

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6642893号
(P6642893)

(45) 発行日 令和2年2月12日(2020.2.12)

(24) 登録日 令和2年1月8日(2020.1.8)

(51) Int.Cl.		F I			
CO8G	61/12	(2006.01)	CO8G	61/12	
HO1L	51/46	(2006.01)	HO1L	31/04	152D
			HO1L	31/04	152J
			HO1L	31/04	152H

請求項の数 14 (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2018-537452 (P2018-537452)	(73) 特許権者	500239823
(86) (22) 出願日	平成29年1月16日 (2017.1.16)		エルジー・ケム・リミテッド
(65) 公表番号	特表2019-507215 (P2019-507215A)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ
(43) 公表日	平成31年3月14日 (2019.3.14)		ンポーグ, ヨイーデロ 128
(86) 国際出願番号	PCT/KR2017/000523	(73) 特許権者	518247313
(87) 国際公開番号	W02017/131376		テグ ギョンブク インスティテュート
(87) 国際公開日	平成29年8月3日 (2017.8.3)		オブ サイエンス アンド テクノロジー
審査請求日	平成30年8月14日 (2018.8.14)		大韓民国, 42988 テグ, タルソン-
(31) 優先権主張番号	10-2016-0009957		グン, ヒョンブン-ミョン, テクノ ジュ
(32) 優先日	平成28年1月27日 (2016.1.27)		ンガン-デロ, 333
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)	(74) 代理人	110000877
			龍華国際特許業務法人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 共重合体およびこれを含有有機太陽電池

(57) 【特許請求の範囲】

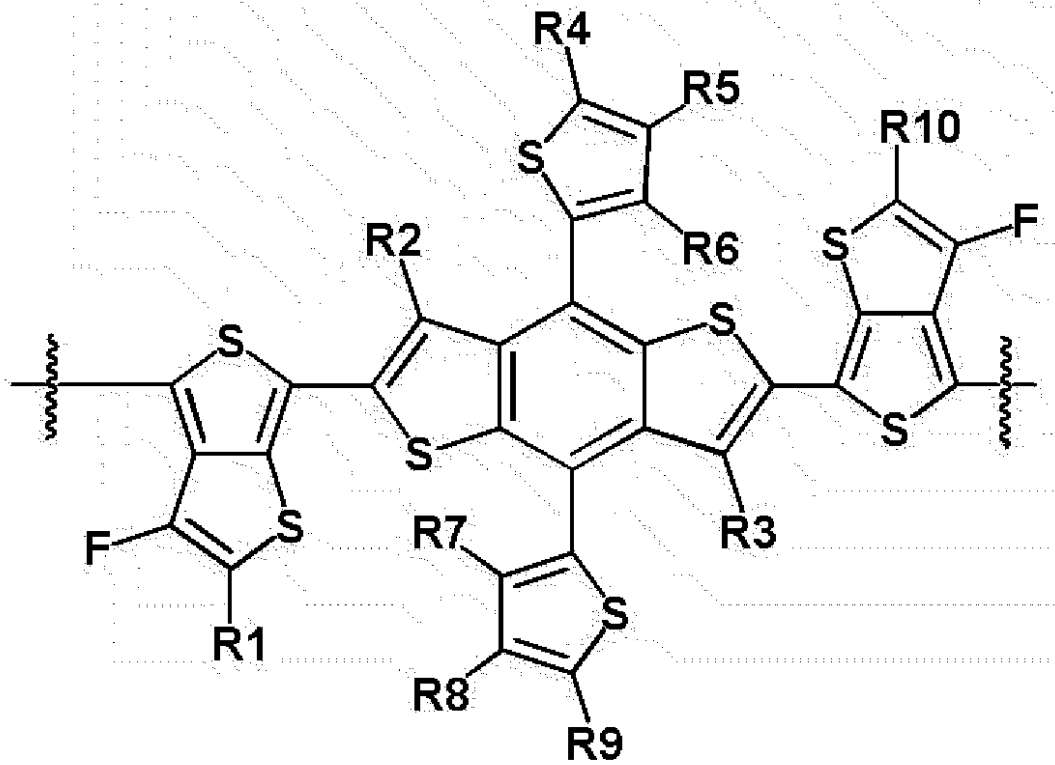
【請求項1】

下記化学式1で表される第1単位; および

下記化学式2で表される第2単位を含む共重合体:

[化学式1]

【化 1】

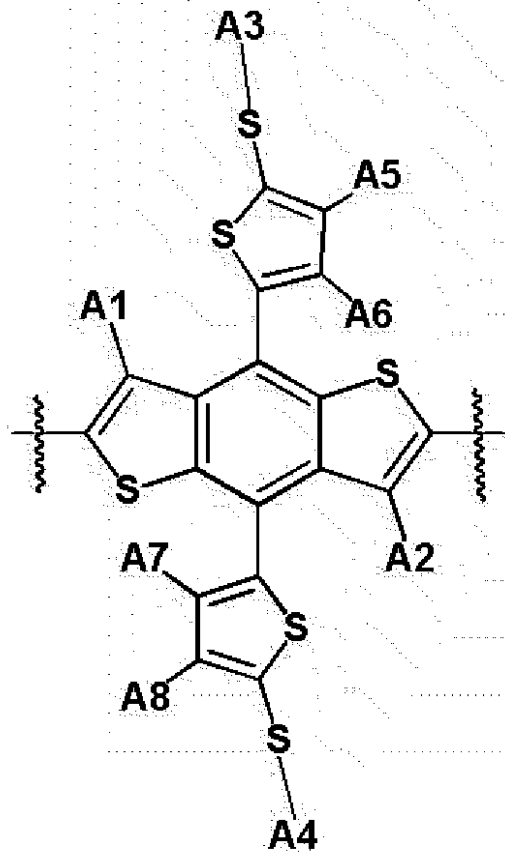


10

20

[化学式 2]

【化 2】



30

40

化学式 1 および 2 において、

50

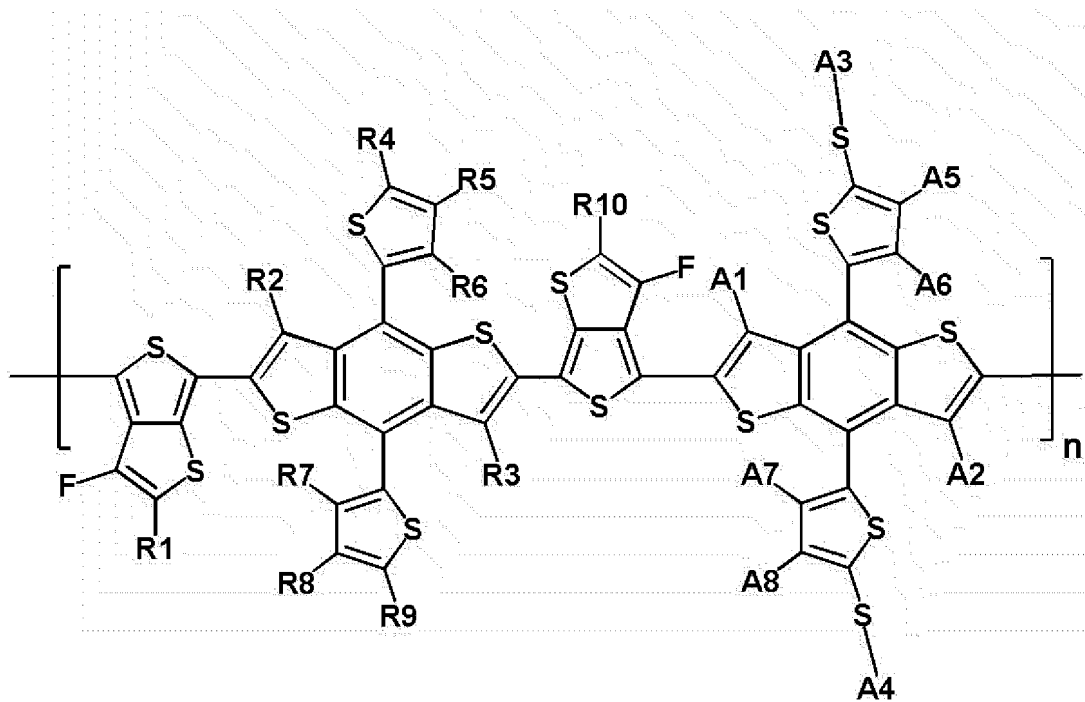
R 1 ~ R 1 0 および A 1 ~ A 8 は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、水素；非置換のアルキル基；または非置換のエステル基である。

【請求項 2】

前記共重合体は、下記化学式 3 で表される単位を含むものである、請求項 1 に記載の共重合体：

[化学式 3]

【化 3】



化学式 3 において、

n は、1 ~ 10, 000 の整数であり、

R 1 ~ R 1 0 および A 1 ~ A 8 は、化学式 1 および 2 で定義したのと同じである。

【請求項 3】

R 1 および R 1 0 は、非置換のエステル基である、請求項 1 に記載の共重合体。

【請求項 4】

前記共重合体は、下記化学式 3 - 1 で表される単位を含むものである、請求項 1 に記載の共重合体：

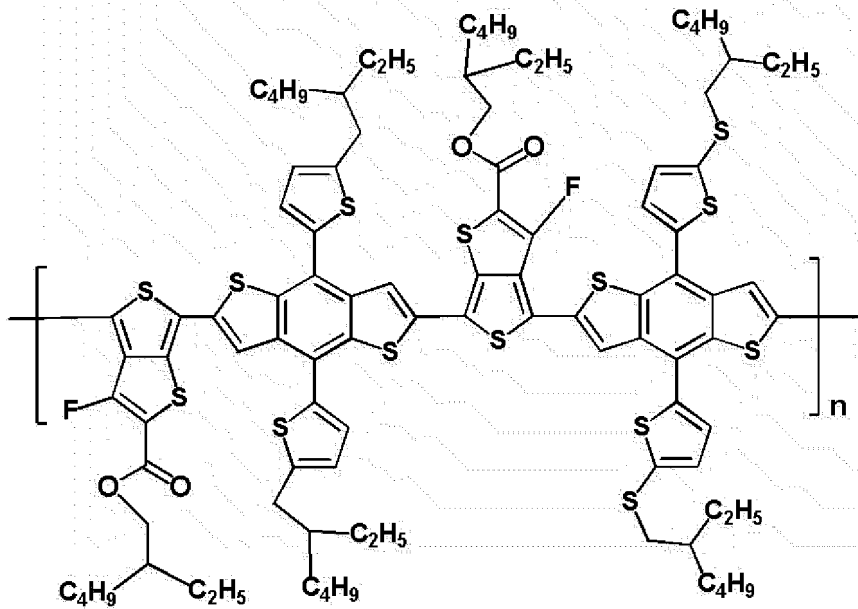
[化学式 3 - 1]

10

20

30

【化 4】



10

化学式 3 - 1 において、

n は、1 ~ 10 , 0 0 0 の整数である。

20

【請求項 5】

前記共重合体の分子量分布は、1 ~ 100 である、請求項 1 に記載の共重合体。

【請求項 6】

第 1 電極と、前記第 1 電極に対向して備えられる第 2 電極と、前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に備えられ、光活性層を含む 1 層以上の有機物層とを含み、前記有機物層のうちの 1 層以上は、請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の共重合体を含むものである有機太陽電池。

【請求項 7】

前記光活性層は、電子供与体および電子受容体からなる群より選択される 1 または 2 以上を含み、

30

前記電子供与体は、前記共重合体を含むものである、請求項 6 に記載の有機太陽電池。

【請求項 8】

前記電子受容体は、フラーレン、フラーレン誘導体、炭素ナノチューブ、炭素ナノチューブ誘導体、バソクプロイン、半導体性元素、半導体性化合物、およびこれらの組み合わせからなる群より選択されるものである、請求項 7 に記載の有機太陽電池。

