층을 형성하는 단계;

상기 제1 전하수송층 일면에 광활성층을 형성하는 단계; 및

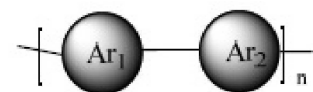
제1 전하수송층과 반대면의 광활성층 상에 상온에서 제2 전하수송층을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 제1 및 제2 전하수송층은 하기 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 전하수송 화합물; 및 금속산화물 전구체를 혼합하여 형성하며,

상기 전하수송 화합물은,

전하수송 화합물의 전구체를 소듐퍼셀레이트를 포함하는 용액에 혼합하여 3시간 이상 반응시켜 제조한 것을 특징으로 하는 유기 광전변환 소자의 제조방법:

[화학식 1]

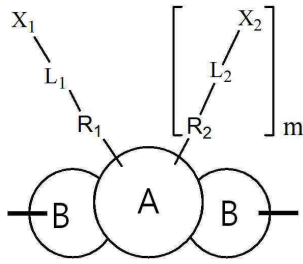


Ar₁은 하기 화학식 2로 표시되며,

Ar₂는 하기 화학식 3으로 표시되고,

n은 1 내지 1,000,000의 정수이고,

[화학식 2]



화학식 2에서,

A는 탄소수 3 내지 16의 환형 구조이며, 환형 구조 A를 형성하는 탄소 중 어느 하나 이상은 N 또는 Si로 치환 또는 비치환된 구조이고,

B는 환형 구조 A에 양 말단이 연결된 고리 구조를 형성하고,

L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로, 단일 결합, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌, 탄소수 6 내지 16의 아릴렌 또는 탄소수 3 내지 15의 헤테로 아릴렌 구조이고,

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로, 단일 결합, 이중결합, -O-, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌; 탄소수 1 내지 6의 알콕실렌; 싸이오펜; 탄소수 1 내지 25의 알킬시기가 치환된 싸이오펜; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 싸이오펜; 셀레노펜; 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환된 셀레노펜; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 셀레노펜; 피롤; 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환된 피롤; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 피롤; 아릴렌기; 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환된 아릴렌기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 아릴렌기; 아릴기; 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환된 아릴기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 아릴기; 싸이아졸; 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환된 싸이아졸; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 싸이아졸; 융합된 방향족 고리화합물을 갖는 탄소수 10 내지 24의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이고,

X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 SO₃⁻, SO₃⁻M⁺, N(CH₃)₂, N(CH₃)₃⁺Br⁻ 또는 N(C₂H₄OH)₂이며,

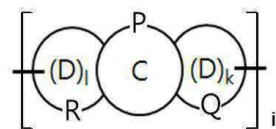
X₁ 및 X₂가 SO₃⁻인 경우의 수(N₁)에 대한 X₁ 및 X₂가 SO₃⁻M⁺인 경우의 수(D1)의 비율(D1/N₁)이 0.1 내지 10 범위이고,

X₁ 및 X₂가 N(CH₃)₂인 경우의 수(N₂)에 대한 X₁ 및 X₂가 N(CH₃)₃⁺Br⁻인 경우의 수(D₂)의 비율(D₂/N₂)이 0.1 내지 10 범위이며,

M은 H, K, Na 또는 Li 이고,

m은 0 또는 1이고,

[화학식 3]



화학식 3에서,

C 및 D는 각각 독립적으로 탄소수 3 내지 20인 고리구조이고, P, Q 또는 R로 표시되는 원소를 포함하며,

k 및 l는 독립적으로 0 또는 1의 정수이고, k 및 l이 0인 경우는 D로 표시되는 고리 구조가 존재하지 않는 경우를 나타내고,

P, Q 및 R은 각각 독립적으로 탄소, 산소, 황 및 셀레늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이며, 상기 P, Q 및 R이 탄소인 경우, 상기 탄소는 탄소수 1 내지 10의 알킬기로 치환되거나 비치환되며,

i는 1 내지 10의 정수이다.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 제1 전하수송층을 형성하는 단계는 금속산화물 전구체와 화학식 1로 나타내는 화합물의 중량비가 1:0.1 내지 1:2로 혼합하는 것을 특징으로 하는 유기 광전변환 소자의 제조방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 제2 전하수송층을 형성하는 단계는 금속산화물 전구체와 화학식 1로 나타내는 화합물의 중량비가 1:0.1 내지 1:2로 혼합하는 것을 특징으로 하는 유기 광전변환 소자의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전하수송층을 포함하는 유기 광전변환 소자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기태양전지(Organic/polymer solar cells)는 빛 에너지를 전기에너지로 전환하는 장치로, 용액공정을 통한 인쇄공정을 통해 제작할 수 있고, 가볍고 유연한 형태의 소자 구현이 가능한 차세대 태양전지로서, 전자기기의 발전과 보급으로 인해 증가하는 전력 수요를 충족할 수 있는 기기로 각광받고 있다. 유기태양전지(Organic/polymer solar cells)는 빛 에너지를 전기에너지로 전환하는 장치로, 용액공정을 통한 인쇄공정을 통해 제작할 수 있고, 가볍고 유연한 형태의 소자 구현이 가능한 차세대 태양전지로서, 전자기기의 발전과 보급으로 인해 증가하는 전력 수요를 충족할 수 있는 기기로 각광받고 있다. 유기태양전지는 빛 에너지를 전기에너지로 변환하는 광활성층, 전극 그리고 광활성층에서 생성된 전하를 전극으로 선택적으로 이동시키는 전하수송층으로 이루어진다. 특히, 전하수송층은 광활성층에서 생성된 전자와 정공을 각각 음극과 양극으로 선택적으로 추출/이동시키는 역할을 하므로, 유기태양전지의 성능향상을 위해서 필수적으로 도입되고 있다.

[0003] 유기태양전지의 양극과 광활성층 사이에 도입되는 정공수송층 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 전이금속산화물이 주로 사용되고 있다. 일반적인 구조 (conventional structure)의 유기태양전지에서는 위와 같은 정공수송층 재료를 투명전극인 인듐주석산화물 (indium-tin-oxide) 전극위에 형성한다. 전이금속산화물은 진공증착법이나 졸-겔법을 이용한 고온공정을 통해서 박막을 형성하며, PEDOT:PSS는 스핀코팅, 슬롯다이 코팅, 스크린 프린팅 등의 용액공정을 통해서 박막을 형성하고, 그 위에 광활성층, 전하수송층 그리고 음극을 형성하여 소자를 제작한다. 이렇게 제작된 일반적인 구조의 유기태양전지는 PEDOT:PSS의 강한 흡습성과 산성, 일함수가 작은 음극재료의 낮은 산화안정성으로 인해 장기안정성이 저하된다. 또한, 진공증착 또는 고온공정의 졸-겔법을 사용하는 전이금속산화물 정공수송층은 유연기판을 적용한 롤투롤 연속 인쇄공정에 적합하지 않다는 단점을 갖는다.

[0004] 기존의 기술은 전이금속산화물의 전구체인 몰리브덴일아세틸아세테이트 (Molybdenyl acetylacetonate, MoO₂(acac)₂)와 고분자 전해질 재료인 나피온 (Nafion)을 혼합하여 역구조 (inverted structure)의 유기태양전지의 정공수송층으로 도입하였다. 고온의 열처리 공정 없이, 상온에서 스핀코팅을 통해서 도입하여, 증착한 산화몰리브덴을 정공수송층으로 도입한 소자와 유사한 성능을 보고하였다. 하지만, 고가의 고분자 전해질 재료인 나피온을 사용함으로써, 제작되는 유기태양전지의 가격 경쟁력 확보에 잠재적인 문제점을 가지고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 한국 공개특허 제2015-0061572호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은, 우수한 전하전달 능력을 가지는 전하수송층을 포함하여 에너지 전환 효율 및 장기안정성이 우수한 유기 광전변환 소자 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은,

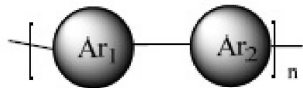
[0008] 제1 전하수송층;

[0009] 광활성층; 및

[0010] 제2 전하수송층이 순차로 적층되며,

[0011] 상기 제1 및 제2 전하수송층은 하기 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 전하수송 화합물을 포함하는 유기 광전변환 소자를 제공한다:

[0012] [화학식 1]

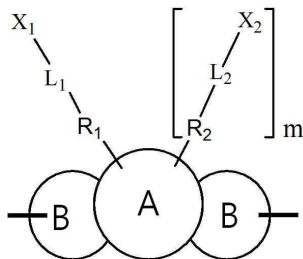


[0013] Ar₁-은 하기 화학식 2로 표시되며,

[0015] Ar₂는 하기 화학식 3으로 표시되고,

[0016] n은 1 내지 1,000,000의 정수이고,

[0017] [화학식 2]



[0018] 화학식 2에서,

[0020] A는 탄소수 3 내지 16의 환형 구조이며, 환형 구조 A를 형성하는 탄소 중 어느 하나 이상은 N 또는 Si로 치환 또는 비치환된 구조이고,

[0021] B는 환형 구조 A에 양 말단이 연결된 고리 구조를 형성하고,

[0022] L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로, 단일 결합, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌, 탄소수 6 내지 16의 아릴렌 또는 탄소수 3 내지 15의 헥테로 아릴렌 구조이고,

[0023] R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로, 단일 결합, 이중결합, -O-, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌; 탄소수 1 내지 6의 알콕실렌; 싸이오펜; 탄소수 1 내지 25의 알킬시기가 치환된 싸이오펜; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 싸이오펜; 셀레노펜; 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환된 셀레노펜; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 셀레노펜; 피롤; 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환된 피롤; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 피롤; 아릴렌기; 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환된 아릴렌기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 아릴렌기; 아릴기; 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환된 아릴기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 아릴기; 싸이아졸; 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환된 싸이아졸; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 싸이아졸; 용

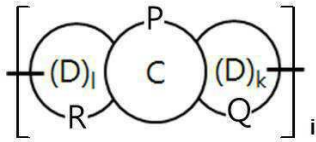
합된 방향족 고리화합물을 갖는 탄소수 10 내지 24의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이고,

[0024] X_1 및 X_2 는 각각 독립적으로 SO_3^- , $SO_3^- M^+$, $N(CH_3)_2$, $N(CH_3)_3^+ Br^-$ 또는 $N(C_2H_4OH)_2$ 이며,

[0025] M은 H, K, Na 또는 Li 이고,

[0026] m은 0 또는 1이고,

[0027] [화학식 3]



[0028]

[0029] 화학식 3에서,

[0030] C 및 D는 각각 독립적으로 탄소수 3 내지 20인 고리구조이고, P, Q 또는 R로 표시되는 원소를 포함하며,

[0031] k 및 l는 독립적으로 0 또는 1의 정수이고, k 및 l이 0인 경우는 D로 표시되는 고리 구조가 존재하지 않는 경우를 나타내고,

[0032] P, Q 및 R은 각각 독립적으로 탄소, 산소, 황 및 셀레늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이며, 상기 P, Q 및 R이 탄소인 경우, 상기 탄소는 탄소수 1 내지 10의 알킬기로 치환되거나 비치환되며,

[0033] i는 1 내지 10의 정수이다.

[0034] 또한, 본 발명은,

[0035] 제1 전하수송층을 형성하는 단계;

[0036] 상기 제1 전하수송층 일면에 광활성층을 형성하는 단계; 및

[0037] 제1 전하수송층과 반대면의 광활성층 상에 상온에서 제2 전하수송층을 형성하는 단계를 포함하는 유기 광전변환 소자의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0038] 본 발명에 따른 유기 광전변환 소자는 두 층의 전하수송층을 포함하여 고효율의 전하이동도를 구현할 수 있으며, 에너지 변환효율이 우수하다. 또한, 상기 유기 광전변환 소자는 봉지공정을 거치지 않고도, 기존의 봉지공정을 적용한 소자와 같은 수준의 장기 안정성을 확보함으로써, 신뢰성이 높다.

도면의 간단한 설명

[0039] 도 1은 본 발명에 따른 유기 광전변환 소자의 단면도이다.

도 2a 내지 도 2f는 각각 본 발명의 제조예에 따른 화합물의 UV-visible spectrum 흡광도 측정결과이다.

도 3a 내지 도 3d는 각각 본 발명의 실시예에 따른 화합물의 UV 흡수 스펙트럼의 변화 그래프이다.

도 4a 내지 도 4c는 각각 본 발명의 제조예 및 실시예에서 제조된 화합물의 UV 흡수 스펙트럼 및 PL 스펙트럼이다: 이때 (a)는 UV 흡수 스펙트럼이고, (b)는 PL 스펙트럼이다.

도 5는 본 발명에 따른 제조예 및 실시예에서 제조된 화합물의 전기화학적 특성을 평가한 CV(cyclic voltammetry) 그래프 및 화합물들의 밴드다이아그램이다: 이때 (a)는 CV 그래프이고, (b)는 화합물들의 밴드다이아그램이다.

도 6은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 유기 광전변환 소자의 UPS로 측정된 일함수 그래프 및 화합물들의 밴드다이아그램이다: 이때 (a) 및 (b)는 UPS로 측정된 일함수 그래프이고, (c) 및 (d)는 화합물들의 밴드다이아그램이다.

도 7a 및 도 7b는 각각 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 유기 광전변환 소자의 장기안정성 평가 데이터이다.

도 8a 및 도 8b는 각각 본 발명의 제조에 및 실시예에서 제조된 화합물을 각각 정공수송층(HTL)로 유기태양전지에 적용했을 때 외부양자효율(external quantum efficiency, EQE)을 측정한 결과이다.

도 9a 및 도 9b는 각각 본 발명에 따른 실시예 및 비교예에 따른 유기 광전변환 소자의 장기안정성 테스트 결과이다.

도 10a 및 도 10b는 본 발명에 따른 유기 광전변환 소자의 전압-전류밀도 그래프이다.

도 11a 및 도 11b는 본 발명에 따른 유기 광전변환 소자의 시간에 따른 효율 변화를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.

[0041] 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.

[0043] 본 발명은 유기 광전변환 소자에 대한 것으로, 도 1과 같은 구조를 가진다.

[0044] 도 1을 살펴보면, 하부로부터 기관 (110), 제1전극(120), 제1 전하수송층(130), 광활성층(140), 제2 전하수송층(150) 및 제2전극(160)이 적층된 구조를 갖는다.

[0045] 본 발명은,

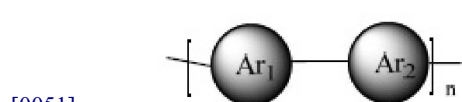
[0046] 제1 전하수송층;

[0047] 광활성층; 및

[0048] 제2 전하수송층이 순차로 적층되며,

[0049] 상기 제1 및 제2 전하수송층은 하기 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 전하수송 화합물을 포함하는 유기 광전변환 소자를 포함한다:

[0050] [화학식 1]

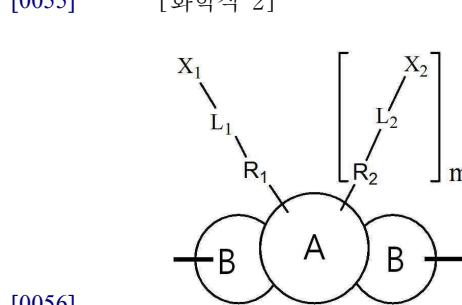


[0052] Ar₁-은 하기 화학식 2로 표시되며,

[0053] Ar₂는 하기 화학식 3으로 표시되고,

[0054] n은 1 내지 1,000,000의 정수이고,

[0055] [화학식 2]



[0057] 화학식 2에서,

[0058] A는 탄소수 3 내지 16의 환형 구조이며, 환형 구조 A를 형성하는 탄소 중 어느 하나 이상은 N 또는 Si로 치환

또는 비치환된 구조이고,

[0059] B는 환형 구조 A에 양 말단이 연결된 고리 구조를 형성하고,

[0060] L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로, 단일 결합, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌, 탄소수 6 내지 16의 아릴렌 또는 탄소수 3 내지 15의 헥테로 아릴렌 구조이고,

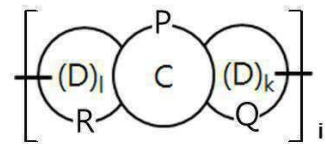
[0061] R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로, 단일 결합, 이중결합, -O-, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌; 탄소수 1 내지 6의 알콕실렌; 싸이오펜; 탄소수 1 내지 25의 알킬시기가 치환된 싸이오펜; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 싸이오펜; 셀레노펜; 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환된 셀레노펜; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 셀레노펜; 피롤; 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환된 피롤; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 피롤; 아릴렌기; 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환된 아릴렌기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 아릴렌기; 아릴기; 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환된 아릴기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 아릴기; 싸이아졸; 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환된 싸이아졸; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 싸이아졸; 융합된 방향족 고리화합물을 갖는 탄소수 10 내지 24의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이고,

[0062] X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 SO₃⁻, SO₃⁻M⁺, N(CH₃)₂, N(CH₃)₃⁺Br⁻ 또는 N(C₂H₄OH)₂이며,

[0063] M은 H, K, Na 또는 Li 이고,

[0064] m은 0 또는 1이고,

[0065] [화학식 3]



[0066] 화학식 3에서,

[0068] C 및 D는 각각 독립적으로 탄소수 3 내지 20인 고리구조이고, P, Q 또는 R로 표시되는 원소를 포함하며,

[0069] k 및 l는 독립적으로 0 또는 1의 정수이고, k 및 l이 0인 경우는 D로 표시되는 고리 구조가 존재하지 않는 경우를 나타내고,

[0070] P, Q 및 R은 각각 독립적으로 탄소, 산소, 황 및 셀레늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이며, 상기 P, Q 및 R이 탄소인 경우, 상기 탄소는 탄소수 1 내지 10의 알킬기로 치환되거나 비치환되며,

[0071] i는 1 내지 10의 정수이다.

