(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년06월21일
(11) 등록번호 10-1043047
(24) 등록일자 2011년06월14일

(51) Int. Cl.
H01L 31/042 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0032478
(22) 출원일자 2010년04월09일
심사청구일자 2010년04월09일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020090053949 A
JP2001196662 A
JP2009246355 A
KR1020100026368 A

(73) 특허권자
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 가좌동 900
(72) 발명자
김윤희
경상남도 진주시 평거동 들말흥한아파트 110동 1301호
박진희
경상남도 마산시 양덕동 한일3차아파트 310동 1401호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
권오식, 김종관, 박창희

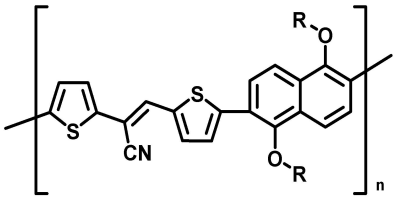
전체 청구항 수 : 총 6 항 심사관 : 임동우

(54) 알콕시 나프탈렌기를 포함하는 새로운 유기태양전지 재료 및 이를 이용한 태양전지 소자

(57) 요 약

본 발명은 좁은 밴드갭, 높은 개방전압, 높은 단락전류를 가져 고효율 특성을 나타내는 하기 화학식 1로 표시되는 신규한 교대공중합체 및 이를 포함하는 유기박막 태양전지에 관한 것이다.

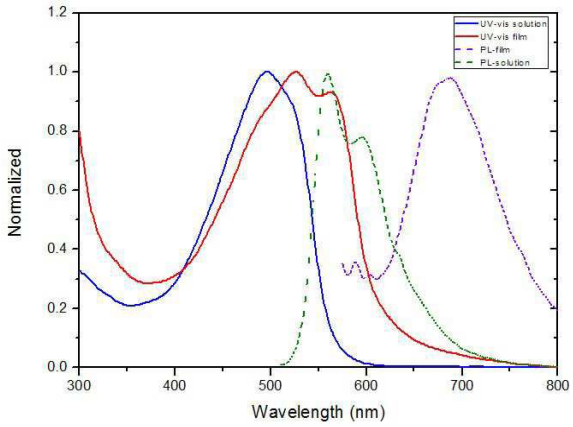
[화학식 1]



[상기 화학식 1에서, R은 (C1-C30)알킬이고, n은 20 내지 4000에서 선택되는 정수이다.]

본 발명에 따른 교대공중합체는 소자 적용 시에 스핀 코팅 공정이 가능하고, 우수한 광흡수성, 전기전도성, 광기전력, 및 발광 특성을 제공할 수 있어 유기 박막 태양전지, 유기 박막 트랜지스터, 유기 전기 발광 소자 등과 같은 다양한 방면에 응용할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

이민정

경상북도 구미시

권준호

경상남도 진주시 가좌동 가좌 주공그린빌아파트

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 03-2009-0182 / 03-2009-0475

부처명 교육과학기술부 / 교육과학기술부

연구관리전문기관

연구사업명 R&E-2009 / 핵심(협동)사업

연구과제명 학생 주도적 방법에 의한 녹색 산업용 신규 유기 반도체의 설계, 합성, 소자제작 / 용액 공정에 기반한 고효율의 유기 적층 태양전지의 개발

기여율

주관기관 기초과학연구소 / 기초과학연구소

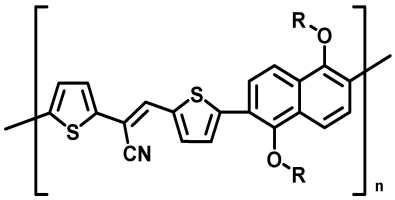
연구기간 2009년 3월 1일~2010년 2월 28일 / 2009년 9월 1일~2010년 8월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 교대공중합체.

[화학식 1]

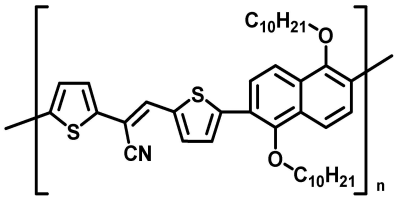


[상기 화학식 1에서, R은 (C1-C30)알킬이고, n은 20 내지 4000에서 선택되는 정수이다.]

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 교대공중합체는 하기 구조로 표시되는 교대공중합체.



[n은 20 내지 4000에서 선택되는 정수이다.]

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에서 선택되는 어느 한 항의 교대공중합체로 제조되는 광활성층.

청구항 4

제 3항의 광활성층을 포함하는 유기박막 태양전지.

청구항 5

제 1항 또는 제 2항에서 선택되는 어느 한 항의 교대공중합체를 유기 반도체 물질로서 포함하는 유기 박막 트랜지스터.

청구항 6

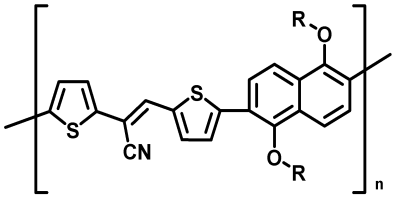
제 1항 또는 제 2항에서 선택되는 어느 한 항의 교대공중합체를 발광 물질로서 포함하는 유기 전기 발광 소자.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 좁은 밴드갭, 높은 개방전압, 높은 단락전류를 가져 고효율 특성을 나타내는 하기 화학식 1로 표시되는 신규한 교대공중합체 및 이를 포함하는 유기박막 태양전지에 관한 것이다.

[0002] [화학식 1]



[0003]

[0004] [상기 화학식 1에서, R은 (C1-C30)알킬이고, n은 20 내지 4000에서 선택되는 정수이다.]

[0005] 본 발명에 따른 교대공중합체는 소자 적용 시에 스핀 코팅 공정이 가능하고, 우수한 광흡수성, 전기전도성, 광기전력, 및 발광 특성을 제공할 수 있어 유기 박막 태양전지, 유기 박막 트랜지스터, 유기 전기 발광 소자 등과 같은 다양한 방면에 응용할 수 있다.

배 경 기 술

[0006] 공액구조를 가지는 유기물의 경우 유기물임에도 불구하고 반도체적 성격을 가지고 있어 유기반도체를 이용하여 유기태양전지(organic solar cell), 유기전기발광 디스플레이(OLED : organic light-emitting diode), 유기박막트랜지스트(OTFT : organic thin-film transistor), 유기라디오파 인식장치(ORFID : organic radio frequency identification), 유기 센서, 유기 집적회로, 유기물 레이저 등 여러 가지 분야에 적용한 다양한 연구들이 현재 전자산업에 응용될 수 있다.