【請求項 9】

前記電子供与体および電子受容体は、バルクヘテロジャンクション (B H J) を構成するものである、請求項 7 に記載の有機太陽電池。

【請求項 10】

前記光活性層は、n 型有機物層および p 型有機物層を含む二層薄膜 (b i l a y e r) 構造であり、

40

前記 p 型有機物層は、前記共重合体を含むものである、請求項 6 に記載の有機太陽電池。

【請求項 11】

前記有機太陽電池は、前記第 1 電極がカソードであり、

前記第 2 電極がアノードであるインバーテッド (I n v e r t e c d) 構造の有機太陽電池であり、

前記有機太陽電池は、前記光活性層と前記第 1 電極との間に備えられたカソードバッファ層 ; および

前記光活性層と前記カソードバッファ層との間にフラーレン誘導体を含む有機物層をさ

50

らに含むものである、請求項6に記載の有機太陽電池。

【請求項12】

前記有機太陽電池は、第1電極の光活性層が備えられる面の反対面に反射防止フィルムをさらに含むものである、請求項6に記載の有機太陽電池。

【請求項13】

基板を用意するステップと、
前記基板の一領域に第1電極を形成するステップと、
前記第1電極の上部に光活性層を含む有機物層を形成するステップと、
前記有機物層に第2電極を形成するステップとを含み、
前記光活性層は、請求項1から5のいずれか1項に記載の共重合体を含むものである有
機太陽電池の製造方法。 10

【請求項14】

前記光活性層は、非ハロゲン溶媒および前記共重合体を含む溶液を用いて形成されるものである、請求項13に記載の有機太陽電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本明細書は、2016年1月27日付で韓国特許庁に出願された韓国特許出願第10-2016-0009957号の出願日の利益を主張し、その内容のすべては本明細書に組み込まれる。 20

【0002】

本明細書は、共重合体およびこれを含む有機太陽電池に関する。

【背景技術】

【0003】

有機太陽電池は、光起電力効果 (p h o t o v o l t a i c e f f e c t) を応用することにより、太陽エネルギーを直接電気エネルギーに変換できる素子である。太陽電池は、薄膜を構成する物質によって無機太陽電池と有機太陽電池とに分けられる。典型的な太陽電池は、無機半導体の結晶性シリコン (S i) をドーピング (d o p i n g) して p - n 接合にしたものである。光を吸収して生じる電子と正孔は p - n 接合点まで拡散し、その電界によって加速されて電極に移動する。この過程の電力変換効率は、外部回路に与えられる電力と太陽電池に入った太陽電力との比で定義され、現在標準化された仮想の太陽照射条件で測定する時、24%程度まで達成された。しかし、従来の無機太陽電池は、すでに経済性と材料上の需給において限界を示しているため、加工が容易かつ安価で多様な機能性を有する有機物半導体太陽電池が長期的な代替エネルギー源として注目されている。 30

【0004】

太陽電池は、太陽エネルギーからできるだけ多くの電気エネルギーを出力できるように効率を高めることが重要である。このような太陽電池の効率を高めるためには、半導体の内部でできるだけ多くのエキシトンを生成することも重要であるが、生成された電荷を損失することなく外部に引き出すことも重要である。電荷の損失する原因の一つが、生成された電子および正孔が再結合 (r e c o m b i n a t i o n) によって消滅することである。生成された電子や正孔が損失せずに電極に伝達されるための方法として多様な方法が提示されているが、ほとんど追加工程が要求され、これによって製造費用が上昇しかねない。 40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本明細書は、共重合体およびこれを含む有機太陽電池を提供することを目的とする。

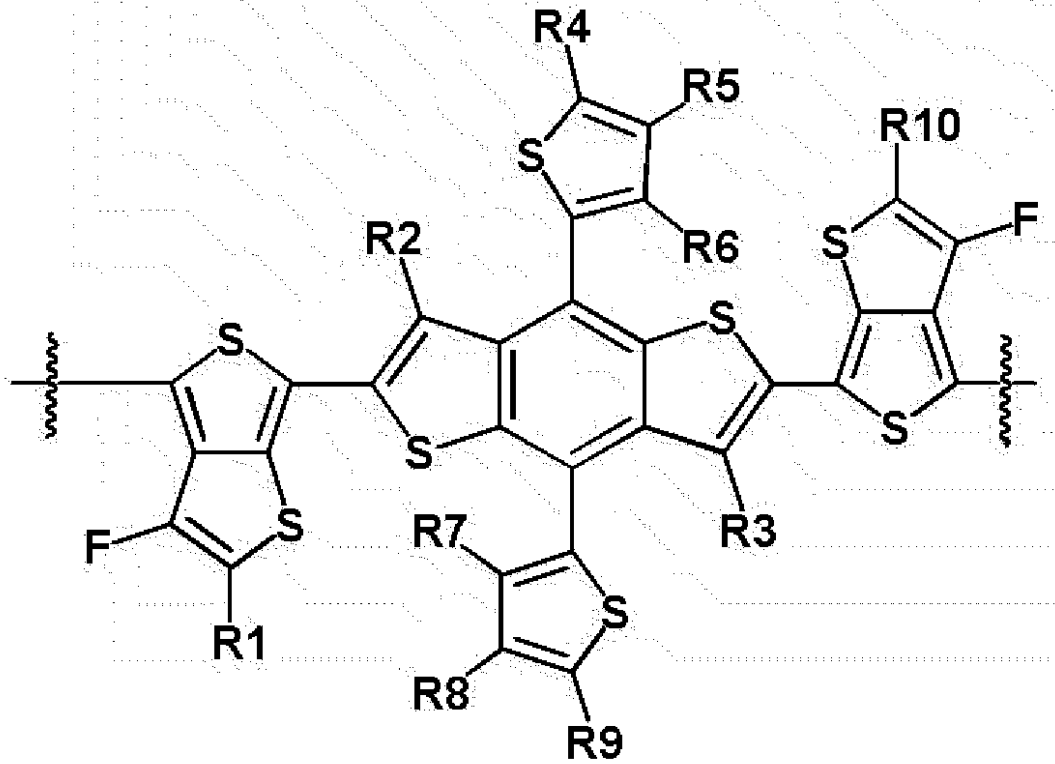
【課題を解決するための手段】

【0006】

本明細書は、下記化学式 1 で表される第 1 単位；および下記化学式 2 で表される第 2 単位を含む共重合体を提供する。

[化学式 1]

【化 1】

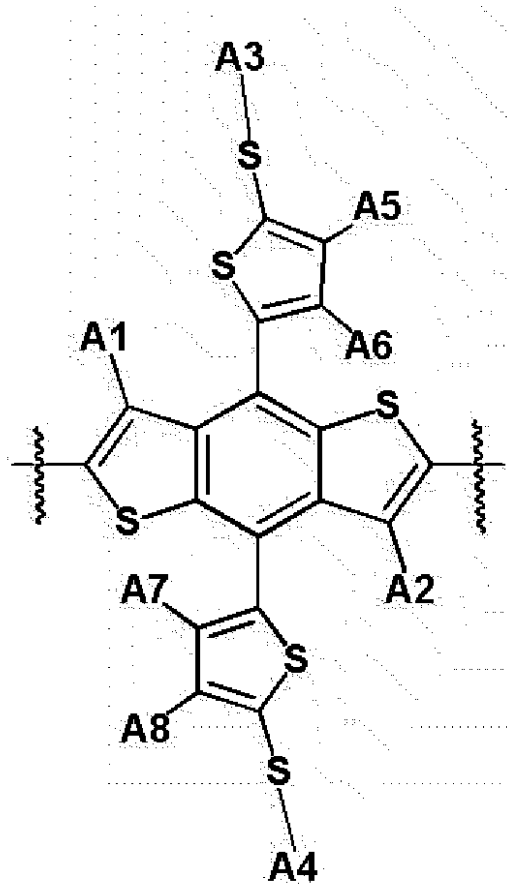


10

20

[化学式 2]

【化2】



10

20

化学式1および2において、

R1～R10およびA1～A8は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、水素；重水素；ハロゲン基；置換もしくは非置換のアルキル基；置換もしくは非置換のシクロアルキル基；置換もしくは非置換のアルコキシ基；置換もしくは非置換のアルケニル基；置換もしくは非置換のエステル基；置換もしくは非置換のアミン基；置換もしくは非置換のアリール基；または置換もしくは非置換のヘテロ環基である。

30

【0007】

また、本明細書は、第1電極と、前記第1電極に対向して備えられる第2電極と、前記第1電極と前記第2電極との間に備えられ、光活性層を含む1層以上の有機物層とを含み、前記有機物層のうちの1層以上は、上述の共重合体を含むものである有機太陽電池を提供する。

【0008】

最後に、本明細書は、基板を用意するステップと、前記基板の一領域に第1電極を形成するステップと、前記第1電極の上部に光活性層を含む有機物層を形成するステップと、前記有機物層に第2電極を形成するステップとを含み、前記光活性層は、上述の共重合体を含むものである有機太陽電池の製造方法を提供する。

40

【発明の効果】

【0009】

本明細書の一実施態様に係る共重合体は、化学式1で表される第1単位のフッ素が一定位置に置換される位置選択性(regio-selective)を有する。本明細書の一実施態様に係る位置選択性を有する共重合体は、相対的に結晶性(crystallinity)に優れ、パッキング(packaging)特性の向上が可能である。

【0010】

また、本明細書の一実施態様に係る共重合体は、連結される位置が選択される化学式1で表される第1単位を含むことで、2つの単位の共重合体内で連結される位置が選択され

50

る位置規則性 (r e g i o n - r e g u l a r) を有する。本明細書の一実施態様に係る位置規則性を有する共重合体は、相対的に結晶性 (c r y s t a l l i n i t y) に優れている。

【 0 0 1 1 】

本明細書の一実施態様に係る共重合体は、2個のチオフェン基が縮合された構造を含むことにより、素子内で高い電子密度および/または共鳴構造の安定化 (s t a b i l i z e d t h e r e s o n a n c e s t r u c t u r e) を誘導することができる。

【 0 0 1 2 】

追加的に、本明細書の一実施態様に係る共重合体は、非ハロゲン溶媒で工程可能で、環境に優しい有機太陽電池を製造することができる。

10

【 0 0 1 3 】

本明細書の一実施態様に係る共重合体は、有機太陽電池の有機物層材料として使用可能であり、これを含む有機太陽電池は、開放電圧と短絡電流の上昇および/または効率アップなどにおいて優れた特性を示すことができる。

【 0 0 1 4 】

本明細書の一実施態様に係る共重合体は、有機太陽電池において単独または他の物質と混合して使用可能であり、効率の向上、化合物の熱的安定性などの特性による素子の寿命向上などが期待できる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 5 】

20

【 図 1 】 本明細書の一実施態様に係る有機太陽電池を示す図である。

【 図 2 】 本明細書の一実施態様に係る有機太陽電池を示す図である。

【 図 3 】 本明細書の一実施態様に係る有機太陽電池を示す図である。

【 図 4 】 共重合体 1 をクロロベンゼンに溶かした状態での常温、80、および100におけるUV - v i s 吸収スペクトルを示す図である。

【 図 5 】 共重合体 1 のクロロベンゼンに溶かした溶液状態、フィルム状態、およびフィルム状態で110で熱処理した後のUV - v i s 吸収スペクトルを示す図である。

【 図 6 】 共重合体 1 の電気化学測定結果 (c y c l i c v o l t a m e t r y) を示す図である。

【 図 7 】 共重合体 2 をクロロベンゼンに溶かした状態での常温、80、および100におけるUV - v i s 吸収スペクトルを示す図である。

30

【 図 8 】 共重合体 2 のクロロベンゼンに溶かした溶液状態、フィルム状態、およびフィルム状態で110で熱処理した後のUV - v i s 吸収スペクトルを示す図である。

【 図 9 】 共重合体 2 の電気化学測定結果 (c y c l i c v o l t a m e t r y) を示す図である。

【 図 1 0 】 実験例 1 - 1 ~ 1 - 4 による有機太陽電池の電圧に応じた電流密度を示す図である。

【 図 1 1 】 実験例 2 および 3 による有機太陽電池の電圧に応じた電流密度を示す図である。

【 図 1 2 】 実験例 4 および 5 による有機太陽電池の電圧に応じた電流密度を示す図である

40

【 図 1 3 】 実験例 6 - 1 による有機太陽電池の電圧に応じた電流密度を示す図である。

【 図 1 4 】 実験例 6 - 2 による有機太陽電池の電圧に応じた電流密度を示す図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 6 】