[0072] 위의 화학식 2의 정의 부분에서, 구체적으로는, X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 SO₃⁻ 또는 SO₃⁻M⁺이거나, SO₃⁻ 및 SO₃⁻M⁺가 랜덤하게 혼재하는 경우일 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 전하수송 화합물은 말단에 SO₃⁻ 작용기가 도입된 구조이며, 이를 통해 알코올류 용매에 대한 용해성이 우수하다.

[0073] 또한, 구체적으로는 N(CH₃)₂, N(CH₃)₃⁺Br⁻ 또는 N(C₂H₄OH)₂이거나 N(CH₃)₂ 및 N(CH₃)₃⁺Br⁻가 랜덤하게 혼재하는 경우일 수 있다.

[0074] 상기 전하수송 화합물은 P-도핑되면서, SO₃⁻ 말단은 M⁺가 결합되거나 혹은 결합되지 않은 구조일 수 있다. 도핑은 화합물 전체에 대해 고루 이루어지는 것이 아니므로, SO₃⁻ 말단에 M⁺가 결합되거나 혹은 결합되지 않은 구조가 혼재하게 된다.

[0075] 예를 들어, 화학식 2의 정의 부분에서, X₁ 및 X₂는 동일하고, SO₃⁻ 또는 SO₃⁻M⁺이다. 또한, X₁ 및 X₂가 SO₃⁻인 경우의 수(N₁)에 대한 X₁ 및 X₂가 SO₃⁻M⁺인 경우의 수(D₁)의 비율(D₁/N₁)은 0.1 내지 10 범위, 0.1 내지 0.9

범위, 1 내지 9 범위, 3 내지 9 범위 혹은 3 내지 6 범위일 수 있다. 이는 P-도핑의 정도에 따라 달라질 수 있다.

[0076] 상기 M은 H, K, Na 또는 Li 이고, 구체적으로는, Na일 수 있다.

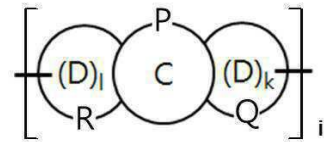
[0077] 이와 같이 P-도핑된 전하수송 화합물은 정공수송층(HTL)에 사용될 수 있다.

[0078] 또한, 상기 전하수송 화합물은 N-도핑되면서, $N(CH_3)_2$ 말단에 브롬(Br)이 결합되거나 혹은 결합되지 않은 구조일 수 있다. 도핑은 화합물 전체에 대해 고루 이루어지는 것이 아니므로, $N(CH_3)_2$ 말단에 브롬(Br)이 결합되거나 혹은 결합되지 않은 구조가 혼재하게 된다. 예를 들어, 화학식 2의 정의 부분에서, X_1 및 X_2 는 동일하고, $N(CH_3)_2$ 또는 $N(CH_3)_3^+ Br^-$ 이다. 또한, X_1 및 X_2 가 $N(CH_3)_2$ 인 경우의 수(N_2)에 대한 X_1 및 X_2 가 $N(CH_3)_3^+ Br^-$ 인 경우의 수(D_2)의 비율(D_2/N_2)은 0.1 내지 10 범위, 0.1 내지 0.9 범위, 1 내지 9 범위, 3 내지 9 범위 혹은 3 내지 6 범위 일 수 있다. 이는 N-도핑의 정도에 따라 달라질 수 있다.

[0079] 이와 같이 N-도핑된 전하수송 화합물은 전자수송층(ETL)에 사용될 수 있다.

[0081] 또한, Ar_2 는 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다.

[0082] [화학식 3]



[0083]

[0084] 화학식 3에서,

[0085] C 및 D는 각각 독립적으로 탄소수 3 내지 20인 고리구조이고, P, Q 또는 R로 표시되는 원소를 포함하며,

[0086] k 및 l는 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수이고, k 및 l이 0인 경우는 D로 표시되는 고리 구조가 존재하지 않는 경우를 나타내고,

[0087] P, Q 및 R은 각각 독립적으로 탄소, 산소, 황 및 셀레늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이며, 상기 P, Q 및 R이 탄소인 경우, 상기 탄소는 탄소수 1 내지 10의 알킬기로 치환되거나 비치환되며,

[0088] i는 1 내지 10의 정수이다.

[0089] 구체적으로, 화학식 3의 정의 부분에서,

[0090] C 및 D는 각각 독립적으로 탄소수 3 내지 6인 고리구조이고, P, Q 또는 R로 표시되는 원소를 포함하며,

[0091] k는 0 또는 1의 정수이고, k 및 l는 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수이고, k 및 l이 0인 경우는 D로 표시되는 고리 구조가 존재하지 않는 경우를 나타내고,

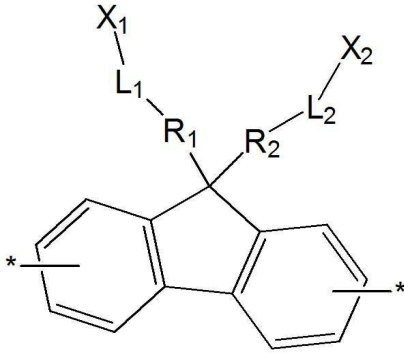
[0092] P, Q 및 R은 각각 독립적으로 탄소, 산소, 황 및 셀레늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이며, 상기 P, Q 및 R이 탄소인 경우, 상기 탄소는 탄소수 1 내지 10의 알킬기로 치환되거나 비치환되며,

[0093] i는 1 내지 5의 정수이다.

[0094] 이하에서는, 화학식 1에 개시된 Ar_1 및 Ar_2 의 상세 구조에 대해 구체적으로 살펴본다.

[0095] 먼저, Ar_1 의 상세 구조에 대해서 살펴보면, 하나의 예로서, Ar_1 -은 하기 화학식 2-a로 표시될 수 있다.

[0096] [화학식 2-a]



[0097]

[0098] 화학식 2-a에서,

[0099] L_1 및 L_2 는 각각 독립적으로, 단일 결합, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌 구조이고,

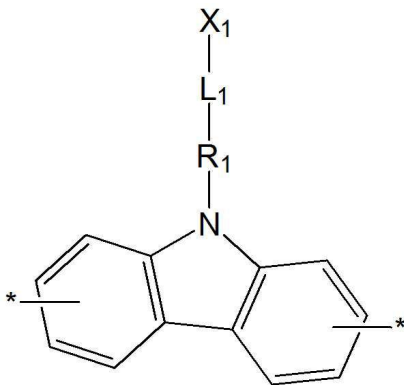
[0100] R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로, 단일 결합, -O-, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌 구조이고,

[0101] X_1 및 X_2 는 각각 독립적으로 SO_3^- , $SO_3^- M^+$, $N(CH_3)_2$, $N(CH_3)_3^+ Br^-$ 또는 $N(C_2H_4OH)_2$ 이고,

[0102] M은 H, K, Na 또는 Li 이다.

[0104] 또 다른 하나의 예로서, Ar_1 -은 하기 화학식 2-b로 표시될 수 있다.

[0105] [화학식 2-b]



[0106]

[0107] 화학식 2-b에서,

[0108] L_1 은 단일 결합, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌 구조이고,

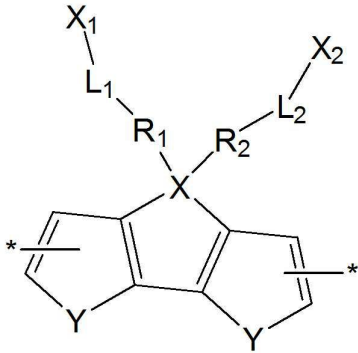
[0109] R_1 은 단일 결합, -O-, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌 구조이고,

[0110] X_1 은 SO_3^- , $SO_3^- M^+$, $N(CH_3)_2$, $N(CH_3)_3^+ Br^-$ 또는 $N(C_2H_4OH)_2$ 이고,

[0111] M은 H, K, Na 또는 Li 이다.

[0113] 또 다른 하나의 예로서, Ar_1 -은 하기 화학식 2-c로 표시될 수 있다.

[0114] [화학식 2-c]



[0115]

[0116] 화학식 2-c에서,

[0117] L_1 및 L_2 는 각각 독립적으로, 단일 결합, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌 구조이고,

[0118] R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로, 단일 결합, -O-, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌 구조이고,

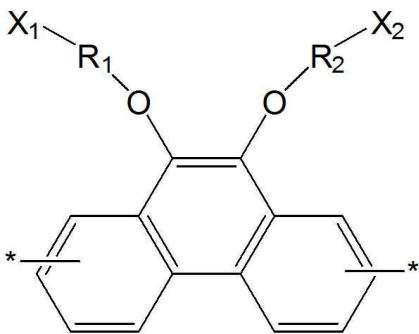
[0119] X_1 및 X_2 는 각각 독립적으로 SO_3^- , $SO_3^- M^+$, $N(CH_3)_2$, $N(CH_3)_3^+ Br^-$ 또는 $N(C_2H_4OH)_2$ 이고,

[0120] M은 H, K, Na 또는 Li 이고,

[0121] X 및 Y는 각각 독립적으로 탄소, 규소 또는 황이다.

[0123] 또 다른 하나의 예로서, Ar_1 -은 하기 화학식 2-d로 표시될 수 있다.

[0124] [화학식 2-d]



[0125]

[0126] 화학식 2-d에서,

[0127] L_1 및 L_2 는 각각 독립적으로, 단일 결합, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌 구조이고,

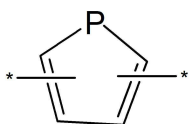
[0128] R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로, 단일 결합, -O-, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌 구조이고,

[0129] X_1 및 X_2 는 각각 독립적으로 SO_3^- , $SO_3^- M^+$, $N(CH_3)_2$, $N(CH_3)_3^+ Br^-$ 또는 $N(C_2H_4OH)_2$ 이고,

[0130] M은 H, K, Na 또는 Li 이다.

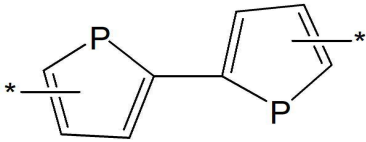
[0132] 다음으로, Ar_2 는 하기 화학식 3-a 내지 3-d 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

[0133] [화학식 3-a]



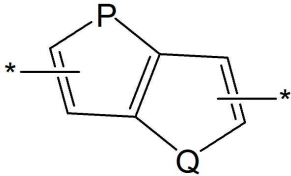
[0134]

[0135] [화학식 3-b]



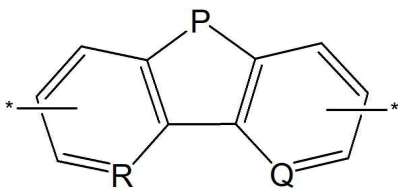
[0136]

[0137] [화학식 3-c]



[0138]

[0139] [화학식 3-d]



[0140]

[0141] 화학식 3-a 내지 3-c에서,

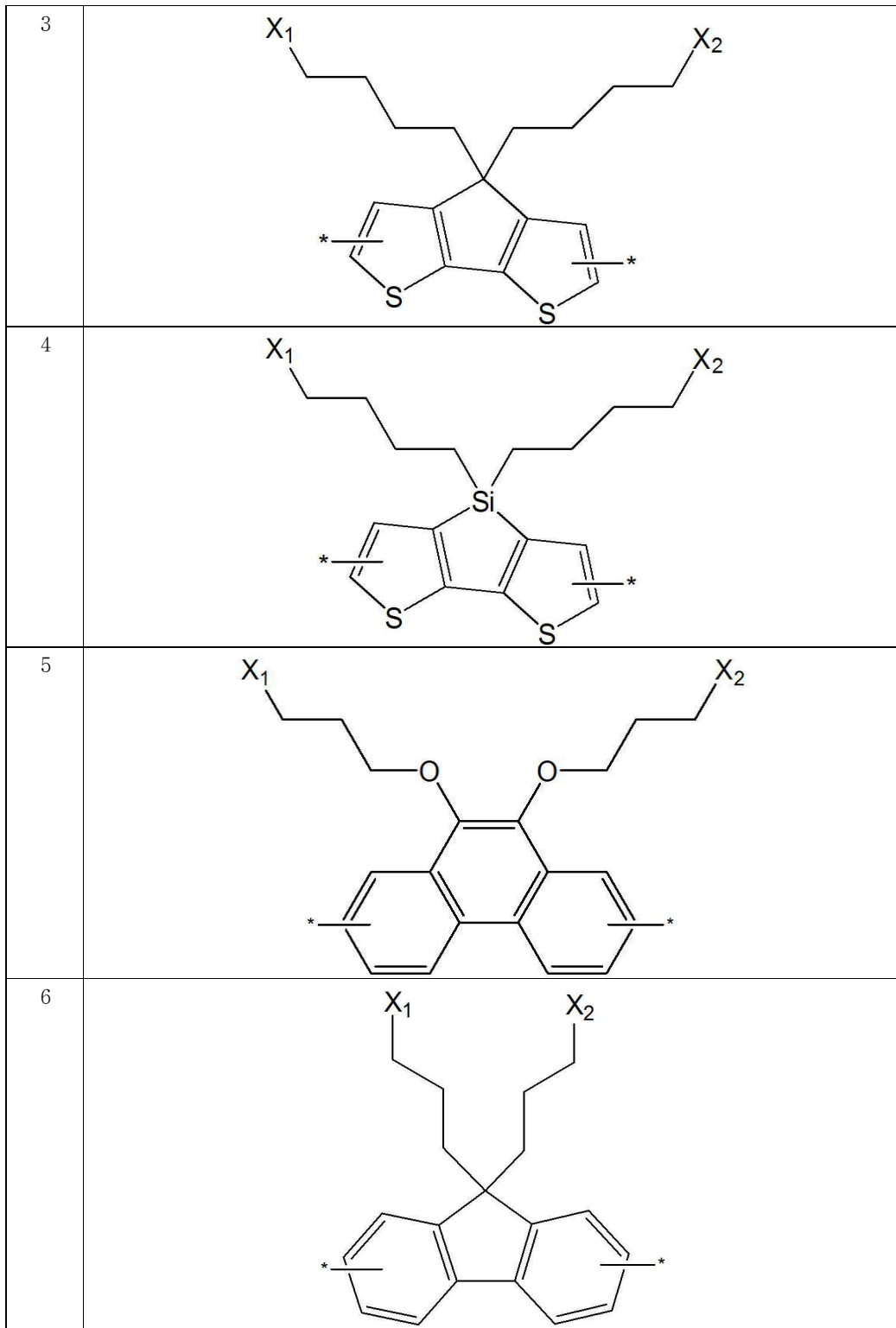
[0142] P, Q 및 R은 각각 독립적으로 탄소, 산소, 황 및 셀레늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이며, 상기 P, Q 및 R이 탄소인 경우, 상기 탄소는 탄소수 1 내지 10의 알킬기로 치환되거나 비치환된다.

[0143] 예를 들어, 화학식 1에서, Ar₁은 하기 표 1에 표시된 구조로부터 선택된다.

표 1

[0144]

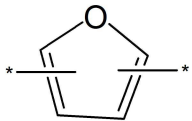
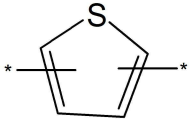
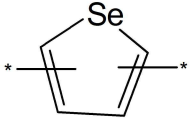
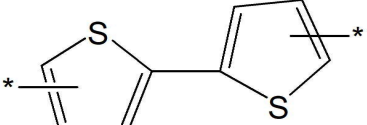
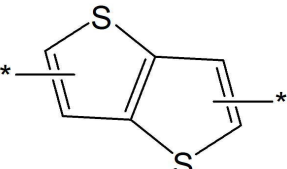
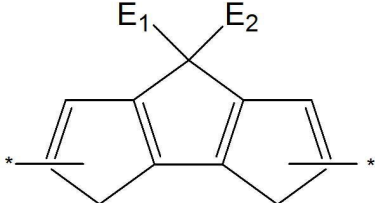
No.	Ar ₁
1	
2	



[0146] 위 표 1에서, X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 SO₃⁻, SO₃⁻M⁺, N(CH₃)₂, N(CH₃)₃⁺Br⁻ 또는 N(C₂H₄OH)₂ 이고, 구체적으로는 SO₃⁻ 또는 SO₃⁻M⁺이다. 또한, M은 H, K, Na 또는 Li 이고, 구체적으로는 Na이다.

[0148] 예를 들어, 화학식 1에서, Ar₂는 하기 표 2에 표시된 구조로부터 선택된다.

