(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0010142
(43) 공개일자 2017년01월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *C07D 209/82* (2006.01)
C07D 401/04 (2006.01) *C07D 403/04* (2006.01)
C07D 495/04 (2006.01) *H01L 51/00* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
C07D 209/82 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0100314
(22) 출원일자 2015년07월15일
심사청구일자 2015년07월15일

(71) 출원인
건국대학교 산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 120, 건국대학교내 (화양동)
(72) 발명자
문두경
서울 서초구 서초동 효령로49길 57, 203동 802호
최민희
경기도 부천시 소사로78번길 81 106동 1401호 (소사본동,삼성아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 11 항

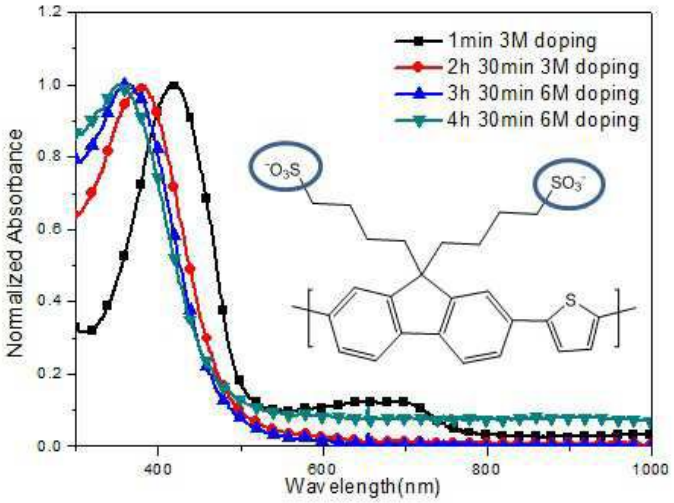
(54) 발명의 명칭 **P-도핑된 공액 고분자 전해질을 이용한 유기 정공 수송 화합물, 이를 이용한 유기 전자 소자 및 이들의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 SO_3^- 작용기를 주쇄에 도입한 공액 고분자 유기 전해질 및 이를 정공수송층으로 채용한 유기 광전변화소자에 관한 것으로서, 알콜에 용해가 가능하도록 공액고분자의 주쇄에 SO_3^- 작용기를 말단에 도입한 유기 전해질 및 이를 정공수송층으로 채용한 유기 광전변환소자를 제공한다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, 알콜류에 높은 용해도를 갖는 작용기를 고분자 말단기에 도입한 유기 전해질 및 이를 정공수송층으로 채용한 유기 광전변환 소자를 제공함으로써, 우수한 정공전달능력을 가질 뿐 아니라 전자저지층의 역할을 수행할 수도 있으므로 유기태양전지의 에너지 전환 효율을 향상시킬 수 있다.

대 표 도 - 도1a



(52) CPC특허분류
C07D 401/04 (2013.01)
C07D 403/04 (2013.01)
C07D 495/04 (2013.01)
H01L 51/0036 (2013.01)
H01L 51/0071 (2013.01)
H01L 51/5056 (2013.01)
(72) 발명자
남승준
서울특별시 광진구 능동로 16길 46 304호
한재필
인천광역시 남동구 이화로39번길 11 (간석동)
이의진
경기 성남시 분당구 운중동 A3-1 804-203

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2014A0110029
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
연구사업명 에너지기술개발사업
연구과제명 [RCMS](2차)“12%이상의 광전변환효율을 갖는 iii-v족 양자점 하이브리드 구조 박막 태양전지 소재 및 소자 연구”
기 여 율 1/1
주관기관 건국대학교 산학협력단
연구기간 2014.10.01 ~ 2015.09.30

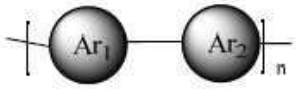
명 세 서

청구범위

청구항 1

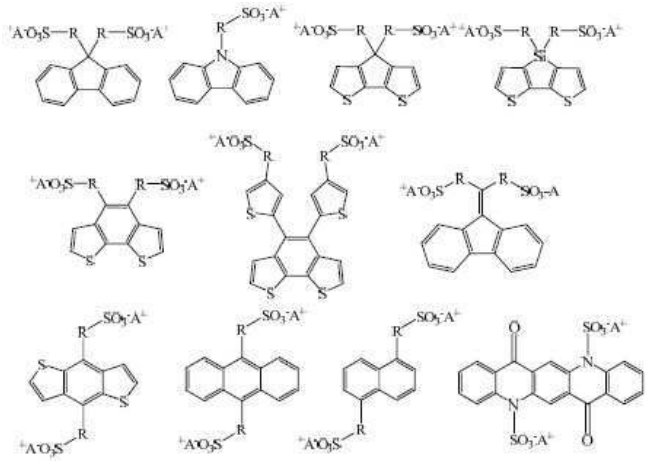
주쇄에 SO_3^- 작용기를 말단에 도입하여 알콜에 용해가 가능한 하기 화학식 1의 반복단위를 가지는 유기 정공 수송 화합물.

[화학식 1]



상기 Ar_1은 하기 제1 화합물군에서 선택되는 어느 하나이고, Ar_2는 하기 제2 화합물군에서 선택되는 어느 하나이다. n은 1 내지 1,000,000의 정수이다.

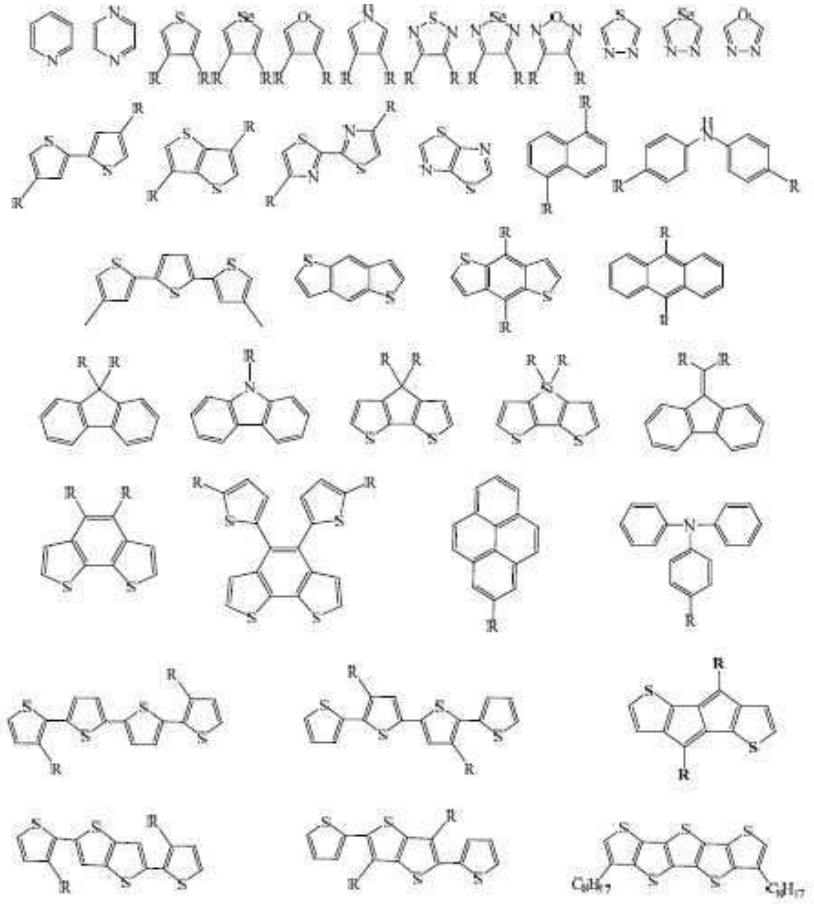
<제1 화합물군>



(R은 탄소수 1 내지 25의 알킬기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기; 싸이오펜; 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 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 하나이다.

A는 수소 또는 1족 금속원소이다.)