以下、本明細書について詳細に説明する。

【 0 0 1 7 】

本明細書において、「単位」とは、共重合体の単量体に含まれる繰り返しの構造であって、単量体が重合によって共重合体内に結合した構造を意味する。

【 0 0 1 8 】

50

本明細書において、「単位を含む」の意味は、重合体内の主鎖に含まれるとの意味である。

【0019】

本明細書の一実施態様に係る共重合体は、前記化学式1で表される第1単位、および前記化学式2で表される第2単位を含む。

【0020】

前記第1単位および前記第2単位は、選択的にチエノチオフェン基のS原子が互いに近く配置されるように備えられる。

【0021】

すなわち、本明細書の一実施態様に係る共重合体に含まれた化学式1で表される第1単位、および化学式2で表される第2単位は、共重合体内で一定方向に結合する位置規則性(regioregular)を有する。本明細書の一実施態様に係る位置規則性を有する共重合体は、相対的に結晶性(crystallinity)に優れている。

10

【0022】

本明細書において、位置規則性とは、選択的に共重合体内である構造が結合する方向を一定に維持することを意味する。

【0023】

本明細書の一実施態様に係る共重合体は、2個のチオフェン基が縮合された構造を含むことにより、素子内で高い電子密度および/または共鳴構造の安定化(stabilized the resonance structure)を誘導することができる。

20

【0024】

本明細書の一実施態様に係る化学式1で表される第1単位は、ベンゾジチオフェンを基準として両側にチエノチオフェンが備えられ、ベンゾジチオフェンと相対的に遠い位置にフッ素が備えられる位置選択性を有する。この場合、結晶性に優れている。

【0025】

本明細書において、位置選択性とは、選択的に共重合体内の構造で一定方向に置換基が備えられることを意味する。

【0026】

前記のように、フッ素が置換された化学式1で表される単位を含む共重合体において反応の選択性を高めて化合物の製造を容易にすることができ、製造された共重合体は、結晶性に優れて、有機太陽電池をはじめとする有機トランジスタなどの有機電子素子内で電荷移動度が増加できる。

30

【0027】

また、フッ素の導入により、共重合体のHOMO(highest occupied molecular orbital)エネルギー準位の絶対値が増加して、開放電圧の増大が期待できる。

【0028】

本明細書の一実施態様に係る化学式1で表される第1単位のベンゾジチオフェン、および化学式2で表される第2単位は電子供与体として作用し、化学式1で表される第1単位のチエノチオフェンは相対的に電子受容体として作用して、第1単位および第2単位を含む共重合体は、プッシュプル(push-pull)効果を期待することができる。この場合、低いバンドギャップ(low-band gap)が形成され、フッ素の置換位置が化学式1で表される第1単位のベンゾジチオフェンを基準として一定の方向性を有するため、優れた結晶性および/または向上した電荷移動度を有する。

40

【0029】

本明細書の一実施態様に係る共重合体は、化学式2で表される第2単位を含む。

【0030】

本明細書の一実施態様に係る化学式2で表される第2単位は、ベンゾジチオフェンの置換基として、スルフィド基で置換されたチオフェンを含む。硫黄が導入されたスルフィド置換基はバイアクセプター(-acceptor)の特性を有し、これによって、硫黄

50

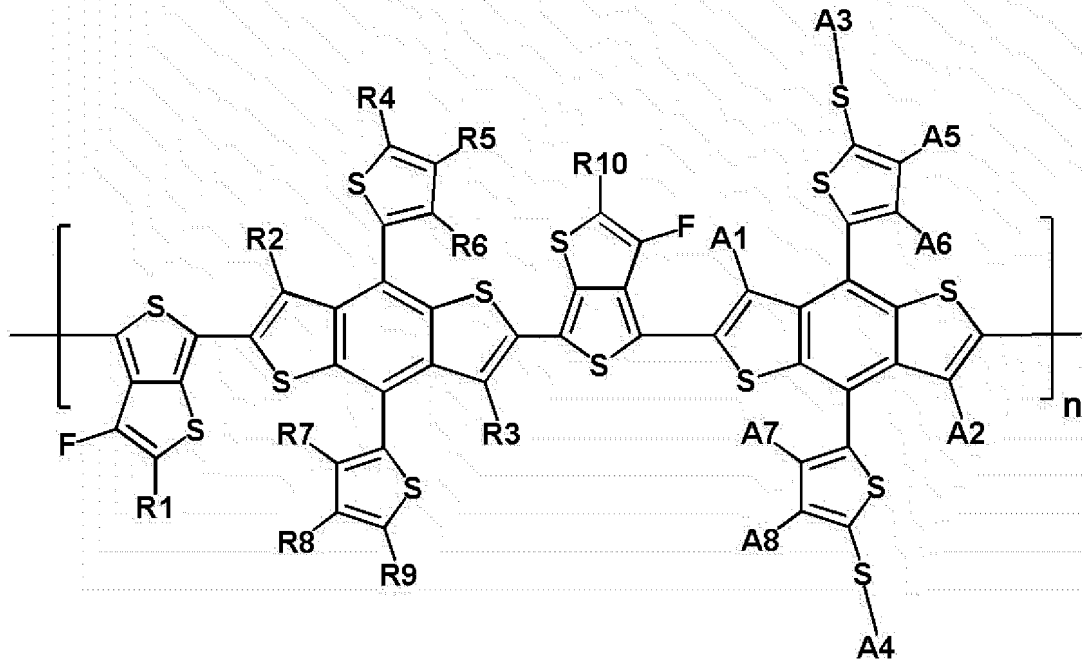
が導入されていない他の置換基に比べて、深いHOMOエネルギー準位を有し、これによって、向上した開放電圧を誘導することができる。

【0031】

本明細書の一実施態様において、前記共重合体は、下記化学式3で表される単位を含む。

[化学式3]

【化3】



10

20

化学式3において、

nは、1～10，000の整数であり、

R1～R10およびA1～A8は、化学式1および2で定義したのと同じである。

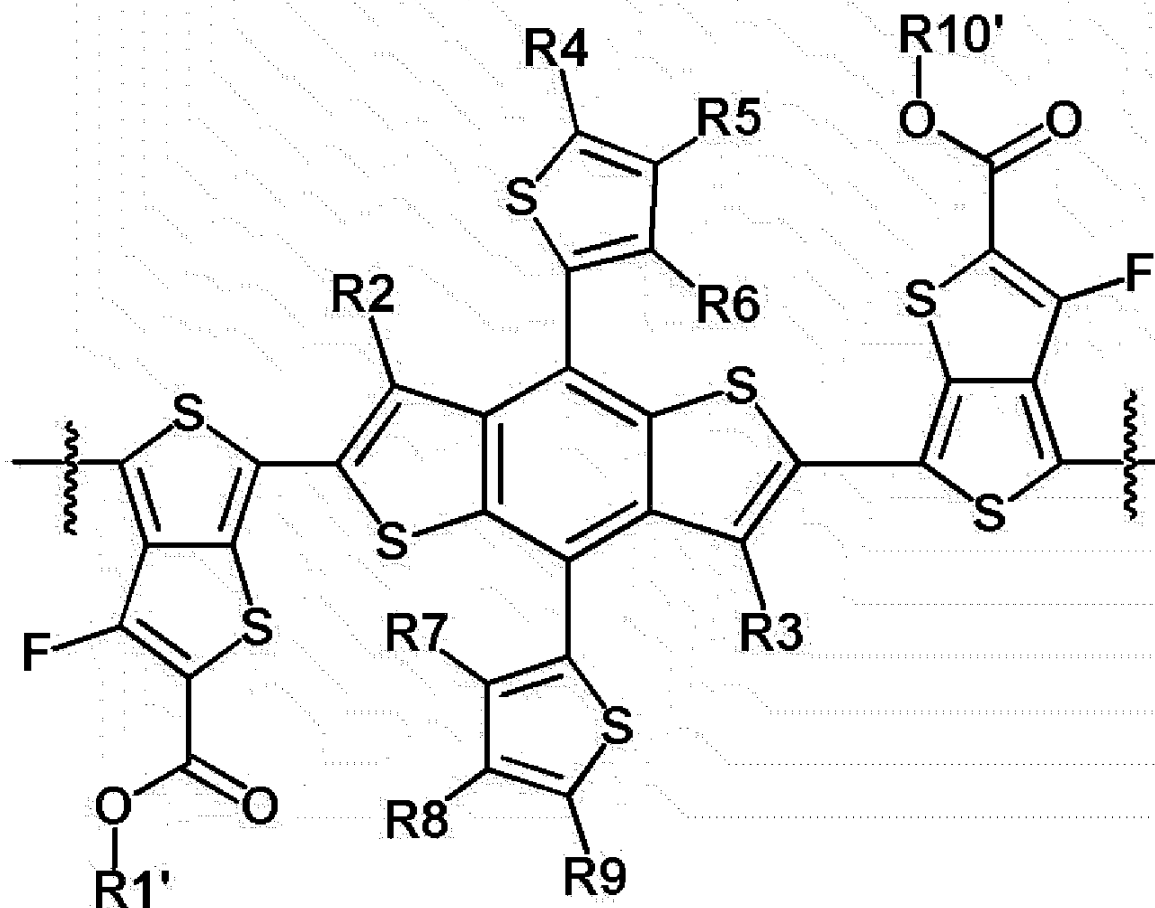
もう一つの実施態様において、前記R1およびR10は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、置換もしくは非置換のエステル基である。

30

本明細書の一実施態様において、前記化学式1で表される第1単位は、下記化学式1-1で表される。

[化学式1-1]

【化 4】



化学式 1 - 1 において、

R 2 ~ R 9 は、化学式 1 で定義したのと同じであり、

R 1 ' および R 1 0 ' は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、R 2 ~ R 9 の定義と同じである。

【 0 0 3 2】

本明細書の一実施態様において、前記 R 1 ' は、置換もしくは非置換のアルキル基である。

【 0 0 3 3】

もう一つの実施態様において、前記 R 1 ' は、置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 3 0 のアルキル基である。

【 0 0 3 4】

本明細書の一実施態様において、前記 R 1 ' は、置換もしくは非置換のエチルヘキシル基である。

【 0 0 3 5】

本明細書の一実施態様において、前記 R 1 ' は、エチルヘキシル基である。

【 0 0 3 6】

本明細書の一実施態様において、前記 R 1 0 ' は、置換もしくは非置換のアルキル基である。

【 0 0 3 7】

もう一つの実施態様において、前記 R 1 0 ' は、置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 3 0 のアルキル基である。

【 0 0 3 8】

本明細書の一実施態様において、前記 R 1 0 ' は、置換もしくは非置換のエチルヘキシル基である。

【 0 0 3 9 】

本明細書の一実施態様において、前記 R 1 0' は、エチルヘキシル基である。

【 0 0 4 0 】

本明細書の一実施態様において、前記 R 2 は、水素である。

【 0 0 4 1 】

本明細書の一実施態様において、前記 R 3 は、水素である。

【 0 0 4 2 】

本明細書の一実施態様において、前記 R 4 は、置換もしくは非置換のアルキル基である。

【 0 0 4 3 】

もう一つの実施態様において、前記 R 4 は、置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 3 0 のアルキル基である。

10

【 0 0 4 4 】

本明細書の一実施態様において、前記 R 4 は、置換もしくは非置換のエチルヘキシル基である。

【 0 0 4 5 】

本明細書の一実施態様において、前記 R 4 は、エチルヘキシル基である。

【 0 0 4 6 】

本明細書の一実施態様において、前記 R 5 は、水素である。

【 0 0 4 7 】

もう一つの実施態様において、前記 R 6 は、水素である。

20

【 0 0 4 8 】

本明細書の一実施態様において、前記 R 7 は、水素である。

【 0 0 4 9 】

もう一つの実施態様において、前記 R 8 は、水素である。

【 0 0 5 0 】

本明細書の一実施態様において、前記 R 9 は、置換もしくは非置換のアルキル基である。

【 0 0 5 1 】

もう一つの実施態様において、前記 R 9 は、置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 3 0 のアルキル基である。