[0007] 지구온난화 등 환경문제로 화석에너지의 사용은 축소되어야 한다는 소리가 커지고 청정 대체에너지 사용이 촉구되고 있어 세계 각국은 대체 에너지원 개발에 막대한 투자를 하고 있으며 그 중 에너지 자원량이 가장 많은 태양전지에 관심을 가지고 있다. 그러나 현재 생산된 태양전지의 약 90%가 결정성 실리콘 태양전지로 대부분이 이것을 사용하고 있지만 결정성 실리콘의 높은 생산단가 및 가공의 어려움 때문에 그 응용이 제한될 수 밖에 없다. 그래서 유기물 반도체를 이용한 유기박막 태양전지는 값싼 유기물을 사용함과 동시에 용액공정을 통한 높은 생산성, 전체 소자의 두께가 수 백 nm에 불과하고 유연성 있게 제작할 수 있어 실용화가 된다면 가장 바람직한 태양전지이다. 유기박막 태양전지는 1986년에 C. Tang이 처음 태양전지의 실용화 가능성을 제시했고 2000년대 들어 보다 집중적인 연구들이 진행되면서 현재 최고 6% 내외의 에너지 전환효율이 발표되고 있다. 또 이론적으로는 10% 에너지 전환효율까지도 가능하다는 예측은 유기박막 태양전지의 실용화의 전망을 매우 밝게 하고 있다. 이제까지의 유기박막 태양전지에 관한 연구는 알려진 재료(ex. P3HT; poly(3-hexylthiophene))들을 최적화시키는 방법을 통하여 효율의 향상을 주로 연구하였다. 그러나 소자의 최적화가 어느 정도 이루어진 현재 시점에서는 새로운 재료개발이 시급하다.

[0008] 재료 개발 부분에서는 2000년 이전에는 대부분 단분자 구조에서의 합성이 이루어졌으며 효율은 1% 미만의 낮은 수준에 머물러 있다가, 2000년 이후 현재까지 새로운 고분자와 다양한 acceptor의 개발이 서로 맞물려 급속한 효율의 향상이 이루어지고 있다. 2000년 초에 가장 먼저 단분자 유기박막 태양전지가 효율의 혁신이 이루어졌고, 뒤이어 PPV계와 polythiophene계 donor 고분자에 PCBM을 acceptor로 적용한 태양전지로(PPV계 고분자(2~3%), polythiophene계 고분자(4~6%), 가장 최근에는 low band gap 고분자를 적용한 태양전지의 개발로 효율이 급속히 올라가는 추세이다. 그러나 아직까지는 p-type 유기태양전지 재료들로 polythiophene 계열의 유기태양전지가 많이 연구되고 있다. 그러나 polythiophene 계열은 좁은 흡수파장과 낮은 산화안정성(높은 HOMO Level) 등의 단점으로 인해 새로운 재료의 연구 개발이 필요한 실정이다.

[0009] n-type 재료의 경우에도 높은 전자이동도를 가지는 장점으로 C_{60} 계열이 많이 연구되고 있는데, fullerene (C_{60}) 자체 혹은 C_{60}이 유기용매에 잘 녹도록 설계된 PCBM등이 사용되고 있다. 이들은 반도체 고분자와 복합하여 bulk-heterojunction 구조재로 많이 사용되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 따라서, 본 발명자들은 기존의 우수한 태양전지 재료들을 참고하여 여러 가지의 새로운 유기박막 태양전지용 donor 물질들을 설계하고 좁은 밴드갭과 깊은 HOMO 값을 통한 큰 개방전압(Voc), 그리고 높은 이동도에 의한 높

은 단락 전류(Jsc)를 가져 고효율 특성을 가질 것으로 예상되는 새로운 유기박막 태양전지용 donor 물질을 선택하여 합성하고 그 물성을 평가하여 본 발명을 완성하였다.

[0011] 본 발명의 목적은 전자 공여와 전자 당김 기를 동시에 가져 좁은 밴드갭, 높은 이동도 특성 및 깊은 HOMO를 갖는 교대공중합체를 제공하는 것이다.

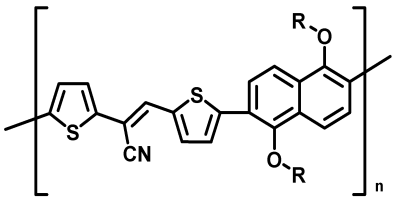
[0012] 본 발명의 목적은 용해도 특성 차이를 이용하여 분자량이 상이한 교대공중합체를 분리하는 방법을 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 다른 목적은 상기 교대공중합체를 포함하는 유기 박막 태양전지, 유기 박막 트랜지스터 및 유기 전기 발광 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명은 좁은 밴드갭, 높은 개방전압, 높은 단락전류를 가져 고효율 특성을 나타내는 하기 화학식 1로 표시되는 신규한 교대공중합체 및 이를 포함하는 유기박막 태양전지에 관한 것이다. 본 발명에 따른 교대공중합체는 소자 적용 시에 스핀 코팅 공정이 가능하고, 우수한 광흡수성, 전기전도성, 광기전력, 및 발광 특성을 제공할 수 있어 유기 박막 태양전지, 유기 박막 트랜지스터, 유기 전기 발광 소자 등과 같은 다양한 방면에 응용할 수 있다.

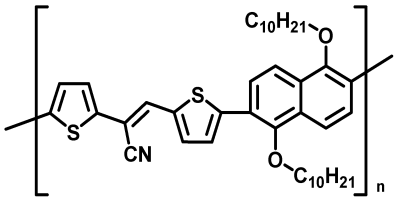
[0015] [화학식 1]

[0016] 

[0017] [상기 화학식 1에서, R은 (C1-C30)알킬이고, n은 20 내지 4000에서 선택되는 정수이다.]

[0018] 상기 화학식 1의 교대공중합체를 구성하는 알콕시나프탈렌기 유도체는 나프탈렌기는 공액구조를 가지는 매우 안정한 구조로, 산화 안정성이 우수할 뿐만 아니라, 알콕시의 길이 조절이 가능하다. 긴 사슬을 갖는 알콕시기는 전자를 공여할 수 있으면서 용해성과 자기 조립 성질을 가질 수 있어 결정성 성질을 높일 수 있는 구조이다. 또 2개의 티오페닐 아크릴로니트릴 구조의 경우 두 개의 티오펜이 이중결합으로 연결되어 평면 구조를 가지면서 니트릴기의 전자 끄는 효과를 갖는 구조이다. 상기한 알콕시나프탈렌 유도체와 티오페닐아크릴로니트릴의 공중합 구조는 전자 공여와 전자 당김 기를 동시에 가지므로 좁은 밴드갭, 높은 이동도 특성 및 깊은 HOMO를 가지게 된다.

[0019] 본 발명의 교대공중합체는 하기 구조로 표시되는 교대공중합체일 수 있다.

[0020] 

[0021] [n은 20 내지 4000에서 선택되는 정수이다.]

[0022] 또한, 상기 교대공중합체의 분자량은 수평균분자량으로 5,000 내지 1,000,000을 가지며, 상기 교대공중합체는 Suzuki반응 등 잘 알려진 유기반응을 통해 합성이 가능하다.

[0023] 본 발명에 따른 화학식 1의 교대공중합체는 일반적인 유기용매에 잘 녹아 상온 스핀코팅 공정이 가능하여 단순

한 공정을 통해 구부림이 가능한 플라스틱 기판 위에 유기 고분자 박막 태양전지 소자(organic polymer thin film solar cell) 등을 제작할 수 있다. 또한, 본 발명은 상기 교대공중합체를 유기반도체, 유기 전기 발광, 또는 광활성층 물질로 이용할 수 있어 유기 박막 태양전지, 유기 박막 트랜지스터, 유기 전기 발광 소자 등과 같은 다양한 방면에 응용할 수 있다.