<제2 화합물군>



(R은 수소원자; 탄소수 1 내지 25의 알킬기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기; 싸이오펜; 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 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 하나이다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제1 화합물군에 도입된 p-도핑 말단기 A는 수소(H), 칼륨(K) 및 나트륨(Na)에서 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기 정공 수송 화합물.

청구항 3

제1항의 유기 정공 수송 화합물을 정공수송층으로 채용한 유기 광전변환소자.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 유기 광전변환소자는

기판 상에 형성되는 정공수송층;

상기 정공수송층 상에 형성되는 광활성층; 및

상기 광활성층 상에 형성되는 전극을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 광전변환소자.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 전극은 알루미늄(Al), 은(Ag), 금(Au) 및 구리(Cu)로 이루어진 군에서 선택되는 하나인 것을 특징으로 하는 유기 광전변환소자.

청구항 6

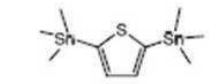
(1) 2,7-디브로모-9H-플루오렌(2,7-dibromo-9H-fluorene), 테트라부틸암모늄브로마이드(Tetrabutylammonium bromide, TBAB), 소듐하이드록사이드(NaOH) 및 1,4-부탄술톤(1,4-butane sultone)을 혼합 후 교반하여 하기 화합물 A(Sodium-4-(2,7-dibromo-9-(4-sulfonatobutyl)-9H-fluoren-9-yl)butyl sulfite)를 제조하는단계; 및

[화합물 A]

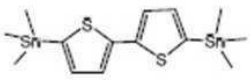
(2) 상기 화합물 A와 하기 화합물 B로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나와 혼합 후, 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0))과 트리-(o-톨릴)포스핀(tri-(o-tolyl)phosphine)을 첨가 후 교반하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 정공 수송 화합물의 제조방법.

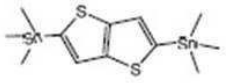
[화합물 B]



B1



B2



B3

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 (2)단계에서 제조된 화합물에 산화제를 넣어 p-도핑시키는 단계를

더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 정공 수송 화합물의 제조방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 산화제는 소듐 퍼설페이트(Soduim persulfate), 포타슘 퍼설페이트($K_2S_2O_8$) 및 암모늄 퍼설페이트($(NH_4)_2S_2O_8$)로 이루어진 군에서 선택되는 하나인 것을 특징으로 하는 유기 정공 수송 화합물의 제조방법.

청구항 9

제6항의 제조방법으로 제조된 유기 정공 수송 화합물을 정공수송층으로 채용한 유기 광전변환소자.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 유기 광전변화소자는

기판 상에 형성되는 정공수송층;

상기 정공수송층 상에 형성되는 광활성층; 및

상기 광활성층 상에 형성되는 전극을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 광전변환소자.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 전극은 알루미늄(Al), 은(Ag), 금(Au) 및 구리(Cu)로 이루어진 군에서 선택되는 하나인 것을 특징으로 하는 유기 광전변환소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 SO_3^- 작용기를 주쇄에 도입한 공액 고분자 유기 전해질 및 이를 정공수송층으로 채용한 유기 광전변화소자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 공액고분자의 주쇄에 SO_3^- 작용기를 말단에 가져 알코올류 용매에 용해성이 우수하면서, 산성을 띄지 않아 장기안정성이 우수한 고효율의 정공이동도를 나타내는 유기 전해질 및 상기 고분자를 정공수송층으로 이용한 벌크헤테로정션 타입(bulk heterojunction type) 유기 태양전지 소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 수년 동안 고유가 및 환경오염 문제가 대두되면서 저가의 친환경에너지원에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔으며, 그 중 가장 주목받고 있는 분야는 유기 광전변환 소자(Organic photovoltaic devices, OPVs)이다. OPVs는 유기 전기발광현상(photovoltaic, PV)을 이용하여 태양광을 받은 유기활성층에서 광자나 전자(electron)와 정공(hole) 쌍으로 형성된 여기자(exciton)을 이루고, 이는 전자주개(donor)와 전자받개(acceptor) 물질의 계면을 따라 이동하다 각각의 LUMO 레벨의 차이에 의해 분리되어 전기를 생산하는 소자를 의미한다.

[0003] OPVs는 박막형으로 그 구조가 간단하고, 가벼워 휴대하기 편하고, 저비용의 공정으로 제작 가능하며, 휘어질 수 있는 특성을 갖는 등의 장점을 갖는다. 특히, 신규 물질 개발과 함께 소자 구조의 개선을 통하여 낮은 에너지

전환 효율을 극복하기 위한 많은 연구가 진행 중이다. 제작 공정 측면에서 살펴보면, 고분자 및 올리고머는 진공 증착 공정이 필요 없어 용액 공정을 통해 제작 공정이 간단하며, 대량 생산 및 대면적 생산에 용이한 점을 가지고 있다.

[0004] 이러한 용액 공정이 가능한 고분자 및 올리고머 광전변환 소자를 구현하기 위해 많은 연구가 진행되고 있지만 현재는 증착 공정에 의한 태양전지에 비해 낮은 효율을 나타내고 있다. 이러한 여러 이유 중 하나로 증착 공정을 통해 여러 가지 전자수송층(Electron transport layer) 및 정공수송층(Hole transport layer)을 도입하기 때문이다. 그 중 PEDOT:PSS 고분자는 용액 공정성 및 수용성 등의 장점으로 인해 유기발광소자와 유기태양전지의 정공수송층의 재료로 현재 가장 많이 활용되고 있으며, 소자 구조 개선에도 적용되고 있다. 그러나 PEDOT:PSS는 활성층과의 계면에서 여기자(exciton)의 퀀칭(quenching)이 심하게 일어난다는 보고가 있으며, 강한 산성을 띠기 때문에 양극을 산화시켜 소자의 수명 및 효율에 악영향을 미칠 수 있는 문제가 있다. 따라서, PEDOT:PSS를 대체할 수 있도록 용액 공정을 통해 적층이 가능하면서도 활성층의 모폴로지에 영향을 미치지 않는 알코올 용액 공정이 가능한 고분자 정공수송층에 대한 연구 및 개발이 요구되고 있다. 그러나 공액 고분자의 경우 고분자의 견고한 주쇄로 인해 알코올류에 좋은 용해도를 갖지 않고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

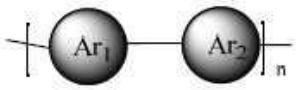
[0005] 본 발명의 목적은 우수한 정공전달능력을 가지며 전자저지층의 역할을 수행할 수 있어 유기태양전지의 에너지 전환 효율을 향상시킬 수 있는 유기 전해질 및 이를 정공수송층으로 채용한 유기 광전변환소자를 제공하는 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 목적을 달성하기 위하여,

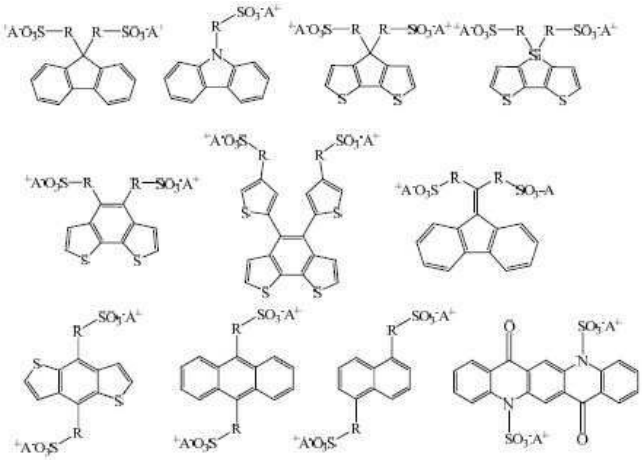
[0007] 본 발명의 일 형태에 따른 유기 정공 수송 화합물은 주쇄에 SO_3^- 작용기를 말단에 도입하여 알콜에 용해가 가능한 하기 화학식 1의 반복단위를 포함한다.

[0008] [화학식 1]

[0009] 

[0010] 상기 Ar_1은 하기 제1 화합물군에서 선택되는 어느 하나이고, Ar_2는 하기 제2 화합물군에서 선택되는 어느 하나이다. n은 1 내지 1,000,000의 정수이다.