30

【 0 0 5 2 】

本明細書の一実施態様において、前記 R 9 は、置換もしくは非置換のエチルヘキシル基である。

【 0 0 5 3 】

本明細書の一実施態様において、前記 R 9 は、エチルヘキシル基である。

【 0 0 5 4 】

本明細書の一実施態様において、前記 A 1 は、水素である。

【 0 0 5 5 】

もう一つの実施態様において、前記 A 2 は、水素である。

40

【 0 0 5 6 】

本明細書の一実施態様において、A 3 は、置換もしくは非置換のアルキル基である。

【 0 0 5 7 】

もう一つの実施態様において、前記 A 3 は、置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 3 0 のアルキル基である。

【 0 0 5 8 】

本明細書の一実施態様において、前記 A 3 は、置換もしくは非置換のエチルヘキシル基である。

【 0 0 5 9 】

本明細書の一実施態様において、前記 A 3 は、エチルヘキシル基である。

50

【 0 0 6 0 】

本明細書の一実施態様において、A 4 は、置換もしくは非置換のアルキル基である。

【 0 0 6 1 】

もう一つの実施態様において、前記 A 4 は、置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 3 0 のアルキル基である。

【 0 0 6 2 】

本明細書の一実施態様において、前記 A 4 は、置換もしくは非置換のエチルヘキシル基である。

【 0 0 6 3 】

本明細書の一実施態様において、前記 A 4 は、エチルヘキシル基である。

10

【 0 0 6 4 】

本明細書の一実施態様において、前記 A 5 は、水素である。

【 0 0 6 5 】

もう一つの実施態様において、前記 A 6 は、水素である。

【 0 0 6 6 】

もう一つの実施態様において、前記 A 7 は、水素である。

【 0 0 6 7 】

もう一つの実施態様において、前記 A 8 は、水素である。

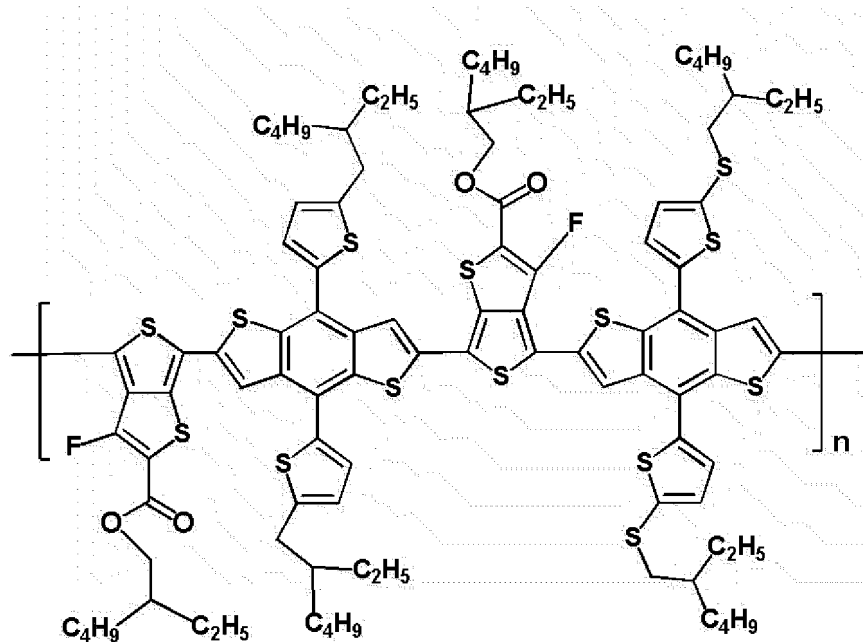
【 0 0 6 8 】

本明細書の一実施態様において、前記共重合体は、下記化学式 3 - 1 で表される単位を含む。

20

[化学式 3 - 1]

【 化 5 】



30

40

【 0 0 6 9 】

化学式 3 - 1 において、
n は、1 ~ 1 0 , 0 0 0 の整数である。

【 0 0 7 0 】

前記置換基の例示は以下に説明するが、これに限定されるものではない。

【 0 0 7 1 】

本明細書において、

【化6】



は、他の置換基または結合部に結合する部位を意味する。

【0072】

本明細書において、前記「置換」という用語は、化合物の炭素原子に結合した水素原子が他の置換基に変わることを意味し、置換される位置は、水素原子の置換される位置すなわち、置換基が置換可能な位置であれば限定せず、2以上置換される場合、2以上の置換基は、互いに同一でも異なっていてもよい。

10

【0073】

本明細書において、「置換もしくは非置換の」という用語は、重水素；ハロゲン基；ニトリル基；ニトロ基；エステル基；ヒドロキシ基；アルキル基；アルコキシ基；アルケニル基；アリール基；アミン基；およびヘテロ環基からなる群より選択された1個以上の置換基で置換もしくは非置換であるか、前記例示された置換基のうちの2以上の置換基が連結された置換もしくは非置換であることを意味する。例えば、「2以上の置換基が連結された置換基」は、ビフェニル基であってもよい。すなわち、ビフェニル基は、アリール基であってもよく、2個のフェニル基が連結された置換基と解釈されてもよい。

【0074】

本明細書において、ハロゲン基の例としては、フッ素、塩素、臭素、またはヨウ素がある。

20

【0075】

本明細書において、前記アルキル基は、直鎖、分枝鎖もしくは環鎖であってもよく、炭素数は特に限定されないが、1～50のものが好ましい。具体例としては、メチル、エチル、プロピル、*n*-プロピル、イソプロピル、ブチル、*n*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、*sec*-ブチル、1-メチル-ブチル、1-エチル-ブチル、ペンチル、*n*-ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、*tert*-ペンチル、ヘキシル、*n*-ヘキシル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、4-メチル-2-ペンチル、3,3-ジメチルブチル、2-エチルブチル、ヘプチル、*n*-ヘプチル、1-メチルヘキシル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、3-メチルシクロペンチル、2,3-ジメチルシクロペンチル、シクロヘキシル、3-メチルシクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル、2,3-ジメチルシクロヘキシル、3,4,5-トリメチルシクロヘキシル、4-*tert*-ブチルシクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、オクチル、*n*-オクチル、*tert*-オクチル、1-メチルヘプチル、2-エチルヘキシル、2-プロピルペンチル、*n*-ノニル、2,2-ジメチルヘプチル、1-エチル-プロピル、1,1-ジメチル-プロピル、イソヘキシル、2-メチルペンチル、4-メチルヘキシル、5-メチルヘキシルなどがあるが、これらに限定されない。

30

【0076】

前記アルキル基は、アリール基またはヘテロアリール基で置換されて、アリールアルキル基またはヘテロアリールアルキル基として作用できる。前記アリール基、ヘテロ環基は、後述するアリール基、またはヘテロ環基の例示の中から選択されてもよい。

40

【0077】

本明細書において、前記アルコキシ基は、直鎖、分枝鎖もしくは環鎖であってもよい。アルコキシ基の炭素数は特に限定されないが、炭素数1～20のものが好ましい。具体的には、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*i*-プロピルオキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*tert*-ブトキシ、*sec*-ブトキシ、*n*-ペンチルオキシ、ネオペンチルオキシ、イソペンチルオキシ、*n*-ヘキシルオキシ、3,3-ジメチルブチルオキシ、2-エチルブチルオキシ、*n*-オクチルオキシ、*n*-ノニルオキシ、*n*-デシルオキシ、ベンジルオキシ、*p*-メチルベンジルオキシなどになってもよいが、これ

50

らに限定されるものではない。

【0078】

前記アルコキシ基は、アリール基またはヘテロアリール基で置換されて、アリールオキシ基またはヘテロアリールオキシ基として作用できる。前記アリール基、ヘテロ環基は、後述するアリール基、またはヘテロ環基の例示の中から選択されてもよい。

【0079】

本明細書において、前記アルケニル基は、直鎖もしくは分枝鎖であってもよく、炭素数は特に限定されないが、2～40のものが好ましい。具体例としては、ビニル、1-プロペニル、イソプロペニル、1-ブテニル、2-ブテニル、3-ブテニル、1-ペンテニル、2-ペンテニル、3-ペンテニル、3-メチル-1-ブテニル、1,3-ブタジエニル、アリル、1-フェニルビニル-1-イル、2-フェニルビニル-1-イル、2,2-ジフェニルビニル-1-イル、2-フェニル-2-(ナフチル-1-イル)ビニル-1-イル、2,2-ビス(ジフェニル-1-イル)ビニル-1-イル、スチルベニル基、スチレニル基などがあるが、これらに限定されない。

10

【0080】

前記アルケニル基は、アリール基またはヘテロアリール基で置換されて、アリールアルケニルまたはヘテロアリールアルケニル基として作用できる。前記アリール基、ヘテロ環基は、後述するアリール基、またはヘテロ環基の例示の中から選択されてもよい。

【0081】

本明細書において、前記アリール基が単環式アリール基の場合、炭素数は特に限定されないが、炭素数6～25のものが好ましい。具体的には、単環式アリール基としては、フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、クォーターフェニル基などになってもよいが、これらに限定されるものではない。

20

【0082】

前記アリール基が多環式アリール基の場合、炭素数は特に限定されないが、炭素数10～30のものが好ましい。具体的には、多環式アリール基としては、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、ピレニル基、ペリレニル基、クリセニル基、フルオレニル基などになってもよいが、これらに限定されるものではない。

【0083】

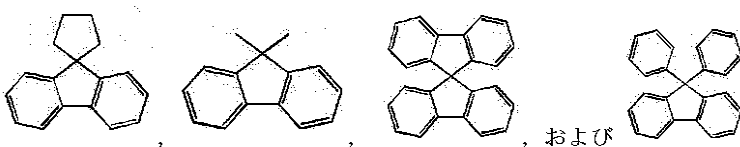
本明細書において、前記フルオレニル基は置換されていてもよいし、隣接した置換基が互いに結合して環を形成してもよい。

30

【0084】

前記フルオレニル基が置換される場合、

【化7】



などになってもよい。ただし、これらに限定されるものではない。

40

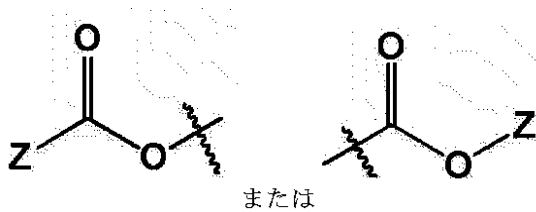
【0085】

前記アリール基は、アルキル基で置換されて、アリールアルキル基として作用できる。前記アルキル基は、上述した例示の中から選択されてもよい。

【0086】

本明細書において、エステル基の一般式は、

【化 8】



で表されてもよい。前記 Z は、水素；炭素数 1 ~ 20 の置換もしくは非置換のアルキル基；炭素数 3 ~ 60 の置換もしくは非置換のシクロアルキル基；炭素数 7 ~ 50 の置換もしくは非置換のアリールアルキル基；炭素数 6 ~ 60 の置換もしくは非置換のアリール基；または炭素数 2 ~ 60 の置換もしくは非置換のヘテロ環基である。

10

【0087】

本明細書において、ヘテロ環基は、炭素でない原子、異種原子を 1 以上含むものであって、具体的には、前記異種原子は、O、N、S e、および S などからなる群より選択される原子を 1 以上含むことができる。ヘテロ環基の炭素数は特に限定されないが、炭素数 2 ~ 60 のものが好ましい。ヘテロ環基の例としては、チオフェン基、フラン基、ピロール基、イミダゾール基、チアゾール基、オキサゾール基、オキサジアゾール基、ピリジル基、ピピリジル基、ピリミジル基、トリアジン基、トリアゾール基、アクリジル基、ピリダジン基、ピラジニル基、キノリニル基、キナゾリン基、キノキサリニル基、フタラジニル基、ピリドピリミジニル基、ピリドピラジニル基、ピラジノピラジニル基、イソキノリン基、インドール基、カルバゾール基、ベンズオキサゾール基、ベンズイミダゾール基、ベンゾチアゾール基、ベンゾカルバゾール基、ベンゾチオフェン基、ジベンゾチオフェン基、ベンゾフラニル基、フェナントロリン基 (phenanthroline)、チアゾリル基、イソオキサゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、フェノチアジニル基、およびジベンゾフラニル基などがあるが、これらにのみ限定されるものではない。