표 2

No.	Ar ₂
1	
2	
3	
4	
5	
6	

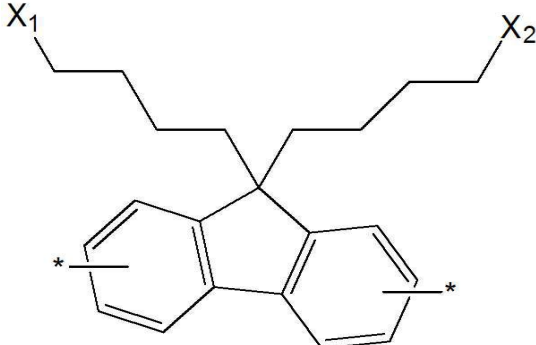
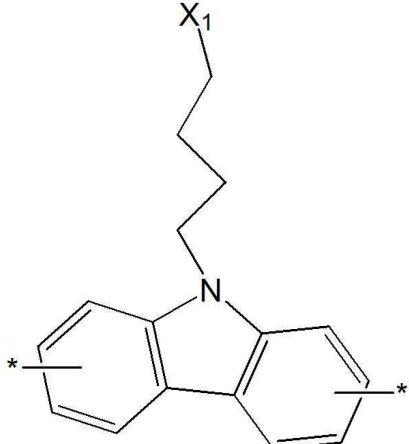
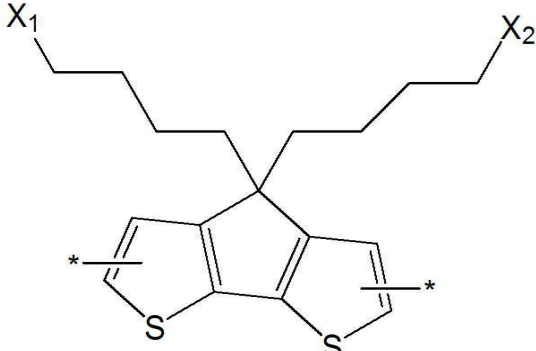
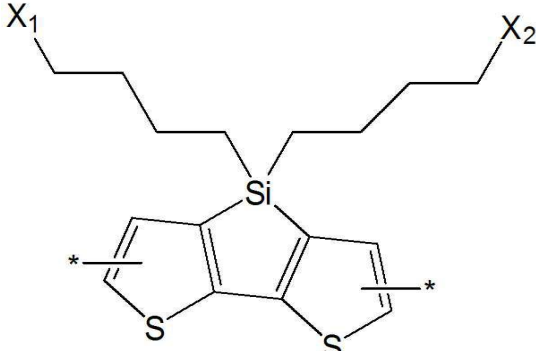
[0150] 위 표 2에서, E₁ 및 E₂는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고, 구체적으로는 탄소수 5 내지 10의 알킬기이다.

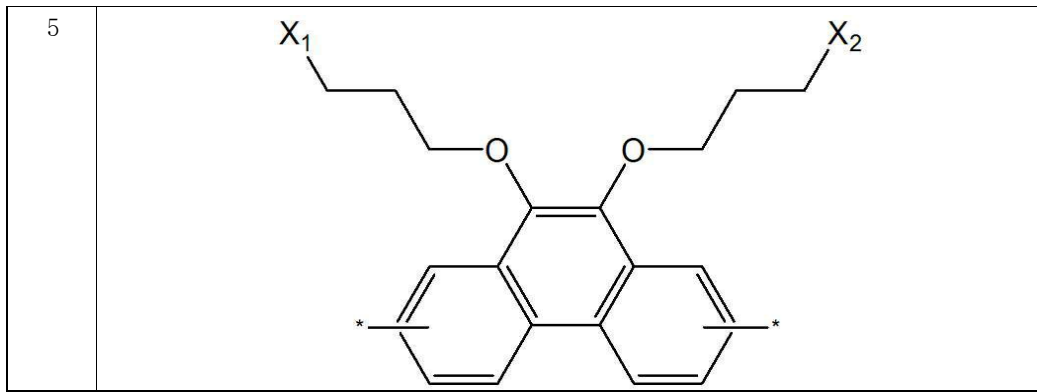
[0151] 하나의 예시에서, 제1 전하수송층은 P-타입의 전하수송 화합물을 포함할 수 있으며, 제2 전하수송층은 N-타입의 전하수송 화합물을 포함할 수 있다. 이와 반대로 제1 전하수송층은 N-타입의 전하수송 화합물을 포함할 수 있으며, 제2 전하수송층은 P-타입의 전하수송 화합물을 포함할 수 있다.

[0152] 예를 들어, P-타입의 전하수송 화합물은 화학식 1에서, Ar₁은 하기 표 3에 시된 구조로부터 선택되고, Ar₂는 하기 표 4에 표시된 구조로부터 선택될 수 있다.

표 3

[0153]

No.	Ar ₁
1	
2	
3	
4	



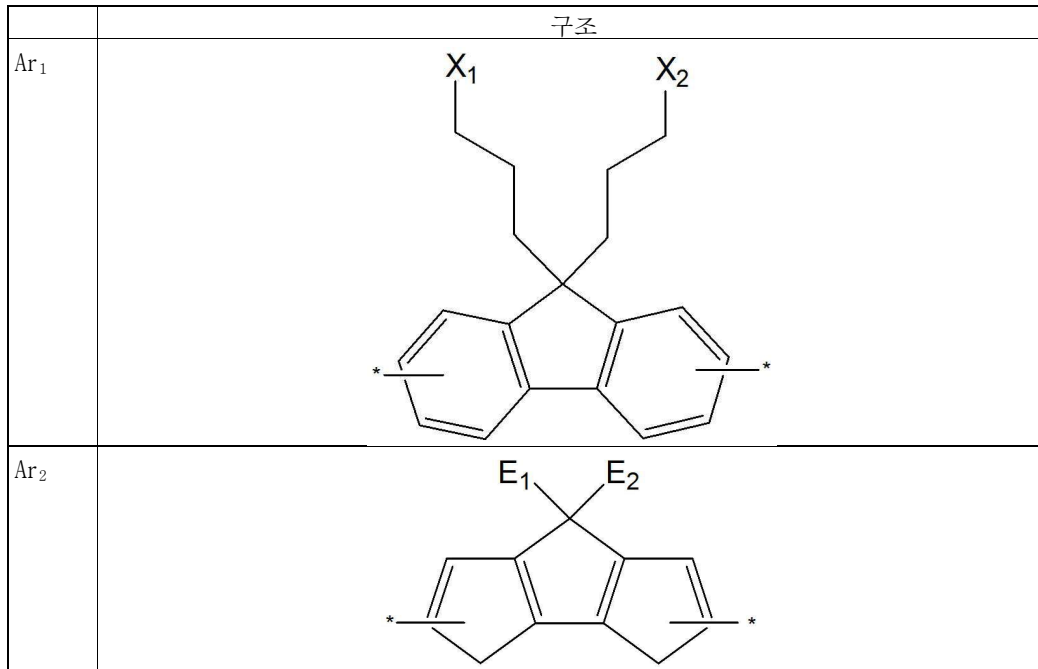
[0154] 위 표 3에서, X_1 및 X_2 는 각각 독립적으로 SO_3^- , $SO_3^+ M^-$ 이다. 또한, M은 H, K, Na 또는 Li 이고, 구체적으로는 Na이다.

표 4

No.	Ar ₂
1	
2	
3	
4	
5	

[0157] 또한, N-타입의 전하수송 화합물은 화학식 1에서, Ar₁ 및 Ar₂가 하기 표 5에 표시된 구조일 수 있다.

표 5



[0159] 위 표 5에서, X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 N(CH₃)₂, N(CH₃)₃⁺Br⁻ 또는 N(C₂H₄OH)₂ 이고, E₁ 및 E₂는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고, 구체적으로는 탄소수 5 내지 10의 알킬기이다.

[0160] 보다 구체적으로, N-타입의 전하수송 화합물은 폴리[(9,9-비스(3'-(엔,엔-디메틸아미노)프로필)-2,7-플루오렌)-알트-2,7-(9,9-디옥틸플루오렌)] (Poly[(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)]), PFN 화합물을 포함할 수 있다.

[0162] 본 발명에 따른 유기 광전변환 소자는 제1 및 제2 전하수송층을 포함함으로써, 전하수송층이 광활성 및 전극 상의 에너지 장벽을 감소시켜 전하 또는 전자의 이동을 원활하게 할 수 있다.

[0163] 하나의 예시에서, 제1 및 제2 전하수송층은 금속산화물 및 상기 금속의 산화물 중 1종 이상을 더 포함할 수 있다.

[0164] 상기 금속산화물 전구체는, 예를 들어, 아세트산 아연 (zinc acetate), 티타늄 이소프로폭사이드 (titanium(IV) isopropoxide), 몰리브데늄 디아세틸아세토네이트 디옥사이드 (molybdenum diacetylacetonate dioxide), 니켈 아세틸아세토네이트 (nickel(II) acetylacetonate), 니켈 아세테이트 (nickel(II) acetate), 텅스텐 에톡사이드 (tungsten(V,VI) ethoxide), 인몰리브덴산 (phosphomolybdic acid) 및 포스포텅스텐산 (phosphotungstic acid)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0165] 또한, 상기 금속산화물은 금속산화물의 전구체가 금속산화물로 전이된 성분일 수 있다. 예를 들어, 금속산화물은 아연 산화물, 티타늄 산화물, 몰리브데늄 산화물, 니켈 산화물 및 텅스텐 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0166] 하나의 예로서, 상기 제1 및 제2 전하수송층은, 본 발명에 따른 전하수송 화합물; 및 금속산화물과 상기 금속산화물의 전구체의 합산 함량의 비가, 1:0.1 내지 1:2 (중량비 기준) 범위일 수 있다. 상기 함량의 비는, 1:0.15 내지 1:1.8, 1:0.2 내지 1:1.5, 1:0.25 내지 1:1.3 또는 1:0.3 내지 1:1 범위일 수 있다. 상기 함량의 비를 제어함으로써, 소자의 물성저하를 방지하면서, 수명 특성 향상이 가능하다.

[0167] 하나의 예로서, 상기 제1 및 제2 전하수송층은, 금속산화물 및 상기 금속산화물의 전구체가 혼재되어 있을 수 있다. 구체적으로 금속산화물 및 상기 금속산화물의 전구체의 함량의 비가 1:4 내지 4:1 범위일 수 있다. 상기 함량의 비는 1:3 내지 3:1 범위일 수 있다. 상기 함량의 비를 제어함으로써, 소자의 수명 특성 향상이 가능하다.

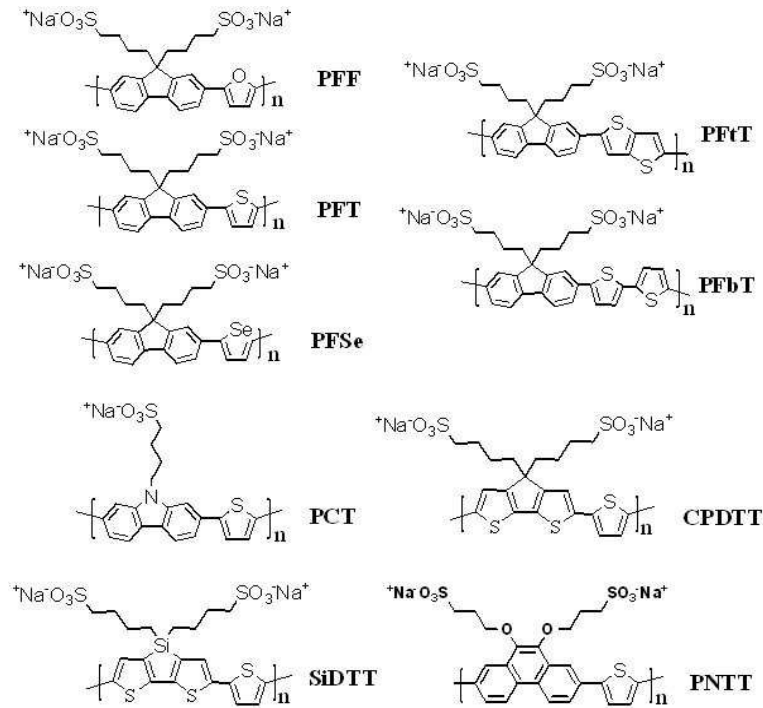
[0168] 하나의 예시에서, 제1 및 제2 전하수송층의 두께는 각각 평균 5 내지 50 nm 범위일 수 있다. 구체적으로, 제1

전하수송층의 두께는 평균 5 내지 40 nm 또는 평균 10 내지 30 nm일 수 있으며, 제2 전하수송층의 두께는 10 내지 50 nm 또는 15 내지 40nm일 수 있다.

- [0169] 하나의 예시에서, 유기 광전변환 소자의 제1 및 제2 전하수송층은 독립적으로 전하수송층 일면에 전극을 더 포함할 수 있다. 구체적으로, 유기 광전변환 소자는 제1 전하수송층 상에 제1 전극이 형성될 수 있고, 제2 전하수송층 상에 제2 전극이 형성될 수 있다. 보다 구체적으로, 유기 광전변환 소자는 제1 전극, 제1 전하수송층, 광활성층, 제2 전하수송층 및 제2 전극이 순차로 적층되어 있는 구조일 수 있다. 또한 제1 전극 및 제2 전극은 동일한 물질 또는 상이한 물질을 포함할 수 있다.
- [0170] 하나의 예시에서, 상기 유기 광전변환 소자는, 알루미늄(Al), 인듐 주석 산화물(indium tin oxide, ITO), 금(Au), 은(Ag), 플루오린 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 포함하는 전극을 포함할 수 있다.
- [0171] 하나의 예시에서, 제1 전극은 기판을 포함할 수 있다. 상기 기판은 유리, 석영판, PET (polyethylene terephthalate), PEN (polyethylene naphthelate), PP(polyperopylene), PI(polyimide), PC(polycarbonate), PS (polystyrene), POM (polyoxyethylene), AS 수지, ABS 수지 및 TAC (Triacetyl cellulose)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 플라스틱을 포함할 수 있다. 구체적으로 PET 필름 또는 PEN 필름일 수 있다.
- [0172] 본 발명은, 또한, 제1 전하수송층을 형성하는 단계;
- [0173] 상기 제1 전하수송층 일면에 광활성층을 형성하는 단계; 및
- [0174] 제1 전하수송층과 반대면의 광활성층 상에 상온에서 제2 전하수송층을 형성하는 단계를 포함하는 유기 광전변환 소자의 제조방법을 포함한다.
- [0175] 하나의 예로서, 제1 및 제2 전하수송층을 형성하는 단계는 상기 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 전하수송 화합물로 용액공정을 통해 형성할 수 있다.
- [0176] 상기 용액공정은 예를 들어, 스핀코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅, 닥터 블레이드 또는 그라비아 프린팅법일 수 있다. 구체적으로 스핀코팅 또는 스크린 프린팅 방법을 이용하여 전하수송층을 형성할 수 있다.
- [0177] 하나의 예로서, 제1 및 제2 전하수송층을 형성하는 단계는 상기 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 전하수송 화합물 및 금속산화물 전구체를 혼합하여 형성할 수 있다.
- [0178] 구체적으로, 제1 및 제2 전하수송층의 금속산화물 및 화학식 1로 나타내는 화합물을 용매에 용해시켜 혼합용액을 제조할 수 있다. 상기 용매는 물, 아세톤, 디메틸 포름아미드, 디메틸 술폰사이드 및 알코올로 이루어진 군으로부터 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 용매는 물 또는 알코올일 수 있다.
- [0179] 하나의 예로서, 제1 전하수송층은 상기 금속산화물 전구체 및 화학식 1로 나타내는 화합물의 혼합비는 중량비로 50: 1 내지 200:1 비율일 수 있다. 보다 구체적으로, 금속산화물 전구체 및 화학식 1로 나타내는 화합물의 혼합비는 중량비로 70:1 내지 150:1 비율일 수 있다.
- [0180] 또한, 제2 전하수송층은 상기 금속산화물 전구체 및 화학식 1로 나타내는 화합물의 혼합비는 중량비로 1:1 내지 5:1 비율일 수 있다. 보다 구체적으로, 금속산화물 전구체 및 화학식 1로 나타내는 화합물의 혼합비는 중량비로 1:1 내지 3:1 비율일 수 있다.
- [0181] 상기와 같이 제1 및 제2 전하수송층의 금속산화물 및 화학식 1로 나타내는 화합물의 혼합비를 제어함으로써, 소자의 물성저하를 방지하면서, 수명 특성 향상이 가능하다.
- [0183] 하나의 예로서, 제1 전하수송층을 형성하는 단계는 10 내지 100℃ 범위의 온도로 건조하는 단계를 포함할 수 있다. 구체적으로, 15 내지 80℃ 또는 20 내지 60℃ 범위의 온도로 건조할 수 있다.
- [0184] 또한, 제2 전하수송층을 형성하는 단계는 10 내지 60℃의 범위의 온도로 건조하는 단계를 포함할 수 있다. 구체적으로, 15 내지 50℃ 또는 20 내지 40℃ 범위의 온도로 건조할 수 있다.
- [0185] 상기와 같이 제1 및 제2 전하수송층을 상기 범위의 온도에서 형성하여 제조과정이 경제적인 이점이 있으며, 유연기판에 적용 가능한 이점이 있다.