발명의 효과

[0024] 본 발명의 교대공중합체는 바이티오페닐아크릴로니트릴과 알콕시 나프탈렌과의 교대 중합으로 이루어진 구조로, 전자공여와 전자당김 기를 동시에 가지고 있어 좁은 밴드갭, 높은 이동도 특성 및 깊은 HOME 특성을 가지고 있어 큰 개방전압(Voc) 및 높은 단락 전류(Jsc)를 가져 OTFT용 유기 반도체 재료 및 $PC_{70}BM$과의 높은 용해성을 보여 재현성 높은 유기 박막 태양전지 재료로 유용하게 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1 - 고분자 GSH26의 UV - PL 스펙트럼

도 2 - 고분자 GSH26의 CV 스펙트럼 I

도 3 - 고분자 GSH26의 CV 스펙트럼 II

도 4 - 고분자 GSH26의 DSC 스펙트럼

도 5 - 고분자 GSH26의 TGA 스펙트럼

도 6 - 고분자 GSH26 필름의 온도에 따른 흡광도 변화

도 7 - 실시예2에서 제조된 태양전지의 특성 (A-V)

도 8 - 실시예 2에서 제조된 태양전지의 특성 (IPCE(%)-파장(nm))

도 9 - donor형 고분자(GSHS26) 박막과 블렌드된 막의 GIXS

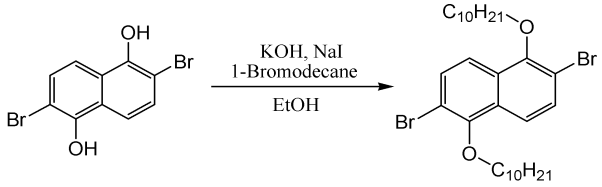
도 10 - donor형 고분자(GSHS26) 박막과 블렌드된 막의 TEM 사진

도 11 - p-형 트랜지스터 곡선 및 식

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 명확히 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적에 불과하며 발명의 영역을 제한하고자 하는 것은 아니다.

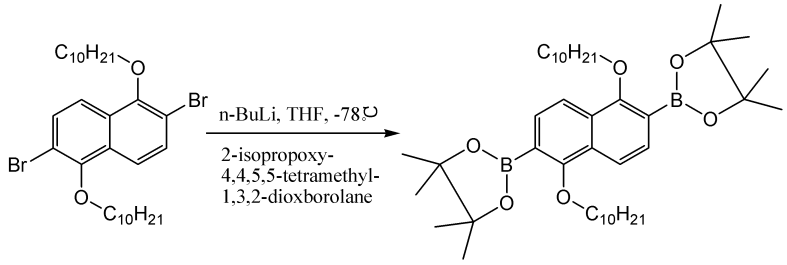
[0027] 제조예 1: 2,6-다이브로모-1,5-데실옥시나프탈렌 (2,6-dibromo-1,5-decyloxynaphtalene) 의 합성



[0028]

[0029] 250 mL 플라스크에 에탄올 (15 mL) 용매에서 KOH (0.075 g, 0.45 mmol), $C_{22}H_6Br_2O_2$ (1.5 g, 4.5 mmol)을 넣고 1-브로모데칸 (2.187 g, 9.9 mmol)을 넣고 48시간 동안 환류한다. 플라스크의 온도를 상온으로 식힌 다음, 물에 침전시킨 후 생성된 고체를 거르고 순도를 높이기 위해 헥산을 이용하여 칼럼으로 분리하여 목적화합물인 2,6-다이브로모-1,5-데실옥시나프탈렌을 수득한다. 수율: 25%, ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$) [ppm] δ 7.76 (d, 2H), 7.62 (d, 2H), 4.08 (t, 4H), 1.96 (m, 4H), 1.59 (m, 4H), 1.37 (m, 24H), 0.91 (m, 6H). FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 2950 (aliphatic C-H str), 3050 (aromatic C-H str), 1180 (aromatic C-Br str)

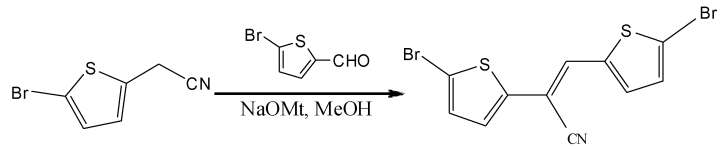
[0030] 제조예 2: 보레이트(Borate) 화합물의 합성



[0031]

[0032] 100 mL 3-구 플라스크에 $C_{30}H_{46}Br_2O_2$ (0.5 g, 0.83 mmol)를 넣고 THF를 넣는다. 이 때 n-BuLi의 반응성 때문에 질소기류에서 진행시킨다. 액체질소를 이용하여 -78 ℃로 낮추고, n-BuLi(0.7 mL 1.75 mmol)을 주입하고 1시간 동안 -78 ℃에서 교반한다. $C_9H_{19}BO_3$ (1.377 g, 7.4 mmol)를 주입한다. 상온에서 하룻밤동안 교반한 후, HCl로 워-컵(work-up)하면 borate가 깨져버릴 수 있기 때문에 물로 워-컵(work-up)한다. 에틸아세테이트와 분별 깔때기로 추출해 내고 $MgSO_4$를 이용하여 수분을 제거한다. 감압여과장치로 거른 후, 헥산을 이용하여 칼럼으로 분리하여 목적화합물인 보레이트 화합물을 수득한다. 수율: 35%, ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$) [ppm] δ 7.94 (m, 2H), 7.76 (m, 2H), 4.08(m, 4H), 1.96 (m, 4H), 1.59 (m, 4H), 1.41(s, 24H), 1.37 (m, 24H), 0.91 (m, 6H) FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 3100 (aromatic C-H str), 2900 (aliphatic C-H str)

[0033] 제조예 3: (E)-2,3-비스(5-브로모티오펜-2-일)아크릴로나이트릴 ((E)-2,3-Bis(5-bromothiophen-2-yl)acrylonitrile)의 합성

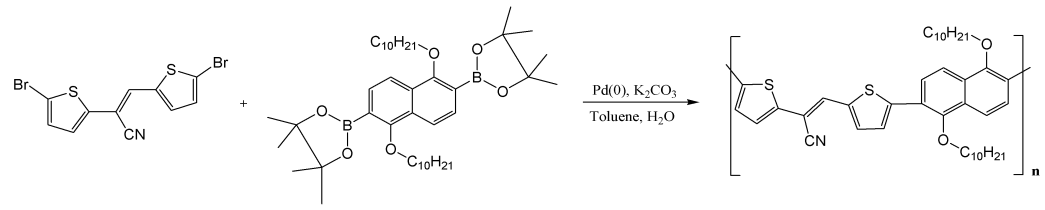


[0034]

