



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0106802
(43) 공개일자 2017년09월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
H01L 51/0067 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0030388
(22) 출원일자 2016년03월14일
심사청구일자 2016년03월14일

(71) 출원인
건국대학교 산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 120, 건국대학교내 (화양동)
(72) 발명자
문두경
서울특별시 서초구 효령로49길 57, 203동 802호 (서초동)
남승준
서울특별시 광진구 능동로16길 46, 304호 (화양동)
(74) 대리인
특허법인다나
(뒷면에 계속)

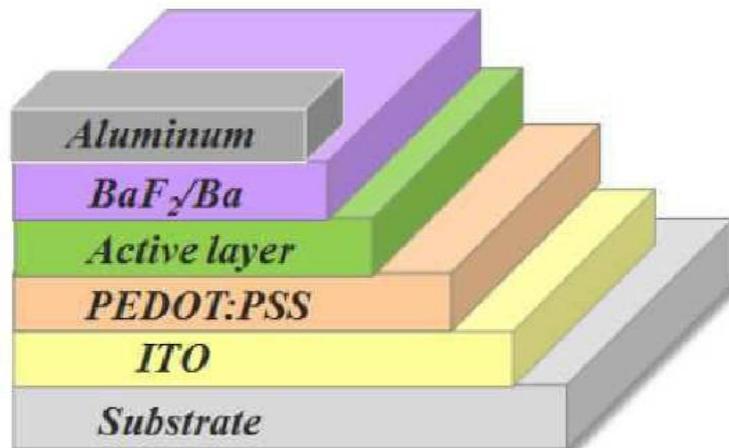
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **확장된 공액 구조의 페나진 유도체 및 이를 적용한 유기광전변환 고분자**

(57) 요약

본 발명은 새로운 유기광전변환 고분자 및/또는 단분자 및 이의 제조방법과 새로운 유기광전변환 고분자를 활성층으로 채용한 유기광전소자(Organic photovoltaic device; OPV device)에 관한 것으로, 본 발명에 따르면, 헤테로 고리화합물을 도입하면 장파장까지 흡광특성이 향상되고, 분자간의 효과적인 스택킹에 의해 효과적인 전자 이동을 통해 전하의 이동 특성을 갖는 우수한 광전변환효율의 유기광전변환 고분자 및/또는 단분자의 그 일련의 제조 과정을 제공하고, 상기 유기광전변환 고분자를 광활성층으로 채용한 유기광전소자(Organic photovoltaic device; OPV device)를 제공함으로써, 안정된 광전변환효율을 보이며 그 변환효율이 우수한 차세대 유기광전소자로 유용하게 이용될 수 있는 효과가 있다

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 51/0071 (2013.01)
C09K 2211/1466 (2013.01)
C09K 2211/1475 (2013.01)
C09K 2211/1483 (2013.01)
Y02E 10/50 (2013.01)
Y02E 10/549 (2013.01)

(72) 발명자

이태호

서울특별시 동작구 동작대로39가길 55, 106동 902호(동작동, 동작동금강KCC아파트)

전성재

서울특별시 동작구 상도로34나길 15, 001호 (상도동, 스마트빌)

김두현

서울특별시 광진구 능동로 120, 비동 255-1호(화양동, 건국대학교)

이의진

경기도 성남시 분당구 하오개로 263

고의진

서울특별시 동대문구 사가정로 245-3, 101동 1306호(장안동, 한신아파트)

한용운

경기도 하남시 하남대로887번길 25, 108동 301호(덕풍동, 한솔솔파크아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015A0110036

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 에너지기술개발사업

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

기여율 1/1

주관기관 건국대학교 산학협력단

연구기간 2015.10.01 ~ 2016.09.30

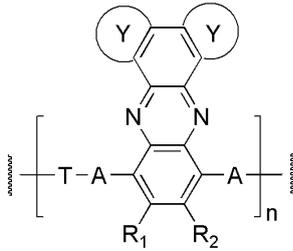
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 나타내는 페나진 유도체를 포함하는 유기광전변환용 고분자:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

Y는 구조 내에 X₁ 및 X₂를 각각 포함하는 고리형 구조를 나타내고,

X₁ 및 X₂는 서로 독립적으로 C, O, S 또는 Se이되,

X₁ 및 X₂ 중 임의의 하나는 C이고 나머지 하나는 O, S 또는 Se이며,

T는 전자 주개 특성을 갖는 분자(p-type molecular) 또는 전자 받게 특성을 갖는 분자(n-type molecular)이고,

A는 N, O, S 및 Se으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 헤테로 원자를 포함하는 5 내지 20 원자의 헤테로아릴렌기이며,

R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 25의 알킬기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기; 탄소수 5 내지 30의 아릴기; 싸이오펜기; 셀로노펜기; 피롤기; 또는 싸이아졸기이고,

상기 아릴기, 싸이오펜기, 셀로노펜기, 피롤기 및 싸이아졸기에 존재하는 수소 중 어느 하나 이상은 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기, 또는 탄소수 1 내지 30의 아릴기로 치환 또는 비치환되며,

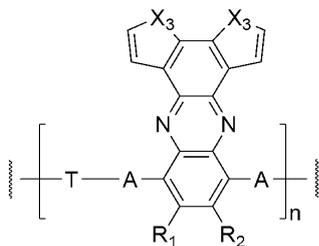
m 및 n은 서로 독립적으로 10 내지 100,000인 정수이다.

청구항 2

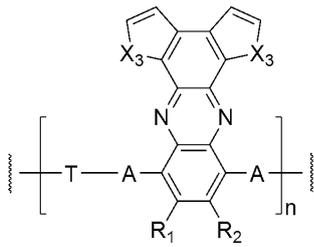
제 1 항에 있어서,

화학식 1로 나타내는 페나진 유도체는 하기 화학식 2 및 화학식 3으로 나타내는 화합물 중 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유기광전변환용 고분자:

[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 2 및 3에서,

X_3 은 O, S 또는 Se이고,

T는 전자 주개 특성을 갖는 분자(p-type molecular) 또는 전자 받개 특성을 갖는 분자(n-type molecular)이며, A는 N, O, S 및 Se으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 헤테로 원자를 포함하는 5 내지 20 원자의 헤테로아릴렌기이고,

R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 25의 알킬기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기; 탄소수 5 내지 30의 아릴기; 싸이오펜기; 셀로노펜기; 피롤기; 또는 싸이아졸기이며,

상기 아릴기, 싸이오펜기, 셀로노펜기, 피롤기 및 싸이아졸기에 존재하는 수소 중 어느 하나 이상은 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기, 또는 탄소수 1 내지 30의 아릴기로 치환 또는 비치환되고,

m 및 n은 서로 독립적으로 10 내지 100,000인 정수이다.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

X_3 은 S이고,

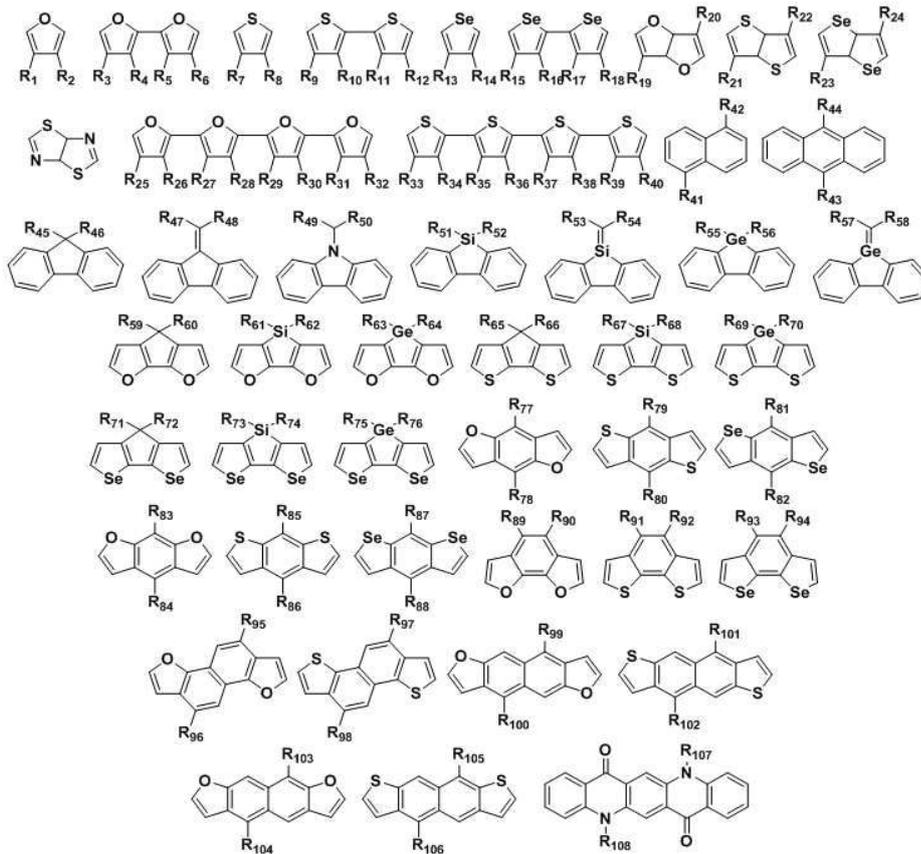
R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 25의 알킬기; 또는 탄소수 1 내지 25의 알콕시기인 것을 특징으로 하는 유기광전변환용 고분자.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

전자 주개 특성을 갖는 분자(p-type molecular)는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 유기광전변환용 고분자:

[화학식 4]



상기 화학식 4로 표시되는 화합물에서,

R₁ 내지 R₁₀₈은 서로 독립적으로 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 25의 알킬기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기; 탄소수 5 내지 30의 아릴기; 싸이오펜기; 셀로노펜기; 피롤기; 또는 싸이아졸기이고,