- [0186] 상기 건조하는 단계는 30분 내지 200분 동안 수행될 수 있다. 구체적으로, 제1 및 제2 전하수송층은 40분 내지 150분 또는 50 내지 100분 동안 건조할 수 있다.
- [0187] 하나의 예시에서, 제1 전하수송층은 5 내지 30 nm 범위의 두께로 형성할 수 있다. 구체적으로, 제1 전하수송층은 10 내지 20 nm 범위의 두께로 얇게 형성할 수 있다. 또한, 제2 전하수송층은 10 내지 50 nm 범위의 두께로 형성할 수 있다. 구체적으로 제2 전하수송층은 15 내지 40 nm 또는 20 내지 30 nm 범위의 두께로 형성할 수 있다. 상기와 같이 얇은 두께로 제1 및 제2 전하수송층을 형성함으로써, 유연기판에 적용가능하다.
- [0188] 하나의 예시에서, 본 발명에 따른 유기 광전변환 소자의 제조방법은 제1 전극 상에 제1 전하수송층을 형성할 수 있다. 구체적으로, 제1 전극 표면을 전처리 과정을 거쳐 친수성으로 개질할 수 있다.
- [0189] 상기 전처리 과정은 자외선 조사, 오존 처리 및 산소라디칼 처리로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 방법으로 수행될 수 있다. 예를 들어, 전처리 과정은 진공상태에서 자외선을 이용하여 생성된 오존을 통해 표면을 개질할 수 있다. 상기와 같이 전극의 표면을 개질함으로써, 제1 전하수송층의 형성을 용이하게 할 수 있다.
- [0190] 하나의 예시에서, 본 발명에 따른 유기 광전변환 소자의 제조방법은 제2 전하수송층 상에 제2 전극을 형성할 수 있다.
- [0191] 상기 제1 및 제2 전극은 알루미늄(Al), 인듐 주석 산화물(indium tin oxide, ITO), 금 (Au), 은 (Ag), 플로린 이 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.
- [0192] 또한, 상기 제1 및 제2 전극의 두께는 각각 평균 50 내지 300 nm 범위일 수 있다. 구체적으로 80 내지 280 nm 또는 100 내지 250 nm 범위일 수 있다.
- [0193] 하나의 예시에서, 제1 전하수송층 일면에 광활성층을 형성하는 단계는 플러렌 유도체를 유기용매에 용해하여 형성할 수 있다.
- [0194] 상기 플러렌 유도체는, 전자공급물질 및 전자수용물질을 포함할 수 있다. 구체적으로, 전자공급물질 및 전자수용물질이 1:1.5 비율로 혼합될 수 있다. 예를 들어, 플러렌 유도체는 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}) 또는 3'-H-Cyclopropa[8,25] [5,6]fullerene-C₇₀-D₅h(6)-3'butanoic acid, 3' 'Phenyl-3'-H-cyclopropa[8,25] [5,6]fullerene-C₇₀-D₅h(6)-3'butanoic acid, methyl ester일 수 있다.
- [0195] 상기 유기용매는 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 톨루엔, 크실렌, 클로로포름, 1-클로로나프탈렌, 옥탄디싸이올 및 디요오드옥탄 중 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 유기용매로 클로로벤젠 또는 디요오드옥탄을 사용할 수 있다.
- [0196] 하나의 예시에서, 광활성층을 형성하는 단계는 딥코팅, 스크린 프린팅, 스프레이 코팅, 닥터블레이드 또는 브러쉬 페인팅 등의 방법을 통해 수행될 수 있다. 구체적으로, 딥코팅 또는 스크린 프린팅 방법을 통해 광활성층을 형성할 수 있다.
- [0198] 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.
- [0200] **[제조예 1 내지 9] 유기 전하수송 화합물의 전구체 제조(1)**
- [0201] 제조예 1 내지 9에서는, 하기 화학식 4로 표시되는 전하수송 화합물의 전구체를 각각 제조하였다.

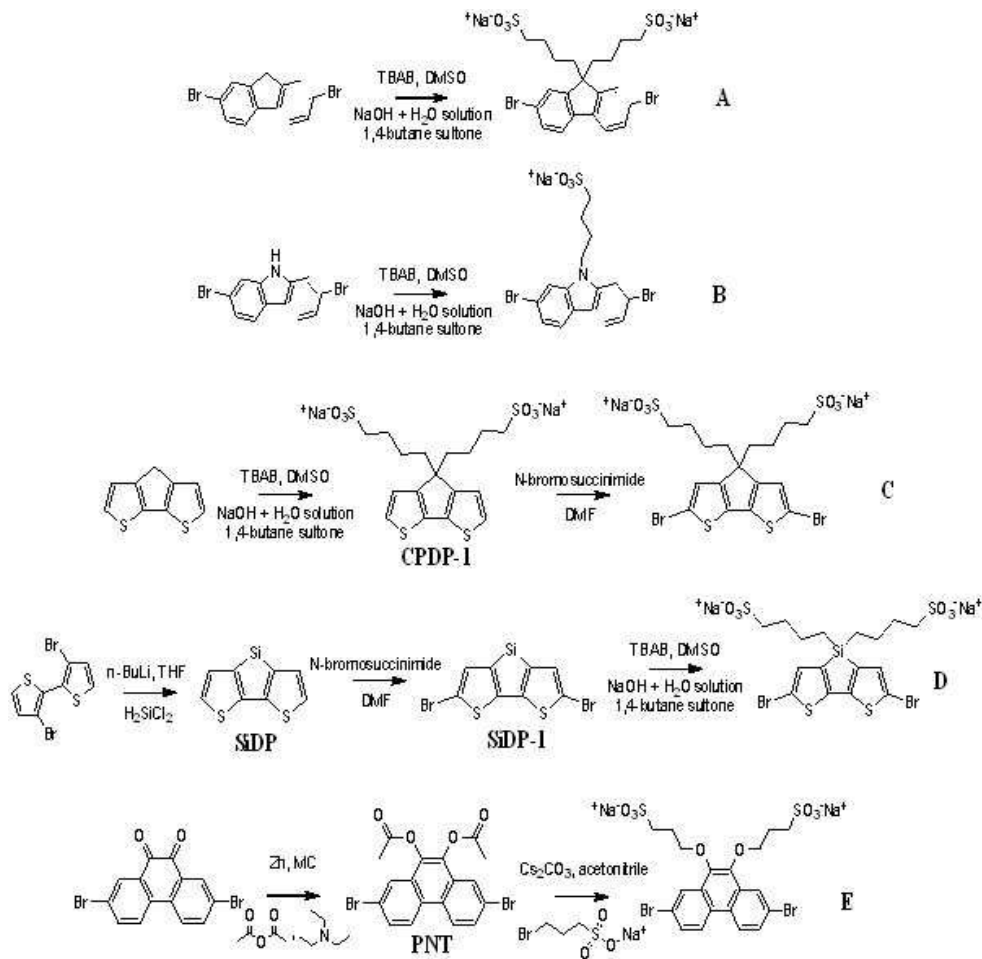
[0202] [화학식 4]



[0203]

[0205] 먼저, 하기 반응식 1의 과정으로 제조된 화합물 A 내지 E를 얻었다.

[0206] [반응식 1]



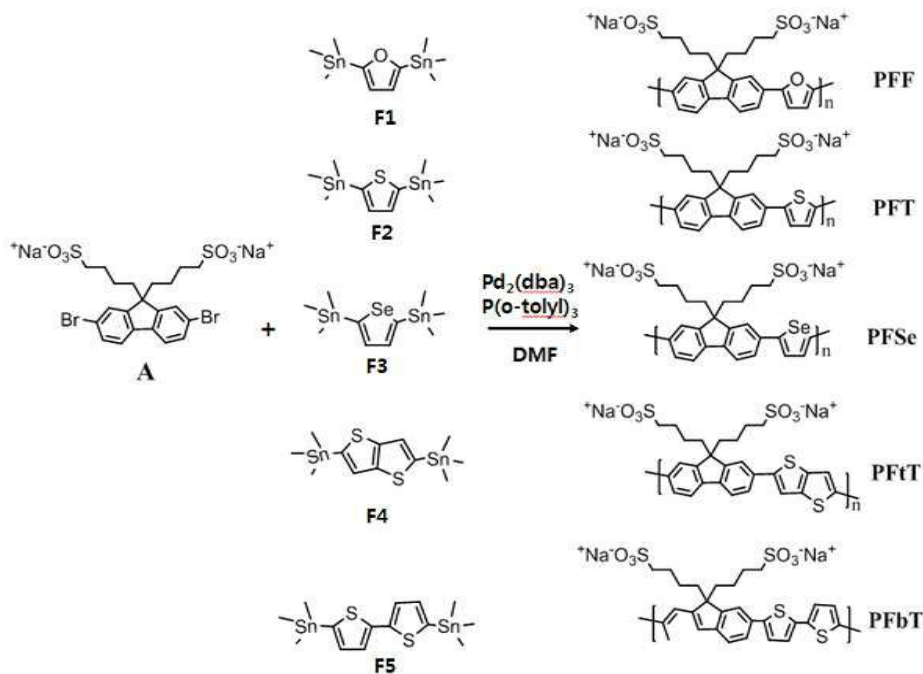
[0207]

- [0208] 상기 제조과정을 구체적으로 살펴보면, 다음과 같다.
- [0209] (1) 질소 분위기에서 2,7-디브로모-9H-플루오렌(2,7-dibromo-9H-fluorene) 3g 및 테트라부틸암모늄브로마이드(TBAB) 90mg을 디메틸술폭사이드(dimethylsulfoxide, DMSO) 45ml에 용해시켜 혼합용액을 제조하였다. 소듐하이드록사이드(NaOH) 3g을 증류수(H₂O) 6ml에 녹여 수용액을 만든 후, 상기 혼합용액에 제조한 수용액을 10분 이상에 걸쳐 천천히 첨가하고 30분간 교반했다. 다음으로, 교반한 용액에 1,4-부텐술포(1,4-butane sultone) 3.15g을 첨가한 후 100℃로 온도를 높여 12 내지 24시간 동안 교반하여 반응시켰다. 상기 반응이 종결되면 반응이 종결된 용액을 상온(25℃)로 온도를 낮춘 다음 100ml의 아세톤(Acetone)에 첨가하고, 첨가 후 생성된 침전물을 필터하여 회수했다. 상기 필터하여 회수한 침전물을 아세톤(Acetone)으로 여러 번 씻어서 화합물 A 5.2g(수율 88.3%)을 얻었다.
- [0211] (2) 질소 분위기에서 2,7-디브로모-9H-카바졸(2,7-dibromo-9H-carbazole) 1g 및 테트라부틸암모늄브로마이드(TBAB) 30mg을 디메틸술폭사이드(dimethylsulfoxide, DMSO) 15ml에 넣고 용해시켜 혼합용액을 제조하였다. 소듐하이드록사이드(NaOH) 1g을 증류수(H₂O) 2ml에 녹여 수용액을 만든 후, 상기 혼합용액에 제조한 수용액을 10분 이상에 걸쳐 천천히 첨가하고 30분간 교반하였다. 다음으로, 교반한 용액에 1,4-부텐술포(1,4-butane sultone) 1.05g을 첨가한 후 100℃로 온도를 높여 12 내지 24시간 동안 교반하여 반응시켰다. 상기 반응이 종결되면 반응이 종결된 용액을 상온(25℃)로 온도를 낮춘 다음 100ml의 아세톤(Acetone)에 첨가하고, 첨가 후 생성된 침전물을 필터하여 회수했다. 상기 필터하여 회수한 침전물을 아세톤(Acetone)으로 여러 번 씻어서 화합물 B 1.27g(수율 85.2%)을 얻었다.
- [0213] (3) 질소 분위기에서 싸이클로펜타디티오펜(Cyclopenta[2,1-b:3,4-b]dithiophene) 0.4g 및 테트라부틸암모늄브로마이드(TBAB) 0.02mg을 디메틸 술폭사이드(dimethylsulfoxide, DMSO) 11ml에 용해시켜 혼합용액을 제조하였다. 상기 혼합용액에 12.5M 소듐하이드록사이드(NaOH) 수용액을 1.5ml을 넣고 교반하였다. 다음으로, 교반한 용액에 1,4-부텐술포(1,4-butane sultone) 0.76g을 첨가한 후 100℃에서 12시간 교반하여 반응시켰다. 상기 반응이 종결되면 반응이 종결된 용액에 아세톤(Acetone)을 첨가하고, 첨가 후 생성된 침전물을 필터하여 화합물 CPDT-1을 0.75g(수율 71%)을 얻었다.
- [0214] 상기 얻어진 화합물 CPDT-1 0.98g을 디메틸포름아마이드(dimethylformamide) 10ml에 녹여 혼합용액을 제조하였다. 상기 혼합용액에 브로모석신이미드(n-bromosuccinimide) 0.09g을 첨가 후 상온에서 3시간 동안 반응시켰다. 상기 반응이 종결되면 반응이 종결된 용액에 아세톤(Acetone)을 첨가하고 첨가 후 생성된 침전물을 필터하였다. 필터하여 얻어진 파우더는 역상 컬럼 정제하여 화합물 C 0.13 g(수율 11%)을 얻었다.
- [0216] (4) 질소 분위기에서 3,3'-디브로모-2,2'-바이티오펜(3,3'-dibromo-2,2'-bithiophene) 6.21g을 무수 테트라하이드로퓨란(anhydrous tetrahydrofuran) 64ml에 첨가하여 혼합용액을 제조하고 -78℃로 온도를 낮췄다. 제조된 혼합용액에 2.5M n-부틸리튬(n-BuLi) 15.3ml를 -78℃에서 천천히 적가했다. n-부틸리튬을 적가한 혼합용액을 1시간동안 온도를 유지하며 교반하여 흰색 침전물이 발생하면, 디클로로실란(dichlorosilane) 1.94g을 천천히 첨가하고, 온도를 유지하며 5시간 추가 교반했다. 그런 후 온도를 상온으로 천천히 올리고 16시간 교반했다. 포화된 염화암모늄 수용액(saturated aqueous ammonium chloride solution)을 첨가하여 반응을 종결하고, 수용층을 에테르(ether)로 추출하여, 유기층을 물로 세척했다. 무수황산마그네슘(MgSO₄)으로 수분 제거하여 필터를 한 뒤, 용매 제거를 하고 실리카겔 컬럼 정제를 하여 실릴렌-2,2'-바이티오펜(Silylene-2,2'-bithiophene, SiDT) 1.86g(수율 50%)을 얻었다.
- [0217] 상기 얻어진 화합물 SiDT 1.86g을 디메틸포름아마이드(dimethylformamide) 76.6ml에 녹인다. 브로모석신이미드(n-bromosuccinimide) 3.75g을 첨가 후 상온에서 10분 동안 반응한다. 물 100ml를 첨가하여 반응 종결 후 혼합물을 에테르(ether)(100ml)로 추출하여, 용매를 제거한 뒤 실리카겔 컬럼 정제를 통해 5,5'-디브로모-실릴렌-2,2'-바이티오펜(5,5'-Dibromo-silylene-2,2'-bithiophene, SiDT-1) 3.04g(수율 90%)을 얻었다.
- [0218] 상기 얻어진 SiDT-1 3.04g, 테트라부틸암모늄브로마이드(TBAB) 83.4mg을 디메틸 술폭사이드(dimethylsulfoxide, DMSO) 42ml에 녹여 혼합용액을 제조하였다. 다른 반응기에서 제작된 소듐하이드록사이드(NaOH) 2.79g과 물 5.6ml의 수용액을 상기 혼합용액에 넣고 교반했다. 교반한 용액에 1,4-부텐술포(1,4-butane sultone) 2.93g을 첨가한 후 100℃에서 12시간 교반하여 반응시켰다. 상기 반응이 끝나면 반응시킨 용액에 아세톤(Acetone)을 첨가하고, 첨가 후 생성된 침전물을 필터하여 화합물 SiDT-1을 2.31g(수율 40%)을 얻었다.
- [0220] (5) 질소 분위기에서 2,7-디브로모페난트렌-9,10-디온(2,7-dibromophenanthrene-9,10-dione) 0.84g, 메틸 클로

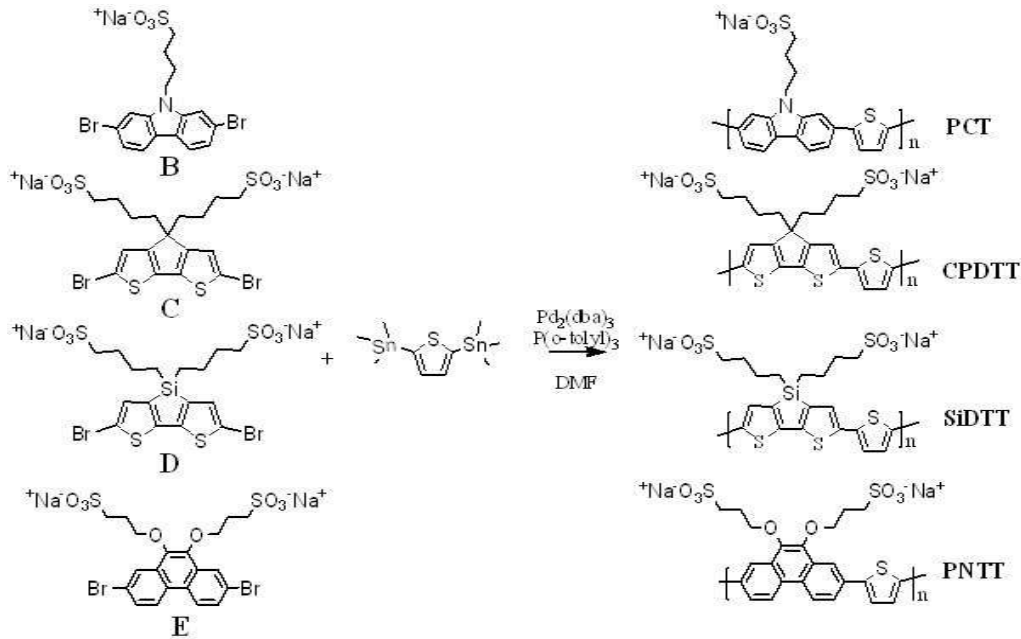
라이드(Methyl chloride) 30ml 및 아연(Zn dust) 1.5g을 혼합하여 혼합용액을 제조하였다. 아세트산무수물(Acetic anhydride) 2.2ml 및 트리에틸아민(Triethylamine) 4.8ml를 실린지(syringe)를 이용해서 상기 혼합용액에 빠르게 첨가한 후, 상온에서 24시간 동안 교반했다. 상기 교반한 혼합용액을 셀라이트(Celite)로 필터한 후, 1M 염산(HCl) 수용액 및 100mL 포화 탄산수소나트륨(NaHCO₃) 수용액으로 세척(washing)하여 메틸 클로라이드(Methyl chloride)로 추출했다. 상기 메틸클로라이드(methyl chloride)를 에탄올(ethanol)로 재결정하여 2,7-디브로모페난트렌-9,10-디아세테이트(2,7-dibromophenanthrene-9,10-diyl diacetate, PNT) 0.59g(수율 57%)을 얻었다.