[0011] <제1 화합물군>

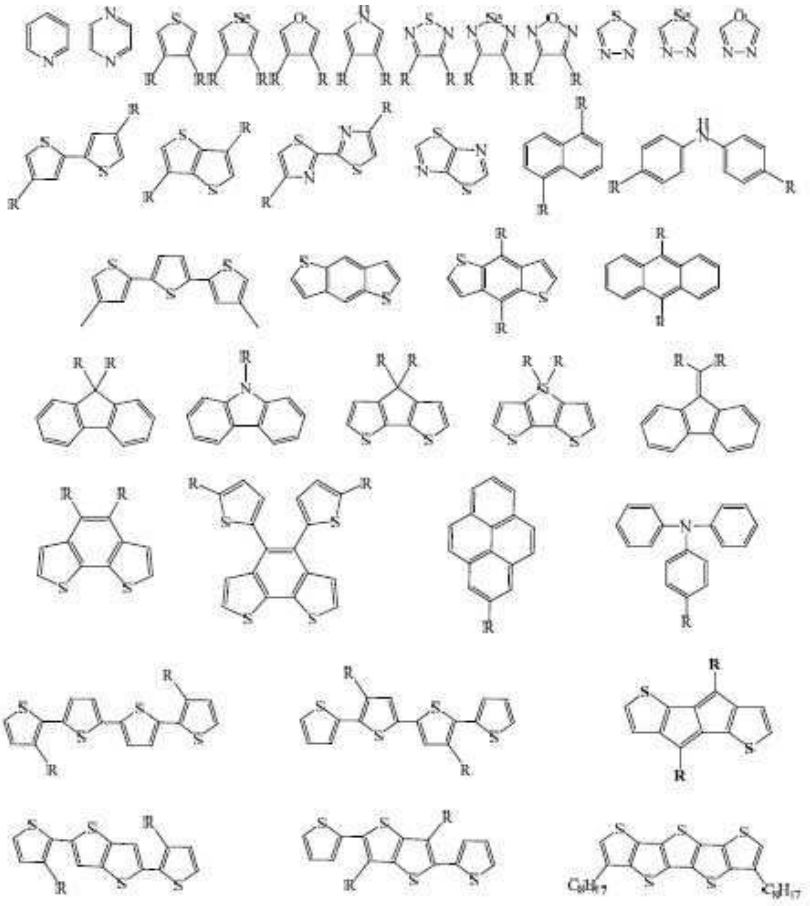
[0012] 

[0013] (R은 탄소수 1 내지 25의 알킬기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기; 싸이오펜; 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 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 하나이다.

[0014] A는 수소 또는 1족 금속원소이다.)

[0015] <제2 화합물군>



[0016]

[0017] (R은 수소원자; 탄소수 1 내지 25의 알킬기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기; 싸이오펜; 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 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 하나이다.)

[0018] 상기 제1 화합물군에 도입된 p-도핑 말단기 A는 수소(H), 칼륨(K) 및 나트륨(Na)에서 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

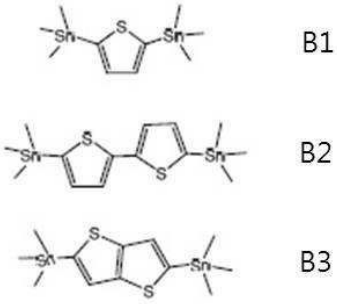
[0019] 본 발명의 다른 형태에 따른 유기 정공 수송 화합물의 제조방법은 (1) 2,7-디브로모-9H-플루오렌(2,7-dibromo-9H-fluorene), 테트라부틸암모늄브로마이드(Tetrabutylammonium bromide, TBAB), 소듐하이드록사이드(NaOH) 및 1,4-부탄술톤(1,4-butane sultone)을 혼합 후 교반하여 하기 화합물 A(Sodium-4-(2,7-dibromo-9-(4-sulfonatobutyl)-9H-fluoren-9-yl)butyl sulfite)를 제조하는 단계; 및

[0020] [화합물 A]

[0021]

[0022] (2) 상기 화합물 A와 하기 화합물 B로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나와 혼합 후, 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0))과 트리-(o-톨릴)포스핀(tri-(o-tolyl)phosphine)을 첨가 후 교반하는 단계;를 포함한다.

[0023] [화합물 B]



[0024]

[0025] 또한, 상기 유기 정공 수송 화합물의 제조방법은 상기 (2)단계에서 제조된 화합물에 산화제를 넣어 p-도핑시키는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 산화제는 소듐 퍼설페이트(Soduim persulfate), 포타슘 퍼설페이트($K_2S_2O_8$) 및 암모늄 퍼설페이트($(NH_4)_2S_2O_8$)로 이루어진 군에서 선택되는 하나일 수 있다.

[0026] 본 발명의 또 다른 형태에 따른 유기 광전변환소자는 상기 본 발명의 일 형태에 따른 유기 정공 수송 화합물 또는 상기 본 발명의 다른 형태의 유기 정공 수송 화합물의 제조방법으로 제조된 유기 정공 수송 화합물을 정공수송층으로 채용한다.

[0027] 또한, 상기 유기 광전변화소자는 기판 상에 형성되는 정공수송층; 상기 정공수송층 상에 형성되는 광활성층; 및 상기 광활성층 상에 형성되는 전극을 포함할 수 있다.

[0028] 상기 전극은 알루미늄(Al), 은(Ag), 금(Au) 및 구리(Cu)로 이루어진 군에서 선택되는 하나일 수 있다.

발명의 효과

[0029] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 알콜류에 높은 용해도를 갖는 작용기를 고분자 말단기에 도입한 유기 전해질 및 이를 정공수송층으로 채용한 유기 광전변환 소자를 제공함으로써, 우수한 정공전달능력을 가질 뿐 아니라 전자저지층의 역할을 수행할 수도 있으므로 유기태양전지의 에너지 전환 효율을 향상시킬 수 있다. 또한, 본 발명의 유기 정공 수송 공액 고분자는 산을 사용하지 않고, 중성을 띠고 있으므로 양극의 부식 문제를 해결할 수 있어 소자의 수명 향상에 기여하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1a 내지 도 1c 는 본 발명에 따른 반응식 1의 화합물 C로 표시되는 화합물의 도핑 과정 중 UV 흡수 스펙트럼의 변화 그래프이다.

도 2a 내지 도 2c 는 본 발명에 따른 화학식 3으로 표시되는 화합물의 UV 흡수 및 PL 스펙트럼이다.

도 3a 내지 도 3b 는 본 발명에 따른 화학식 3으로 표시되는 화합물의 전기화학적 특성을 평가한 CV(cyclicvoltammetry) 그래프 및 화합물들의 밴드다이어그램이다.

도 4 는 본 발명에 따른 화학식 3으로 표시되는 화합물과 비교예인 PEDOT:PSS를 각각 정공수송층으로 도입한 광전변환소자의 전류-전압 곡선을 나타낸 것이다.

도 5 는 본 발명에 따른 화학식 3으로 표시되는 화합물과 비교예인 PEDOT:PSS를 각각 정공수송층으로 도입한 광전변환소자의 EQE 스펙트럼이다.