[0035] 3-구 플라스크를 스텐드에 고정 시켜놓고 토치를 이용해 물기를 제거한 뒤 질소 기류 하에서 MeOH (20 mL)를 주입한 후 5-브로모-2-티오펜 아세토나이트릴 (0.5 g, 2.47 mmol)를 넣고 5-브로모티오펜-2-카브알데하이드 (0.47 g, 2.47 mmol)를 주입하고 NaOMe (0.13 g, 2.47 mmol)를 넣는다. 상온에서 12시간 반응 후 침전된 고체를 감압여과장치로 거른다. 다이클로로메탄을 이용하여 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 목적화합물인 (E)-2,3-비스(5-브로모티오펜-2-일)아크릴로나이트릴을 수득한다. 수율: 52%, ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$) [ppm] δ 7.27(d,1H), 7.26(s,1H), 7.10-7.07(t,2H), 7.02(d,1H) FT-IR(KBr,cm^{-1}): 3024(aromatic C-H str), 2214(nitrile C≡N str)

[0036] **실시예. 교대 공중합체의 합성**

[0037] **실시예 1. 고분자(GSHS26)의 합성**



[0038]

[0039] 1구 플라스크에 $C_{11}H_5Br_2S_2N$ (0.173 g, 0.25 mmol), $C_{42}H_{70}O_6B_2$ (0.15 g, 0.3 mmol), 2M K_2CO_3(1.5 mL) 및 용매로 toluene을 넣는다. $Pd(PPh_3)_4$는 O_2와 반응하여 깨질 수 있기 때문에 N_2를 주입하여 O_2를 미리 30분간 없애준 다음, $Pd(PPh_3)_4$ (0.01g, 0.008mmol)를 넣고, 48시간 동안 환류한다. 고분자가 생성되면 고분자의 양 말단에 반

응성이 큰 Br과 보레이트(borate)가 결합되어 있어 물질의 효율을 떨어뜨릴 수 있으므로 이를 없애기 위해 end-cap과정(페닐브로마이드를 먼저 넣어주고 30분 후 페닐보레이트를 넣어준다)을 수행한다. 마지막으로 2N HCl로 워-컵(work-up) 한 뒤 침전시켜 목적화합물인 고분자 **GSHS26**을 수득한다. 수율: 45 %, ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$) [ppm] δ 7-8(m , 9H), 4.0(d, 4H), 0.5-2(m , 38 H), FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 3100 (aromatic C-H str), 2950 (aliphatic C-H str), 2214(nitrile C≡N str)

[0040] 상기 ^{1}H-NMR에서 7.3-8 ppm 부근의 방향족 수소와 4 ppm 부근에서 산소옆 수소 그리고 2.0-0.8 ppm에서 지방족 수소의 비가 9:4:38로 나타나는 것으로 고분자가 합성되었음을 알 수 있으며, IR 스펙트럼에서는 방향족 C-Br은 사라지고 방향족 C-H 신축이 3100 cm^{-1}, 지방족 신축이 2950 cm^{-1} 그리고 nitrile C≡N이 2214 cm^{-1}에 나타나는 것으로 고분자 **GSHS26**가 합성되었음을 확인 할 수 있었다.

[0041] 고분자 **GSHS26**의 정제

[0042] 고분자 **GSHS26**는 여러 번의 침전과 컬럼 그리고 Sohxlet 방법을 이용하여 정제하였다. 컬럼을 사용한 정제에서 용해도가 낮은 용매(toluene)를 이용하여 저분자량의 고분자 재료를 먼저 얻은 다음 용해도가 우수한 용매(chloroform)를 사용해서 고분자량의 재료를 얻는 방법을 이용하여 분자량의 차이가 다른 고분자 재료를 분리하였다. 분리된 고분자 재료는 각각 Soxhlet하여 톨루엔 용액으로 정제하여 각각 침전시켰다.

[0043] 각각의 고분자 재료를 클로로포름 용액에 녹여 겔침투크로마토그래피(Gel permeation chromatography)방법으로 (polystyrene standard)를 이용하여 고분자의 분자량을 측정하였다. 하기 표 1은 합성된 고분자 **GSHS26**의 GPC 결과로 톨루엔 정제의 경우 질량 평균분자량이 14000, 수평균분자량이 10000, 분산도 1.37인 반면에, 클로로포름으로 정제한 경우 중량평균분자량이 45000, 수평균분자량은 30000 분산도 1.46의 값으로 용출시킨 용매에 따른 다른 분자량 결과를 얻었다. 일반적으로 높은 분자량이 좋은 재료 특성을 가지는데 용해성이 떨어지는 용매로 저분자량을 제거하고 좋은 용해성을 갖는 용매로 고분자량의 재료를 확보 할 수 있게 되었다.

[0044] [표 1]

[0045]

GPC (gel permeation chromatography)			
Polymer	M_w	Mn	PDI
톨루엔	14115	10236	1.37
클로로포름	44791	30483	1.46

[0046] 고분자 **GSHS26**의 광학적 특성 (UV/ PL spectrum)

[0047] 합성된 고분자 **GSHS26**의 광화학적 특성을 조사하기 위해 UV-vis spectrum 과 PL(Photo luminescence) spectrum을 측정하였다. UV-vis spectrum은 합성된 재료가 어느 파장대의 빛을 흡수하는지, PL (Photoluminescence)은 합성된 재료가 어느 파장대의 빛을 방출하는 가를 보여준다. 스펙트럼은 고분자 시료를 클로로포름에 녹인 용액상태나 필름 상태로 측정하였다[도 1]. 용액상 흡수 스펙트럼에서는 최대 흡수 peak는 496 nm이었으며, 필름상 흡수 스펙트럼에서는 527 nm, 564 nm에서 흡수하는 것으로 보아 합성된 고분자가 넓은 영역에 걸쳐 빛을 흡수하며 분자는 평면성을 가지고 분자간 상호작용이 큰 재료임을 알 수 있다. 그리고 PL spectrum 에서도 용액상에서는 최대 발광이 562nm, 595 nm 부근이었고 필름에서는 685 nm로 많이 red-shift 되어 분자가 평면성이고 분자간 상호작용이 큰 재료임을 알 수 있었다. 흡수 스펙트럼의 가장 장파장 흡수 영역으로부터 물질의 광화학적 밴드갭(band gap)을 계산 할 수 있는데 스펙트럼에서 (UVedge = 670 nm)임을 알 수 있었다. 계산된 값에 의하면 재료의 광학적 밴드갭은 1.85 eV로 나타나 좁은 밴드갭을 갖는 장파장 영역을 잘 흡수 할 수 있는 값을 가지는 것으로 나타났다.