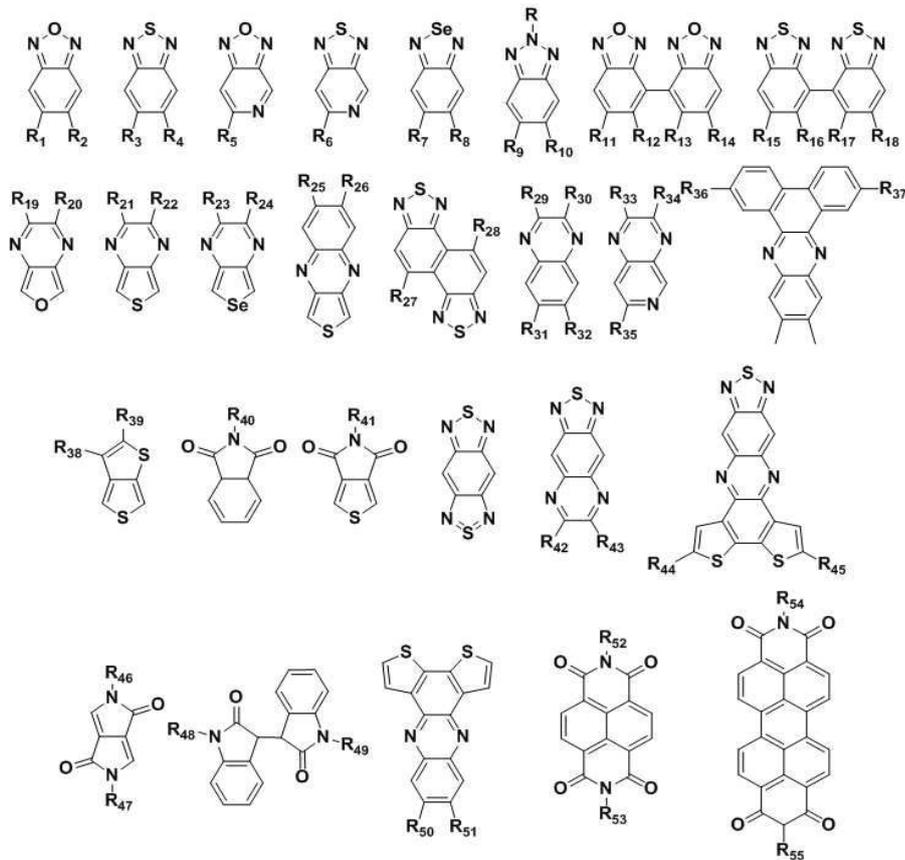
상기 아릴기, 싸이오펜기, 셀로노펜기, 피롤기 및 싸이아졸기에 존재하는 수소 중 어느 하나 이상은 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기, 또는 탄소수 1 내지 30의 아릴기로 치환 또는 비치환된다.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

전자 받게 특성을 갖는 분자(n-type molecular)는 하기 화학식 5로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 유기광전변환용 고분자:

[화학식 5]



상기 화학식 5로 표시되는 화합물에서,

R₁ 내지 R₅₅은 서로 독립적으로 수소; 할로겐; 탄소수 1 내지 25의 알킬기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기; 탄소수 5 내지 30의 아릴기; 싸이오펜기; 셀로노펜기; 피롤기; 또는 싸이아졸기이고,

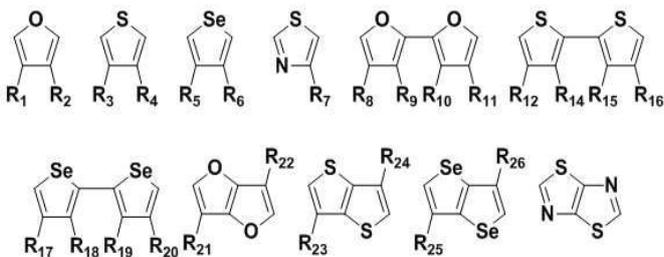
상기 아릴기, 싸이오펜기, 셀로노펜기, 피롤기 및 싸이아졸기에 존재하는 수소 중 어느 하나 이상은 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기, 또는 탄소수 1 내지 30의 아릴기로 치환 또는 비치환된다.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

A는 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 유기광전변환용 고분자:

[화학식 6]



상기 화학식 6으로 표시되는 화합물에서,

R₁ 내지 R₂₆은 서로 독립적으로 수소; 할로겐; 탄소수 1 내지 25의 알킬기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기; 탄소

수 5 내지 30의 아틸기; 싸이오펜기; 셀로노펜기; 피롤기; 또는 싸이아졸기이고,

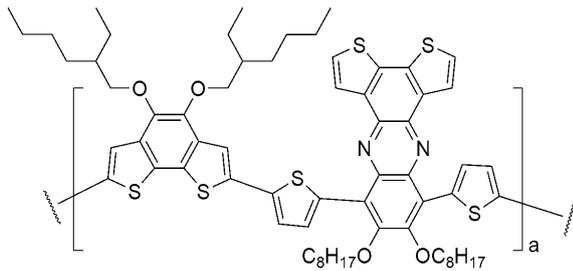
상기 아틸기, 싸이오펜기, 셀로노펜기, 피롤기 및 싸이아졸기에 존재하는 수소 중 어느 하나 이상은 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기, 또는 탄소수 1 내지 30의 아틸기로 치환 또는 비치환된다.

청구항 7

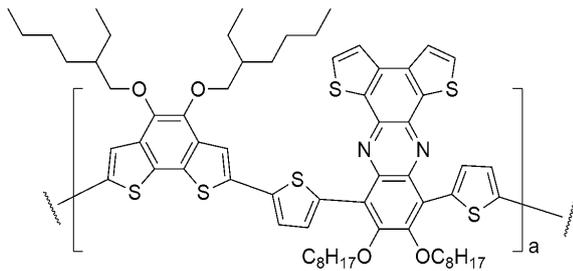
제 1 항에 있어서,

화학식 1로 나타내는 페나진 유도체는 하기 화학식 7 또는 화학식 8로 나타내는 화합물인 것을 특징으로 하는 유기광전변환용 고분자:

[화학식 7]



[화학식 8]



상기 화학식 7 및 8에서,

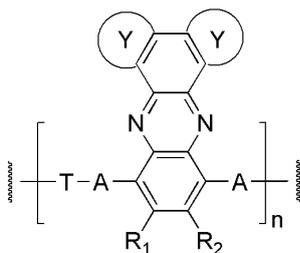
a는 10 내지 100,000인 정수이다.

청구항 8

제1 전극, 정공수송층, 광전변환층 및 제2 전극을 포함하고,

상기 광전변환층은 하기 화학식 1로 나타내는 유기광전변환용 고분자를 포함하는 유기광전소자:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

Y는 구조 내에 X₁ 및 X₂를 각각 포함하는 고리형 구조를 나타내고,

X_1 및 X_2 는 서로 독립적으로 C, O, S 또는 Se이되,

X_1 및 X_2 중 임의의 하나는 C이고 나머지 하나는 O, S 또는 Se이며,

T는 전자 주개 특성을 갖는 분자(p-type molecular) 또는 전자 받개 특성을 갖는 분자(n-type molecular)이고, A는 N, O, S 및 Se으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 헤테로 원자를 포함하는 5 내지 20 원자의 헤테로아릴렌기이며,

R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 25의 알킬기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기; 탄소수 5 내지 30의 아릴기; 싸이오펜기; 셀로노펜기; 피롤기; 또는 싸이아졸기이고,

상기 아릴기, 싸이오펜기, 셀로노펜기, 피롤기 및 싸이아졸기에 존재하는 수소 중 어느 하나 이상은 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기, 또는 탄소수 1 내지 30의 아릴기로 치환 또는 비치환되며,

m 및 n은 서로 독립적으로 10 내지 100,000인 정수이다.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기광전변환용 고분자 및 이를 포함하는 유기광전소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 지구 온난화의 문제를 해결하고자 태양광, 풍력, 수력, 파력, 지열 등을 이용한 친환경에너지원에 대한 요구가 급격히 증대되고 있다. 이중 태양광을 이용하여 전력을 생산하는 태양광 발전은 환경오염의 위험이 없는 무공무진한 에너지원이다. 일례로 지구상에서 실제 사용 가능한 태양에너지 양은 600TW(1TW=1×1,012 Watts)로, 현재 사용되고 있는 모든 에너지의 60 배로 평가되는 매우 막대한 양이다. 이러한 연유로, 태양광을 이용한 광전소자에 대한 연구는 지난 수십 년간 수행되어 왔으며, 현재 실리콘 웨이퍼를 이용한 무기 태양전지가 발전용으로 상용화되어 있다. 또한 무기 태양전지와 달리 저가의 전자제품용 에너지원이나 유연디스플레이와 결합된 유연태양전지 또는 입을 수 있는 유기광전소자 등이 차세대 태양전지로 주목 받고 있다.

[0003] 유기광전소자의 광전변환현상(photovoltaic, PV)은 태양광을 받은 유기활성층에서 광자가 전자(electron)과 정공(hole)으로 분리되어 엑시톤(exciton)을 형성하고, 이는 전자 주개(donor)와 전자 받개(acceptor) 물질의 계면으로 이동하고 각각의 LUMO 레벨의 차이에 의해 분리되어 전기를 생산하는 것을 의미한다. 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 보고하여, 최근에는 10% 대의 효율을 달성하기에 이르렀다.