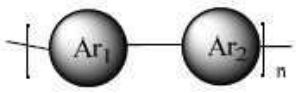
도 6 은 본 발명에 따른 화학식 3으로 표시되는 화합물과 비교예인 PEDOT:PSS를 각각 정공수송층으로 도입한 광전변환소자의 장기안정성 평가 데이터이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

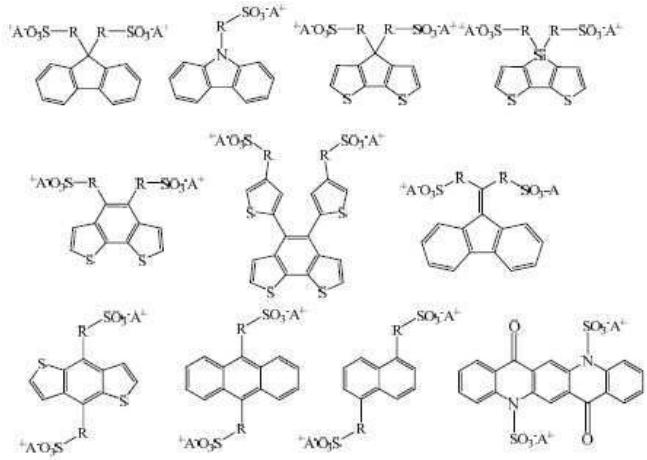
[0032] 본 발명의 일 형태에 따른 유기 정공 수송 화합물은 주쇄에 SO_3^- 작용기를 말단에 도입하여 알콜에 용해가 가능한 하기 화학식 1의 반복단위를 포함한다.

[0033] [화학식 1]

[0034] 

[0035] 상기 Ar_1은 하기 제1 화합물군에서 선택되는 어느 하나이고, Ar_2는 하기 제2 화합물군에서 선택되는 어느 하나이다. n은 1 내지 1,000,000의 정수이다.

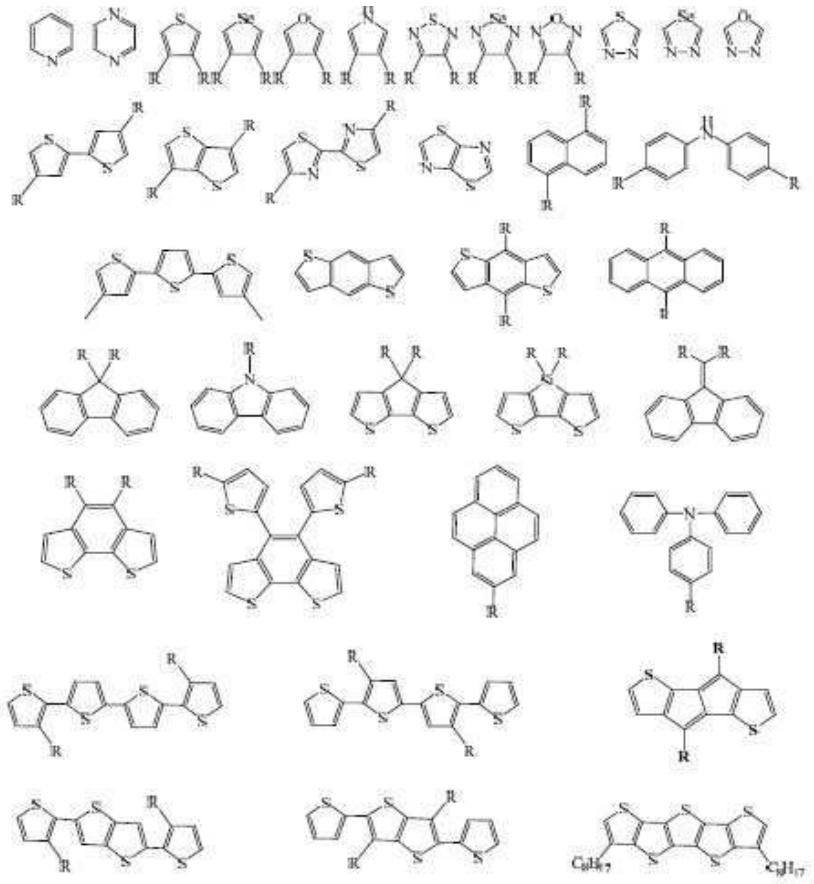
[0036] <제1 화합물군>

[0037] 

[0038] (R은 탄소수 1 내지 25의 알킬기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기; 싸이오펜; 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 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 하나이다.

[0039] A는 수소 또는 1족 금속원소이다.)

[0040] <제2 화합물군>



[0041]

[0042] (R은 수소원자; 탄소수 1 내지 25의 알킬기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기; 싸이오펜; 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 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 하나이다.)

[0043] 상기 제1 화합물군에 도입된 p-도핑 말단기 A(양이온)는 수소(H), 칼륨(K) 및 나트륨(Na)에서 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 또한, 상대 음이온으로 SO_3^- 또는 CO_3^-일 수 있다. 상기 제1 화합물군에 도입된 이온으로 인해 합성한 고분자가 수용성(알콜 용해성)을 띠게 된다. 양이온은 Na^+, 음이온으로 SO_3^- 이온을 선택하면, 고분자 중합이후에 진행되는 p-도핑 과정에서 양이온을 일부 제거함으로써, δ^- charge가 강화되어 소자 내부에 존재하는 hole이 더 쉽게 고분자에 접근하게 되고 전극으로 이동할 수 있게 된다. 따라서, 유기태양전지의 에너지 전환 효율을 향상시킬 수 있다.

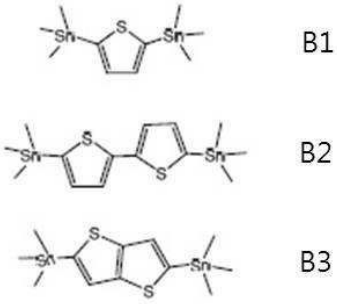
[0044] 본 발명의 다른 형태에 따른 유기 정공 수송 화합물의 제조방법은 (1) 2,7-디브로모-9H-플루오렌(2,7-dibromo-9H-fluorene), 테트라부틸암모늄브로마이드(Tetrabutylammonium bromide, TBAB), 소듐하이드록사이드(NaOH) 및 1,4-부탄술톤(1,4-butane sultone)을 혼합 후 교반하여 하기 화합물 A(Sodium-4-(2,7-dibromo-9-(4-sulfonatobutyl)-9H-fluoren-9-yl)butyl sulfite)를 제조하는단계; 및

[0045] [화합물 A]

[0046]

[0047] (2) 상기 화합물 A와 하기 화합물 B로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나와 혼합 후, 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0))과 트리-(o-톨릴)포스핀(tri-(o-tolyl)phosphine)을 첨가 후 교반하는 단계;를 포함한다.

[0048] [화합물 B]

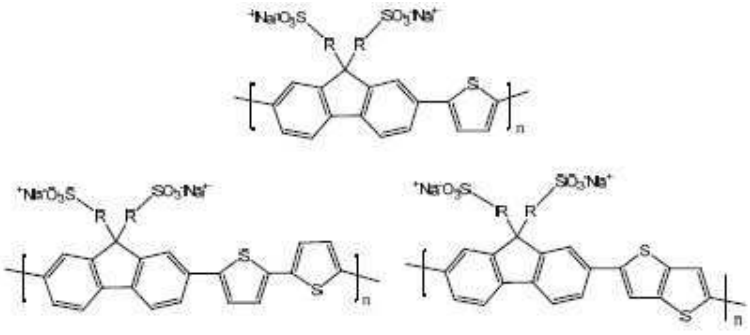


[0049]

[0050] 상기 (1) 단계는 2,7-디브로모-9H-플루오렌(2,7-dibromo-9H-fluorene), 테트라부틸암모늄브로마이드(TBAB)(Tetrabutylammonium bromide, TBAB)를 디메틸 술폭사이드(dimethylsulfoxide, DMSO)에 넣고 교반한 다음 소듐하이드록사이드(NaOH) 수용액에 첨가하고, 1,4-부탄술톤(1,4-butane sultone)을 넣은 후 100℃로 온도를 높여 12 내지 24시간 동안 교반한다. 상온으로 온도를 낮춘 후 아세톤(Acetone)을 혼합 후 정제하여 상기 화합물 A(Sodium-4-(2,7-dibromo-9-(4-sulfonatobutyl)-9H-fluoren-9-yl)butyl sulfite)를 제조할 수 있다.

[0051] 상기 (2) 단계는 상기 (1) 단계에 의하여 제조된 화합물 A와 화합물 B에서 선택된 어느 하나의 화합물을 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF)에 녹인 후, 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0))과 트리-(o-톨릴)포스핀(tri-(o-toyl)phosphine)을 첨가하고 교반한 다음 100℃에서 48시간이상 교반한 다음 반응이 종결되면 차가운 아세톤(acetone)에 부어 재침전한 후 정제하여 하기 화학식 2에서의 화합물을 제조할 수 있다.