[0048]
$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = (6.626\times10^{-34})\times\frac{2.99792458\times10^{8}}{670\times10^{-9}} = 2.96\times10^{-19} = 1.85\,eV$$

[0049] 고분자 GSHS26의 전기화학적 특성 (Cyclovoltammetry)

[0050] 고분자의 전기화학적인 성질을 이용해 재료의 산화환원 준위를 측정하기 위해 CV (Cyclo Voltammetry)를 측정해 보았다[도 2 및 도 3]. 이는 전압을 가해서 어느 전압의 세기로부터 물질의 산화와 환원이 시작되는 것으로부터 산화 전위와 환원 전위를 구하고 이것을 이용해서 물질의 HOMO (Highest ccupied molecular orbital) 준위와 LUMO (Lowest unoccupied molecular orbital) 준위를 측정 할 수 있다. 합성된 고분자 재료의 경우 환원 준위는 관측되지 않았으며 산화준위는 1.0 V로 측정 되었다. 측정된 산화준위로부터 다음과 같은 환산인자를 더해서 HOMO 준위를 계산하였다. 고분자는 좁은 밴드갭을 가지면서 깊은 HOMO 준위를 갖고 있어 산화 안정성이 우수하고 태양전지의 효율을 높일 수 있는 큰 개방전압 (Voc)을 가질 것으로 예상된다.

[0051] $$\text{HOMO} : 1.0(oxidation\,on\,set) + 4.4 = 5.4\,eV(HOMO)$$

[0052] HOMO 준위와 UV-edge에서 계산한 광화학적 밴드갭으로부터 LUMO 준위를 계산해 보면 LUMO는 3.3 eV로 나타났다.

[0053] [표 2]

[0054]

UV edge	HOMO	LUMO	Band Gap
670nm	5.4eV	3.55eV	1.85eV

[0055] 고분자 GSHS26의 열안정성 (TGA, DSC 분석)

[0056] TGA(Thermo gravimetric Analysis)와 DSC(Differential Scanning Calorimetry)는 재료의 열안정성을 측정하는 기준이 되는 자료뿐만 아니라 열처리로 소자특성을 더 증가시키게 하는 기준이 되는 자료이다. 특히 뜨거운 태양열에서 작동되는 태양전지의 열안정성 확보는 유기태양전지에서는 매우 중요한데 TGA는 열 중량 분석으로, 열에 의해 분자가 분해되는 온도를 확인 할 수 있다. 그리고 DSC는 시차 열량 분석으로 열전이 온도를 확인할 수 있다. 열전이 peak의 크기로부터 유리 전이 온도(Tg)나 melting point (mp)등을 측정할 수 있다. 또 이런 열전이 온도로부터 열처리온도 등을 조사할 수 있다. 합성된 재료의 열중량분석 결과 weight loss 가 340℃에서 관측되는 것으로부터 합성된 재료는 열분해 특성이 매우 우수한 것으로 나타났다[도 5]. 또 DSC에서 열전이 현상이 200℃에서 관측되었는데 peak의 크기가 유리전이온도보다는 큰 흡수 peak이고 melting point 보다는 작은 흡수 peak로 긴 곁사슬의 melt 전이로 추정된다[도 4]. 결과로부터 긴 알킬사슬은 재료의 배열 특성을 증가시켜 결정화도를 높이는 데 기여하는 것으로 예측된다.

[0057] **실시예 2. 태양전지 소자의 제작**

[0058] 상기 실시예 1에서 합성된 donor 고분자(GSHS26)와 $PC_{70}BM$을 다이클로로벤젠 용매에서 24시간 동안 혼합시켜둔다. (DI water, CMOS aceton, IPA)등으로 ITO glass를 세척하고 UV-O_3으로 처리한 다음 에 모든 시료와 기구를 넣고 PEDOT-PSS를 40 nm 두께로 스핀 코팅한 후 건조시키고, 상기 혼합 용액을 100 nm 두께로 스핀 코팅한다. 진공 챔버 속에서 마스크를 씌운 후 고진공 상태에서 LiF를 5 nm 두께로 증착하고 연이어서 전극인 Al을 증착시킨다.

[0059] **태양전지 특성**

[0060] 태양전지 특성을 조사하기 위해서 합성한 고분자 (GSHS26)를 donor형으로 하고 $PC_{70}BM$을 accept형으로 하여 1:4 조성비로 다이클로로벤젠 용매에 블랜드시켜 필름을 제작한 후 흡광도를 조사하였다. 도 6은 필름의 온도를 변화 시키면서 흡광도를 측정한 그래프로 온도에 따라 흡광도 변화는 크지 않으며 가시광선 전 영역에 걸쳐 흡수를 하고 있어 효율이 우수한 태양전지 재료로 사용될 있을 것으로 예상된다.

[0061] 도 7 및 도 8은 태양전지 특성을 측정한 그래프로 Voc(V)는 0.88 V 이고 Jsc(mA/cm^2) 는 5.6 mA 였으며 FF (%)는 59.1% 로 측정되어 태양전지의 효율은 2.9 %로 관측되었다.

[0062] 또한, 태양전지 효율을 알아보기 위하여 donor형 고분자(GSHS26) 박막과 블렌드된 막의 GIXS를 측정하여 보았다

[도 9]. donor형 고분자(GSHS26)자체 박막은 온도에 관계없이 좋은 결정성을 가지는 재료로 판명되었고, 블렌드된 막의 경우 온도에 관계없이 무정형 성질을 보였다. 이런 무정형 특성은 TEM 사진(도 10)으로도 확인 가능 하였는데 아래 사진에서 보면 아주 작은 분자 수준으로 donor형 고분자(GSHS26) 와 $PC_{70}BM$이 잘 섞여져 있는 것을 확인 할 수 있었다.

[0063] 이로부터 donor형과 acceptor형이 잘 섞여져서 넓은 접촉 면적을 가져 전하 분리는 용이하나 결정성이 부족하므로 이동성이 떨어지는 것으로 예상되어 태양 전지 효율이 2.9%정도로 나타난 것으로 보인다. 다른 제작 공정이 필요 없어 생산성이 높아 유리한 무정형 blend 막들의 경우에 1% 이하인 것에 비해서는 새로운 무정형 고분자로서는 매우 높은 우수한 효율 특성을 보였다. 용매조건이나 조성비 변화에 의해 더 높은 효율을 가질 것으로 예측된다. 또 앞에서 얻어진 저분자량 재료의 경우 상대적으로 낮은 1.5% 대의 효율을 보여 태양전지 효율이 분자량에 의존함을 확인 할 수 있었다.