20

【0088】

前記ヘテロ環基は、単環もしくは多環でもよいし、芳香族、脂肪族、または芳香族と脂肪族との縮合環でもよい。

【0089】

本明細書において、アミン基は、炭素数は特に限定されないが、1 ~ 30 のものが好ましい。アミン基は、上述のアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルケニル基、シクロアルキル基、およびこれらの組み合わせなどが置換されていてよいし、アミン基の具体例としては、メチルアミン基、ジメチルアミン基、エチルアミン基、ジエチルアミン基、フェニルアミン基、ナフチルアミン基、ピフェニルアミン基、アントラセニルアミン基、9 - メチル - アントラセニルアミン基、ジフェニルアミン基、フェニルナフチルアミン基、ジトリルアミン基、フェニルトリルアミン基、トリフェニルアミン基などがあるが、これらにのみ限定されるものではない。

30

【0090】

本明細書の一実施態様において、前記共重合体の末端基としては、ヘテロ環基またはアリール基である。

40

【0091】

本明細書の一実施態様において、前記共重合体の末端基は、4 - (トリフルオロメチル)フェニル基 (4 - (trifluoromethyl)phenyl) である。

【0092】

本明細書の一実施態様において、前記共重合体の末端基は、ブロモチオフェン基 (bromo - thiophene) である。

【0093】

もう一つの実施態様において、前記共重合体の末端基は、ブromo - ベンゼン基 (bromo - benzene) である。

50

【0094】

もう一つの実施態様において、前記共重合体の末端基は、トリアルキル(チオフェン-2-イル)スタニル基(trialkyl(thiophene-2-yl)stannyl)である。

【0095】

本明細書において、前記トリアルキルは、トリメチルまたはトリブチルであってもよい。

【0096】

本明細書の一実施態様によれば、前記共重合体の数平均分子量は、500 g/mol ~ 1,000,000 g/molが好ましい。好ましくは、前記共重合体の数平均分子量は、10,000 ~ 100,000が好ましい。本明細書の一実施態様において、前記共重合体の数平均分子量は、30,000 ~ 100,000である。

10

【0097】

本明細書の一実施態様によれば、前記共重合体は、1 ~ 100の分子量分布を有することができる。好ましくは、前記共重合体は、1 ~ 3の分子量分布を有する。

【0098】

分子量分布は低いほど、数平均分子量が大きくなるほど、電気的特性と機械的特性がより良くなる。

【0099】

また、一定以上の溶解度を有し、溶液塗布法の適用を有利にするために、数平均分子量は、100,000以下であることが好ましい。

20

【0100】

本明細書の一実施態様において、前記共重合体は、トルエンまたはキシレン溶媒に対して、溶解度が10 mg/mL以上である。この場合、非ハロゲン溶媒(non-chlorinated solvent)で工程が可能で、有機太陽電池の製造時、ハロゲン溶媒を使用することによって発生する環境的な問題を克服することができる。

【0101】

本明細書に係る共重合体は、多段階の化学反応で製造することができる。アルキル化反応、グリニャール(Grignard)反応、スズキ(Suzuki)カップリング反応、およびスティール(Stille)カップリング反応などによりモノマーを製造した後、スティールカップリング反応などの炭素-炭素カップリング反応により最終共重合体を製造することができる。導入しようとする置換基がボロン酸(boronic acid)またはボロン酸エステル(boronic ester)化合物の場合には、スズキカップリング反応により製造することができ、導入しようとする置換基がトリブチルチン(tributyltin)またはトリメチルチン(trimethyltin)化合物の場合には、スティールカップリング反応により製造することができるが、これに限定されるものではない。

30

【0102】

本明細書の一実施態様において、第1電極と、前記第1電極に対向して備えられる第2電極と、前記第1電極と第2電極との間に備えられ、光活性層を含む1層以上の有機物層とを含み、前記有機物層のうちの1層以上は、前記共重合体を含むものである有機太陽電池を提供する。

40

【0103】

本明細書の一実施態様に係る有機太陽電池は、第1電極、光活性層、および第2電極を含む。前記有機太陽電池は、基板、正孔抽出層、および/または電子抽出層をさらに含んでもよい。

【0104】

本明細書の一実施態様において、前記有機太陽電池が外部光源から光子を受けると、電子供与体と電子受容体との間で電子と正孔が発生する。発生した正孔は、電子ドナー層を介して陽極に輸送される。

50

【0105】

本明細書の一実施態様において、前記有機物層は、正孔輸送層、正孔注入層、または正孔輸送と正孔注入を同時に行う層を含み、前記正孔輸送層、正孔注入層、または正孔輸送と正孔注入を同時に行う層は、前記共重合体を含む。

【0106】

もう一つの実施態様において、前記有機物層は、電子注入層、電子輸送層、または電子注入と電子輸送を同時に行う層を含み、前記電子注入層、電子輸送層、または電子注入と電子輸送を同時に行う層は、前記共重合体を含む。

【0107】

図1は、本明細書の一実施態様に係る有機太陽電池を示す図である。

10

【0108】

図1に示されているように、基板101、前記基板上にカソード102、前記カソード上にカソードバッファ層103、前記カソードバッファ層上に光活性層104、および前記光活性層上にアノード105を含むインバーテッド構造の有機太陽電池であってもよい。

【0109】

また、図1に限定されず、基板上にアノードが備えられるノーマル構造の太陽電池であってもよい。

【0110】

本明細書の一実施態様において、図2のように、前記光活性層と前記アノードとの間にアノードバッファ層が追加的に備えられてもよい。

20

【0111】

他の実施態様において、前記光活性層およびカソードバッファ層上にフラーレン誘導体を含む有機物層106をさらに含んでもよい。前記フラーレン誘導体を含む有機物層は後述する。

【0112】

さらに他の実施態様において、図3のように、前記基板のカソードが備えられる基板の反対面に反射防止フィルム107を追加的に含んでもよい。前記反射防止フィルムは後述する。

【0113】

30

本明細書の一実施態様において、前記有機太陽電池が外部光源から光子を受けると、電子供与体と電子受容体との間で電子と正孔が発生する。発生した正孔は、電子ドナー層を介して陽極に輸送される。

【0114】

本明細書の一実施態様において、前記有機太陽電池は、付加的な有機物層をさらに含んでもよい。前記有機太陽電池は、様々な機能を同時に有する有機物を用いて有機物層の数を減少させることができる。

【0115】

本明細書の一実施態様において、前記第1電極は、アノードであり、前記第2電極は、カソードである。もう一つの実施態様において、前記第1電極は、カソードであり、前記第2電極は、アノードである。

40

【0116】

本明細書の一実施態様において、有機太陽電池は、カソード、光活性層、およびアノードの順に配列されてもよく、アノード、光活性層、およびカソードの順に配列されてもよいが、これに限定されない。

【0117】

もう一つの実施態様において、前記有機太陽電池は、アノード、正孔輸送層、光活性層、電子輸送層、およびカソードの順に配列されてもよく、カソード、電子輸送層、光活性層、正孔輸送層、およびアノードの順に配列されてもよいが、これに限定されない。

【0118】

50

本明細書の一実施態様において、前記有機太陽電池は、ノーマル (Normal) 構造である。

【0119】

本明細書の一実施態様において、前記有機太陽電池は、インバーテッド (Inverted) 構造である。

【0120】

本明細書の前記インバーテッド構造の有機太陽電池は、一般的な構造の有機太陽電池のアノードとカソードが逆方向に構成されたことを意味することができる。一般的な構造の有機太陽電池で使用される Al 層は、空气中で酸化反応に非常に弱く、インク化することが困難で、これを印刷工程により商業化するのに制約がある。しかし、本明細書の前記逆方向構造の有機太陽電池は、Al の代わりに Ag を使用できるため、一般的な構造の有機太陽電池に比べて、酸化反応に安定的であり、Ag インクの作製が容易であるので、印刷工程による商業化に有利であるという利点がある。

10

【0121】

本明細書の一実施態様において、前記有機太陽電池は、前記第1電極がカソードであり、前記第2電極がアノードであるインバーテッド (Inverted) 構造の有機太陽電池であり、前記有機太陽電池は、前記光活性層と前記第1電極との間に備えられたカソードバッファ層；および前記光活性層と前記カソードバッファ層との間にフラレン誘導体を含む有機物層をさらに含む。

【0122】

本明細書において、前記カソードバッファ層は、電子抽出層を意味することができる。

20

【0123】

本明細書の一実施態様において、前記カソードバッファ層は、導電性酸化物および金属からなる群より1または2以上選択される。

【0124】

本明細書の一実施態様によれば、前記カソードバッファ層の導電性酸化物は、電子抽出金属酸化物 (electron-extracting metal oxides) になってもよいし、具体的には、チタン酸化物 (TiO_x)；亜鉛酸化物 (ZnO)；およびセシウムカーボネート (Cs_2CO_3) からなる群より選択される1種以上を含むことができる。

30

【0125】

本明細書の一実施態様によれば、前記金属は、銀ナノ粒子 (Ag nanoparticle)、金ナノ粒子 (Au nanoparticle)、Ag-SiO₂、Ag-TiO₂、Au-TiO₂ などの金属酸化物を含むコアシェル (core shell) 物質になってもよい。前記コアシェル物質は、コアとして金属を含み、Ag-SiO₂、Ag-TiO₂、Au-TiO₂ などの金属酸化物をシェルとして含む。

【0126】

本明細書の一実施態様に係る有機太陽電池は、カソードバッファ層を含むことで、有機太陽電池の効率を上昇させることができ、フラレン誘導体を含む有機層と化学的結合をして、素子の安定性を高め、素子内の電子の移動を極大化させることができる。

40

【0127】

本明細書の一実施態様において、前記カソードバッファ層は、ZnOを含むことができる。

【0128】

本明細書のもう一つの実施態様において、前記フラレン誘導体を含む有機物層は、C₆₀を含むことができる。

【0129】

本明細書の一実施態様において、前記フラレン誘導体は、光活性層物質とフラレン誘導体を含む有機物層との自己相分離によって形成される。本明細書の一実施態様において、前記相分離によって形成された2層の境界は、2層の物質が一部混合されていてよい

50

。この場合、エネルギーレベルの変化を連続的(cascade)形式で起こるようにする。したがって、電荷輸送および電荷の収集に有利であり得る。また、前記相分離によって、フラレン誘導体を含む層の物質が光活性層の表面に存在するので、真空準位の遷移(vacuum level shift)による表面エネルギーの変化が起こり得る。

【0130】

本明細書において、「相分離」とは、2以上の物質の均一な混合状態で互いに異なる親和度によって別途の工程なしに2以上の物質が互いに分離されて層状を形成することを意味する。

【0131】

具体的には、前記フラレン誘導体を含む物質は、親水性のクラウン型置換基の量を増加させて、親水性を大きくして、分離してもよく、前記フラレン誘導体に疎水性置換基を導入して疎水性を大きくして分離してもよい。

【0132】

本明細書の一実施態様において、前記光活性層と前記フラレン誘導体を含む層は、互いに接して備えられる。接して備えられることは、物理的結合または化学的結合を限定しない。

【0133】

本明細書の一実施態様において、前記光活性層と前記フラレン誘導体を含む層の自己相分離を利用して、光活性層と前記フラレン誘導体を含む層が同時に接して形成される。

【0134】

本明細書の一実施態様に係るフラレン誘導体を含む有機物層のフラレン誘導体は、カルボン酸基(COOH)のようなアンカリング基(anchoring group)などが導入されたフラレン誘導体を使用してもよいし、これを限定しない。

【0135】

本明細書の一実施態様において、前記有機太陽電池は、第1電極の光活性層が備えられる面の反対面に反射防止フィルム(light enhancement film)をさらに含む。

【0136】

本明細書の一実施態様において、前記有機太陽電池は、第1電極の光活性層が備えられる面の反対面に反射防止フィルムを含み、前記反射防止フィルムと前記第1電極との間に基板をさらに含んでもよいし、前記第1電極は、カソードでもよく、アノードでもよい。この場合、太陽電池に入射する光が反射せず、入射が向上できる。すなわち、前記反射防止フィルムは、入射する光の反射を防止するフィルムであってもよい。