[0004] 일반적으로 고효율의 광전변환 효율을 위해서는 넓은 범위의 태양광을 흡수할 수 있는 광자 수집(photon harvesting) 특성이 선행되어야 하고, 엑시톤의 재결합을 막기 위해서 광활성층과 전극, 고분자와 플러렌의 효과적인 전자 및 정공 수송이 가능하도록 고분자 구조 설계와 분자간의 효과적인 스택킹(stacking)이 필요하다. 이를 위해서는 고분자의 주쇄에 효과적인 분자 스택킹(stacking)을 제공할 수 있는 분자 구조체를 도입하여 고분자간의 스택킹(stacking)을 유도하여 전하 이동도를 높일 수 있다.

[0005] 따라서, 광자 수집(photon harvesting) 및 전하 이동도가 우수한 특성을 갖는 헤테로 고리가 결합된 페나진(phenazine) 유도체를, 푸시풀(push-pull) 구조의 유기광전소자의 활성층으로 사용한 새로운 광전변환고분자와 이를 이용한 유기광전소자의 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제2013-0038548호.

비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) 참고문헌 1: J. Org. Chem. 14 (2012) 4718-4721, J. Mater. Chem, 22 (2012) 12523-12531.

발명의 내용

해결하려는 과제

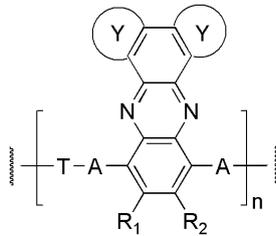
[0008] 본 발명의 목적은, 공액구조를 확장하고, 분자간의 효과적인 스택킹(stackings)에 의해 높은 전하 이동도를 갖는 우수한 광전변환효율의 유기광전변환용 고분자 및 이를 포함하는 광전변환층을 포함하는 유기광전소자(Organic photovoltaic device; OPV device)를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은,

[0010] 하기 화학식 1로 나타내는 페나진 유도체를 포함하는 유기광전변환용 고분자를 제공한다.

[0011] [화학식 1]



[0012]

[0013] 상기 화학식 1에서,

[0014] Y는 구조 내에 X₁ 및 X₂를 각각 포함하는 고리형 구조를 나타내고,

[0015] X₁ 및 X₂는 서로 독립적으로 C, O, S 또는 Se이되,

[0016] X₁ 및 X₂ 중 임의의 하나는 C이고 나머지 하나는 O, S 또는 Se이며,

[0017] T는 전자 주개 특성을 갖는 분자(p-type molecular) 또는 전자 받게 특성을 갖는 분자(n-type molecular)이고,

[0018] A는 N, O, S 및 Se으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 헤테로 원자를 포함하는 5 내지 20 원자의 헤테로아릴렌기이며,

[0019] R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 25의 알킬기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기; 탄소수 5 내지 30의 아릴기; 싸이오펜기; 셀로노펜기; 피롤기; 또는 싸이아졸기이고,

[0020] 상기 아릴기, 싸이오펜기, 셀로노펜기, 피롤기 및 싸이아졸기에 존재하는 수소 중 어느 하나 이상은 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기, 또는 탄소수 1 내지 30의 아틸기로 치환 또는 비치환되며,

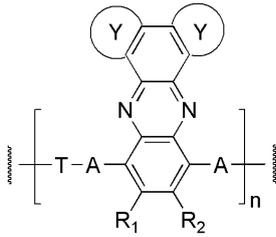
[0021] m 및 n은 서로 독립적으로 10 내지 100,000인 정수이다.

[0022] 또한, 본 발명은,

[0023] 제1 전극, 정공수송층, 광전변환층 및 제2 전극을 포함하고,

[0024] 상기 광전변환층은 하기 화학식 1로 나타내는 유기광전변환용 고분자를 포함하는 유기광전소자를 제공한다.

[0025] [화학식 1]



[0026]

[0027]

[0028]

[0029]

[0030]

[0031]

[0032]

[0033]

[0034]

[0035]

상기 화학식 1에서,

Y는 구조 내에 X₁ 및 X₂를 각각 포함하는 고리형 구조를 나타내고,

X₁ 및 X₂는 서로 독립적으로 C, O, S 또는 Se이되,

X₁ 및 X₂ 중 임의의 하나는 C이고 나머지 하나는 O, S 또는 Se이며,

T는 전자 주개 특성을 갖는 분자(p-type molecular) 또는 전자 받게 특성을 갖는 분자(n-type molecular)이고,

A는 N, O, S 및 Se으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 헤테로 원자를 포함하는 5 내지 20 원자의 헤테로아릴렌기이며,

R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 25의 알킬기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기; 탄소수 5 내지 30의 아릴기; 싸이오펜기; 셀로노펜기; 피롤기; 또는 싸이아졸기이고,

상기 아릴기, 싸이오펜기, 셀로노펜기, 피롤기 및 싸이아졸기에 존재하는 수소 중 어느 하나 이상은 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기, 또는 탄소수 1 내지 30의 아릴기로 치환 또는 비치환되며,

m 및 n은 서로 독립적으로 10 내지 100,000인 정수이다.

발명의 효과

[0036]

본 발명은 광자 수집(photon harvesting) 특성이 향상되고, 분자간의 스택킹(stackings)에 의해 높은 전하 이동도를 갖는 우수한 광전변환효율의 유기광전변환용 고분자를 제공함으로써, 상기 고분자를 광전변환층으로 채용하여 광전변환효율이 우수한 유기광전소자의 제조가 가능하고, 상기 유기광전소자는 스핀코팅 등의 비교적 간단한 공정으로 제조가 용이하며, 적절한 전자 주개 혹은 전자 받게 물질을 선택하여 분자간 상호작용을 이용함으로써, HOMO 레벨 및 LUMO 레벨이 안정된 광전변환효율을 보이며, 광전변환효율이 우수한 차세대 유기광전소자로 유용하게 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0037]

도 1은 본 발명의 실시예 3 및 4에 따른 유기광전소자의 단면도이다.

도 2는 본 발명에 따른 실시예 1, 2 및 비교예 1의 광흡수 스펙트럼이다.

도 3은 실시예 3 및 4의 전기화학적특성을 평가한 CV (cyclicvoltammetry) 그래프이다.

도 4는 실시예 3, 4 및 비교예 2에 따른 유기광전소자의 효율을 보여주는 그래프이다.

도 5는 실시예 3, 4 및 비교예 2에 따른 유기광전소자의 외부양자효율(EQE) 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038]

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

[0039]

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.

[0040] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용할 수 있지만, 구성요소들은 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

[0041] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0042] 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

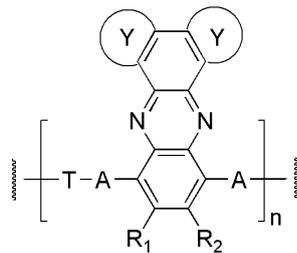
[0043] 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형 예들이 있을 수 있다.

[0044] 본 발명은, 흡광특성을 향상시키고 효과적인 스택킹을 갖는 헥테로 고리화합물을 중심으로 전자친화도가 상이한 두 물질을 교대로 배열하여 효과적인 전자 이동을 통해 전하의 이동 특성을 갖는 우수한 광전변환효율의 유기광전변환 고분자 및/또는 단분자의 그 일련의 제조 과정을 제공하고, 상기 유기광전변환 고분자를 광활성층으로 채용한 유기광전소자(Organic photovoltaic device; OPV device)를 제공한다.

[0045] 이하, 본 발명에 의한 유기광전변환용 고분자를 상세하게 설명하기로 한다.

[0046] 본 발명에 따른 유기광전변환용 고분자는 하기 화학식 1로 나타내는 페나진 유도체를 포함할 수 있다.

[0047] [화학식 1]



[0048]

[0049] 상기 화학식 1에서,

[0050] Y는 구조 내에 X₁ 및 X₂를 각각 포함하는 고리형 구조를 나타내고,

[0051] X₁ 및 X₂는 서로 독립적으로 C, O, S 또는 Se이되,

[0052] X₁ 및 X₂ 중 임의의 하나는 C이고 나머지 하나는 O, S 또는 Se이며,

[0053] T는 전자 주개 특성을 갖는 분자(p-type molecular) 또는 전자 받게 특성을 갖는 분자(n-type molecular)이고,

[0054] A는 N, O, S 및 Se으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 헥테로 원자를 포함하는 5 내지 20 원자의 헥테로아릴렌기이며,

[0055] R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 25의 알킬기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기; 탄소수 5 내지 30의 아릴기; 싸이오펜기; 셀로노펜기; 피롤기; 또는 싸이아졸기이고,

[0056] 상기 아릴기, 싸이오펜기, 셀로노펜기, 피롤기 및 싸이아졸기에 존재하는 수소 중 어느 하나 이상은 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기, 또는 탄소수 1 내지 30의 아릴기로 치환 또는 비치환되며,

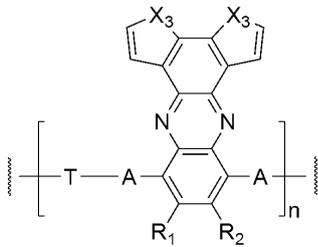
[0057] m 및 n은 서로 독립적으로 10 내지 100,000인 정수이다.

[0058] 본 발명에 따른 화학식 1에서 상기 A는 스페이서(spacer)를 의미하는 것일 수 있으며, A는 스페이서로서, 단순 결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 13의 사이클로 알킬렌, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴렌, 치환 또

는 비치환된 탄소수 7 내지 15의 아르아틸렌, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 15의 아르알킬렌, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알킬닐렌 및 5 내지 20 원자의 헤테로아틸렌으로 이루어진 군에서 선택될 수 있으나 이에 제한하지는 않는다. 구체적으로 본 발명에서 A는 5 내지 20 원자의 헤테로아틸렌일 수 있으며, 더욱 구체적으로 상기 A는 N, O, S 및 Se으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 헤테로 원자를 포함하는 5 내지 20 원자의 헤테로아틸렌기일 수 있다.