[0221] 상기 얻어진 화합물 PNT 0.84g, 탄산 세슘(Cesium carbonate) 6.12g 및 아세토나이트릴(Acetonitrile) 30ml을 혼합하여 혼합용액을 제조하였다. 상기 혼합용액에 소듐 3-브로모프로판-1-설포네이트(Sodium 3-bromopropane-1-sulfonate) 4.2g을 첨가한 후, 75°C로 온도를 높여 72시간 동안 반응시켰다. 상기 반응에서 중간체가 모두 소모되면, 상온(25°C)으로 온도를 내린 후, 반응시킨 혼합용액에서 로터리 이베퍼레이터(Rotary evaporator)로 아세토나이트릴(Acetonitrile)을 제거했다. 아세토나이트릴을 제거한 혼합용액을 메틸 클로라이드(Methyl chloride)로 추출하고 증류수로 세척(washing)했다. 추출 및 세척을 거쳐 얻어진 유기상은 헥산:메틸클로라이드(hexane:Methyl chloride)를 용리액(eluent)로 정제하여 하기 화합물 E 0.98 g(수율 80%)를 얻었다.

[0222] [반응식 2]



[0223]



[0224]

[0225]

위에서 제조된 화합물 A 내지 E를 이용하여, 위의 화학식 4에 도시된 전하수송 화합물의 전구체를 각각 제조하였다. 구체적으로는 다음과 같다.

[0227]

[제조예 1]

[0228]

질소 분위기에서 상기 화합물 A 1.28g 및 화합물 F1 0.79g을 건조된 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF) 54ml에 녹인 후 15분 이상 교반하여 혼합용액을 제조하였다. 상기 혼합용액에 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0)) 92mg 및 트리-(*o*-톨일)포스핀(tri-(*o*-tolyl)phosphine) 0.12g을 첨가하고, 100℃로 온도를 높여 48시간이상 교반하여 반응시켰다. 상기 반응이 종결되면 차가운 아세톤(acetone) 300ml에 부어 침전시킨 후, 발생한 침전물을 필터했다. 필터 과정을 거친 침전물을 아세톤(Acetone)으로 2회 이상 세척하여 화합물 PFF 0.6g(수율 55.0%)을 제조했다.

[0230]

[제조예 2] 화합물 F1 대신 화합물 F2 0.82g을 사용한 것을 제외하고 제조예 1과 동일한 방법으로 화합물 PFT 1.0g(수율 88.5%)을 제조했다.

[0232]

[제조예 3] 화합물 F1 대신 화합물 F3 0.91g을 사용한 것을 제외하고 제조예 1과 동일한 방법으로 화합물 PFSe 0.31g(수율 25.0%)을 제조했다.

[0234]

[제조예 4] 화합물 F1 대신 화합물 F4 0.94g을 사용한 것을 제외하고 제조예 1과 동일한 방법으로 화합물 PFiT 0.95g(수율 73.1%)을 제조했다.

[0236]

[제조예 5] 화합물 F1 대신 화합물 F5 0.98g을 사용한 것을 제외하고 제조예 1과 동일한 방법으로 화합물 PFbT 0.95g(수율 70.5%)을 제조했다.

[0238]

[제조예 6] 화합물 A 대신 화합물 B 0.96g을 사용한 것을 제외하고 제조예 2와 동일한 방법으로 화합물 PCT 0.57g(수율 65.3%)을 제조했다.

[0240]

[제조예 7] 화합물 A 대신 화합물 C 1.30g을 사용한 것을 제외하고 제조예 2와 동일한 방법으로 화합물 CPDIT 0.71g(수율 58.6%)을 제조했다.

[0242]

[제조예 8] 화합물 A 대신 화합물 D 1.30g을 사용한 것을 제외하고 제조예 2와 동일한 방법으로 화합물 SiDIT 0.61g(수율 49.5%)을 제조했다.

[0244]

[제조예 9] 화합물 A 대신 화합물 E 1.31g을 사용한 것을 제외하고 제조예 2와 동일한 방법으로 화합물 PNIT 0.53g(수율 43.7%)을 제조했다.

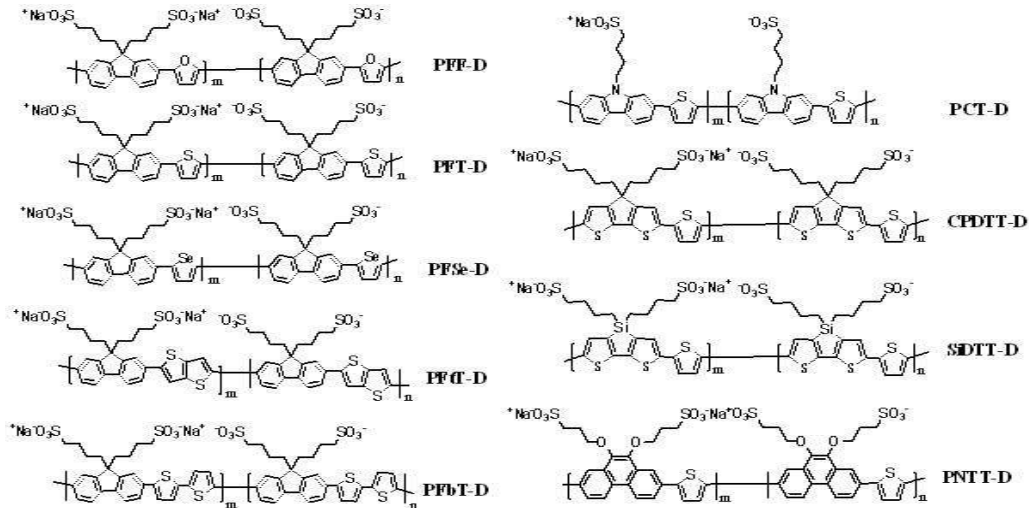
[0246]

[실시예 1 내지 9] 전하수송 화합물의 제조

[0247]

본 발명에 있어서 하기 화학식 5로 표시되는 유기 전하수송 화합물을 제조하였다.

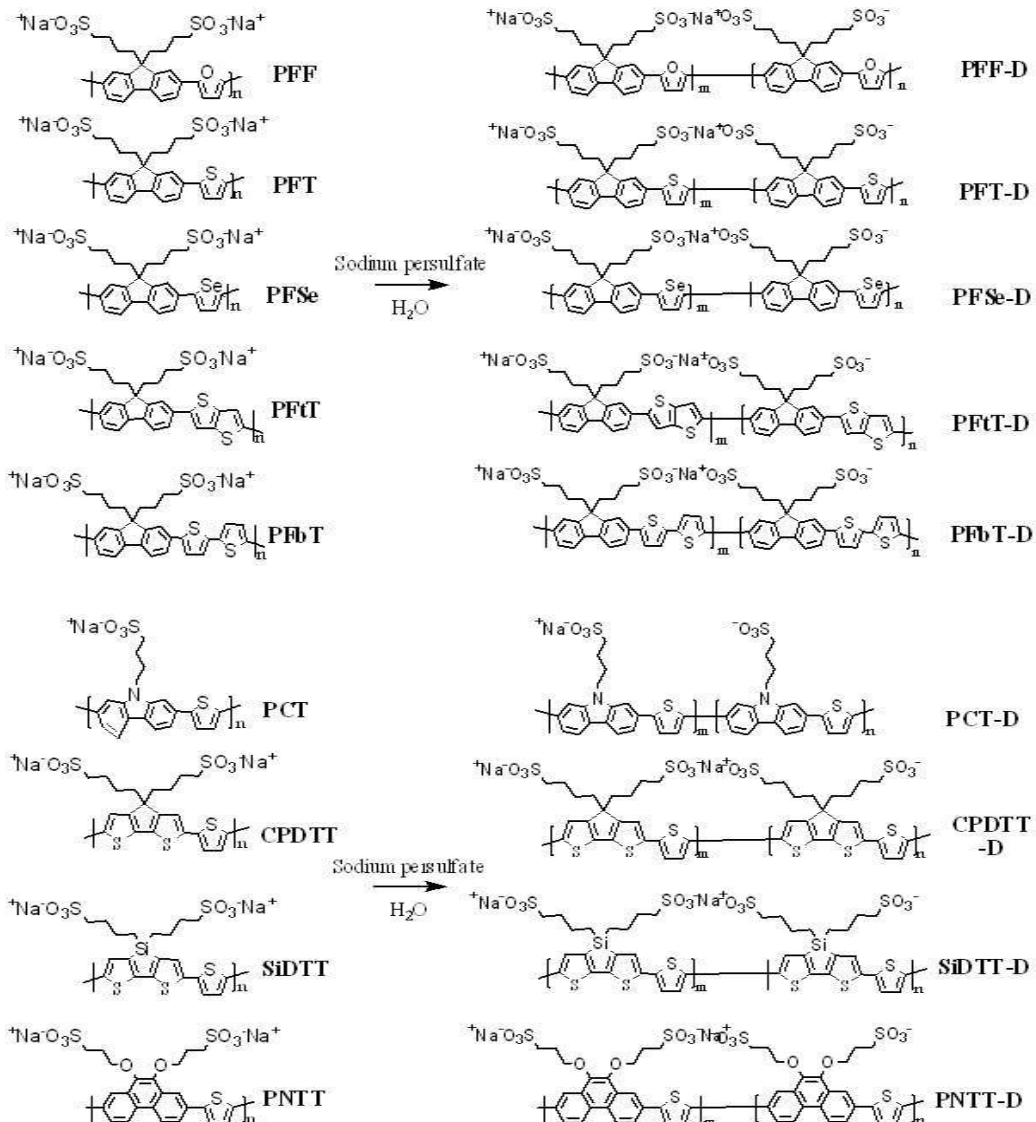
[0248] [화학식 5]



[0249]

[0250] 구체적으로는, 상기 반응식 2의 과정으로 제조된 화학식 4의 화합물(PFF, PFT, PFSe, PFtT, PFbT, PCT, CPDTT, SiDTT, PNNT)을 사용해, 반응식 3의 과정으로 제조될 수 있다.

[0251] [반응식 3]



[0252]

[0253]

- [0254] 참고로, 위의 화학식 5 및 반응식 3에서, 고분자 주쇄의 말단이 $\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ 인 경우와 고분자 주쇄의 말단이 SO_3^- 인 경우가 m 및 n의 비율로 반복되는 것으로 도시되어 있으나, 이는 도면에 도시하기 위한 것이다. 구체적으로는, 화학식 5 및 반응식 3에서, 고분자 주쇄의 말단이 $\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ 인 경우와 고분자 주쇄의 말단이 SO_3^- 인 경우는 랜덤하게 혼재된다. 즉, 분자 주쇄의 말단이 $\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ 인 화합물에 대해 P-도핑을 실시하게 되면, Na^+ 는 불규칙하게 이탈하게 된다. 이론적으로도 분자 주쇄의 말단이 $\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ 인 화합물에서 P-도핑을 통해 모든 Na^+ 가 탈리되지 않는다.
- [0255] [실시예 1]
- [0256] 제조예 1에서 제조한 화합물 PFF를 40mg을 증류수(H_2O) 8ml에 넣어 용해시킨 용액에, 소듐 퍼설페이트(Sodium persulfate) 5.71g을 증류수(H_2O) 10ml에 녹인 수용액을 첨가하여 혼합용액을 제조하였다. 상기 혼합용액을 3시간 이상 반응시킨 후, 차가운 아세톤(acetone) 300ml를 부어 재침전하고 필터하여 고체를 회수했다. 회수한 고체는 에탄올(ethanol)에 녹는 부분만 회수하여 전하수송 화합물 PFF-D를 제조하였다.
- [0257] [실시예 2]
- [0258] PFF 화합물 대신 제조예 2에서 제조한 화합물 PFT를 40mg 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 PFT-D를 제조하였다.
- [0259] [실시예 3]
- [0260] PFF 화합물 대신 제조예 3에서 제조한 화합물 PFSe를 40mg 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 PFSe-D를 제조하였다.
- [0261] [실시예 4]
- [0262] PFF 화합물 대신 제조예 4에서 제조한 화합물 PFTt를 40mg 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 PFTt-D를 제조하였다.
- [0263] [실시예 5]
- [0264] PFF 화합물 대신 제조예 5에서 제조한 화합물 PFbT를 40mg 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 PFbT-D를 제조하였다.
- [0265] [실시예 6]
- [0266] PFF 화합물 대신 제조예 6에서 제조한 화합물 PCT를 40mg 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 PCT-D를 제조하였다.
- [0267] [실시예 7]
- [0268] PFF 화합물 대신 제조예 7에서 제조한 화합물 CPDTT를 40mg 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 CPDTT-D를 제조하였다.
- [0269] [실시예 8]
- [0270] PFF 화합물 대신 제조예 8에서 제조한 화합물 SiDTT를 40mg 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 SiDTT-D를 제조하였다.
- [0271] [실시예 9]
- [0272] PFF 화합물 대신 제조예 9에서 제조한 화합물 PNNT를 40mg 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 PNNT-D를 제조하였다.
- [0273] [실시예 10] 전하수송층을 적용한 유기태양전지 소자 제조
- [0274] 전하수송층을 적용한 유기태양전지 소자를 제조하기 위해, 기관(110), 제1전극(120), 제1 전하수송층(130), 광활성층(140), 제2 유-무기 전하수송층(150) 및 제2전극(160)의 두께 및 제조 공정을 최적화하였다.
- [0275] 유기태양전지소자는 Glass/ITO(200 nm)/ PFF-D(10 nm)/PTB7:PC71BM(80 nm)/ PFF-D(20 nm)/Ag(100 nm)의 구조로

제조하였다.

- [0276] 구체적으로, 자외선을 이용하여 생성된 오존을 통해 ITO 투명전극(120) 유리 기판(110)의 표면을 개질하고, 그 위에 실시예 1에서 제조한 PFF-D를 이용하여 제조한 용액을 스핀코팅하고 150 °C에서 열처리하여 제1 전하수송층(130)을 형성하였다.
- [0277] 제1 전하수송층(130) 위에, 클로로벤젠과 디요오드옥탄에 10 mg/ml, 15 mg/ml의 농도로 용해한 PTB7 공액 고분자와 PC71BM 혼합 용액을 스핀코팅 후 40 °C로 열처리하여 광활성층(140)을 형성하였다. 광활성층은(140) 80 nm의 두께로 형성되었다.
- [0278] 제2 전하수송층(150)은 실시예 1에서 제조한 PFF-D를 이용하여 제조한 용액을 광활성층(140) 상부에 스핀코팅하였다. 스핀코팅 후 질소분위기에서 1시간 건조하여 제2 전하수송층(150)을 형성하였다.
- [0279] 제2전극(160)은 열증착기의 고진공 챔버(1×10^{-6} torr 이하)로 이송하여, 전Ag($2 \text{ \AA}/\text{s}$, 100nm)을 각각 열증착하여 형성하여 유기 광전변환 소자를 제조하였다.
- [0280] 이러한 제조방법은, 유연기판을 이용하고 용액공정을 통해 롤-투-롤 공정으로 소자 제조가 가능한 방법이기 때문에 대면적의 압전 나노 전력 발전소자를 경제적인 생산비용으로 생산할 수 있게 된다.
- [0281] [실시예 11]
- [0282] 제1 및 제2 전하수송층을 형성하는 물질로 PFF-D 화합물 대신 실시예 2에서 제조한 PFT-D 화합물로 사용한 것을 제외하고 실시예 10과 동일한 방법으로 유기 광전변환 소자를 제조하였다.
- [0283] [실시예 12]
- [0284] 제1 및 제2 전하수송층을 형성하는 물질로 PFF-D 화합물 대신 실시예 3에서 제조한 PFSe-D 화합물로 사용한 것을 제외하고 실시예 10과 동일한 방법으로 유기 광전변환 소자를 제조하였다.
- [0285] [실시예 13]
- [0286] 제1 및 제2 전하수송층을 형성하는 물질로 PFF-D 화합물 대신 실시예 4에서 제조한 PFTt-D 화합물로 사용한 것을 제외하고 실시예 10과 동일한 방법으로 유기 광전변환 소자를 제조하였다.
- [0287] [실시예 14]
- [0288] 제1 및 제2 전하수송층을 형성하는 물질로 PFF-D 화합물 대신 실시예 5에서 제조한 PFbT-D 화합물로 사용한 것을 제외하고 실시예 10과 동일한 방법으로 유기 광전변환 소자를 제조하였다.
- [0289] [실시예 15]
- [0290] 제1 및 제2 전하수송층을 형성하는 물질로 PFF-D 화합물 대신 실시예 6에서 제조한 PCT-D 화합물로 사용한 것을 제외하고 실시예 10과 동일한 방법으로 유기 광전변환 소자를 제조하였다.
- [0291] [실시예 16]
- [0292] 제1 및 제2 전하수송층을 형성하는 물질로 PFF-D 화합물 대신 실시예 7에서 제조한 CPDTT-D 화합물로 사용한 것을 제외하고 실시예 10과 동일한 방법으로 유기 광전변환 소자를 제조하였다.
- [0293] [실시예 17]
- [0294] 제1 및 제2 전하수송층을 형성하는 물질로 PFF-D 화합물 대신 실시예 8에서 제조한 SiDDT-D 화합물로 사용한 것을 제외하고 실시예 10과 동일한 방법으로 유기 광전변환 소자를 제조하였다.
- [0295] [실시예 18]
- [0296] 제1 및 제2 전하수송층을 형성하는 물질로 PFF-D 화합물 대신 실시예 9에서 제조한 PNtT-D 화합물로 사용한 것을 제외하고 실시예 10과 동일한 방법으로 유기 광전변환 소자를 제조하였다.
- [0297] [실시예 19] **제1 및 제2 전하수송층 물질 상이**
- [0298] 제1 전하수송층을 형성하는 물질로 PFT-D 화합물 대신 PFN 화합물을 사용한 것을 제외하고, 실시예 11과 동일한 방법으로 유기 광전변환 소자를 제조하였다.