【0137】

本明細書の一実施態様において、前記有機太陽電池は、タンデム(tandem)構造である。

【0138】

本明細書の一実施態様に係る有機太陽電池は、光活性層が1層または2層以上であってもよい。

【0139】

もう一つの実施態様において、バッファ層が、光活性層と正孔抽出層との間、または光活性層と電子抽出層との間に備えられる。

【0140】

本明細書の一実施態様において、前記光活性層は、電子供与体および受容体からなる群より選択される1または2以上を含み、前記電子供与体物質は、前記共重合体を含む。

【0141】

本明細書の一実施態様において、前記電子受容体は、フラレン、フラレン誘導体、炭素ナノチューブ、炭素ナノチューブ誘導体、バソクプロイン、半導体性元素、半導体性化合物、およびこれらの組み合わせからなる群より選択されてもよい。具体的には、フラ

10

20

30

40

50

ーレン (fullerene)、フラレン誘導体 (PCBM ((6,6)-phenyl-C61-butyrilic acid-methyl ester)、または PCBCR ((6,6)-phenyl-C61-butyrilic acid-cholesteroyl ester)、ペリレン (perylene) PBI (polybenzimidazole)、および PTCBI (3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic bis-benzimidazole) からなる群より選択される 1 または 2 以上の化合物である。

【0142】

本明細書の一実施態様において、前記電子供与体および電子受容体は、バルクヘテロジャンクション (BHJ) を構成する。

【0143】

バルクヘテロジャンクションとは、光活性層において電子供与体物質と電子受容体物質とが互いに混合されていることを意味する。

【0144】

本明細書の一実施態様において、前記光活性層は、n型有機物層およびp型有機物層を含む二層薄膜 (bilayer) 構造であり、前記p型有機物層は、前記共重合体を含む。

【0145】

本明細書の一実施態様において、前記光活性層は、添加剤をさらに含む。

【0146】

本明細書の一実施態様において、前記添加剤の分子量は、50 g/mol ~ 300 g/mol である。

【0147】

もう一つの実施態様において、前記添加剤の沸点は、30 ~ 300 の有機物である。

【0148】

本明細書において、有機物とは、炭素原子を少なくとも1以上含む物質を意味する。

【0149】

一つの実施態様において、前記添加剤は、1,8-ジヨードオクタン (DIO: 1,8-diiodooctane)、1-クロロナフタレン (1-CN: 1-chloronaphthalene)、ジフェニルエーテル (DPE: diphenylether)、オクタンジチオール (octane dithiol)、パラ-アニスアルデヒド (p-anisaldehyde)、およびテトラブロモチオフェン (tetrabromothiophene) からなる群より選択される添加剤の中から1または2種の添加剤をさらに含んでもよい。

【0150】

有機太陽電池において、エキシトンの円滑な分離と分離された電荷の効果的な輸送のためには電子供与体と受容体との間の界面を最大限に増加させるが、適当な相分離により電子供与体と受容体の連続的通路を確保して、モルフォロジーの向上を誘導することが要求される。

【0151】

本明細書の一実施態様により、添加剤を活性層に導入することにより、高分子とフラレン誘導体の添加剤に対する選択的溶解度および溶媒と添加剤の沸点の差から誘導される効果的な相分離を誘導することができる。また、電子受容体物質や電子供与体物質を架橋化させ、モルフォロジーを固定させて相分離が起こらないようにしてもよく、電子供与体物質の分子構造の変化によってもモルフォロジーをコントロールすることができる。

【0152】

追加的に、電子供与体物質の立体規則性の制御によるモルフォロジーの向上だけでなく、高温での熱処理のような後処理によりモルフォロジーを向上させることができる。これは、本明細書の一実施態様に係る重合体の配向および結晶化を誘導することができ、光活

10

20

30

40

50

性層の粗さを増加させて、電極と接触を容易にして効果的な電荷の移動を誘導することができる。

【0153】

本明細書はまた、基板を用意するステップと、前記基板の一領域に第1電極を形成するステップと、前記第1電極の上部に光活性層を含む有機物層を形成するステップと、前記有機物層に第2電極を形成するステップとを含み、前記光活性層は、前記共重合体を含むものである有機太陽電池の製造方法を提供する。

【0154】

本明細書の一実施態様において、前記光活性層は、非ハロゲン溶媒および前記共重合体を含む溶液を用いて形成される。本明細書の一実施態様に係る共重合体は、非ハロゲン溶媒に溶解するため、非ハロゲン溶媒(non-chlorinated solvent)で工程が可能で、有機太陽電池の製造時、ハロゲン溶媒を使用することによって発生する環境的な問題を克服することができる。

10

【0155】

本明細書の他の実施態様において、前記基板を用意するステップ、および前記第1電極を形成するステップの前または後に、前記第1電極が形成された反対面に前記反射防止フィルムを付着させるステップをさらに含んでもよい。

【0156】

前記反射防止フィルムは、上述したのと同じである。

【0157】

もう一つの実施態様において、前記光活性層を含む有機物層を形成するステップは、光活性層物質およびフラーレン誘導体を含む有機物層物質を含む組成物をコーティングするステップを含み、前記光活性層および前記フラーレン誘導体を含む有機物層は、前記光活性層物質と前記フラーレン誘導体を含む層物質との相分離によって、同時に形成されるものであってもよい。この場合、光活性層/フラーレン誘導体を含む有機物層の二重層を形成することができる。前記フラーレン誘導体を含む有機物層は、バッファ層として有機太陽電池で作用するので、バッファ層を製造する別途の工程なしに単一工程で光活性層とフラーレン誘導体を含む層の二重層を形成することができる。

20

【0158】

本明細書において、前記基板は、透明性、表面平滑性、取り扱いの容易性および防水性に優れたガラス基板または透明プラスチック基板になってもよいが、これに限定されず、有機太陽電池に通常用いられる基板であれば制限はない。具体的には、ガラスまたはPET(polyethylene terephthalate)、PEN(polyethylene naphthalate)、PP(polypropylene)、PI(polyimide)、TAC(triacetyl cellulose)などがあるが、これらに限定されるものではない。

30

【0159】

前記アノード電極は、透明で導電性の優れた物質になってもよいが、これに限定されない。バナジウム、クロム、銅、亜鉛、金のような金属またはこれらの合金；亜鉛酸化物、インジウム酸化物、インジウムスズ酸化物(ITO)、インジウム亜鉛酸化物(IZO)のような金属酸化物；ZnO:AlまたはSnO₂:Sbのような金属と酸化物との組み合わせ；ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリ[3,4-(エチレン-1,2-ジオキシ)チオフェン](PEDOT)、ポリピロールおよびポリアニリンのような導電性高分子などがあるが、これらにのみ限定されるものではない。

40

【0160】

前記アノード電極の形成方法は特に限定されないが、例えば、スパッタリング、E-ビーム、熱蒸着、スピンコーティング、スクリーンプリンティング、インクジェットプリンティング、ドクターブレード、またはグラビアプリンティング法を用いて、基板の一面に塗布されたりフィルム状にコーティングされたりすることにより形成される。

【0161】

50

前記アノード電極を基板上に形成する場合、これは、洗浄、水分除去および親水性改質過程を経ることができる。

【0162】

例えば、パターニングされたITO基板を、洗浄剤、アセトン、イソプロピルアルコール(IPA)で順次に洗浄した後、水分除去のために、加熱板で100~150で1~30分間、好ましくは120で10分間乾燥し、基板が完全に洗浄されると、基板の表面を親水性に改質する。

【0163】

前記のような表面改質により接合表面電位を光活性層の表面電位に適した水準に維持することができる。また、改質時、アノード電極上に高分子薄膜の形成が容易になり、薄膜の品質も向上できる。

10

【0164】

アノード電極のための前処理技術としては、a)平行平板型放電を利用した表面酸化法、b)真空状態でUV紫外線を用いて生成されたオゾンにより表面を酸化する方法、およびc)プラズマによって生成された酸素ラジカルを用いて酸化する方法などがある。

【0165】

アノード電極または基板の状態によって、前記方法のうちの1つを選択することができる。ただし、どの方法を用いても、共通してアノード電極または基板表面の酸素離脱を防止し、水分および有機物の残留を最大限に抑制することが好ましい。この時、前処理の実質的な効果を極大化することができる。

20

【0166】

具体例として、UVを用いて生成されたオゾンにより表面を酸化する方法を用いることができる。この時、超音波洗浄後、パターニングされたITO基板を加熱板(hot plate)でベーク(baking)してよく乾燥させた後、チャンバに投入し、UVランプを作用させて酸素ガスがUV光と反応して発生するオゾンによってパターニングされたITO基板を洗浄することができる。

【0167】

しかし、本明細書におけるパターニングされたITO基板の表面改質方法は特に限定させる必要はなく、基板を酸化させる方法であればいずれの方法でも構わない。

【0168】

前記カソード電極は、仕事関数の小さい金属になってもよいが、これに限定されない。具体的には、マグネシウム、カルシウム、ナトリウム、カリウム、チタン、インジウム、イットリウム、リチウム、ガドリニウム、アルミニウム、銀、スズおよび鉛のような金属またはこれらの合金；LiF/Al、LiO₂/Al、LiF/Fe、Al:Li、Al:BaF₂、Al:BaF₂:Baのような多層構造の物質になってもよいが、これに限定されるものではない。

30

【0169】

前記カソード電極は、 5×10^{-7} torr以下の真空度を示す熱蒸着器の内部で蒸着されて形成されるが、この方法にのみ限定されるものではない。

【0170】

前記正孔抽出層および/または電子抽出層物質は、光活性層で分離された電子と正孔を電極に効率的に伝達させる役割を担い、物質を特に制限しない。

40

【0171】

前記正孔抽出層物質は、PEDOT:PSS(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)doped with polystyrenesulfonic acid)、モリブデン酸化物(MoO_x)；バナジウム酸化物(V₂O₅)；ニッケル酸化物(NiO)；およびタングステン酸化物(WO_x)などになってもよいが、これらにのみ限定されるものではない。

【0172】

前記電子抽出層物質は、電子抽出金属酸化物(electron-extractin

50

g metal oxides) になってもよいし、具体的には、8 - ヒドロキシキノリンの金属錯体； Alq_3 を含む錯体； Liq を含む金属錯体； LiF ； Ca ；チタン酸化物 (TiO_x)；亜鉛酸化物 (ZnO)；およびセシウムカーボネート (Cs_2CO_3) などになってもよいが、これらにのみ限定されるものではない。

【0173】

光活性層は、電子供与体および/または電子受容体のような光活性物質を有機溶媒に溶解させた後、溶液をスピニング、ディップコーティング、スクリーンプリンティング、スプレーコーティング、ドクターブレード、ブラシペインティングなどの方法で形成することができるが、これらの方法にのみ限定されるものではない。

【実施例】

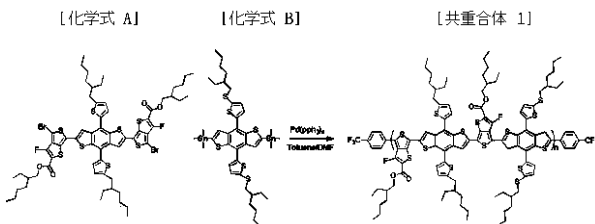
【0174】

以下、本明細書を具体的に説明するために実施例を挙げて詳細に説明する。しかし、本明細書に係る実施例は種々の異なる形態に変形可能であり、本明細書の範囲が以下に記述する実施例に限定されると解釈されない。本明細書の実施例は、当業界における平均的な知識を有する者に本明細書をより完全に説明するために提供されるものである。

【0175】

製造例 1 .