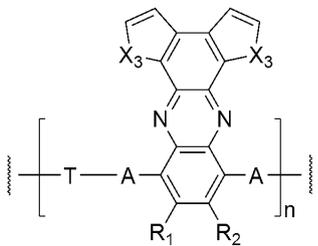
[0059] 하나의 예로서, 상기 화학식 1로 나타내는 페나진 유도체는 하기 화학식 2 및 화학식 3으로 나타내는 화합물 중 어느 하나 이상일 수 있다.

[0060] [화학식 2]



[0061]

[0062] [화학식 3]



[0063]

[0064] 상기 화학식 2 및 3에서,

[0065] X_3 은 O, S 또는 Se이고,

[0066] T는 전자 주개 특성을 갖는 분자(p-type molecular) 또는 전자 받게 특성을 갖는 분자(n-type molecular)이며,

[0067] A는 N, O, S 및 Se으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 헤테로 원자를 포함하는 5 내지 20 원자의 헤테로아틸렌기이고,

[0068] R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 25의 알킬기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기; 탄소수 5 내지 30의 아릴기; 싸이오펜기; 셀로노펜기; 피롤기; 또는 싸이아졸기이며,

[0069] 상기 아릴기, 싸이오펜기, 셀로노펜기, 피롤기 및 싸이아졸기에 존재하는 수소 중 어느 하나 이상은 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기, 또는 탄소수 1 내지 30의 아릴기로 치환 또는 비치환되고,

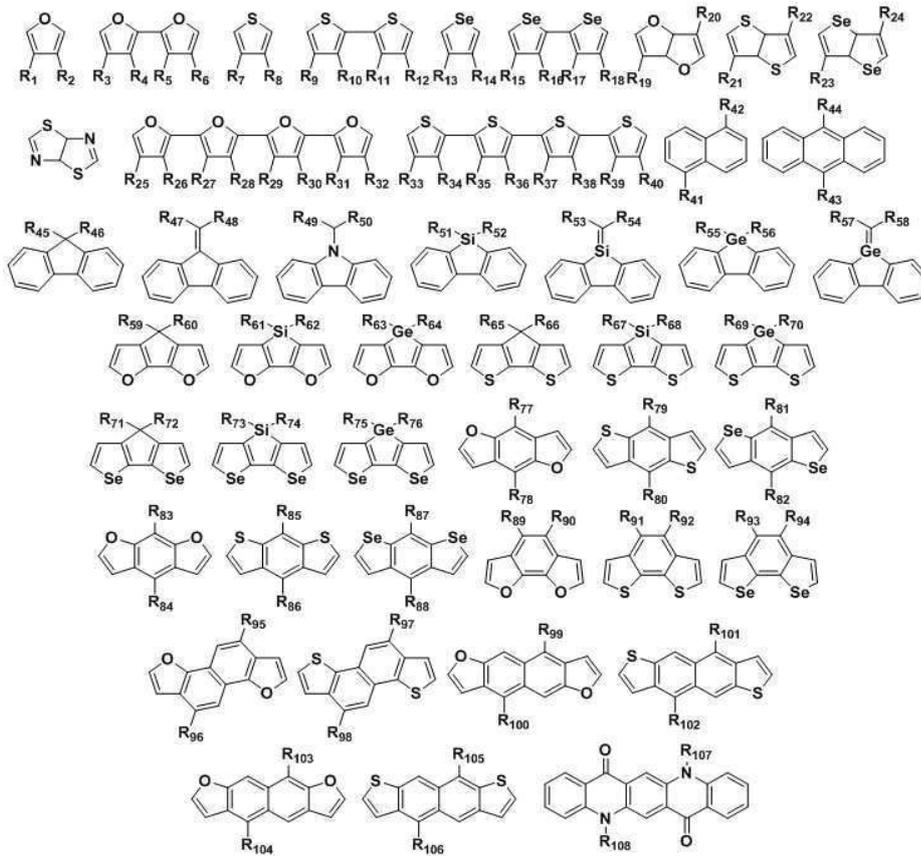
[0070] m 및 n은 서로 독립적으로 10 내지 100,000인 정수이다.

[0071] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 화학식 2 및 3에서 X_3 은 S이고,

[0072] R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 25의 알킬기; 또는 탄소수 1 내지 25의 알콕시기일 수 있다.

[0073] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 전자 주개 특성을 갖는 분자(p-type molecular)는 전자 주개 특성을 갖는 것이 라면 특별히 제한하지는 않으나, 예를 들면, 하기 화학식 4로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0074] [화학식 4]



[0075]

상기 화학식 4로 표시되는 화합물에서,

[0076]

[0077] R₁ 내지 R₁₀₈은 서로 독립적으로 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 25의 알킬기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기; 탄소수 5 내지 30의 아릴기; 싸이오펜기; 셀로노펜기; 피롤기; 또는 싸이아졸기이고,

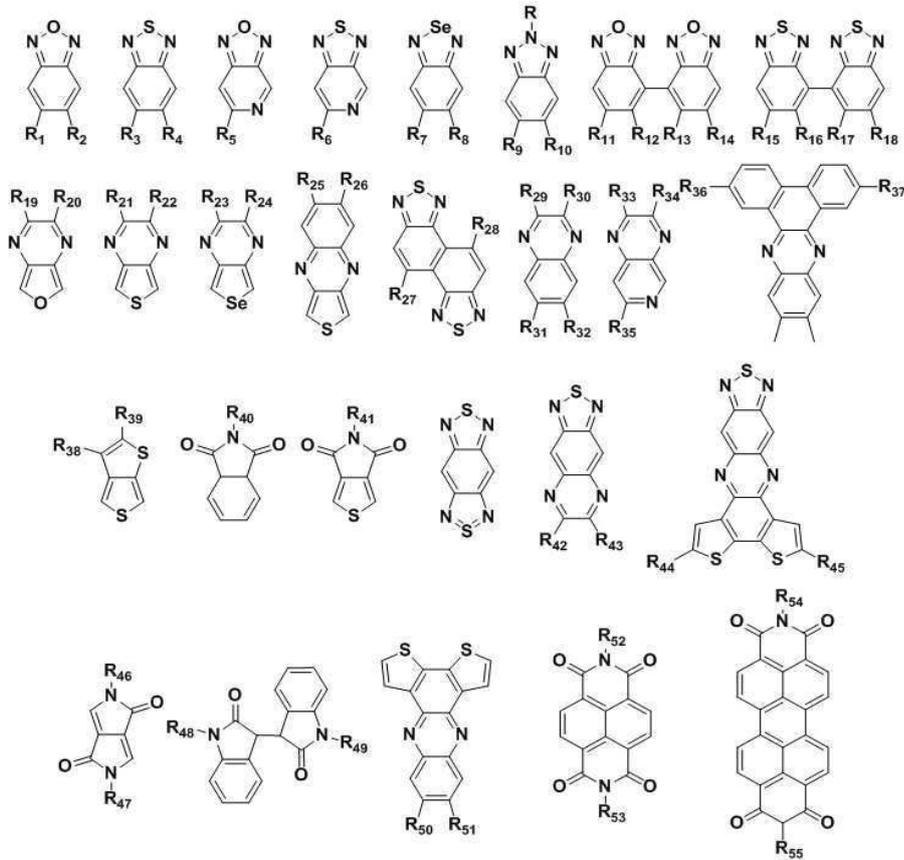
[0078]

상기 아릴기, 싸이오펜기, 셀로노펜기, 피롤기 및 싸이아졸기에 존재하는 수소 중 어느 하나 이상은 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기, 또는 탄소수 1 내지 30의 아릴기로 치환 또는 비치환된다.

[0079]

하나의 예로서, 본 발명에 따른 전자 받게 특성을 갖는 분자(n-type molecular)는 전자 받게 특성을 갖는 것이라면 특별히 제한하지는 않으나, 예를 들면, 하기 화학식 5로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0080] [화학식 5]



[0081]

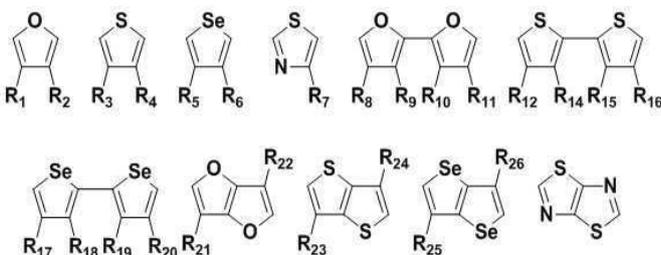
[0082] 상기 화학식 5로 표시되는 화합물에서,

[0083] R₁ 내지 R₅₅은 서로 독립적으로 수소; 할로겐; 탄소수 1 내지 25의 알킬기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기; 탄소수 5 내지 30의 아릴기; 싸이오펜기; 셀로노펜기; 피롤기; 또는 싸이아졸기이고,

[0084] 상기 아릴기, 싸이오펜기, 셀로노펜기, 피롤기 및 싸이아졸기에 존재하는 수소 중 어느 하나 이상은 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기, 또는 탄소수 1 내지 30의 아릴기로 치환 또는 비치환된다.