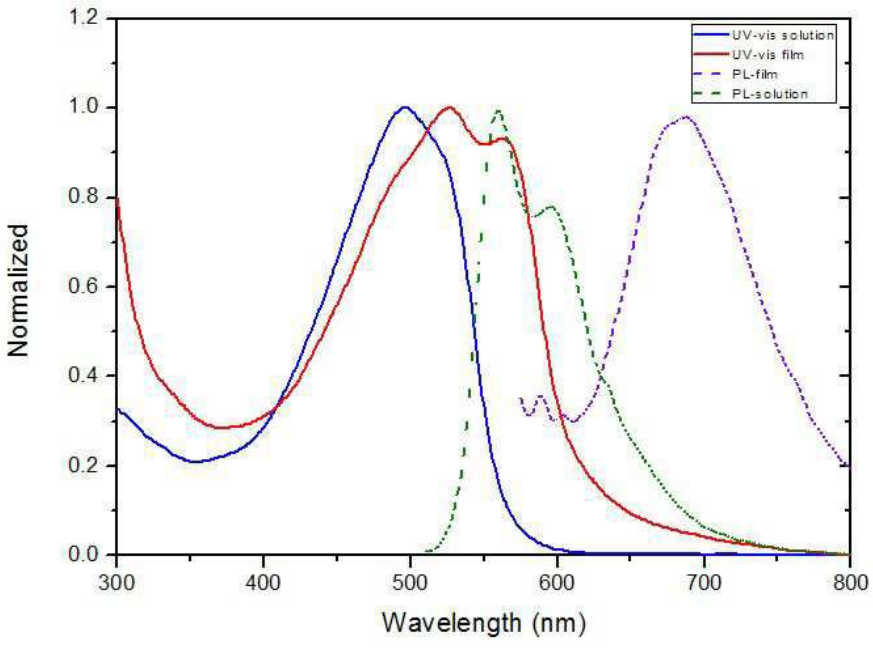
[0064] 고분자 GSHS26의 트랜지스터 특성

[0065] Donor 고분자 GSHS26과 $PC_{70}BM$의 혼합 상태가 무정형임에도 불구하고 높은 효율 특성을 보이는 것은 donor 고분자 자체의 우수한 이동성 특성에서 기인하는 것으로 donor형 고분자의 이동도 특성을 조사하였다. 상기 합성된 donor형 고분자 GSHS26를 이용하여 p-type 트랜지스터를 일반적인 방법으로 제작한 결과, 도 11의 트랜스퍼 곡선과 식에 대입하여 계산된 이동도 특성은 2.5 x 10^{-2} cm^2/Vs 이었으며 On/Off 값은 10^4, 문턱전압은 -10 V로 매우 우수한 이동도 특성을 보였다. 높은 이동도 특성은 GIXS에서 나타난 donor형 고분자 자체의 높은 결정성 성질로부터 설명될 수 있다.

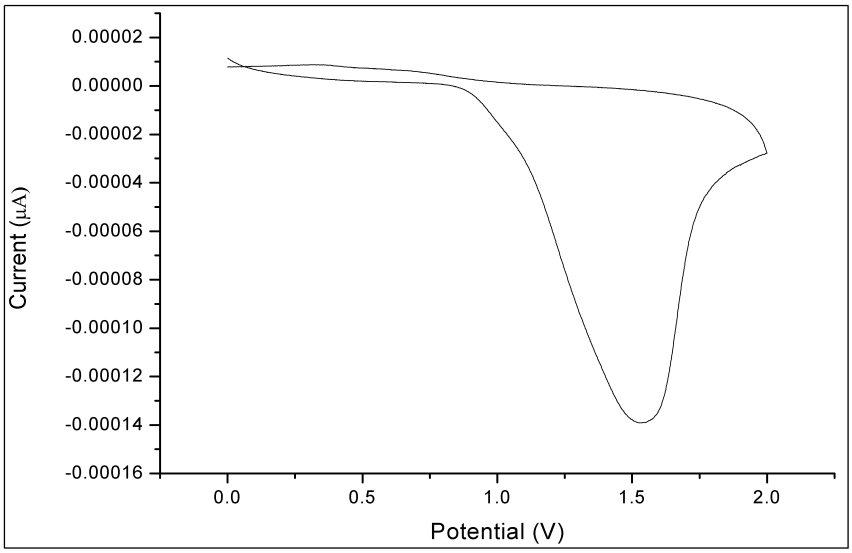
[0066] 즉, 상기 실시예 1에서 제조된 본 발명의 교대공중합체는 열분석, 자외선-가시광선 스펙트럼 및 전기화학 분석으로 고분자가 2.2 eV의 좁은 밴드갭과 넓은 영역의 광흡수 특성, 5.4 eV의 깊은 HOMO 값, 높은 열안정성을 가지는 것으로 확인되었다. 고분자, $PC_{70}BM$을 1:4의 조성비로 혼합하여 태양전지 소자를 제작한 결과 2.9 %라는 무정형 고분자로서는 매우 우수한 효율특성을 나타내었다.

도면

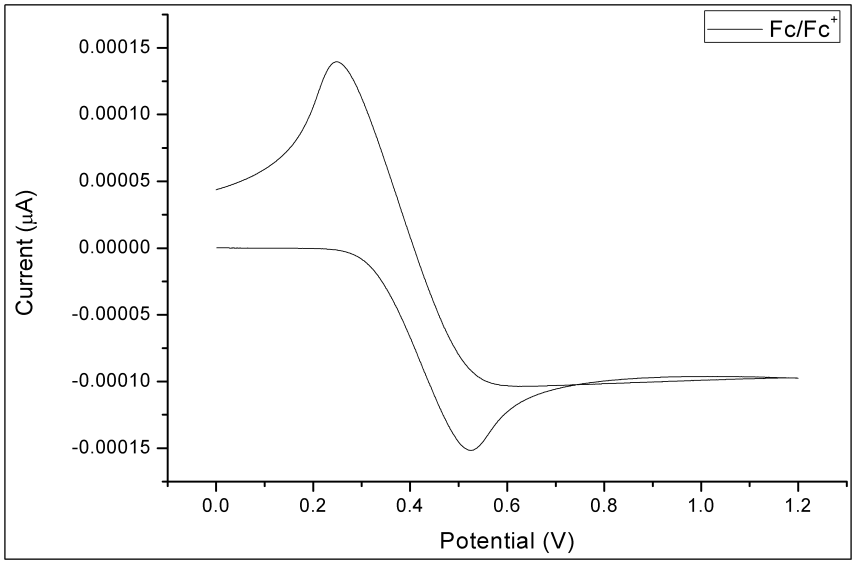
도면1



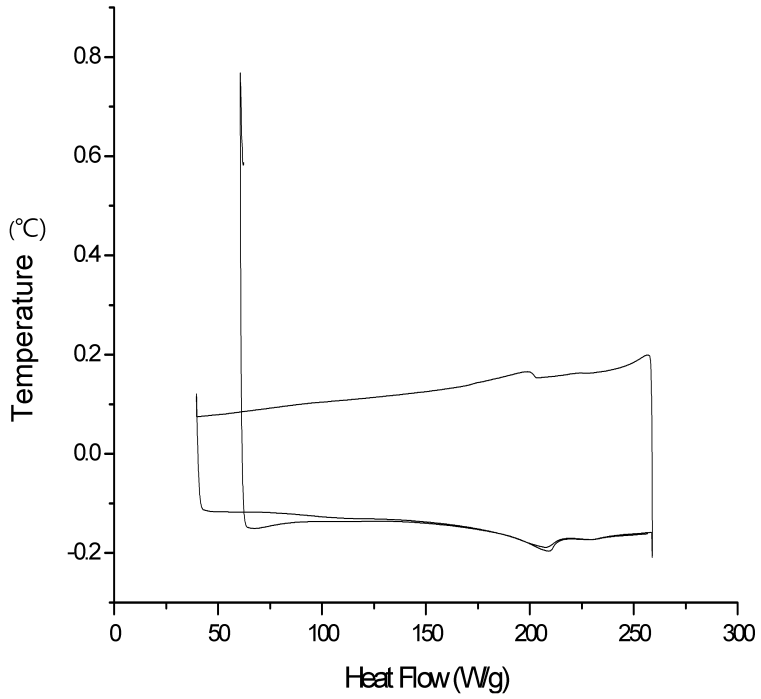
도면2


0.00002
0.00000
-0.00002
-0.00004
-0.00006
-0.00008
-0.00010
-0.00012
-0.00014
-0.00016
Current (μA)
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
Potential (V)