- [0299] [실시예 20]
- [0300] 제1 전하수송층을 형성하는 물질로 PFN 화합물 대신 PFN 화합물, 아세트산 아연 및 에탄올 아민을 혼합한 혼합 용액을 사용했으며, 제2 전하수송층을 형성하는 물질로 PFT-D 화합물 대신 몰리브덴늄 디아세틸아세토네이트 디옥사이드($\text{MoO}_2(\text{acac})_2$) 및 PFT-D 화합물을 사용한 것을 제외하고, 실시예 19와 동일한 방법으로 유기 광전변환 소자를 제조하였다. 구체적으로, 몰리브덴늄 디아세틸아세토네이트 디옥사이드($\text{MoO}_2(\text{acac})_2$) 및 PFT-D 화합물은 중량비가 1:1이 되도록 혼합하였다. Glass/ITO(200 nm)/ZnO+PFN(10 nm)/PTB7:PC₇₁BM(80 nm)/ $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ +PFT-D(20 nm)/Ag(100 nm)의 구조로 제조하였다.
- [0301] [실시예 21]
- [0302] 제2 전하수송층을 형성하는 물질로 PFT-D 화합물 대신 PFSe-D 화합물을 사용한 것을 제외하고, 실시예 20과 동일한 방법으로 유기 광전변환 소자를 제조하였다. 구체적으로, Glass/ITO(200nm)/ZnO+PFN(10nm)/PTB7:PC₇₁BM(80 nm)/ $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ +PFSe-D(20 nm)/Ag(100 nm)의 구조로 유기 광전변환 소자를 제조하였다.
- [0303] [실시예 22]
- [0304] 제2 전하수송층을 형성할 때, 몰리브덴늄 디아세틸아세토네이트 디옥사이드($\text{MoO}_2(\text{acac})_2$) 및 PFT-D 화합물을 1:0.8 중량비율로 혼합한 것을 제외하고 실시예 21과 동일한 방법으로 유기 광전변환 소자를 제조하였다.
- [0305] [실시예 23]
- [0306] 제2 전하수송층을 형성할 때, 몰리브덴늄 디아세틸아세토네이트 디옥사이드($\text{MoO}_2(\text{acac})_2$) 및 PFT-D 화합물을 1:0.6 중량비율로 혼합한 것을 제외하고 실시예 21과 동일한 방법으로 유기 광전변환 소자를 제조하였다.
- [0307] [실시예 24]
- [0308] 제2 전하수송층을 형성할 때, 몰리브덴늄 디아세틸아세토네이트 디옥사이드($\text{MoO}_2(\text{acac})_2$) 및 PFT-D 화합물을 1:0.4 중량비율로 혼합한 것을 제외하고 실시예 21과 동일한 방법으로 유기 광전변환 소자를 제조하였다.
- [0309] [실시예 25]
- [0310] 제2 전하수송층을 형성할 때, 몰리브덴늄 디아세틸아세토네이트 디옥사이드($\text{MoO}_2(\text{acac})_2$) 및 PFT-D 화합물을 1:0.2 중량비율로 혼합한 것을 제외하고 실시예 21과 동일한 방법으로 유기 광전변환 소자를 제조하였다.
- [0312] **비교예 1** - 전하수송층을 적용하지 않은 유기 광전변환 소자 제조
- [0313] 제2 전하수송층을 형성하지 않은 것을 제외하고 실시예 20과 동일한 방법으로 유기 광전변환 소자를 제조하였다. 구체적으로, Glass/ITO(200 nm)/ZnO+PFN(10 nm)/PTB7:PC₇₁BM(80 nm)/Ag(100 nm)의 소자 구조로 유기 광전변환 소자를 제조하였다.
- [0314] **비교예 2**
- [0315] 제2 전하수송층을 형성하는 물질로 몰리브덴늄 디아세틸아세토네이트 디옥사이드($\text{MoO}_2(\text{acac})_2$) 화합물만을 사용한 것을 제외하고, 실시예 20과 동일한 방법으로 유기 광전변환 소자를 제조하였다. 구체적으로, Glass/ITO(200 nm)/ZnO+PFN(10 nm)/PTB7:PC₇₁BM(80 nm)/ MoO_3 /Ag(100 nm)의 소자 구조로 유기 광전변환 소자를 제조하였다.
- [0317] **실험예 1**
- [0318] 본 발명에 따른 유기 전하수송 화합물 전구체 및 유기 전하수송 화합물의 흡광도를 평가하기 위하여, 상기 제조 예 1 내지 9에서 제조된 전구체 및 전하수송 화합물을 대상으로 UV-Vis 스펙트럼의 흡광도를 측정하였으며, 측정된 결과들을 도 2a 내지 도 2f 및 도 3a 내지 도 3e에 나타내었다.
- [0319] 도 1은 실시예 10에서 설명한 전하수송층을 적용한 유기태양전지 소자의 구조도이다.
- [0320] 도 2a 내지 도 2f는, 제조예 1 내지 9의 화합물의 UV-Vis 스펙트럼을 측정한 결과이다.
- [0321] 도 3a 내지 도 3e는, 반응시간 및 소듐퍼셀레이트 용액의 몰 농도 조건을 변화하여 실시예 1 내지 5의 화합물의 UV-Vis 스펙트럼을 측정한 결과이다. 그래프를 통해 알 수 있듯이 소듐퍼셀레이트와 반응시간이 길어질수록(도

평시간이 늘어날수록) 피크가 단파장으로 이동하는 것을 확인할 수 있다.

[0322] 이러한 결과로부터 본 발명에 따른 유기 전하수송 화합물은 반응시간이 길어질수록 흡광영역이 단파장쪽으로 이동하는 것을 확인할 수 있으며, 이러한 흡광 파장의 영역 이동이 더이상 일어나지 않을 때까지 최대한 반응을 진행한 것을 나타낸다. 뿐만 아니라, 화합물의 흡수 파장 영역이 단파장으로 이동함으로써 interlayer인 HTL로 적용했을 때, 태양전지 광활성층으로 유입되는 태양광의 loss가 적다는 것을 알 수 있다.

[0324] **실험예 2**

[0325] 도 4a 내지 도 4c는 각각 화학식 4로 표기된 화합물 PFT, PftT, PfbT의 3개 고분자 각각이 화학식 5로 표기된 화합물 PFT-D, PftT-D, PfbT-D로 변환되었을 때의 흡광그래프와 PL(발광) 특성을 측정된 그래프를 도시한 것이다. 이때, (a)는 UV 흡광그래프이고, (b)는 PL 그래프이다.

[0326] 도 4a 내지 도 4c의 (a)는 UV 흡광그래프이다. 도 3b, 도 3d, 도 3e에서는 PFT, PftT, PFSe 및 PfbT의 도핑 정도를 확인하기 위하여 흡광 영역의 변화를 측정한 반면, 도 4a 내지 도 4c의 UV 흡광그래프는 도핑이 완전히 완료된 PFT-D, PftT-D, PfbT-D 고분자를 회수하여 화학식 4로 표기된 화합물 PFT, PftT, PfbT와 화학식 5로 표기된 화합물 PFT-D, PftT-D, PfbT-D의 UV 흡광그래프를 비교한 것이다. PFT-D, PftT-D, PfbT-D의 흡광 영역이 PFT, PftT, PfbT에 비하여 단파장 영역(지표면에 도달하는 태양광에서 photon 에너지를 적게 포함하는 영역)이기 때문에 대부분의 태양광을 광활성층으로 통과시킬 수 있어 에너지 수확(energy harvesting)에 유리하다.

[0327] 도 4a 내지 도 4c의 (b)는 PL(발광) 특성을 측정한 그래프로서, PFT-D, PftT-D, PfbT-D가 PFT, PftT, PfbT보다 단파장 영역에서 흡광 특성을 보였으며, PftT를 제외한 두 고분자는 발광 피크(peak) 또한 단파장 영역에서 관찰되었다. PftT의 경우 도핑 후 단파장으로 흡광 영역의 이동이 다른 두 고분자에 비해 미미하였는데, 이로 인해 발광 피크(peak) 또한 도핑전과 후가 크게 차이가 없었다.

[0328] 도 5 은 PFT 고분자의 도핑 전, 후 에너지 레벨 측정 결과이다. PEDOT:PSS의 일함수와 PFT 고분자들의 HOMO level을 비교하기 위해 측정한 데이터로, 태양전지 소자에 적용 시 하단에 있는 에너지 밴다이어그램을 형성하게 된다. 광활성층으로 사용한 PTB7의 HOMO -5.27 eV와 ITO 전극의 일함수 -4.8 eV 사이에 HTL의 일함수가 오는 것이 가장 이상적이다. PEDOT:PSS의 경우 -5.0 eV로 해당 영역에 일함수가 존재한데, PFT 고분자의 경우 PTB7보다 낮은 HOMO level을 가져 정공의 이동이 PEDOT:PSS 보다 불리해 보인다. 그러나 실제 소자 도입시 PFT가 더 높은 PCE값을 보였기에 PFT층을 통한 정공 이동 방식이 PEDOT:PSS와는 다를 것임을 알 수 있다. 발명의 실시예에서 PEDOT:PSS는 30 내지 40nm 두께로 형성한 반면, PFT 고분자는 5nm이하로 매우 얇게 도입하였기 때문에 정공이 에너지 밴드를 타고 이동하지 않고 극성 모멘트(dipole moment)에 의한 터널링 효과로 PFT를 투과하여 전극으로 이동한 것을 알 수 있다.

[0329] 도 6 는 PFT, PftT, PfbT, 이들 고분자를 도핑한 PFT-D, PftT-D, PfbT-D를 ITO glass에 스펀코팅(spin coating)하여 UPS로 측정한 일함수 값을 나타낸다. 도핑하지 않은 화합물(PFT, PftT, PfbT) 보다 도핑한 화합물(PFT-D, PftT-D, PfbT-D)이 더 강한 강도를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0330] 도 7a 및 도 7b는 각각 화학식 4로 표기된 화합물 그리고 이들 고분자를 도핑한 화학식 5에 속하는 고분자 PFT-D, PftT-D, PfbT-D를 각각 HTL로 유기태양전지에 적용했을 때 특성 평가 그래프와 표이다. 도핑 전인 PFT, PFT, PFSe, PftT, PfbT 5종의 고분자들 및 doped 고분자를 태양전지의 HTL로 도입했을 때 전지로서 소자가 구현 되었으므로 정공수송층으로써 역할을 하는 것을 확인할 수 있다. 비교군으로 도입한 PEDOT:PSS와 비교했을 때, PFSe를 제외한 화합물 C의 고분자들은 전류밀도는 PEDOT:PSS를 사용했을 때와 유사한 값을 나타냈으나, Voc와 FF가 저하되어 낮은 PCE를 보였다. PFSe, PFT-D, PftT-D, PfbT-D 고분자는 전류밀도(Jsc)가 증가하면서 PCE 값이 향상되었다. 이를 통해 PFSe, PFT-D, PftT-D, PfbT-D 세 고분자는 PEDOT:PSS를 충분히 대체할 수 있는 물질임을 확인할 수 있다.

[0331] 도 8a 및 도 8b는 각각 화학식 4로 표기된 화합물 그리고 이들 고분자를 도핑한 화학식 5에 속하는 고분자 PFT-D, PftT-D, PfbT-D를 각각 HTL로 유기태양전지에 적용했을 때 외부양자효율(external quantum efficiency, EQE)을 측정한 결과이다. 화학식 4로 표기된 화합물 그리고 이들 고분자를 도핑한 화학식 5에 속하는 고분자 PFT-D, PftT-D, PfbT-D는 PEDOT:PSS보다 450nm 이하의 단파장에서 외부양자효율이 높다. 이는 PEDOT:PSS를 HTL로 도입한 경우, 400nm 파장의 빛을 흡수하여 생성하는 전하량이 적다는 것을 의미한다. 뿐만 아니라, PFSe-D, PFT-D, PftT-D, PfbT-D 고분자를 HTL로 적용했을 때는 550nm 내지 700nm영역의 파장에서도 소폭이지만 외부양자효율이 증가한 것을 확인할 수 있다. 이로 인해 PFSe-D, PFT-D, PftT-D, PfbT-D 고분자가 높은 Jsc값을 보인 것을 확인할 수 있다.

[0332] 도 9a 및 도 9b는 각각 PFT-D, PFtT-D, PFbT-D, PFSe 고분자를 이용한 유기태양전지와 PEDOT:PSS를 이용한 유기태양전지의 장기안정성 테스트 결과이다. 용액이 산성을 띄는 PEDOT:PSS에 비해 알코올에 용해시킨 PFT-D, PFtT-D, PFbT-D, PFSe 고분자를 사용한 유기태양전지가 동일시간 동안 효율 감소가 더 적을 확인할 수 있다. 즉, PFT-D, PFtT-D, PFbT-D, PFSe 고분자를 사용한 유기태양전지가 장기안정성이 더 우수하다.

[0334] **실험예 3**

[0335] 상기 실시예 20, 실시예 21, 비교예 1 및 비교예 2에서 제조한 유기 광전변환 소자의 전기적 특성을 측정하기 위해 키슬리 2400(Keithley 2400, Keithley, 미국)과 태양광 모의실험장치(Oriel 150W solar simulator)를 사용해 표준조건(Air Mass 1.5 Global, 100 mW/cm², 25℃)에서 전류-전압밀도를 측정하고, 개방전압, 단락전류밀도, fill factor 및 에너지 변환효율을 구하여, 그 결과를 하기 표 6, 도 10a 및 도 10b에 나타내었다.

표 6

[0336]	단락전류밀도 J _{sc} (mA/cm ²)	개방전압 V _{oc} (V)	Fill Factor (%)	에너지변환효율 (%)
실시예 20	11.1	0.6969	58.7	4.6
실시예 21	14.1	0.6969	60.1	5.9
비교예 1	13.4	0.4546	47.2	2.9
비교예 2	12.5	0.495	52.4	3.3

[0337] 도 10a는 실시예 20과 비교예 1의 전압-전류밀도 그래프이며, 도 10a로부터 실시예 20와 비교예 1의 개방전압, 단락전류밀도, fill factor 및 에너지 변환효율을 구하여 표 6에 나타내었다.

[0338] 도 10a 및 표 6을 살펴보면, 제2 전하수송층으로 몰리브덴류 디아세틸아세토네이트 디옥사이드(MoO₂(acac)₂) 및 PFT-D를 사용한 유기 광전변환 소자(실시예 20)의 개방전압 및 fill factor가 제2 전하수송층(HTL)을 포함하지 않는 소자(비교예 1)에 비해 각각 53.3%, 24.4% 향상되어 에너지 변환효율이 58.6% 향상되었음을 확인하였다. 이는 제2 전하수송층이 광활성층과 제2전극 사이의 에너지 장벽을 감소시키는 전하의 이동 통로로서 역할을 했기 때문이며, 실시예 20의 유기 광전변환 소자의 우수성을 보여주는 것이다.

[0339] 또한, 도 10b는 실시예 21, 비교예 1 및 비교예 2의 전압-전류밀도 그래프이며, 도 10b로부터 실시예 21, 비교예 1 및 비교예 2의 개방전압, 단락전류밀도, fill factor 및 에너지 변환효율을 구하여 표 6에 나타내었다.

[0340] 표 6 및 도 10b를 살펴보면, 몰리브덴류 디아세틸아세토네이트 디옥사이드(MoO₂(acac)₂)+PFSe-D를 도입한 유기태양전지 소자(실시예 21)의 개방전압 및 fill factor가 제2 전하수송층을 포함하지 않는 소자(비교예 1) 및 MoO₂(acac)₂만 제2 전하수송층으로 사용한 소자(비교예 2)에 비해 각각 53.3%, 21.5% 향상되어 에너지 변환효율이 103% 향상되었음을 확인하였다. 이는 제2 전하수송층이 광활성층과 제2전극 사이의 에너지 장벽을 감소시키는 전하의 이동 통로로서 역할을 했기 때문이다.

[0342] **실험예 4**

[0343] 본 발명에 따른 유기 광전변환 소자의 장기안정성 평가를 위해 별도의 봉지공정을 거치지 않고 온도 25℃, 습도 30%의 대기과 암실 조건에서 소자를 보관, 시간에 따른 유기태양전지 소자의 에너지변환 효율 변화를 측정하였으며, 그 결과를 도 11a 및 도 11b에 나타내었다.

[0344] 도 11a는 실시예 20에서 제조한 유기 광전변환 소자의 시간에 따른 에너지변환 효율 변화를 나타낸 것이다. 도 11a를 살펴보면, 실시예 20에서 제조된 유기 광전변환 소자는 1일 후 에너지변환효율이 5.9%로 28% 향상되었으며, 20일 후 6.3%의 최대값을 나타내었다. 60일 이후에도 최대 효율 대비 85% 수준의 우수한 장기 안정성을 보이는 것을 확인하였다.

[0345] 또한, 도 11b는 실시예 21에서 제조한 유기 광전변환 소자의 시간에 따른 에너지변환 효율 변화를 나타낸 것이다. 도 11b를 살펴보면, 실시예 21에서 제조된 유기 광전변환 소자는 1일 후 에너지변환효율이 6.2%의 최대값을 나타내었다. 35일 이 후에도 최대 효율 대비 70% 수준의 우수한 장기 안정성을 보이는 것을 확인하였다.