[0085] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 화학식 1 내지 3에서 A는 스페이서(spacer)를 의미하는 것일 수 있으며, 그 종류를 특별히 제한하지는 않으나, 구체적으로 본 발명에서 A(스페이서)는 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0086] [화학식 6]



[0087]

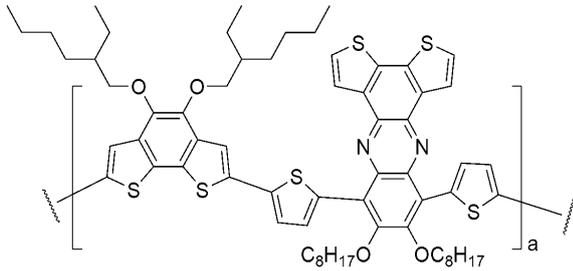
[0088] 상기 화학식 6으로 표시되는 화합물에서,

[0089] R₁ 내지 R₂₆은 서로 독립적으로 수소; 할로겐; 탄소수 1 내지 25의 알킬기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기; 탄소수 5 내지 30의 아릴기; 싸이오펜기; 셀로노펜기; 피롤기; 또는 싸이아졸기이고,

[0090] 상기 아릴기, 싸이오펜기, 셀로노펜기, 피롤기 및 싸이아졸기에 존재하는 수소 중 어느 하나 이상은 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기, 또는 탄소수 1 내지 30의 아릴기로 치환 또는 비치환된다.

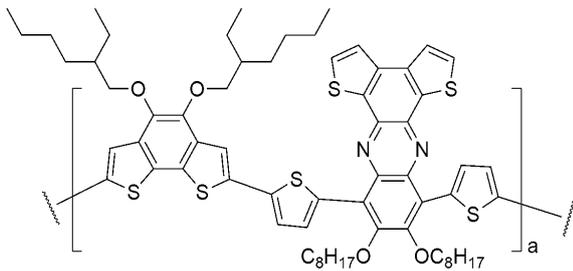
[0091] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 페나진 유도체는 하기 화학식 7 또는 화학식 8로 나타내는 화합물일 수 있다.

[0092] [화학식 7]



[0093]

[0094] [화학식 8]



[0095]

[0096] 상기 화학식 7 및 8에서,

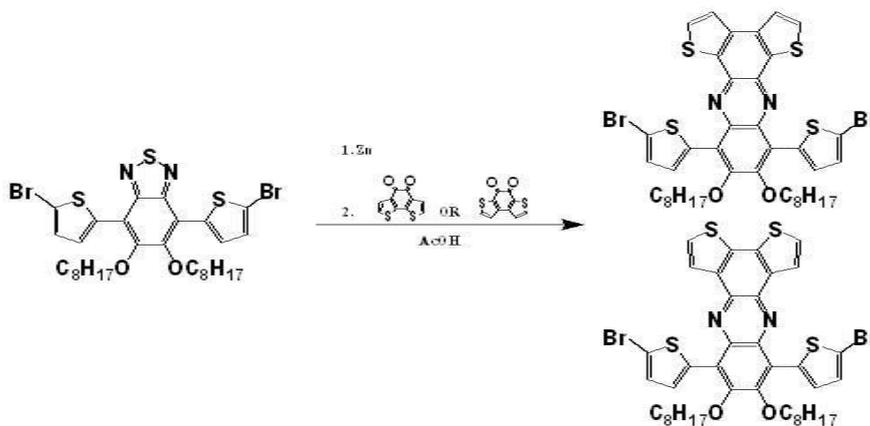
[0097] a는 10 내지 100,000인 정수이다.

[0098] 구체적으로 본 발명에 따른 페나진 유도체는, 알콕시 디씨에노 페나진일 수 있으며, 더욱 구체적으로는 alkoxy-dithieno [3,2-a:2',3'-c]phenazine 및 alkoxy-dithieno[2,3-a:3',2'-c]phenazine로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0099] 나아가 본 발명은, 유기광전변환용 단분자 및/또는 고분자의 제조방법을 제공한다.

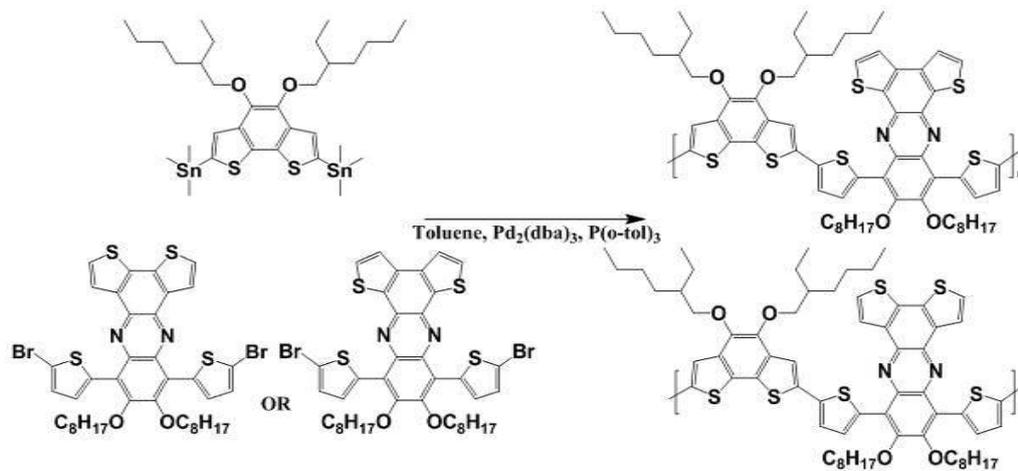
[0100] 본 발명에 따른 유기광전변환용 고분자의 제조방법은, 이 기술이 속하는 분야에서 통상적으로 고분자 화합물의 제조하는 방법이라면 특별히 제한하지 않으나, 구체적으로 하기 반응식 1 및 2의 과정을 포함할 수 있다.

[0101] [반응식 1]



[0102]

[0103] [반응식 2]



[0104]

[0105] 상기 반응식 1을 설명하면, 먼저 출발물질로서, 4,7-bis(5-bromothiophene-2-yl)-5,6-bis(octyloxy)-benzo[c](1,2,5)thiadiazole을 합성한 후, 4,7-bis(5-bromothiophene-2-yl)-5,6-bis(octyloxy)-benzo[c](1,2,5)-thiadiazole 1.4g(2mmol)을 아세트에시드 50 ml에 용해하고, 촉매로 징크 파우더(Zinc powder)를 첨가하여 120 ℃에서 24시간 동안 교반하고, 반응이 종결 후 되면 클로로포름으로 추출 및 증류수로 세척하여 수분제거 한 후, 다시 아세트에시드 50 ml에 용해하고, 벤조디싸이오펜디온 (Benzo-[2,1-b:3,4-b']-dithiophene-4,5-dione 또는 Benzo[1,2-b:4,3-b']-dithiophene-4,5-dione) 1중을 첨가하여 120℃에서 48 시간 동안 교반할 수 있다. 이후, TLC 확인 후 반응이 종결되면 클로로포름으로 추출 및 증류수로 세척하여 수분제거 하고 컬럼 정제하여 반응식 1의 할로겐화 알킬 헤테로 고리화합물을 1.0 g 수득할 수 있다.

[0106]

다음으로 반응식 2를 설명하면, 본 발명에 따른 유기광전변환용 고분자는 스틸 커플링(stille coupling)을 이용하여 제조할 수 있다. 이 때, 용매로는 자일렌(xylene), 톨루엔(toluene) 및 디메틸포름아미드(DMF)로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있으며, 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0)) 을 0.1 내지 10 몰%, 트리(오쏘톨릴)포스파인 (Tri(o-tolyl)phosphine)을 1.0 내지 40 몰%를 사용하며, 브로모싸이오펜(bromothiophene)을 사용하여 중합체를 얻을 수 있다.

[0107]

상세하게는 톨루엔(Toluene)에 10,13-bis(5-bromothiophene-2-yl)-11,12-bis(octyloxy)dithieno[3,2-a:2',3'-c]phenazine 또는 10,13-bis-(5-bromo thiophene-2-yl)-11,12-bis(octyloxy)dithieno[2,3-a:3',2'-c]phenazine과 2,7-bis-(trimethyltin)-4,5-di(ethylhexyloxy)benzo{2,1-b:3,4-b'}dithiophene을 넣고 교반 후, 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (Tris(dibenzylideneacetone)-dipalladium(0)) 을 0.1 내지 10.0 몰%와 트리(오쏘톨릴)포스파인 (Tri-(o-tolyl)phosphine)을 1.0 내지 40.0 몰% 넣고 5 내지 15 분간 교반하며 진공으로 산소를 제거하고 24 내지 168시간 동안 90℃에서 교반할 수 있다. 이후 2-브로모싸이오펜(2-bromothiophene)을 0.1ml 첨가하고, 3 내지 14시간 동안 반응할 수 있다. 그런 다음 TLC확인 후 반응이 종결되면 HCl로 담금질 시킬 수 있다. 그런 다음 클로로포름으로 추출 및 증류수로 세척한 다음 수분을 제거하고 컬럼 정제를 수행할 수 있다.

[0108]

이하, 본 발명에 의한 유기광전소자를 상세하게 설명하기로 한다.

[0109]

본 발명에 따른 유기광전소자는,

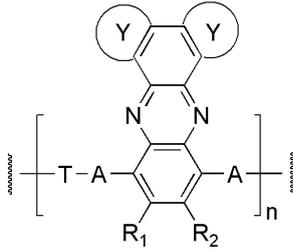
[0110]

제1전극, 정공수송층, 광전변환층 및 제2전극을 포함하고,

[0111]

상기 광전변환층은 하기 화학식 1로 나타내는 유기광전변환용 고분자를 포함할 수 있다.