[0052] [화학식 2]



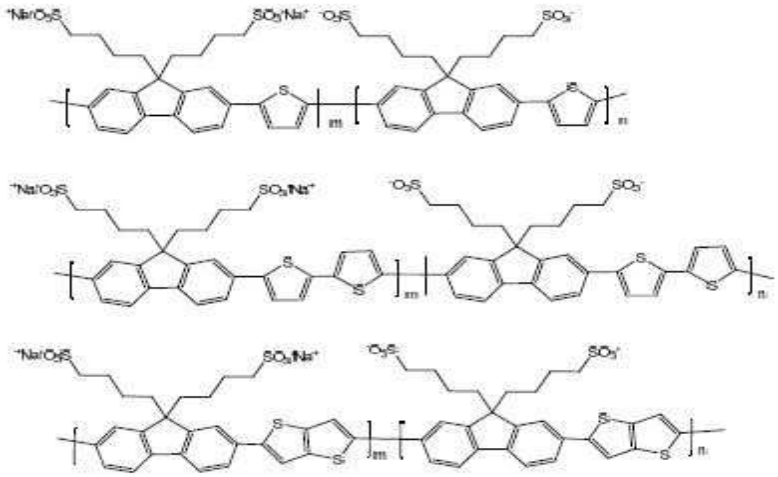
[0053]

[0054] 단, 상기에서 n은 0 내지 1,000,000의 정수이다. R은 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 25의 알킬기이다.

[0055] 또한, 상기 유기 정공 수송 화합물의 제조방법은 상기 (2)단계에서 제조된 화합물에 산화제를 넣고 p-도핑시키는 단계를 더 포함할 수 있다. 보다 상세하게는 상기 (2) 단계에서 제조된 화학식 2로 표시되는 화합물을 증류수(H_2O)에 넣고 용해시킨 후 산화제를 넣고 반응시킨 다음 필터하여 회수하고, 정제하여 p-도핑된 공액 고분자인 하기 화학식 3으로 표시되는 공액고분자의 주쇄에 SO_3^- 작용기를 말단에 가진 유기 정공 수송화합물을 제조할 수

있다. 상기 산화제는 $M_2S_2O_8$ 구조를 가지는 산화제이다. 상기 산화제는 소듐 퍼설페이트(Soduim persulfate), 포타슘 퍼설페이트($K_2S_2O_8$) 및 암모늄 퍼설페이트($(NH_4)_2S_2O_8$)로 이루어진 군에서 선택되는 하나일 수 있다. 소듐 퍼설페이트(Soduim persulfate), 포타슘 퍼설페이트($K_2S_2O_8$) 및 암모늄 퍼설페이트($(NH_4)_2S_2O_8$)은 산화제로써 고분자의 전자를 떼어내어, 고분자 내부에 라디칼(polaron) 도는 음이온을 형성할 수 있다.

[0056] [화학식 3]



[0057]

[0058] 단, 상기에서 m,n은 0 내지 1,000,000의 정수이다. R은 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 25의 알킬기이다.

[0059] 본 발명의 또 다른 형태에 따른 유기 광전변환소자는 상기 본 발명의 일 형태에 따른 유기 정공 수송 화합물 또는 상기 본 발명의 다른 형태의 유기 정공 수송 화합물의 제조방법으로 제조된 유기 정공 수송 화합물을 정공수송층으로 채용할 수 있다. 상기 유기 광전변환소자는 (1) 기판 상에 형성되는 정공수송층; (2) 상기 정공수송층 상에 형성되는 광활성층; 및 (3) 상기 광활성층 상에 형성되는 전극을 포함할 수 있다.

[0060] 상기 정공수송층은 본 발명의 일 형태에 따른 유기 정공 수송 화합물 또는 상기 본 발명의 다른 형태의 유기 정공 수송 화합물의 제조방법으로 제조된 유기 정공 수송 화합물을 정공수송층으로 채용할 수 있다.

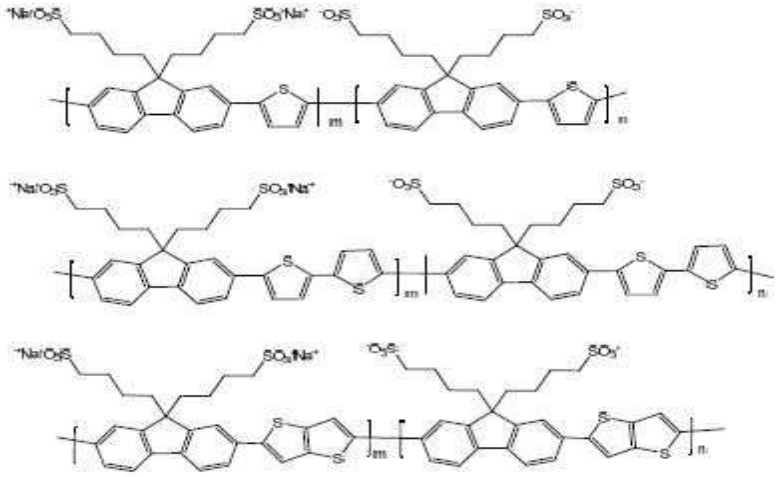
[0061] 또한 상기 전극은 알루미늄(Al), 은(Ag), 금(Au) 및 구리(Cu)로 이루어진 군에서 선택되는 하나일 수 있다. 상기 금속들은 광활성층으로 사용한 PCBM의 LUMO level과 에너지 레벨 매칭이 적절하여 소자 내 원활한 전자 이동이 가능하기 때문에, 전극으로 사용하는 경우 전극의 효율이 향상된다.

[0062] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0063] **실시예 1. 주쇄에 SO_3^- 작용기를 말단에 도입하여 알콜에 용해가 가능한 유기 정공 수송 화합물의 제조**

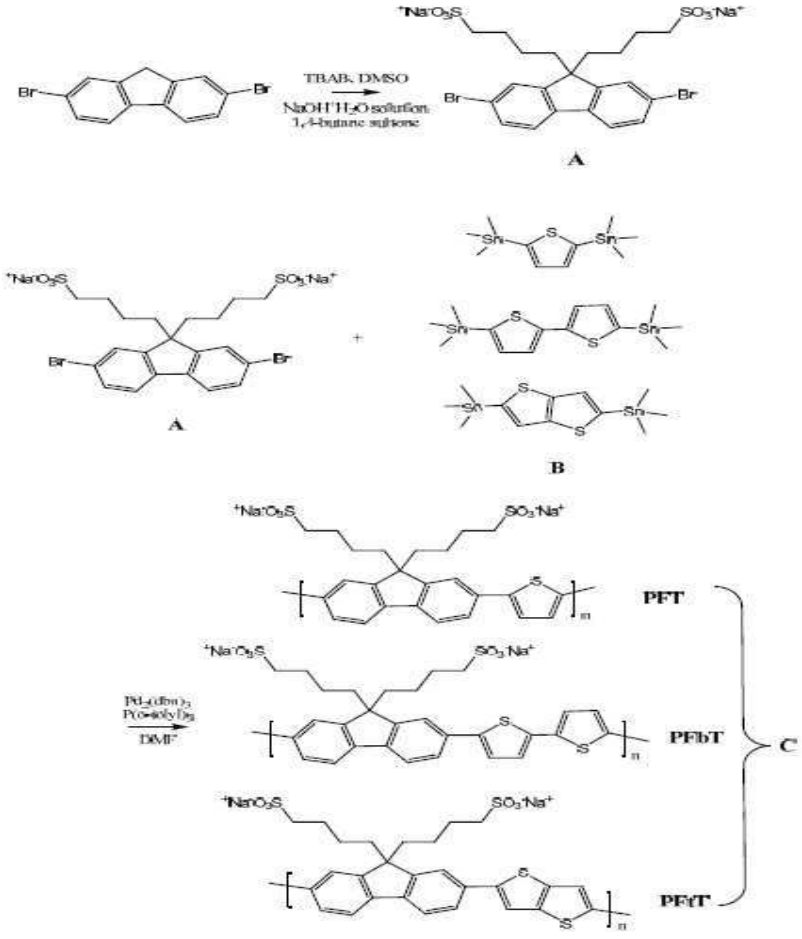
[0064] 본 발명에 있어서 하기 화학식 3으로 표시되는 유기 정공 수송 화합물은 하기 반응식 1의 과정으로 제조될 수 있다.