[0346] 이는 유기물로 이루어진 광활성층 상부에 몰리브덴류 디아세틸아세토네이트 디옥사이드(MoO₂(acac)₂) 및 PFT-D;

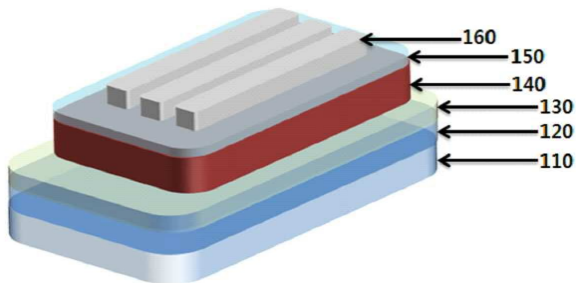
또는 몰리브덴 디아세틸아세토네이트 디옥사이드($\text{MoO}_2(\text{acac})_2$) 및 PFSe-D로 이루어진 제2 전하수송층이 형성되어 외부의 산소, 수분의 유입을 효과적으로 차단하기 때문이다.

부호의 설명

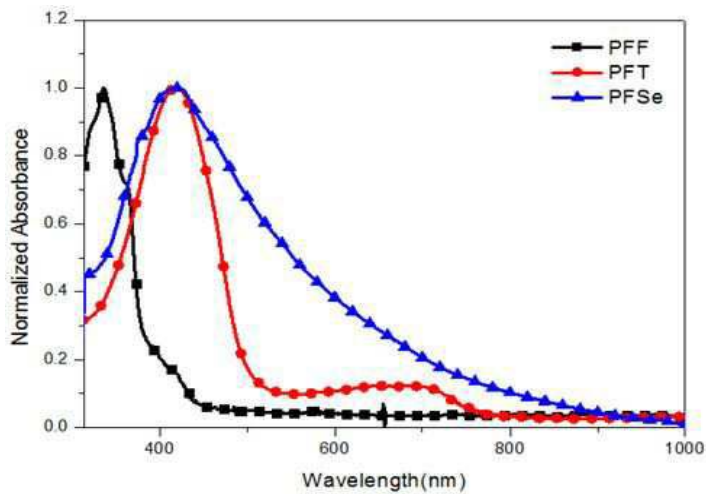
- 110 : 기판
- 120 : 제1전극
- 130 : 제1유-무기 복합 전하수송층
- 140 : 광활성층
- 150 : 제2유-무기 복합 전하수송층
- 160 : 제2전극

도면

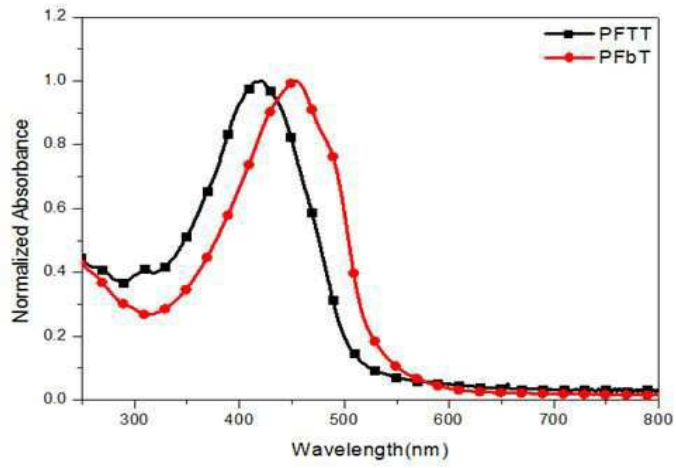
도면1



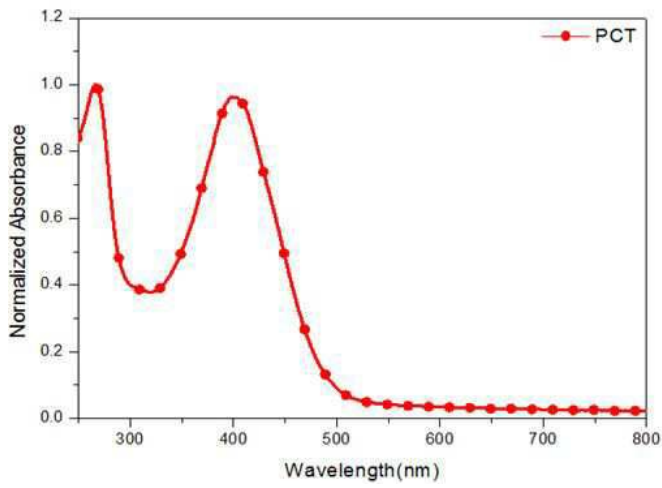
도면2a



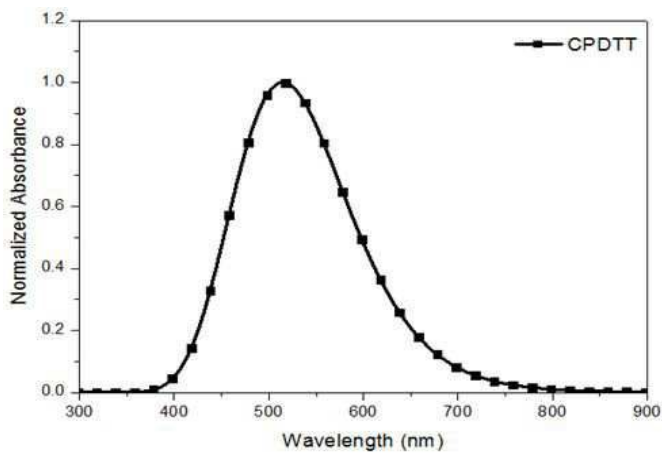
도면2b



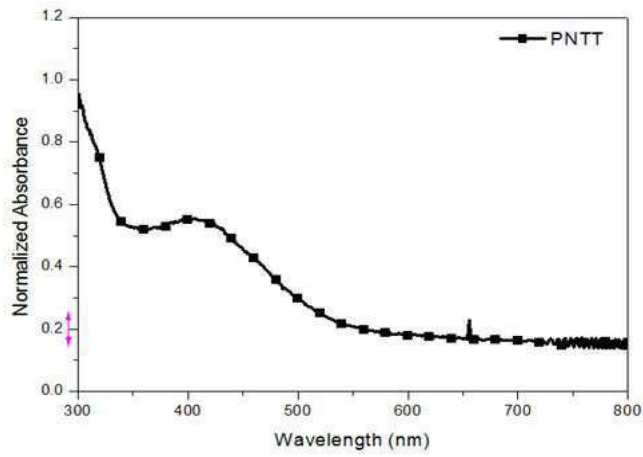
도면2c



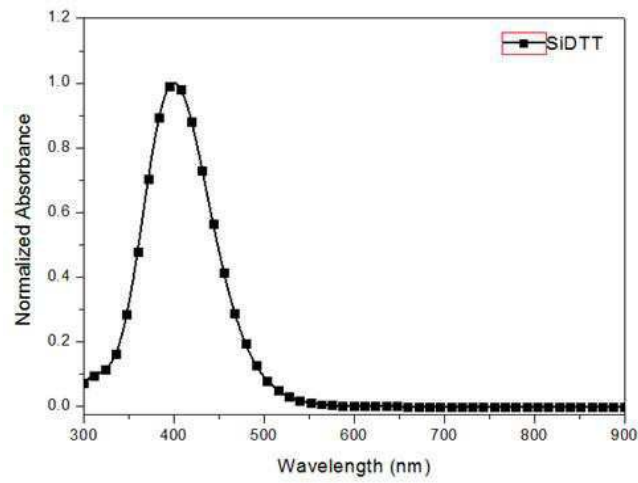
도면2d



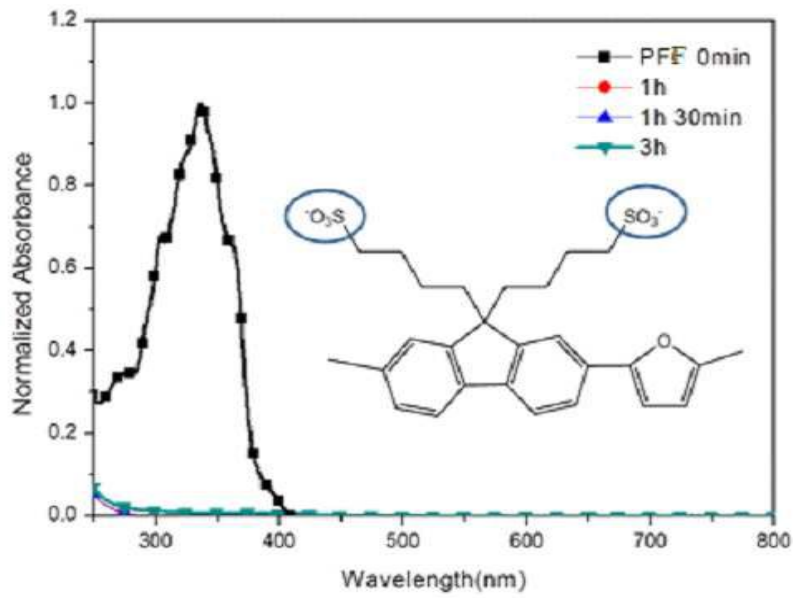
도면2e



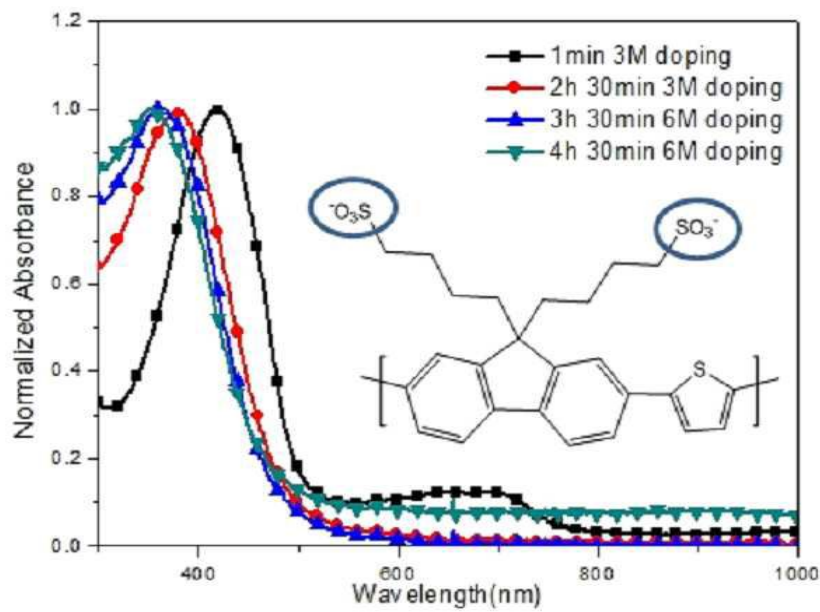
도면2f



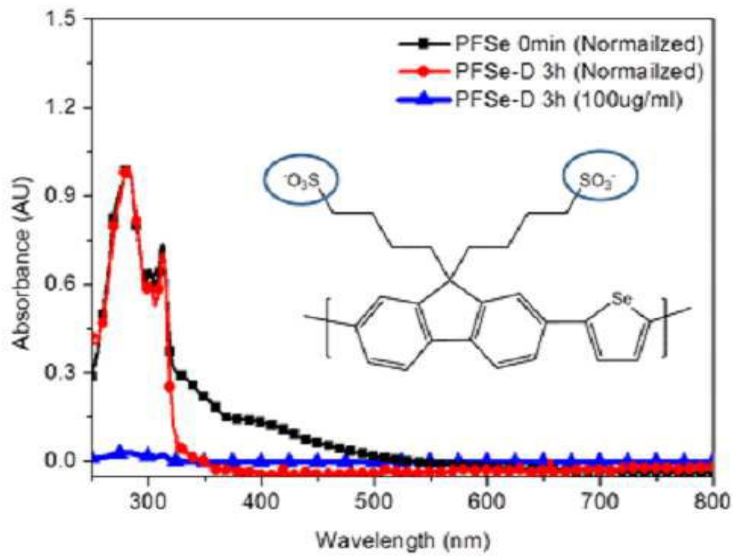
도면3a



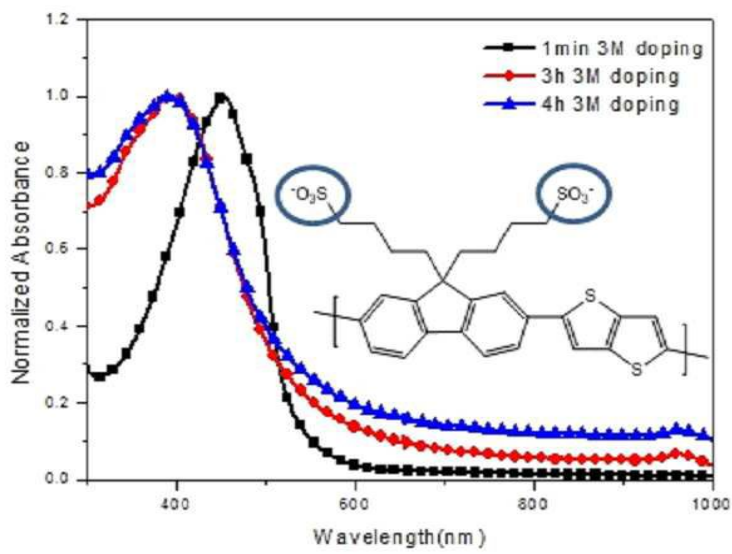
도면3b



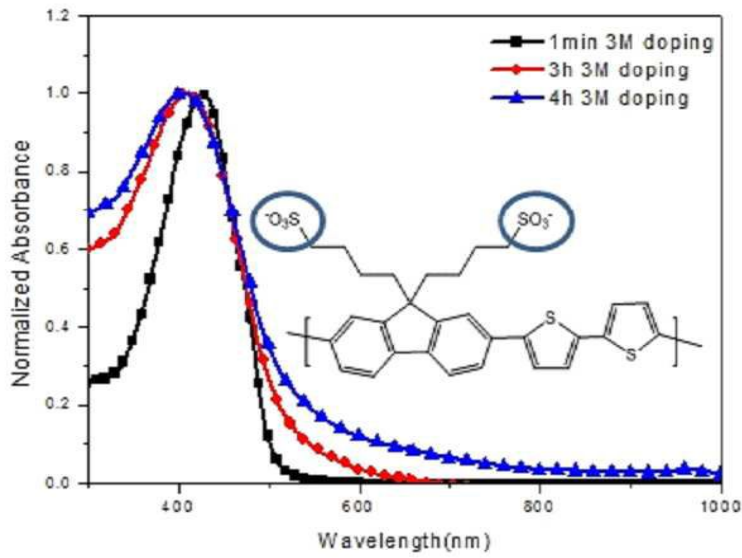
도면3c



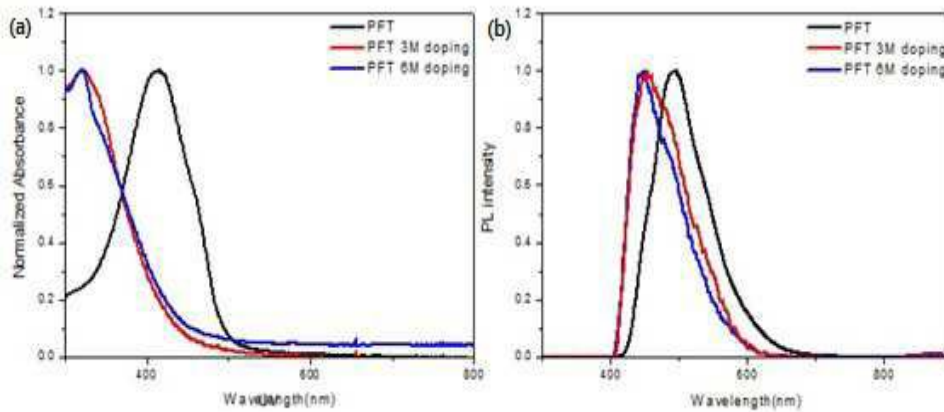
도면3d



도면3e

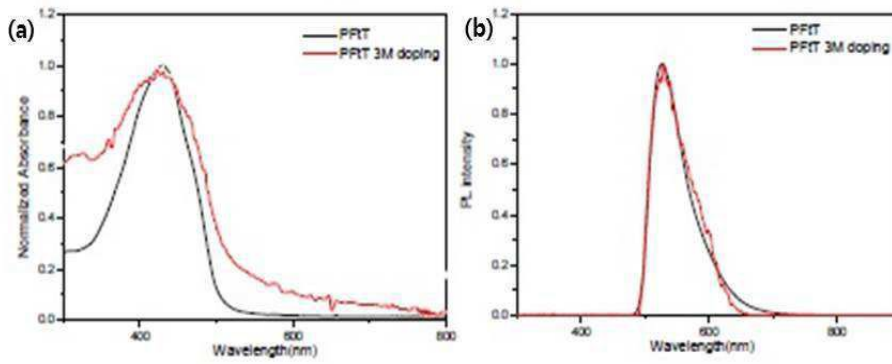


도면4a



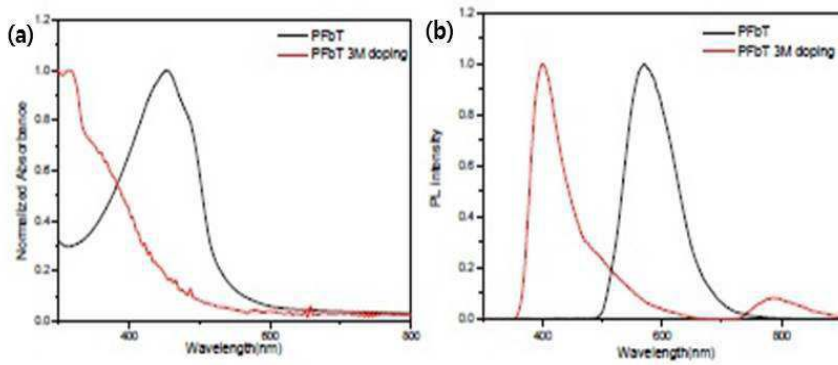
Polymer	UV λ_{max}	E_g	Polymer	Fluorescence
PFT	413	2.52	PFT	495
PFT-doped	320	2.86	PFT-doped	454