[0112] [화학식 1]



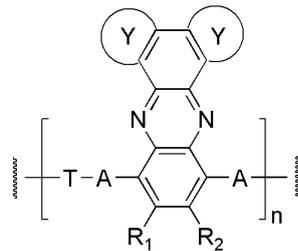
- [0113] 상기 화학식 1에서,
- [0114] Y는 구조 내에 X_1 및 X_2 를 각각 포함하는 고리형 구조를 나타내고,
- [0115] X_1 및 X_2 는 서로 독립적으로 C, O, S 또는 Se이되,
- [0116] X_1 및 X_2 중 임의의 하나는 C이고 나머지 하나는 O, S 또는 Se이며,
- [0117] T는 전자 주개 특성을 갖는 분자(p-type molecular) 또는 전자 받게 특성을 갖는 분자(n-type molecular)이고,
- [0118] A는 N, O, S 및 Se으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 헤테로 원자를 포함하는 5 내지 20 원자의 헤테로아릴렌기이며,
- [0119] R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 25의 알킬기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기; 탄소수 5 내지 30의 아릴기; 싸이오펜기; 셀로노펜기; 피롤기; 또는 싸이아졸기이고,
- [0120] 상기 아릴기, 싸이오펜기, 셀로노펜기, 피롤기 및 싸이아졸기에 존재하는 수소 중 어느 하나 이상은 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기, 또는 탄소수 1 내지 30의 아릴기로 치환 또는 비치환되며,
- [0121] m 및 n은 서로 독립적으로 10 내지 100,000인 정수이다.
- [0122] 구체적으로 본 발명에 따른 유기광전소자는 본 발명에 따른 상기 화학식 1 내지 3 중 어느 하나 이상의 고분자를 광전변환층 물질로 포함할 수 있다.
- [0123] 본 발명의 유기광전소자의 구성은 애노드, 광전변환층 및 캐소드를 포함하는 가장 일반적인 소자 구성은 물론 정공수송층 및/또는 전자수송층이 더 포함될 수 있다. 여기서 상기 애노드는 본 발명의 제1전극을 의미할 수 있으며, 캐소드는 본 발명의 제2전극을 의미할 수 있다. 또한, 본 발명의 유기광전소자는 애노드, 정공수송층, 광전변환층, 전자수송층, 캐소드의 순으로 제조될 수도 있고, 그 반대의 순서, 즉 캐소드, 전자수송층, 광전변환층, 정공수송층, 애노드의 순으로 제조하여도 무방하다. 이때, 상기 광전변환층은 스핀 코팅에 의해 형성될 수 있고, 그 두께는 10 내지 10,000Å의 범위를 가질 수 있다. 또한, 상기 정공수송층은 애노드 전극 상부에 진공 증착 또는 스핀코팅으로 형성될 수 있으며, 상기 전자수송층은 캐소드를 형성하기 전에 광전변환층의 상부에 형성될 수 있다. 또한, 상기 전자수송층은 통상적인 전자수송층 형성용 물질을 사용할 수 있고, 상기 정공수송층 및 전자수송층의 두께는 1 내지 10,000Å의 범위일 수 있다.
- [0124] 본 발명에서 상기 제1전극은 애노드 전극을 의미하는 것일 수 있으며, 제1전극은 투명 기판을 더 포함할 수 있다. 이때, 투명 기판으로는, 기판으로는 통상적인 유기광전소자에서 사용되고, 투명성, 표면평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 기판이라면, 제한 없이 사용할 수 있으나, 구체적으로 예를 들면, 투명 유리(glass) 기판이나 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (polyethylene terephthalate, PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트 (polyethylene naphthalate, PEN), 폴리프로필렌 (polypropylene, PP), 폴리이미드 (polyamide, PI), 트리아세틸 셀룰로오스 (triacetyl cellulose, TAC) 등을 포함하는 투명 수지기판을 사용할 수 있고, 더욱 구체적으로는 투명 유리 기판을 사용할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 애노드 전극은 상기 투명 기판 상부에 애노드 전극용 물질이 코팅된 것일 수 있으며, 이때, 애노드 전극용 물질로는 투명하고 전도성과 투명성을 구현할 수 있는 산화인듐주석 (ITO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO), SnO₂-Sb₂O₃ 등을 포함할 수 있다.
- [0125] 본 발명에서 상기 정공수송층 및 전자수송층은 제1전극과 광전변환층 간의 계면 에너지를 제어하여 전하의 흐름을 원활하게 유도하고, 전공이동도를 향상시키는 기능을 가질 수 있다. 이때, 정공수송층 및 전자수송층 물질은 특별히 제한되지는 않으나, 구체적으로 정공수송층 물질로는 PEDOT:PSS(Poly(3,4-ethylenedioxy-thiophene)

doped with poly(styrenesulfonic acid)), N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD)이 사용될 수 있으며, 전자수송층 물질로는 알루미늄 트리하이드록시퀴놀린(aluminium trihydroxyquinoline; Alq₃), 1,3,4-옥사다이아졸 유도체인 PBD(2-(4-biphenyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole, 퀴녹살린 유도체인 TPQ(1,3,4-tris[(3-phenyl-6-trifluoromethyl)quinoxaline-2-yl]benzene) 및 트리아졸 유도체 등이 사용될 수 있다. 상기 전자수송층 및 정공수송층은 전자와 정공을 광전변환용 고분자로 효율적으로 전달시켜 줌으로써 생성되는 전하의 전극으로의 이동확률을 높이는 역할을 할 수 있다.

[0127] 본 발명에 따른 상기 광전변환층은 실질적으로 전기 에너지를 생성하는 기능을 수행하는 활성층으로서 벌크 이중 접합구조 또는 이중층 접합구조일 수 있다. 상기 벌크 이중 접합 구조는 벌크 헤테로정선(BHJ: bulk heterojunction) 접합형일 수 있으며 상기 이중층 접합 구조는 바이레이어(bi-layer) 접합형일 수 있다. 상기 BHJ(bulk heterojunction) 접합형 광활성 단위는 n형 반도체와 p형 반도체가 블렌드된 광활성층을 포함할 수 있다. 또한, 상기 바이레이어(bi-layer) p-n 접합형 광활성 단위는 p형 반도체 박막과 n형 반도체 박막의 2개 층으로 이루어진 광활성층을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 광전변환층은 광 여기에 의하여 p형 반도체가 전자와 정공이 쌍을 이룬 엑시톤(exciton)을 형성하고, 상기 엑시톤이 p-n 접합부에서 전자와 정공으로 분리된다. 분리된 전자와 정공은 n형 반도체 박막 및 p형 반도체 박막으로 각각 이동하고 이들이 각각 제1 전극과 제2 전극에 수집됨으로써 외부에서 전기 에너지로 이용할 수 있다. 이때, 상기 광전변환층은 광활성물질로서 p-유기반도체 화합물인 전자공여물질과 n-유기반도체 물질인 전자수용물질을 포함할 수 있다. 상기 광전변환층은 광 여기에 의하여 상기 전자공여물질이 전자와 정공이 쌍을 이룬 엑시톤(exciton)을 형성하고, 상기 엑시톤이 전자주개/전자받개의 계면에서 전자와 정공으로 분리된다. 분리된 전자와 정공은 전자공여물질 및 전자수용물질로 각각 이동하고 이들이 각각 제1 전극과 제2 전극에 수집됨으로써 외부에서 전기 에너지로 이용할 수 있다.

[0128] 이러한 광활성물질로서, 본 발명은 하기 화학식 1로 나타내는 페나진 유도체를 포함할 수 있다:

[0129] [화학식 1]



- [0130]
- [0131] 상기 화학식 1에서,
- [0132] Y는 구조 내에 X₁ 및 X₂를 각각 포함하는 고리형 구조를 나타내고,
- [0133] X₁ 및 X₂는 서로 독립적으로 C, O, S 또는 Se이되,
- [0134] X₁ 및 X₂ 중 임의의 하나는 C이고 나머지 하나는 O, S 또는 Se이며,
- [0135] T는 전자 주개 특성을 갖는 분자(p-type molecular) 또는 전자 받게 특성을 갖는 분자(n-type molecular)이고,
- [0136] A는 N, O, S 및 Se으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 헤테로 원자를 포함하는 5 내지 20 원자의 헤테로아릴렌기이며,
- [0137] R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 25의 알킬기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기; 탄소수 5 내지 30의 아릴기; 싸이오펜기; 셀로노펜기; 피롤기; 또는 싸이아졸기이고,
- [0138] 상기 아릴기, 싸이오펜기, 셀로노펜기, 피롤기 및 싸이아졸기에 존재하는 수소 중 어느 하나 이상은 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기, 또는 탄소수 1 내지 30의 아릴기로 치환 또는 비치환되며,
- [0139] m 및 n은 서로 독립적으로 10 내지 100,000인 정수이다.
- [0140] 또한, 본 발명에 따른 광전변환층은 상기의 화학식 1과 같은 구조로 합성된 고분자와 PC₆₀BM(phenyl C61-butyric acid methyl ester) 혹은 PC₇₀BM(phenyl C71-butyric acid methyl ester) 및 다양한 풀러렌(fullerene) 유도체 혹은 파이 컨주게이션된 유기 화합물과의 벌크헤테로정선 타입일 수 있다. 이때, 고분자와

PCBM은 1:10 내지 10:1 범위의 비율(w/w)로 혼합된 것일 수 있고, 혼합 후에는 최대의 특성을 나타낼 수 있도록 50 내지 300℃의 범위 온도에서 1초 내지 24시간 동안 어닐링된 것일 수 있다.