[0065] [화학식 3]

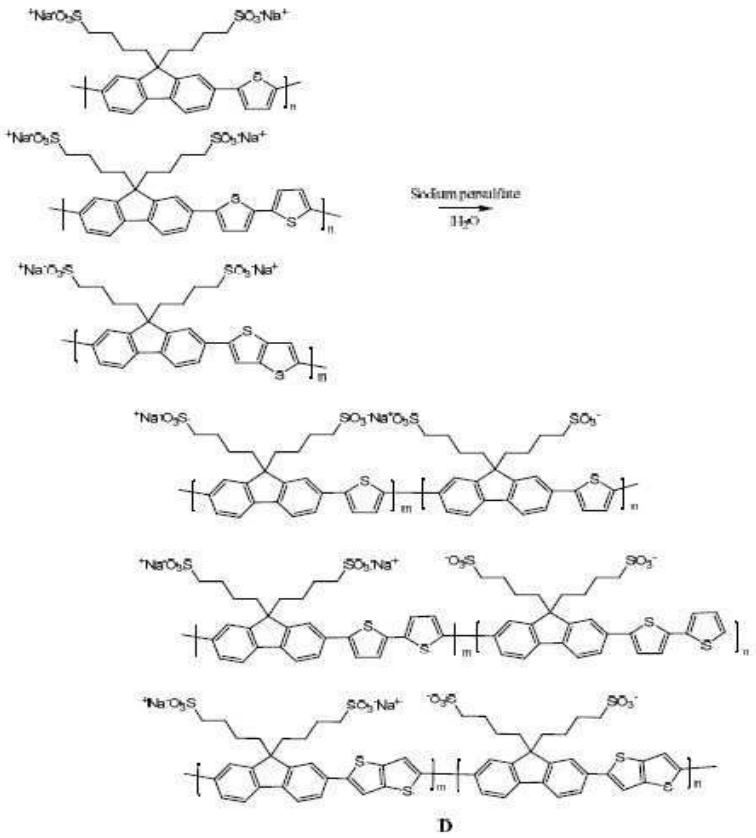


[0066]

[0067] [반응식 1]



[0068]



D

[0069]

[0070] 상기 제조과정을 구체적으로 살펴보면, i) 질소 분위기에서 2,7-디브로모-9H-플루오렌(2,7-dibromo-9H-fluorene) 3g, 테트라부틸암모늄브로마이드(TBAB) 90mg을 디메틸술폭사이드(dimethylsulfoxide, DMSO) 45ml에 넣고 녹인다. 소듐하이드록사이드(NaOH) 3g을 증류수(H_2O) 6ml에 녹여 수용액을 만든 후 10분 이상에 걸쳐 천천히 첨가하고 30분간 교반한다. 1,4-부탄술톤(1,4-butane sultone) 3.15g을 넣은 후 100℃로 온도를 높여 12 내지 24시간 동안 교반한다. 반응이 종결되면 상온으로 온도를 낮춘 다음 100ml의 아세톤(Acetone)에 부어 발생한 침전물을 필터해 회수한다. 얻어진 고체는 아세톤(Acetone)으로 여러 번 씻은 후, 화합물 A 5.2g(수율 88.3%)을 얻었다.

[0071] ii) 질소 분위기에서 상기 화합물 1.28g과 화합물 B를 각각 0.82g(B1), 0.98g(B2), 0.94g(B3)을 건조된 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF) 54ml에 녹인 후 15분 이상 교반한다. 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0)) 92mg과 트리-(o-톨릴)포스핀(tri-(o-tolyl)phosphine) 0.12g을 첨가하고, 100℃로 온도를 높여 48시간이상 교반한다. 반응이 종결되면 차가운 아세톤(acetone) 300ml에 부어 재침전한 후, 발생한 침전물을 필터해 회수한다. 얻어진 고체는 아세톤(Acetone)으로 2회 이상 씻은 후, 화합물 C(반응식 1)를 각각 1.0g(수율 88.5%)(PFT), 0.95g(수율 70.45%)(PFbT), 0.95g(수율 73.1%)(PFtT)를 얻었다.

[0072] iii) 상기 ii)에서 얻어진 화합물 C를 각각 40mg을 증류수(H_2O) 8ml에 넣어 용해시킨 후, 소듐 퍼설페이트(Sodium persulfate) 5.71g을 증류수(H_2O) 10ml에 녹인 수용액을 첨가한다. 3시간 이상 반응시킨 후, 차가운 아세톤(acetone) 300ml를 부어 재침전한 후, 필터하여 회수한다. 회수한 고체는 에탄올(ethanol)에 녹는 부분만 회수하여 화합물 D를 각각 30, 10, 18mg을 얻었다.

[0073] 한편, 상기와 같은 제조과정에 의해 제조된 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물 C는 도 1에 나타낸 UV 스펙트럼 그래프에서 알 수 있듯이 흡광영역의 변화가 더 이상 일어나지 않을 때까지 도핑하였으며, 도핑된 화합물 D의 UV와 PL 스펙트럼에서 알 수 있듯이 소듐이온이 제거된 p-도핑 후, 피크가 단파장으로 이동함을 확인할 수 있었다. 이는 고분자의 환원에 의한 것으로 층간소재로 도입할 시에 태양광의 흡수 및 이에 따른 에너지 손실이 적어 유기 정공 수송층으로 적용 가능성을 보여준다.

[0074] **실시예 2. 유기 광전 변환 소자의 제작**

[0075] 상기 실시예 1에 의해 제조된 유기 정공 수송 화합물 C, D를 이용하여 각각 다음과 같은 조건으로 소자를 제작하였다. 화합물 C와 D를 별도로 각각 메탄올에 용해시켜 0.2㎛ PTFE 실린지 필터를 이용하여 filtering 하였다. 전처리가 완료된 ITO기판과 화합물 C, D를 각각 별로도 용해하여 filter한 용액을 golve box로 이송하였으며, 여러 조건으로 5nm이하의 두께로 spin coating하였다. Spin coating후 120℃에서 10분 동안 열처리하여 잔류용매를 제거하였고, 그 위에 Polymer(PTB7):PCBM으로 이루어진 광활성층 용액을 스핀 코팅하였다. 전극물질을 증착하기 위하여 열증착기(thermal evaporator)의 고진공 챔버(1ㅅ10^{-6} torr 이하)로 이송하였으며, Al(5Å/s, 200nm)으로 전극을 형성하였다.

[0076] **비교예 1. PEDOT:PSS를 이용한 유기 광전 변환 소자의 제작**

[0077] PEDOT:PSS는 0.45㎛ PTFE 실린지 필터를 이용하여 filtering 하였으며, shaker에서 교반하여 PEDOT와 PSS가 상분리 되는 것을 막았다. 전처리가 완료된 ITO기판과 PEDOT:PSS를 filter하여 용해시킨 용액을 glove box로 이송하였으며, 4000rpm으로 30초 동안 30 내지 40nm의 두께로 spin coating 하였다. spin coating후 140℃에서 10분 동안 열처리하여 잔류용매를 제거하였고, 그 위에 Polymer(PTB7):PCBM으로 이루어진 광활성층 용액을 스핀 코팅하였다 전극물질을 증착하기 위하여 열증착기(thermal evaporator)의 고진공 챔버(1ㅅ10^{-6} torr 이하)로 이송하였으며, Al(5Å/s, 200nm)으로 전극을 형성하였다.