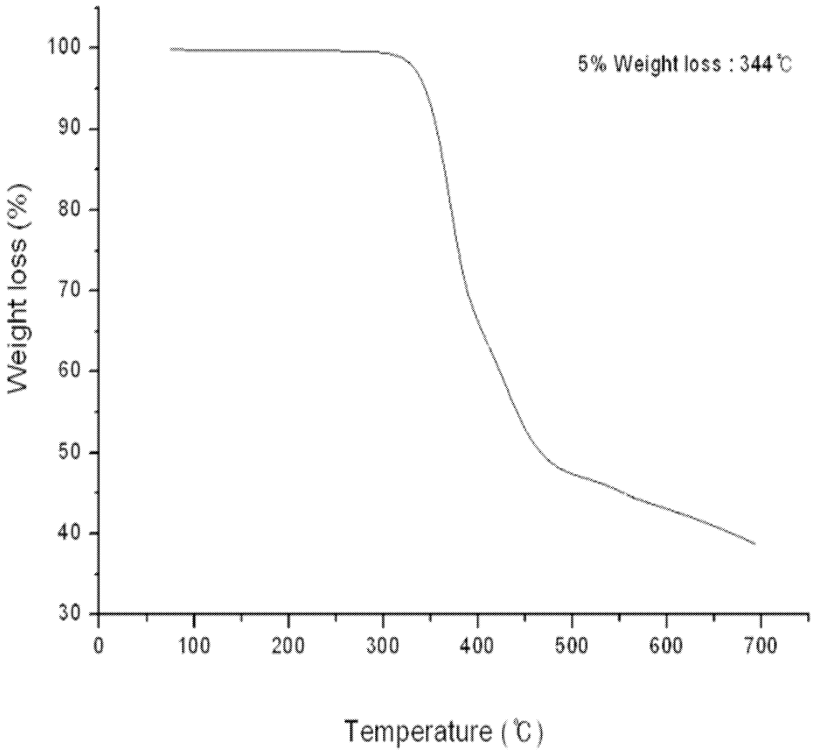
도면3


Fc/Fc+
0.00015
0.00010
0.00005
0.00000
-0.00005
-0.00010
-0.00015
Current (μA)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
Potential (V)

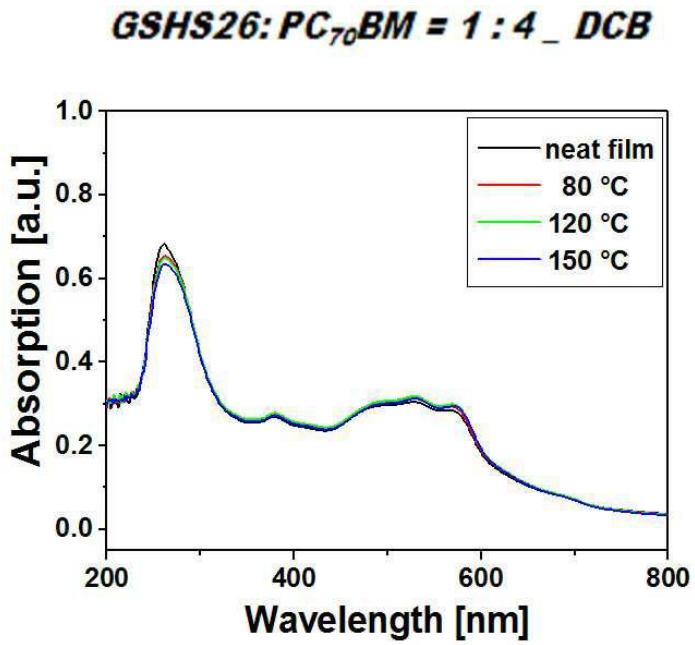
도면4


0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-0.2
(℃)
Temperature
0
50
100
150
200
250
300
Heat Flow (W/g)

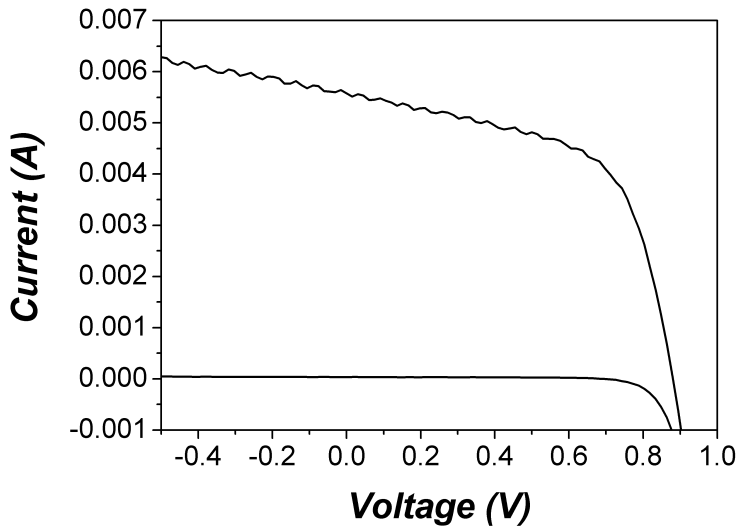
도면5


5% Weight loss : 344℃
100
90
80
70
60
50
40
30
Weight loss (%)
0
100
200
300
400
500
600
700
Temperature (℃)

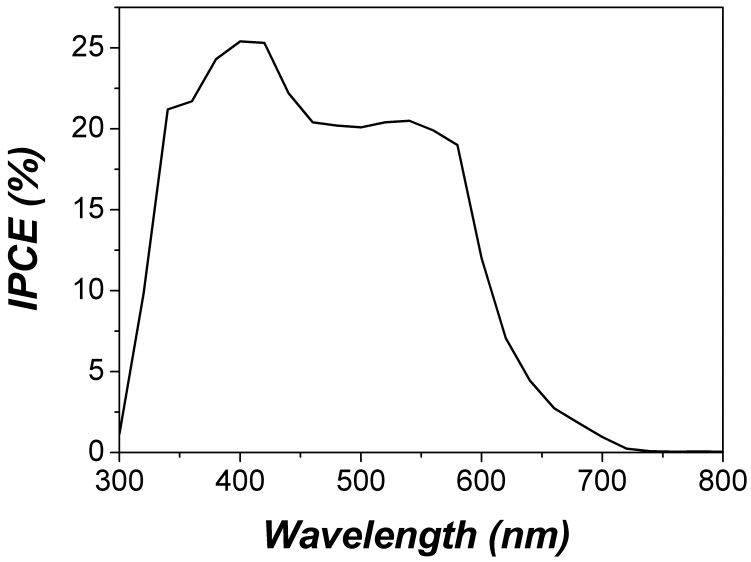
도면6


GSHS26: PC70BM = 1 : 4 _ DCB
neat film
80 °C
120 °C
150 °C
Absorption [a.u.]
Wavelength [nm]
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
200
400
600
800