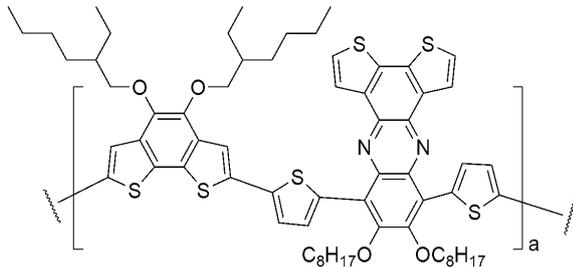
[0141] 본 발명에서 상기 제2전극은 캐소드 전극을 의미하는 것일 수 있으며, 금속을 함유하는 전극일 수 있다. 이때, 캐소드 전극으로는 일함수(Work function)가 작은 금속으로 구성될 수 있는데, 예를 들면, 금(Au), 은(Ag), 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al) 등으로 구성되거나, 알루미늄/리튬 합금(Al:Li), 알루미늄/불화바륨 합금(Al:BaF₂), 알루미늄/불화바륨/바륨 합금(Al:BaF₂:Ba), 알루미늄/칼슘 합금(Al:Ca), 마그네슘/은 합금(Mg:Ag), 알루미늄/불화리튬 합금(Al:LiF) 등의 금속 합금으로 구성될 수 있다.

[0142] 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.

[0143] **실시예 1: 유기광전변환용 고분자 제조 1**

[0144] 10,13-bis(5-bromothiophene-2-yl)-11,12-bis(octyloxy)dithieno[3,2-a:2',3'-c]phenazine 과 2,7-bis(trimethyltin)-4,5-di(ethylhexyloxy)benzo-[2,1-b:3,4-b']dithiophene의 합성은 다음과 같은 참고문헌 1(J. Org. Chem. 14 (2012) 4718-4721, J. Mater. Chem, 22 (2012) 12523-12531)을 참조하여 합성하였다. 10,13-bis(5-bromothiophene-2-yl)-11,12-bis(octyloxy)dithieno[3,2-a:2',3'-c]phenazine 또는 10,13-bis(5-bromothiophene-2-yl)-11,12-bis(octyloxy)dithieno-[2,3-a:3',2'-c]phenazine 0.2 g과 2,7-bis(trimethyltin)-4,5-di(ethylhexyloxy)benzo[2,1-b:3,4-b']dithiophene 0.16 g을 톨루엔 9 ml에 녹이고 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0), 올드리치(Aldrich)사) 5 mg 과 트리(오쏘톨릴)포스파인 (Tri(o-tolyl)phosphine, 올드리치(Aldrich)사)을 7 mg을 첨가하여 10 분간 교반한 후, 90 °C 에서 72 시간 교반하였다. 마지막으로 2-브로모싸이오펜(2-bromothiophene)을 0.1 ml 첨가하여 12 시간 교반한 다음 정제하여 하기 화학식 7로 나타내는 광전변환용 고분자를 제조하였다(수득량: 약 0.18g).

[0145] [화학식 7]

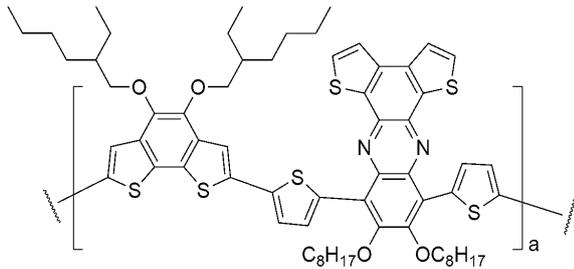


[0146]

[0147] **실시예 2: 유기광전변환용 고분자 제조 2**

[0148] 10,13-bis(5-bromothiophene-2-yl)-11,12-bis(octyloxy)dithieno-[2,3-a:3',2'-c]phenazine과 2,7-bis(trimethyltin)-4,5-di(ethylhexyloxy)benzo-[2,1-b:3,4-b']dithiophene의 합성은 다음과 같은 참고문헌 1(J. Org. Chem. 14 (2012) 4718-4721, J. Mater. Chem, 22 (2012) 12523-12531)을 참조하여 합성하였다. 10,13-bis(5-bromothiophene-2-yl)-11,12-bis(octyloxy)dithieno[3,2-a:2',3'-c]phenazine 또는 10,13-bis(5-bromothiophene-2-yl)-11,12-bis(octyloxy)dithieno-[2,3-a:3',2'-c]phenazine 0.2 g과 2,7-bis(trimethyltin)-4,5-di(ethylhexyloxy)benzo[2,1-b:3,4-b']dithiophene 0.16 g을 톨루엔 9 ml에 녹이고 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0), 올드리치(Aldrich)사) 5 mg 과 트리(오쏘톨릴)포스파인 (Tri(o-tolyl)phosphine, 올드리치(Aldrich)사)을 7 mg을 첨가하여 10 분간 교반한 후, 90 °C에서 72 시간 교반하였다. 마지막으로 2-브로모싸이오펜(2-bromothiophene)을 0.1 ml 첨가하여 12 시간 교반한 다음 정제하여 하기 화학식 8로 나타내는 광전변환용 고분자를 제조하였다(수득량: 약 0.18g).

[0149] [화학식 8]



[0150]

[0151] **실시예 3: 유기광전소자 제조 1**

[0152] 상기 실시예 1에서 제조한 유기광전변환용 고분자를 이용하여 다음과 같은 조건으로 유기광전소자를 제작하였다.

[0153] 투명 유리기판 상에 ITO층이 형성된 기판 표면을 아세톤 및 이소프로판올 하에서 연속적으로 초음파 조사하여 세척하고, 100℃, 진공 하에서 1시간 동안 건조한 후 UV-오존 세정기에서 15분 동안 처리하였다.

[0154] 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.

[0155] 실시예 1 에 따른 유기광전변환용 고분자와 폴리렌을 디클로로벤젠(dichlorobenzene)에 여러 가지 농도로 용해 시켜 24 시간 교반하였으며, 5 μm PTFE 실린지 필터를 이용하여 여과하였다. 앞서 준비된 ITO층 상에 2000 rpm 의 속도로 40초 동안 스핀 코팅하였다.

[0156] 준비된 기질(substrate)과 시료들을 글로브 박스(glove box)로 이송하였으며, 앞서 준비된 ITO층 상에 2000 rpm 의 속도로 40초 동안 스핀 코팅하였다. 그런 다음, PEDOT:PSS는 110 °C에서 20 분, AedotronTMC는 140 °C에서 20 분, 고분자, 폴리렌 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 챔버(1x10⁻⁶ 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 형성하였다.

[0157] **실시예 4: 유기광전소자 제조 2**

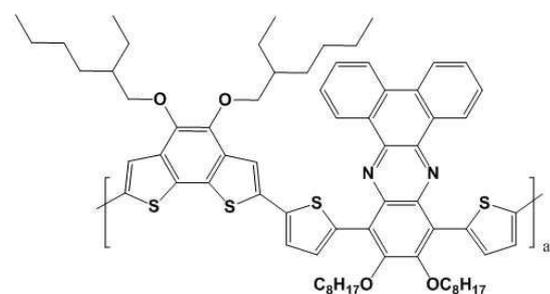
[0158] 유기광전변환용 고분자로 실시예 2를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.

[0159] 상기 실시예 3 및 4에서 제조된 유기광전소자의 단면도를 도 1에 나타내었다.

[0160] **비교예 1: 유기광전변환용 고분자 제조**

[0161] 10,13-bis(5-bromothiophene-2-yl)-11,12-bis(octyloxy)dithieno[3,2-a':2',3'-c]phenazine 대신에 10,13-bis(5-bromothiophene-2-yl)-11,12-bis(octyloxy)dibenzo[a,c]phenazine을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1 과 동일한 방법으로 제조하여 하기 화학식 9로 나타내는 광전변환용 고분자를 제조하였다

[0162] [화학식 9]



[0163]

[0164] **비교예 2: 유기광전소자 제조**

[0165] 유기광전변환용 고분자로 비교예 1을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법으로 제조하였다.

[0166] **실험예 1**

[0167] 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1의 흡광도를 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0168] UV 스펙트럼을 이용하여 250nm 내지 600nm 파장 범위에서 광흡수 스펙트럼을 측정하였으며, 그 결과는 도 2에 나타내었으며, 여기서 A는 실시예 1, B는 실시예 2, C는 비교예 1이다. 도 2를 참조하면, 본 발명에 따른 유기 광전변환용 고분자는 비교예 1에 비해 흡광특성이 장파장까지 확장되는 것을 확인할 수 있다.

[0169] **실험예 2**

[0170] 상기 제조된 실시예 3 및 4의 유기광전소자에 1 mV/s 의 주사 속도로 순환전압전류법(Cyclic voltammetry)을 이용한 전류전위곡선을 측정하였으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다. 도 3에서 A는 실시예 3이고, B는 실시예 4이다.

[0171] **실험예 3**

[0172] 본 발명에 따른 유기광전소자의 에너지 효율을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0173] 상기 실시예 3, 4 및 비교예 2에서 제조된 유기광전소자를 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}), 필팩터(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)으로 검정하였으며, 유기광전소자의 활성 영역은 12 mm²로 제어하였다. 측정된 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0174]

구분	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
실시예 3	9.7±0.1	0.86±0.1	0.57±0.01	4.7±0.1
실시예 4	9.7±0.1	0.90±0.1	0.55±0.01	4.8±0.1
비교예 2	8.2±0.1	0.86±0.1	0.65±0.01	4.4±0.1

[0175] 상기 표 1에서, 필팩터(FF)는 최대 전력점에서 전압값(V_{max}) X 전류밀도(J_{max}) / (J_{sc}XV_{oc})이고, 에너지 변환효율(PCE)은 FF X (J_{sc}XV_{oc})/Pin이며, Pin은 100[mW/cm²]이다.

[0176] 상기 표 1을 살펴보면, 본 발명에 따른 유기광전소자는 에너지 전환 효율이 향상되는 것으로 나타났다. 구체적으로, HOMO 레벨(약 5.13±0.1 eV)에 근접하게 조절할 수 있으며 이에 따라 유기광전소자의 에너지 전환 효율을 약 9% 이상 향상시킬 수 있다는 것을 확인하였다.