[0078] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 상기 실시예에 의한 유기 정공 수송화합물에 대해 설명한다.

[0079] 도 1a 내지 도 1c는 화합물 C의 3개 고분자를 p-도핑하여 화합물 D로 제조하는 과정 중 UV-visible spectrum의 흡광도 측정결과이다. 세 고분자 모두 doping 시간이 길어질수록 흡광영역이 단파장쪽으로 이동하는 것을 확인할 수 있으며, 이러한 흡광 파장의 영역 이동이 더 이상 일어나지 않을 때까지 최대한 doping을 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.

[0080] 도 2a 내지 도 2c는 3개의 화합물 C의 고분자 각각이 화합물 D로 변환되었을 때의 흡광그래프와 PL(발광) 특성을 측정한 그래프를 도시한 것이다. 도 2의 왼쪽 그래프는 흡광그래프로, 도 1에서는 화합물 C의 도핑 정도를 확인하기 위하여 흡광 영역의 변화를 측정한 반면, 도 2의 흡광그래프는 도핑이 완전히 완료된 수 화합물 D 고분자를 회수하여 화합물 C와 화합물 D의 흡광그래프를 비교한 것이다. 화합물 D의 흡광 영역이 화합물 C에 비하여 단파장 영역(지표면에 도달하는 태양광에서 photon 에너지를 적게 포함하는 영역)이기 때문에 대부분의 태양광을 광활성층으로 통과시킬 수 있어 energy harvesting에 유리하다. 도 2의 오른쪽 그래프는 PL(발광) 특성을 측정한 그래프로서, 화합물 D가 화합물 C보다 단파장 영역에서 흡광 특성을 보였으며, PFtT를 제외한 두 고분자는 발광 peak 또한 단파장 영역에서 관찰되었다. PFtT의 경우 도핑 후 단파장으로 흡광 영역의 이동이 다른 두 고분자에 비해 미미 하였는데, 이로 인해 발광 peak 또한 도핑전과 후가 크게 차이가 없었다.

[0081] 도 3a는 PFT 고분자의 도핑 전, 후 에너지 레벨 측정 결과이다. 이는 PEDOT:PSS의 일함수와 PFT 고분자들의 HOMO level을 비교하기 위해 측정한 데이터로, 도 3b에서 도시한 태양전지 소자에 적용 시 하단에 있는 에너지 벤다이어그램을 형성하게 된다. 광활성층으로 사용한 PTB7의 HOMO -5.27eV와 ITO 전극의 일함수 -4.8eV 사이에 HTL의 일함수가 오는 것이 가장 이상적이다. PEDOT:PSS의 경우 -5.0eV로 해당 영역에 일함수가 존재한며, 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 dipole moment에 의한 터널링 효과로 PFT를 투과하여 전극으로 이동한 것을 알 수 있다.

[0082] 도 4 는 화합물 C 중 PFT와 PFbT, 그리고 이 두 고분자를 도핑한 화합물 D에 속하는 고분자 PFT-doped, PFbT-doped을 각각 HTL로 유기태양전지에 적용했을 때 특성 평가 그래프와 표이다. 비교군으로 도입한 PEDOT:PSS와 비교했을 때, PFT-doped는 전류밀도(Jsc)가 증가하면서 PCE 값이 향상되었다. PFbT-doped 고분자 또한 Jsc가 향상되었으나, FF가 소폭 감소하면서 PCE는 PEDOT:PSS와 같은 값을 보였다. 이를 통해 PFT-doped, PFbT-doped 두 고분자는 PEDOT:PSS를 충분히 대체할 수 있는 물질임을 확인할 수 있다. 도핑 전인 PFT와 PFbT 또한 태양전지의 HTL로 도입했을 때 전지로써 소자가 구현 되었으므로 정공수송층으로써 역할을 하는 것을 확인할 수 있다.

[0083] 도 5 는 PFT-doped, PFbT-doped 고분자를 HTL로 적용했을 때 외부양자효율(external quantum efficiency, EQE)을 측정한 결과이다. PEDOT:PSS를 사용했을 대는 400nm 파장에서 외부양효율이 낮다. 이는 400nm 파장의 빛을 흡수하여 생성하는 전하량이 적다는 것을 의미한다. 그러나, PFT-doped, PFbT-doped 고분자를 HTL로 적용했을

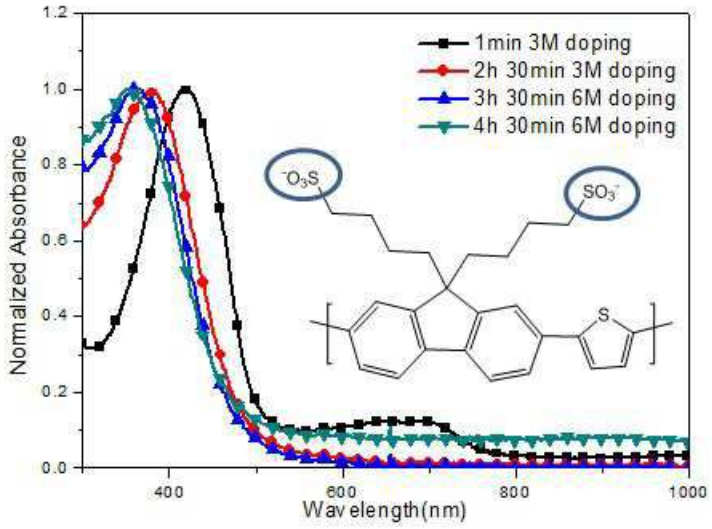
때는 400nm 파장에서 보다 높은 외부양자효율을 보일 뿐만 아니라 550 내지 680nm영역의 파장에서도 소폭이지만 외부양자효율이 증가한 것을 확인할 수 있다. 이로 인해 PFT-doped, PFbT-doped 고분자가 높은 Jsc값을 보인 것을 확인 할 수 있다. Jsc가 14.1ma/cm^2였던 PFT-doped 고분자가 13.8mA/cm^2인 PFbT-doped 고분자에 비해서도 보다 높은 EQE 값을 보였다.

[0084] 도 6 은 PFT-doped 고분자를 이용한 유기태양전지와 PEDOT:PSS를 이용한 유기태양전지의 장기안정성 테스트 결과이다. 용액이 산성을 띠는 PEDOT:PSS에 비해 알코올에 용해시킨 PFT-doped 고분자를 사용한 유기태양전기가 동일 시간동안 효율 감소가 더 적을 확인할 수 있다. 즉, PFT-doped 고분자를 사용한 유기태양전지가 장기안정성이 더 우수하다.

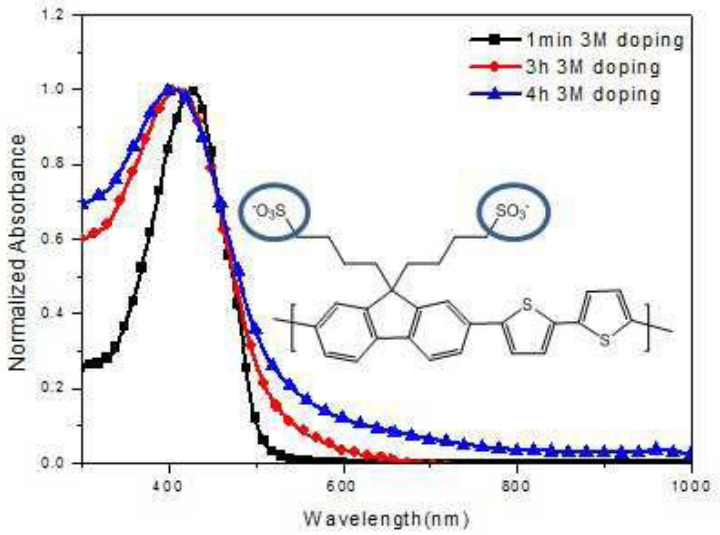
[0085] 이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