【化 9】



窒素雰囲気下、100 ml のフラスコに、5 ml のトルエン (toluene)、3 ml のジメチルホルムアミド (DMF) に化学式 A と化学式 B を入れて溶液を作った。前記溶液に窒素で 30 分間泡を立てて、 $Pd(pPh_3)_4$ を混合した。前記溶液を 100 で 72 時間撹拌した。その後、0.5 ml のプロモベンゾトリフルオライド ($Br-Benzotrifluoride$) を添加した溶液を 48 時間さらに撹拌し、常温に冷やした。その後、混合物を 100 ml のメタノール (MeOH) に注いだ。沈殿した重合体をフィルタして集め、収集されたポリマーを、メタノール、アセトン、ヘキサン、およびクロロホルムとクロロベンゼンの順にソックスレー抽出をした。クロロホルムとクロロベンゼン抽出で濃縮させ、メタノールに注いで重合体を沈殿させた。沈殿した重合体を再びフィルタし、真空下で一晩乾燥させた。それぞれのクロロホルムおよびクロロベンゼンで下記の量の暗紫色の光る精製された重合体を得た。

【0176】

クロロホルム (CF) : 76 mg、クロロベンゼン (CB) : 332 mg (総収率 : 94%)

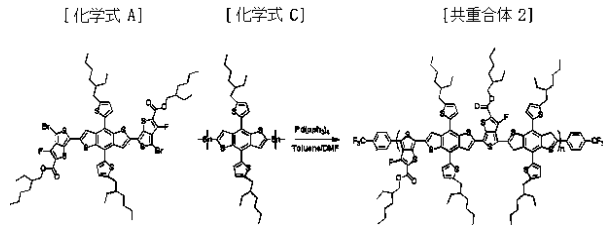
【0177】

ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC for CB fraction) : $M_n = 31300$ 、 $PDI = 1.71$

【0178】

比較製造例 1 .

【化 1 0】



窒素雰囲気下、100 ml のフラスコに、5 ml のトルエン (toluene)、3 ml のジメチルホルムアミド (DMF) に化学式 A と化学式 C を入れて溶液を作った。前記溶液に窒素で 30 分間泡を立てて、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ を混合した。前記溶液を 100 で 72 時間攪拌した。その後、0.5 ml のブロモベンゾトリフルオライド (Br-Benzotrifluoride) を添加した溶液を 48 時間さらに攪拌し、常温に冷やした。その後、混合物を 100 ml のメタノール (MeOH) に注いだ。沈殿した重合体をフィルタして集め、収集されたポリマーを、メタノール、アセトン、ヘキサン、およびクロロホルムとクロロベンゼンの順にソックスレー抽出をした。クロロホルムとクロロベンゼン抽出で濃縮させ、メタノールに注いで重合体を沈殿させた。沈殿した重合体を再びフィルタし、真空下で一晩乾燥させた。それぞれのクロロホルムおよびクロロベンゼンで下記の量の暗紫色の光る精製された重合体を得た。

10

【0179】

クロロホルム (CF) : 204 mg、クロロベンゼン (CB) : 164 mg (93.8%)

20

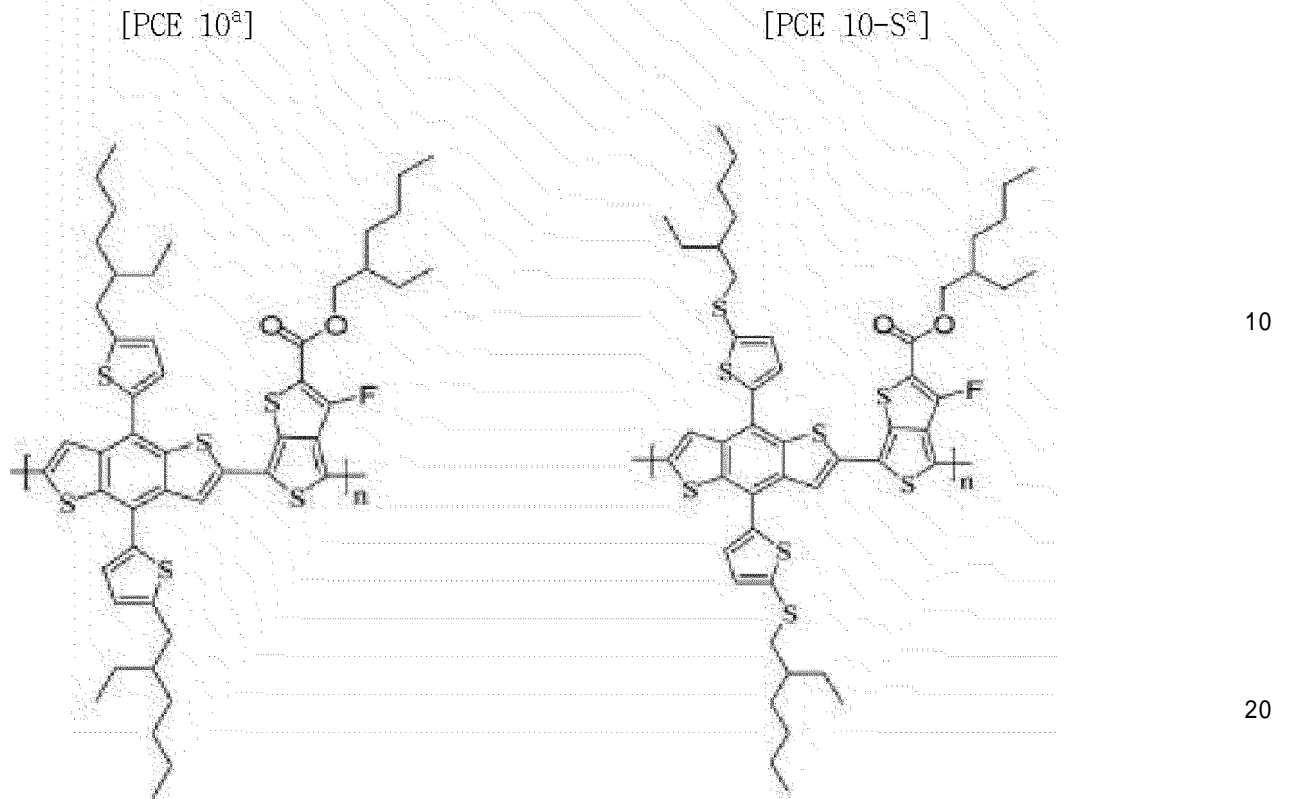
【0180】

ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC for CB fraction) : $M_n = 39300$ 、 $PDI = 1.56$

実験例 1 .

前記製造例 1 および比較製造例 1 で製造された共重合体 1、2 と一般的な下記構造の共重合体の特性を測定した結果は、表 1 の通りである。

【化 1 1】



【表 1】

	λ_{\max} (CB) (nm)	λ_{\max} (film) (nm)	$\lambda_{\text{On, BG}}$ (eV)	$\lambda_{\text{Ec, BG}}$ (eV)	HOMO (eV)
共重合体 1	705	710	1.58	1.38	5.22
共重合体 2	695	695	1.61	1.52	5.2
PCE 10 ^a	708	704	1.59	2.13	5.30
PCE10-S ^a	709	716	1.57	2.14	5.41

30

【0181】

前記表 1 において、 λ_{\max} (CB) は、各共重合体をクロロベンゼンに希釈して UV スペクトルを測定した時の吸収波長の最大値 (max) を意味し、 λ_{\max} (film) は、各共重合体をクロロベンゼンに溶かしてスピンコーティングをした後、UV スペクトルを測定した時の吸収波長の最大値を意味する。 $\lambda_{\text{On, BG}}$ の場合には、光学バンドギャップ (optical band-gap) を意味し、フィルムの UV onset により測定した値であり、 $\lambda_{\text{Ec, BG}}$ は、循環電圧電流法 (CV) の方法により測定されたバンドギャップである。HOMO エネルギー準位値は、循環電圧電流法により、酸化 (oxidation) の onset を用いて測定された値である。

40

【0182】

前記表 1 の結果をみると、置換基の位置選択性および位置規則性を有する共重合体 1 および 2 が置換基の位置選択性や位置規則性を有していない PCE 10^a または PCE 10-S^a に比べて、適切な HOMO エネルギー準位を有することを確認することができる。

【0183】

図 4 は、共重合体 1 をクロロベンゼンに溶かした状態での常温、80 °C、および 100 °C における UV-vis 吸収スペクトルを示す図である。

【0184】

図 5 は、共重合体 1 のクロロベンゼンに溶かした溶液状態、フィルム状態、およびフィルム状態で 110 °C で熱処理した後の UV-vis 吸収スペクトルを示す図である。

50

【0185】

図6は、共重合体1の電気化学測定結果(cyclic voltametry)を示す図である。

【0186】

図7は、共重合体2をクロロベンゼンに溶かした状態での常温、80、および100におけるUV-vis吸収スペクトルを示す図である。

【0187】

図8は、共重合体2のクロロベンゼンに溶かした溶液状態、フィルム状態、およびフィルム状態で110で熱処理した後のUV-vis吸収スペクトルを示す図である。

【0188】

図9は、共重合体2の電気化学測定結果(cyclic voltametry)を示す図である。

【0189】

実験例1-1~1-4.有機太陽電池の製造

前記共重合体1とPC₇₁BMを1:1.5でクロロベンゼン(Chlorobenzene、CB)に溶かして複合溶液(composite solution)を製造し、1,8-ジヨードオクタン(DIO:1,8-diodooctane)を3vol%添加した。この時、濃度は下記表2のように調節し、有機太陽電池は、ガラス基板/ITO/ZnO/光活性層/MoO₃/Agの構造とした。ITOはパーティブ(bar type)で1.5*1.5cm²がコーティングされたガラス基板は、蒸留水、アセトン、2-プロパノールを用いて超音波洗浄し、ITO表面を10分間オゾン処理した後、酸化亜鉛(ZnO)を20nmの厚さに1500rpmで40秒間スピンコーティングし、235で10分間熱処理した。光活性層のコーティングのためには、共重合体PC₇₁BM複合溶液を下記表2に記載の厚さに1,000rpmで20秒間スピンコーティングして、3x10⁻⁸torrの真空下、熱蒸発器(thermal evaporator)を用いて、MoO₃を0.2/sの速度で10nmの厚さに蒸着し、1/sの速度でAgを100nmの厚さに蒸着して、最適な性能を有する有機太陽電池を製造した。

【0190】

比較例1-1~1-3.

前記実験例1-1~1-4において、共重合体1の代わりに共重合体2を使用し、下記表2の比率、濃度および厚さに有機太陽電池を製造したことを除き、実験例1-1~1-4と同様の方法で有機太陽電池を製造した。

【0191】

前記実験例1-1~1-4および比較例1-1~1-3で製造された有機太陽電池の光電変換特性を100mW/cm²(AM1.5)の条件で測定し、下記表2にその結果を示した。

【表2】

	濃度 (mg/ml)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	厚さ (nm)
実験例 1-1	10	0.73	8.48	49.51	3.04	45-55
実験例 1-2	15	0.78	14.49	64.50	7.28	70-77
実験例 1-3	20	0.81	16.96	65.51	8.97	80-88
実験例 1-4	25	0.78	16.35	62.79	7.98	100-110
比較例 1-1	15	0.78	15.36	59.08	7.04	80-85
比較例 1-2	20	0.76	14.51	47.90	5.30	92-99
比較例 1-3	25	0.75	14.25	46.01	4.92	105-110

【0192】

図10は、実験例1-1~1-4による有機太陽電池の電圧に応じた電流密度を示す図である。

【0193】

実験例2.

10

20

30

40

50

前記実験例 1 - 1 ~ 1 - 4 において、前記ガラス基板 / I T O / Z n O / 光活性層 / M o O ₃ / A g の構造の代わりにガラス基板 / I T O / Z n O / 光活性層 (濃度 : 2 0 m g / m l、厚さ : 8 0 - 9 0 n m) / M o O ₃ / A g を用いたことを除き、実験例 1 - 1 ~ 1 - 4 と同様の方法で有機太陽電池を製造した。

【 0 1 9 4 】

実験例 3 .

前記実験例 2 において、前記ガラス基板 / I T O / Z n O / 光活性層 / M o O ₃ / A g の構造の代わりに反射防止フィルム / ガラス基板 / I T O / Z n O / 光活性層 (8 0 - 9 0 n m) / M o O ₃ / A g を用いたことを除き、実験例 2 と同様の方法で有機太陽電池を製造した。

10

【 0 1 9 5 】

実験例 4 .

前記実験例 2 において、前記ガラス基板 / I T O / Z n O / 光活性層 / M o O ₃ / A g の構造の代わりにガラス基板 / I T O / Z n O / C ₆₀ を含む有機物層 / 光活性層 / M o O ₃ / A g を用いたことを除き、実験例 2 と同様の方法で有機太陽電池を製造した。

【 0 1 9 6 】

実験例 5 .