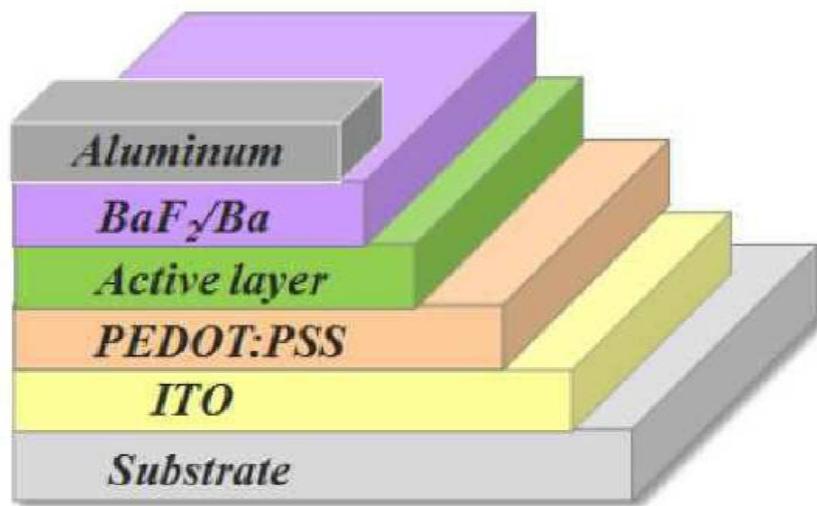
[0177] 도 4는 실시예 3, 4 및 비교예 2에 따른 유기광전소자의 효율을 보여주는 그래프로, 단락전류밀도(short circuit current density, J_{sc}), 개방전압(open circuit voltage, V_{oc})을 나타내었다. 도 4를 보면, 실시예 3 및 4의 경우 비교예 2에 비해 높은 효율을 보이는 것을 확인할 수 있다.

[0178] **실험예 4**

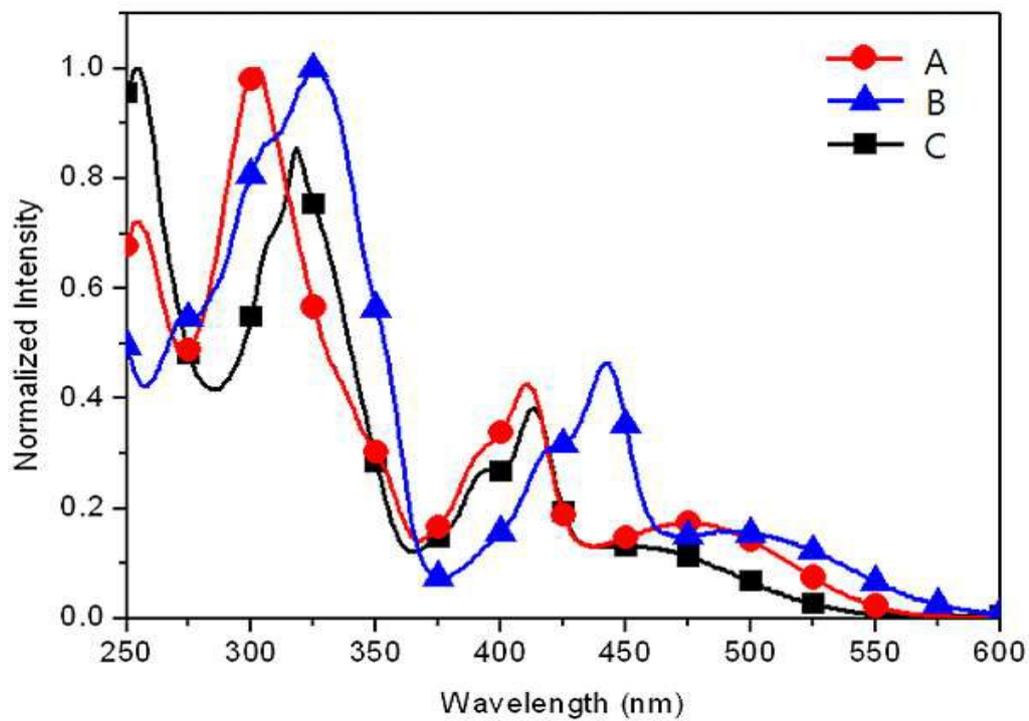
[0179] 상기 실시예 3, 4 및 비교예 2에 따른 유기광전소자의 파장에 따른 외부양자효율(EQE)을 평가하였다. 외부양자효율은 IPCE measurement system (McScience, K3100) 설비를 이용하여 측정하였다. 먼저, Si 광 다이오드(ORIEL, CELL POSITION)를 이용하여 설비를 보정(calibration)한 후 실시예 3, 4 및 비교예 2에 따른 유기광전소자를 설비에 장착하고 파장범위 약 300 내지 1100nm 영역에서 외부양자효율을 측정하였다. 그 결과는 도 5에 나타내었다. 도 5를 보면, 실시예 3 및 4에 따른 유기광전소자의 외부양자효율이 비교예 2에 비해 월등히 향상되는 것을 확인할 수 있다.

도면

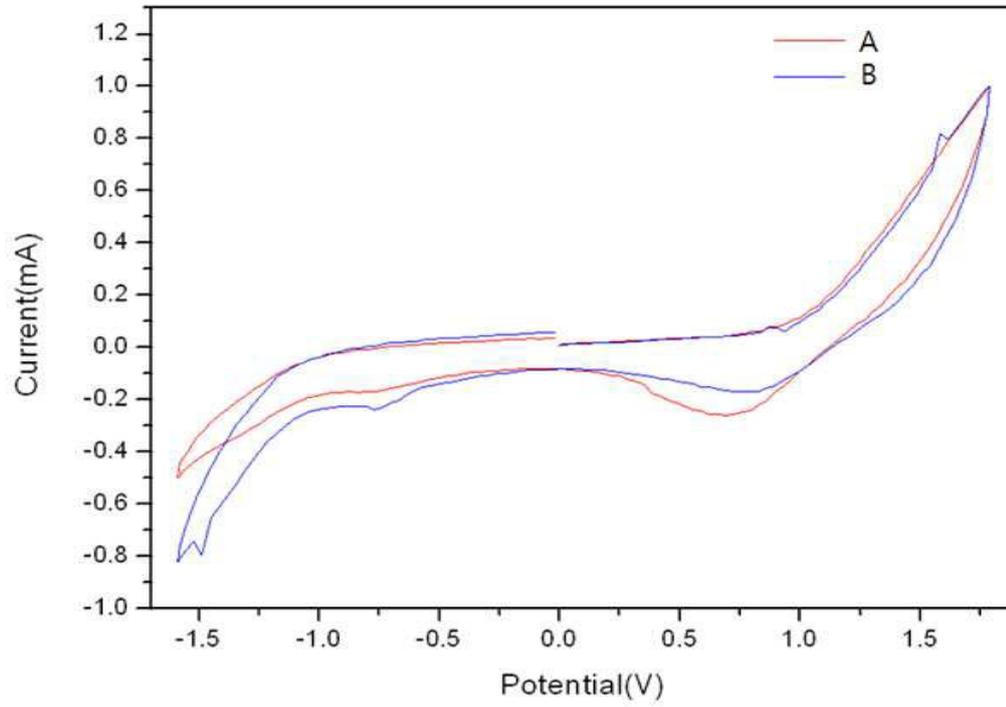
도면1



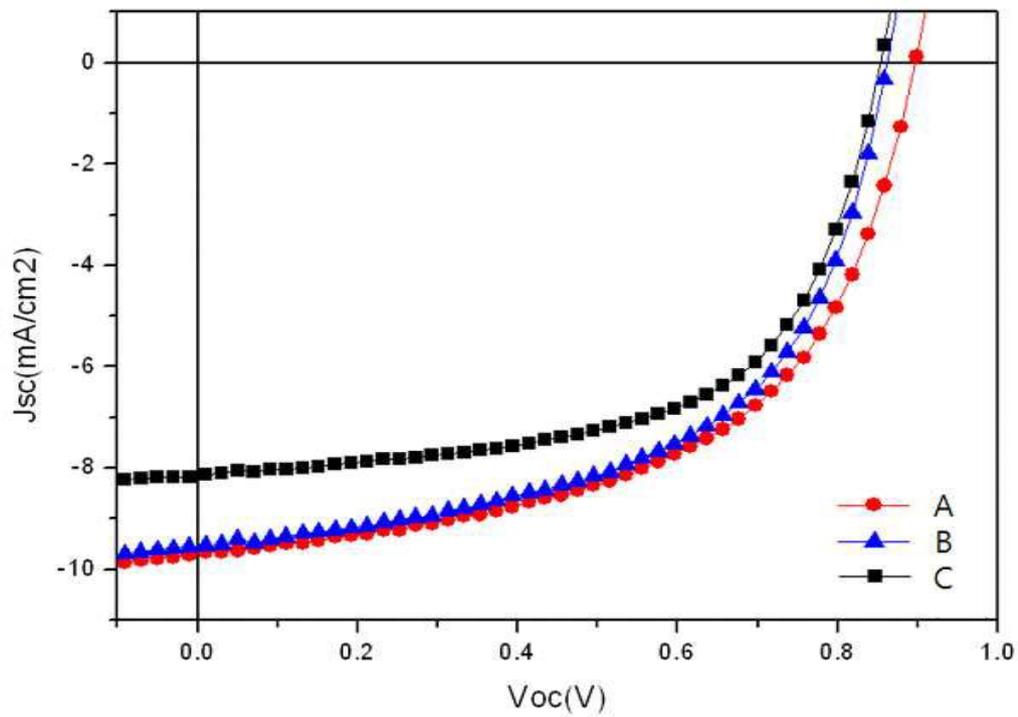
도면2



도면3



도면4



도면5