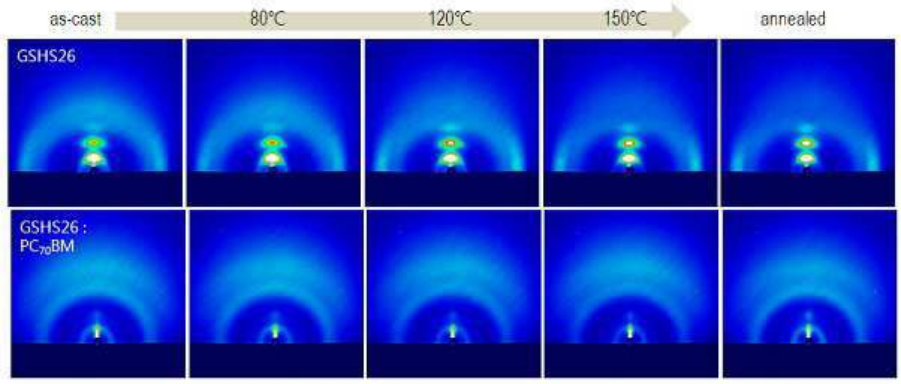
도면7


Current (A)
Voltage (V)
0.007
0.006
0.005
0.004
0.003
0.002
0.001
0.000
-0.001
-0.4
-0.2
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0

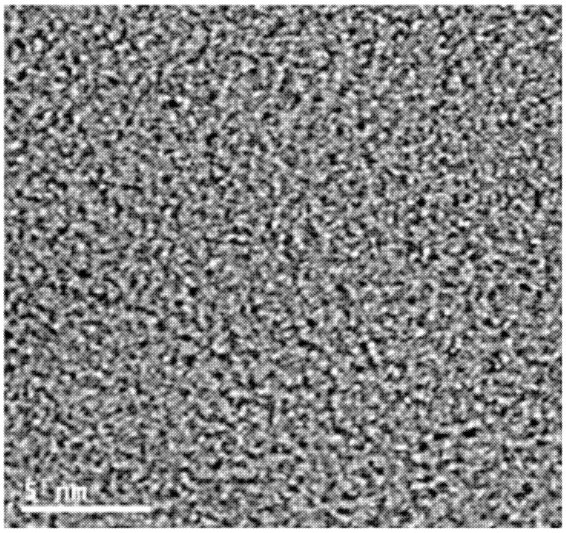
도면8


IPCE (%)
0
5
10
15
20
25
300
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)

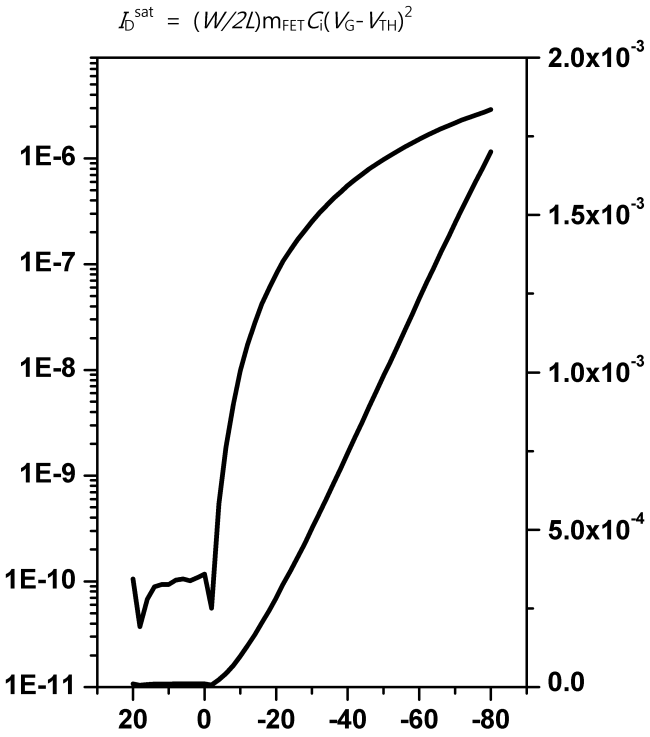
도면9


as-cast
80°C
120°C
150°C
annealed
GSHS26
GSHS26 :
PC70BM

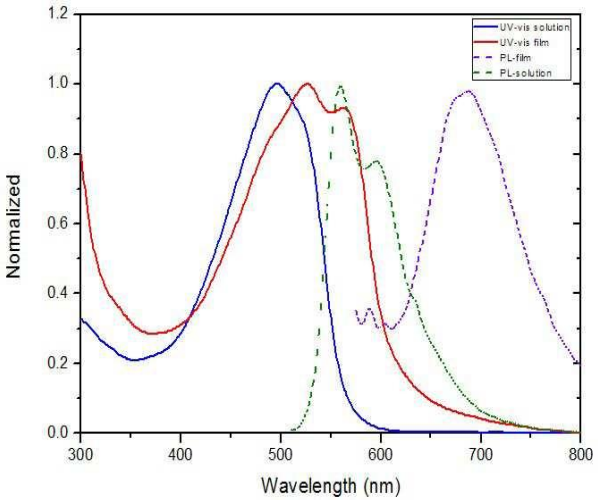
도면10


5 nm

도면11


$I_D^{sat} = (W/2L)m_{FET}C_i(V_G - V_{TH})^2$
1E-6
1E-7
1E-8
1E-9
1E-10
1E-11
20
0
-20
-40
-60
-80
2.0x10-3
1.5x10-3
1.0x10-3
5.0x10-4
0.0

专利名称(译)	含有烷氧基萘基的新型有机太阳能电池材料和使用其的太阳能电池元件		
公开(公告)号	KR101043047B1	公开(公告)日	2011-06-21
申请号	KR1020100032478	申请日	2010-04-09
申请(专利权)人(译)	学术合作司		
当前申请(专利权)人(译)	学术合作司		
[标]发明人	KIM YUN HI 김윤희 PARK JIN HEE 박진희 LEE MIN JUNG 이민정 KWON JUN HO 권준호		
发明人	김윤희 박진희 이민정 권준호		
IPC分类号	H01L51/42 H01L31/042		
CPC分类号	Y02E10/549 Y02P70/521 H01L51/42		
代理人(译)	Gwonohsik 三重黄柏 박창희		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及由下式（1）表示的新型交替共聚物，其具有窄带隙，高开路电压和高短路电流并显示出高效特性，以及包含该交替共聚物的有机薄膜太阳能电池。 [化学式1] 在上式（1）中，R是（C1-C30）烷基，n是选自20至4000的整数。根据本发明的交替共聚物可以是 - ，导电性，光伏发电和发光特性，可以应用于各种方面，例如有机薄膜太阳能电池，有机薄膜晶体管和有机电致发光器件。