前記実験例 2 において、前記ガラス基板 / I T O / Z n O / 光活性層 / M o O ₃ / A g の構造の代わりに反射防止フィルム / ガラス基板 / I T O / Z n O / C ₆₀ を含む有機物層 / 光活性層 / M o O ₃ / A g を用いたことを除き、実験例 2 と同様の方法で有機太陽電池を製造した。

20

【 0 1 9 7 】

前記実験例 2 ~ 5 で製造された有機太陽電池の光電変換特性を 1 0 0 m W / c m ² (A M 1 . 5) の条件で測定し、下記表 3 にその結果を示した。

【表 3】

	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
実験例 2	0.79	17.59	64.22	8.89
実験例 3	0.79	18.73	64.47	9.51
実験例 4	0.81	17.51	64.52	9.13
実験例 5	0.81	18.50	63.83	9.53

30

【 0 1 9 8 】

図 1 1 は、実験例 2 および 3 による有機太陽電池の電圧に応じた電流密度を示す図である。

【 0 1 9 9 】

図 1 2 は、実験例 4 および 5 による有機太陽電池の電圧に応じた電流密度を示す図である。

【 0 2 0 0 】

実験例 6 - 1、6 - 2 .

実験例 2 において、溶媒および光活性層の厚さを下記表 4 のように調節したことを除き、実験例 2 と同様の方法で有機太陽電池を製造した。

40

【 0 2 0 1 】

比較例 6 .

実験例 2 において、共重合体 1 の代わりに共重合体 2 を用いたことを除き、下記表 4 のように調節したことを除き、実験例 2 と同様の方法で有機太陽電池を製造した。

【 0 2 0 2 】

前記実験例 6 - 1 および 6 - 2 で製造された有機太陽電池の光電変換特性を 1 0 0 m W / c m ² (A M 1 . 5) の条件で測定し、下記表 4 にその結果を示した。

【表4】

	溶媒	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	厚さ (nm)
実験例 6-1	トルエン	0.79	17.24	64.80	8.84	80-90
実験例 6-2	o-キシレン	0.79	16.75	63.68	8.45	65-75
比較例 6	トルエン	0.77	16.34	56.74	7.09	~85

【0203】

図13は、実験例6-1による有機太陽電池の電圧に応じた電流密度を示す図である。

【0204】

図14は、実験例6-2による有機太陽電池の電圧に応じた電流密度を示す図である。

10

【0205】

前記 V_{oc} は開放電圧を、 J_{sc} は短絡電流を、FFは充電率(Fill factor)を、PCEはエネルギー変換効率を意味する。開放電圧と短絡電流はそれぞれ、電圧-電流密度曲線の4象限でX軸とY軸切片であり、これら2つの値が高いほど太陽電池の効率は好ましく高くなる。また、充電率(Fill factor)は、曲線の内部に描ける矩形の広さを短絡電流と開放電圧との倍で割った値である。この3つの値を照射された光の強度で割るとエネルギー変換効率が求められ、高い値であるほど好ましい。

【0206】

表2の結果から、本明細書の一実施態様に係る共重合体は、第2単位としてベンゾジチオフェンの置換基として、スルフィド基で置換されたチオフェンを含む場合に、優れた効果

20

【0207】

また、表4の結果から、非ハロゲン溶媒を用いて有機太陽電池を製造する場合にも、高い効率を有する有機太陽電池を製造できることを確認することができる。

【符号の説明】

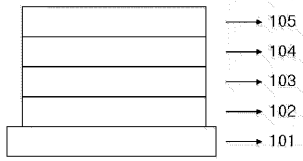
【0208】

- 101：基板
- 102：カソード
- 103：カソードバッファ層
- 104：光活性層
- 105：アノード
- 106：フラーレン誘導体を含む有機物層
- 107：反射防止フィルム

30

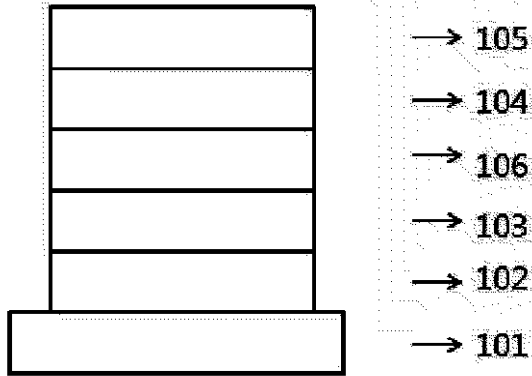
【図1】

[図1]



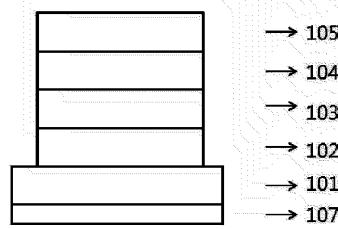
【図2】

[図2]

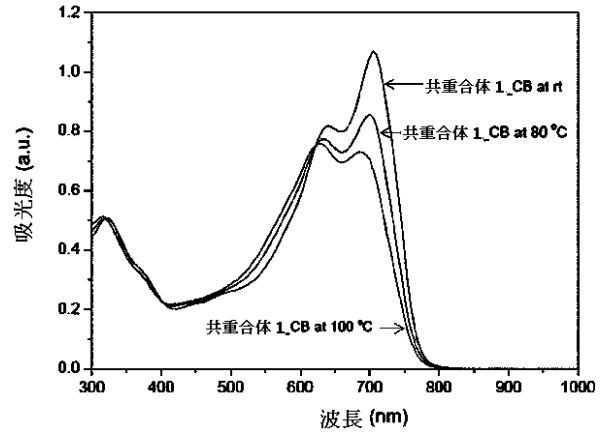


【図3】

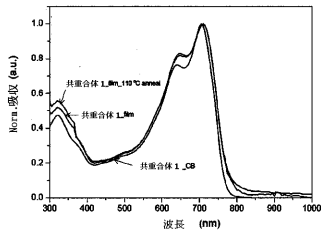
[図3]



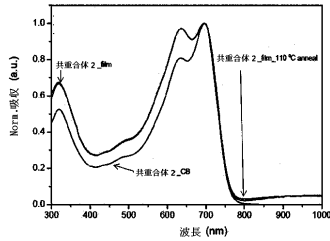
【図4】



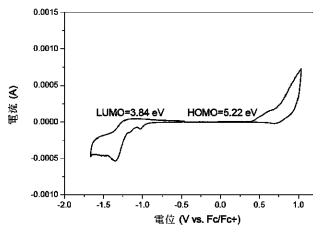
【図5】



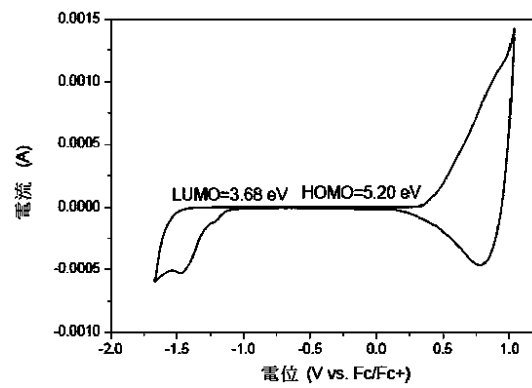
【図8】



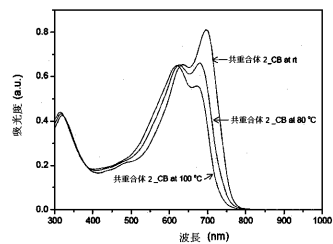
【図6】



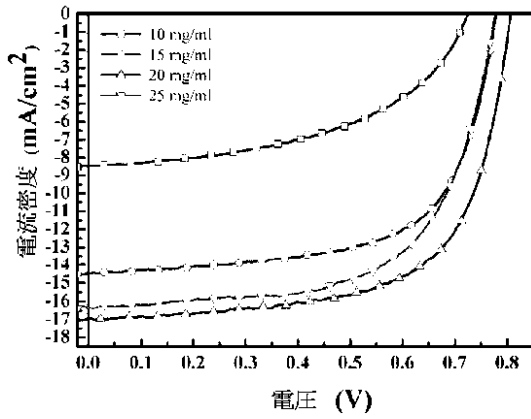
【図9】



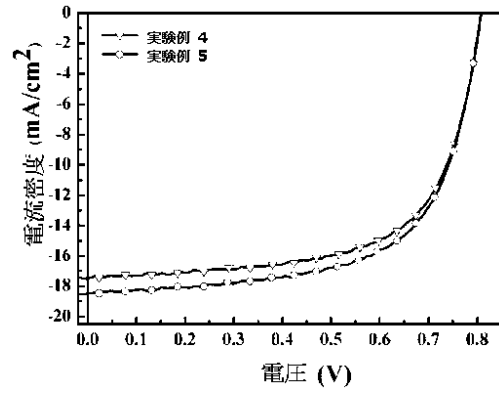
【図7】



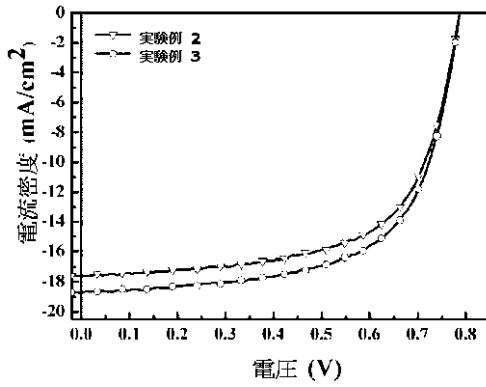
【 図 1 0 】



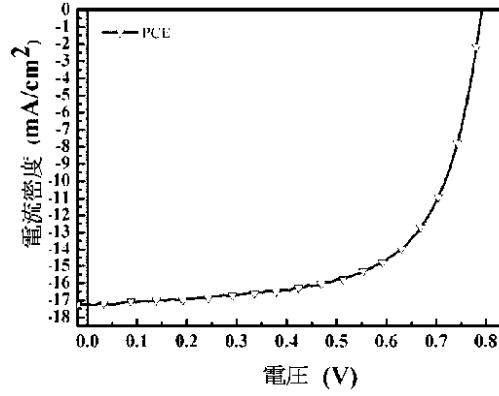
【 図 1 2 】



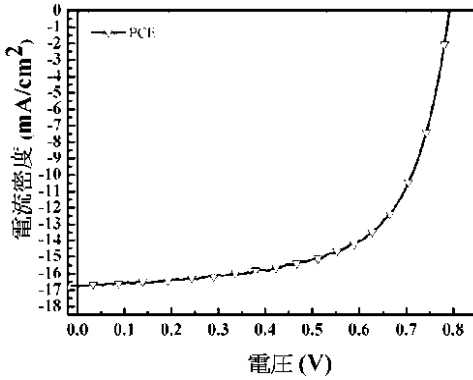
【 図 1 1 】



【 図 1 3 】



【 図 1 4 】



フロントページの続き

- (72)発明者 リム、ボギユ
大韓民国、34122 テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー ケム リサーチ
パーク
- (72)発明者 リー、ヨング
大韓民国、42988 テグ、タルソン - グン、ヒョンプン - ミョン、テクノ ジュンガン - デロ
、333
- (72)発明者 リー、ジヨン
大韓民国、34122 テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー ケム リサーチ
パーク
- (72)発明者 キム、ホンギ
大韓民国、42988 テグ、タルソン - グン、ヒョンプン - ミョン、テクノ ジュンガン - デロ
、333
- (72)発明者 ホ、ヒョジュン
大韓民国、42988 テグ、タルソン - グン、ヒョンプン - ミョン、テクノ ジュンガン - デロ
、333
- (72)発明者 リー、ジャエチヨル
大韓民国、34122 テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー ケム リサーチ
パーク

審査官 藤井 明子

- (56)参考文献 特表2015 - 505580 (JP, A)
特開2015 - 153976 (JP, A)
特表2017 - 511407 (JP, A)
特表2013 - 530258 (JP, A)
特開2014 - 234390 (JP, A)
国際公開第2012 / 133793 (WO, A1)
Journal of Materials Chemistry A, 2016年, Vol.4, No.5, p.1708-1713

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 61/00 - 61/12
H01L 51/46
CAplus / REGISTRY (STN)