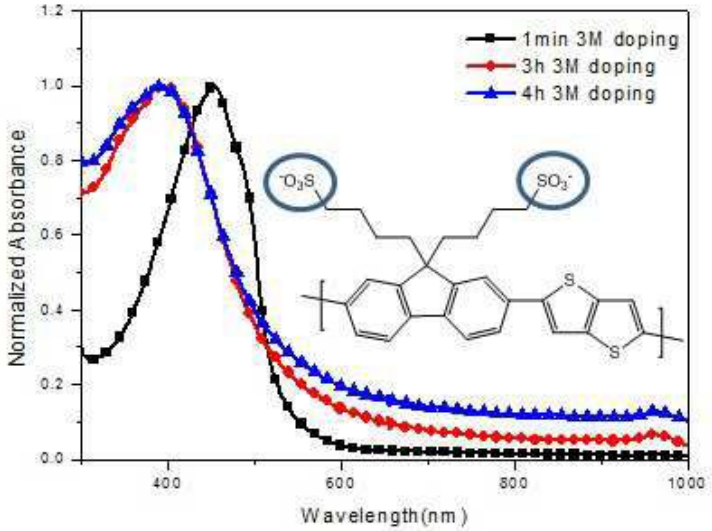
도면1a



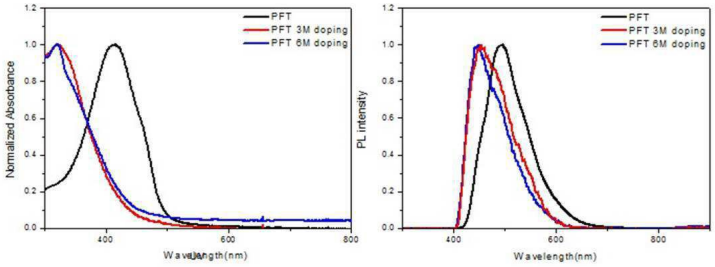
도면1b



도면1c



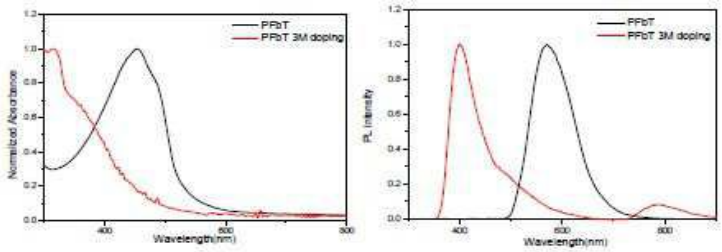
도면2a



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

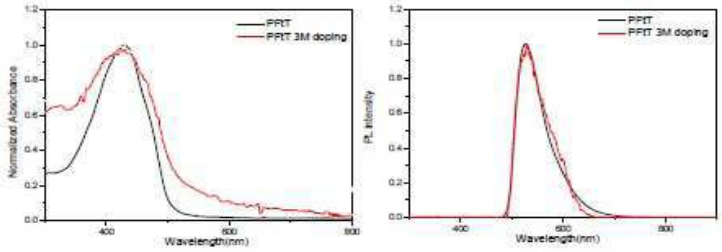
Polymer	Fluorescence
PFT	495
PFT-doped	454

도면2b



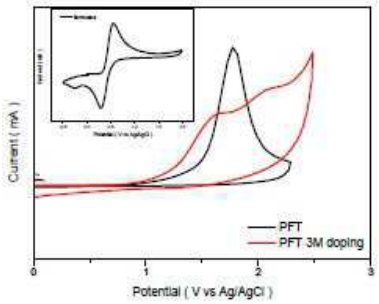
Polymer	UV λ_{max}	E_g	Polymer	Fluorescence
PFbT	464	2.84	PFbT	670
PFbT-doped	518	2.67	PFbT-doped	400

도면2c



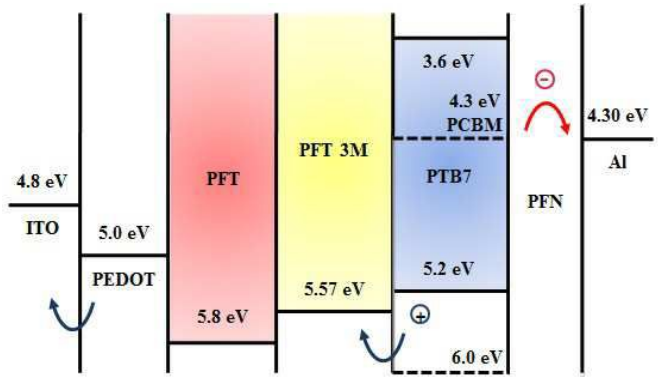
Polymer	UV λ_{max}	E_g	Polymer	Fluorescence
PFtT	480	2.66	PFtT	627
PFtT-doped	422	2.44	PFtT-doped	629

도면3a

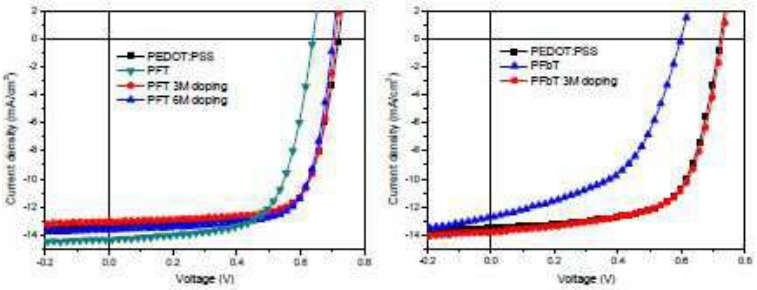


Polymer	HOMO	LUMO
PFT	-5.80	-3.28
PFT 3M	-5.57	-2.71

도면3b



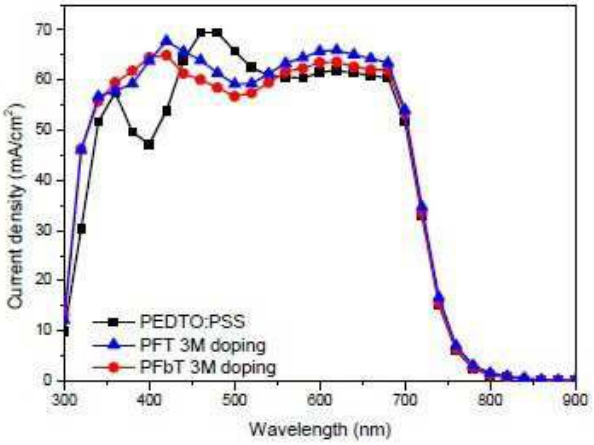
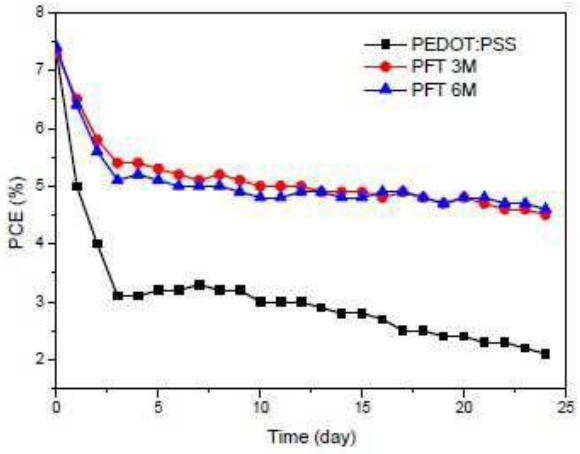
도면4



HTL polymer	J_{sc} [mA/cm^2]	Voltage [V]	FF [%]	PCE [%]
PEDOT:PSS	13.5	0.717	72.9	7.6
PFT	14.3	0.636	66.1	6.5
PFT-doped	14.1	0.717	71.2	7.7

HTL polymer	J_{sc} [mA/cm^2]	Voltage [V]	FF [%]	PCE [%]
PEDOT:PSS	13.5	0.717	67.2	6.9
PFbT	12.7	0.596	51.3	4.1
PFbT-doped	13.8	0.737	64.1	6.9

도면5



도면6