도면4b



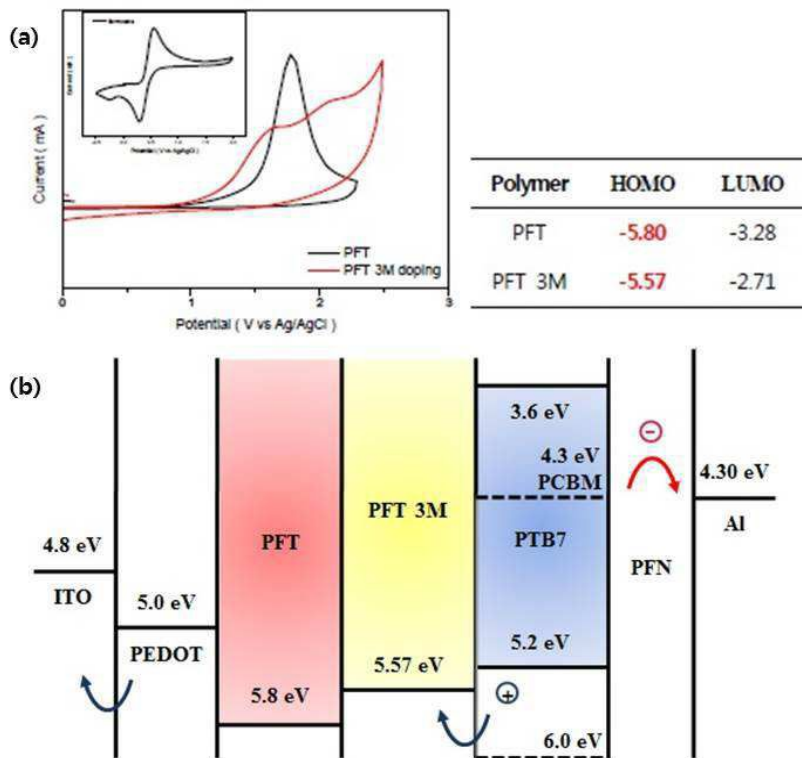
Polymer	UV λ_{max}	E_g	Polymer	Fluorescence
PfT	430	2.66	PfT	627
PfT-doped	422	2.44	PfT-doped	629

도면4c

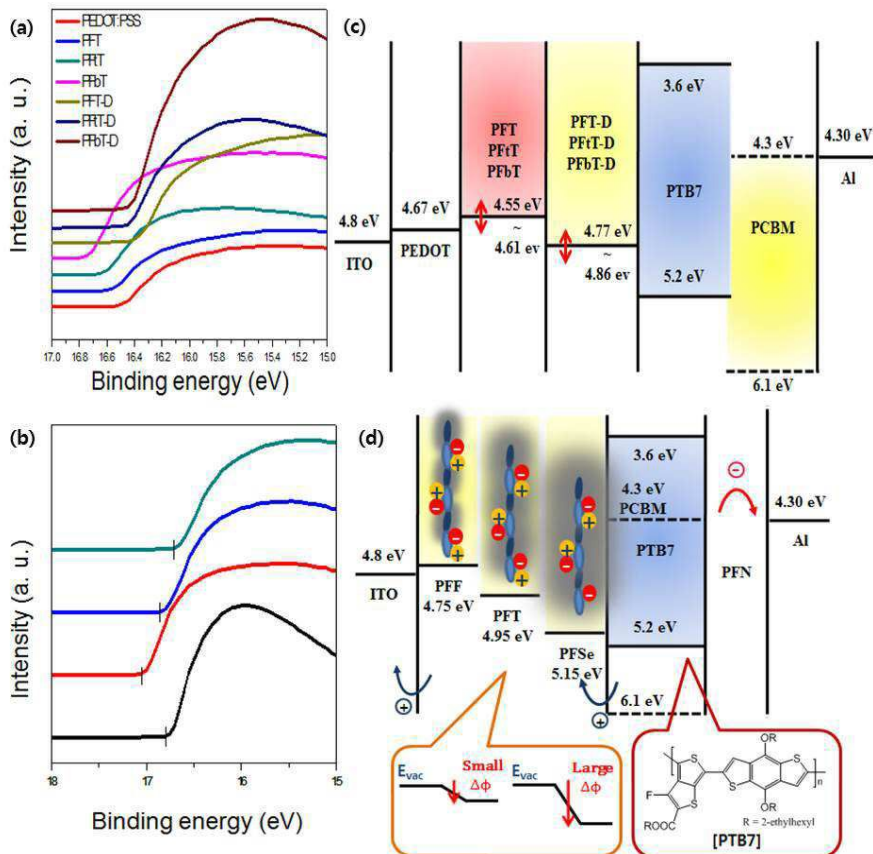


Polymer	UV λ_{max}	E_g	Polymer	Fluorescence
PFbT	454	2.34	PFbT	670
PFbT-doped	318	2.67	PFbT-doped	400

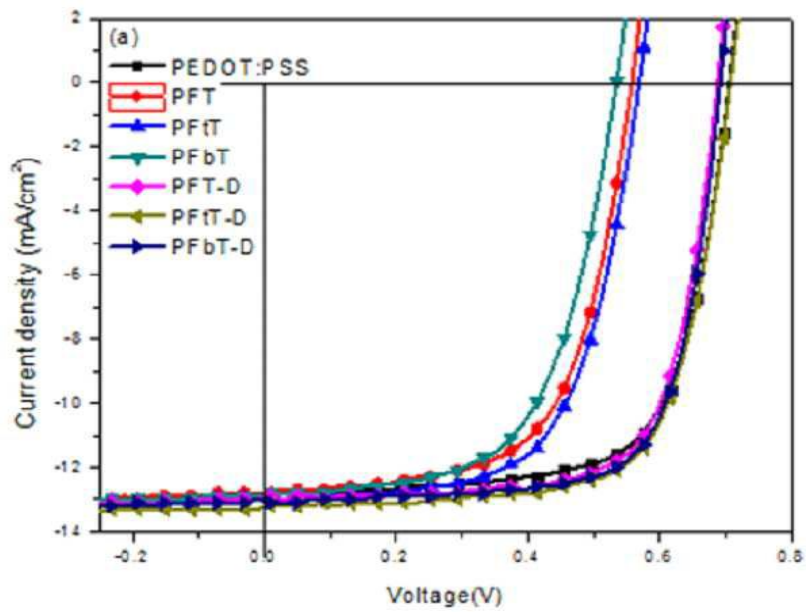
도면5



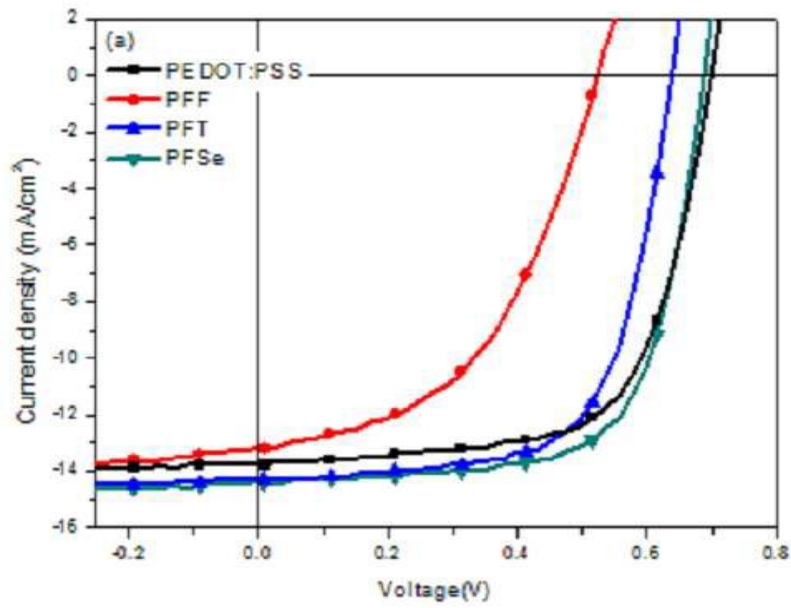
도면6



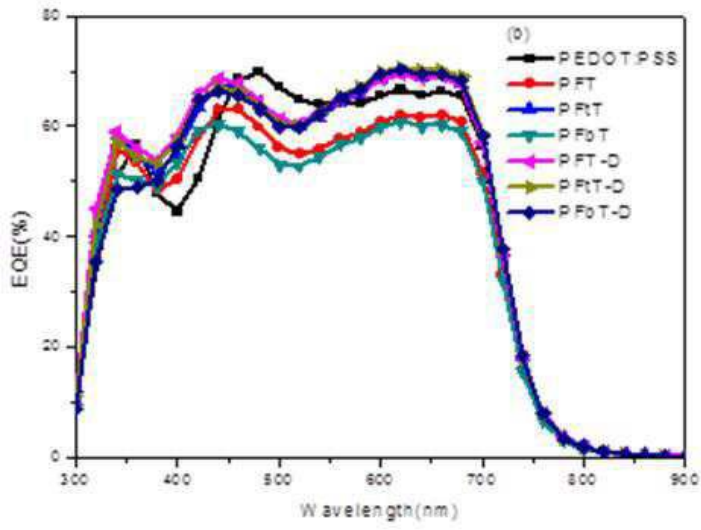
도면7a



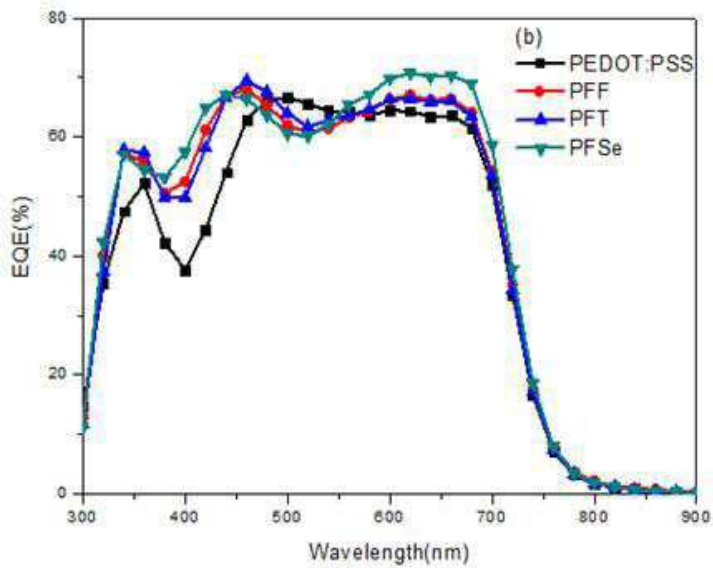
도면7b



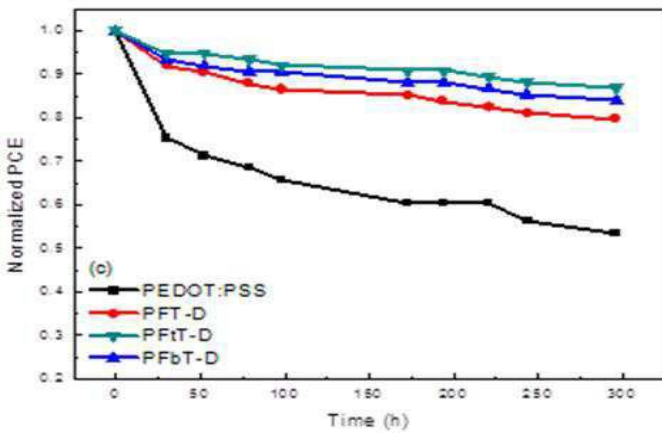
도면8a



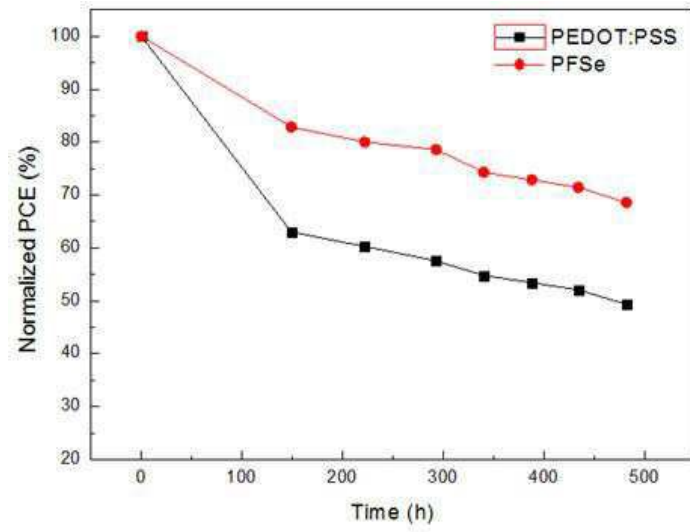
도면8b



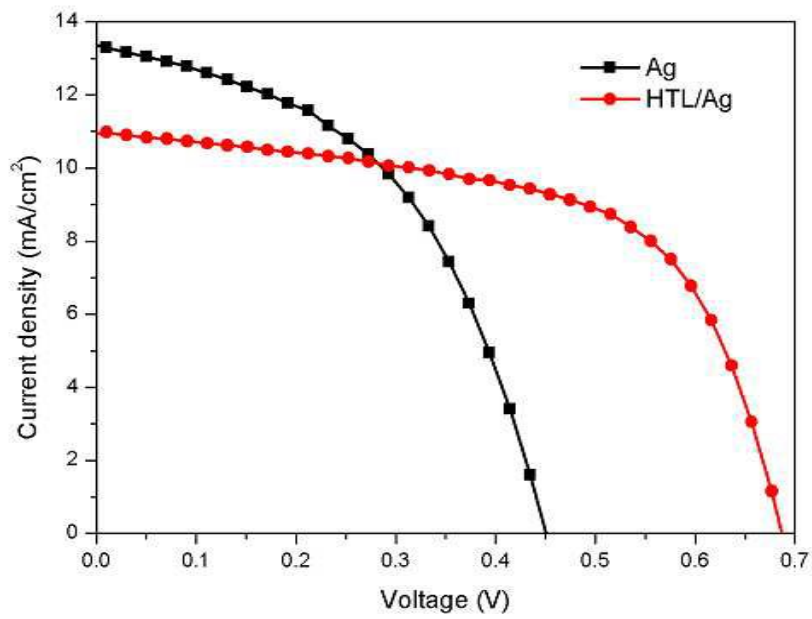
도면9a



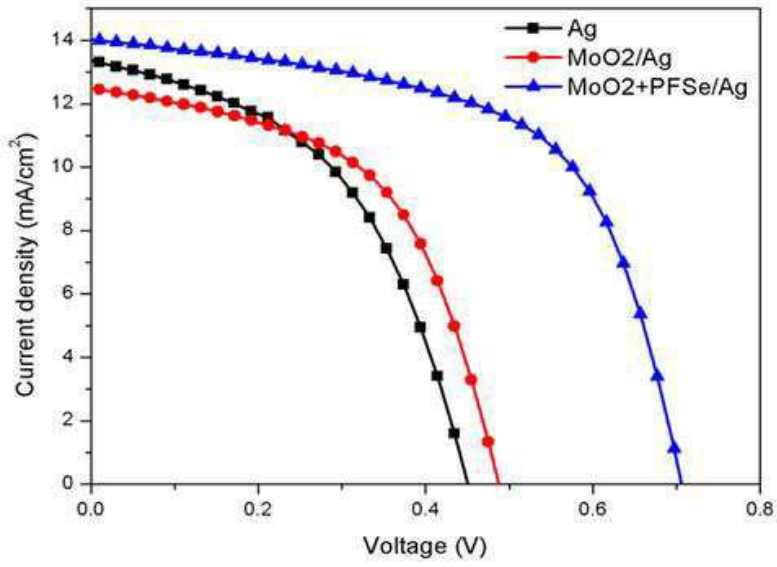
도면9b



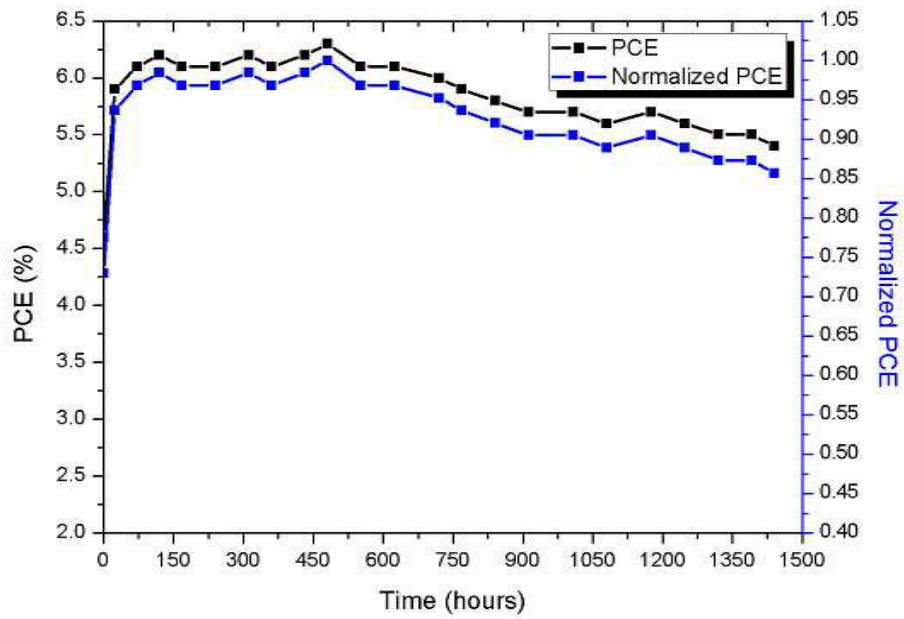
도면10a



도면10b



도면11a



도면11b

