관 인 생 략

출 원 번 호 통 지 서

출 원 일 자	2025.05.14
특 기 사 항	심사청구(유) 공개신청(무) 참조번호(25026)
출 원 번 호	10-2025-0062532 (접수번호 1-1-2025-0539112-68) (DAS접근코드7DC8)
출원인 명칭	한국전력공사(2-1999-900138-5) 외 1명
대리인 성명	특허법인아주(9-2001-100005-9)
발명자 성명	문두경 전성재 김지연 양남규 김예찬
발명의 명칭	아인산 벤젠 기반 자기조립 정공 수송 소재, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 유기전자 소자

특 허 청 장

<< 안내 >>

1. 귀하의 출원은 위와 같이 정상적으로 접수되었으며, 이후의 심사 진행상황은 출원번호를 이용하여 특허로 홈페이지(www.patent.go.kr)에서 확인하실 수 있습니다.
2. 출원에 따른 수수료는 접수일로부터 다음날까지 동봉된 납입영수증에 성명, 납부자번호 등을 기재하여 가까운 은행 또는 우체국에 납부하여야 합니다.
※ 납부자번호 : 0131(기관코드) + 접수번호
3. 귀하의 주소, 연락처 등의 변경사항이 있을 경우, 즉시 [특허고객번호 정보변경(경정), 정정신고서]를 제출하여야 출원 이후의 각종 통지서를 정상적으로 받을 수 있습니다.
4. 기타 심사 절차(제도)에 관한 사항은 특허청 홈페이지를 참고하시거나 특허고객상담센터(☎ 1544-8080)에 문의하여 주시기 바랍니다.
※ 심사제도 안내 : https://www.kipo.go.kr-지식재산제도

【서지사항】

【서류명】 특허출원서

【참조번호】 25026

【출원구분】 특허출원

【출원인】

【명칭】 한국전력공사

【특허고객번호】 2-1999-900138-5

【출원인】

【명칭】 건국대학교 산학협력단

【특허고객번호】 2-2004-015764-8

【대리인】

【명칭】 특허법인아주

【대리인번호】 9-2001-100005-9

【지정된변리사】 정은섭,이혜진,김성근

【포괄위임등록번호】 2011-100936-8

【발명의 국문명칭】 아인산 벤젠 기반 자기조립 정공 수송 소재, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 유기전자 소자

【발명의 영문명칭】 A SELF-ASSEMBLED HOLE TRASNPORT MATERIAL BASED ON PHOSPHORIC ACID BENZENE, A METHOD OF MANUFACTUINR IT AND AN ORGANIC ELECTRONIC DEVICE INCLUDING IT

【발명자】

【성명】 문두경

【성명의 영문표기】 Moon Doo Kyung

【국적】 KR

【주민등록번호】 000000-0XXXXXX

【우편번호】 06670

【주소】 서울특별시 서초구 효령로49길 57, 203동 802호

【거주국】 KR

【발명자】

【성명】 전성재

【성명의 영문표기】 Jeon Sung Jae

【국적】 KR

【주민등록번호】 000000-0XXXXXX

【우편번호】 28113

【주소】 충청북도 청주시 흥덕구 옥산면 오송가락로 1056, 113동 805호

【거주국】 KR

【발명자】

【성명】 김지연

【성명의 영문표기】 Kim Ji Youn

【국적】 KR

【주민등록번호】 000000-0XXXXXX

【우편번호】 05041

【주소】 서울특별시 광진구 자양로26길 64, 2층

【거주국】 KR

【발명자】

【성명】 양남규

【성명의 영문표기】 Yang Nam Gyu

【국적】 KR

【주민등록번호】 000000-0XXXXXX

【우편번호】 05010

【주소】 서울특별시 광진구 능동로15길 11, 202호

【거주국】 KR

【발명자】

【성명】 김예찬

【성명의 영문표기】 Kim Ye Chan

【국적】 KR

【주민등록번호】 000000-0XXXXXX

【우편번호】 06570

【주소】 서울특별시 서초구 방배중앙로 89, 504호

【거주국】 KR

【출원언어】 국어

【심사청구】 청구

【취지】 위와 같이 특허청장에게 제출합니다.

대리인 특허법인아주 (서명 또는 인)

【수수료】

【출원료】	0	면	46,000 원
【가산출원료】	110	면	0 원
【우선권주장료】	0	건	0 원
【심사청구료】	19	항	1,135,000 원
【합계】	1,181,000원		
【감면사유】	공공연구기관(50%감면)[1],전담조직(50%감면)[1]		
【감면후 수수료】	590,500 원		

【첨부서류】 1.기타첨부서류_1통

1 : 기타첨부서류

PDF 파일 첨부

【발명의 설명】

【발명의 명칭】

아인산 벤젠 기반 자기조립 정공 수송 소재, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 유기전자 소자 {A SELF-ASSEMBLED HOLE TRASNPORT MATERIAL BASED ON PHOSPHORIC ACID BENZENE, A METHOD OF MANUFACTUINR IT AND AN ORGANIC ELECTRONIC DEVICE INCLUDING IT}

【기술분야】

【0001】 본 발명은 소재 설계 방법 및 이를 이용한 전지 유기 소재 설계 시스템에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 전지 열화의 원인이 되는 부산물 또는 불순물과 소재간의 안정화 에너지를 분석하고 이를 설계 인자로 정의하여, 열화 억제 기능을 가지는 유기 소재를 선별할 수 있는 방법 및 이를 활용한 시스템에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

【0002】 자기조립단층막(Self-assembly monolayer, SAM) 정공 수송 소재는 과거부터 유기 전자 분야에서 널리 사용되었으나, 최근 그 효율성과 응용 가능성이 대두되 면서 태양전지 분야 특히, 유기 태양전지(Organic solar cells, OSCs)와 페로브스 카이트 태양전지(Perovskite solar cells, PSCs)에서 주목받고 있다.

【0003】 OSCs와 PSCs와 같은 태양전지 분야에서 SAM 물질들은 이미 잘 알려진 바와 같이 하부 투명전극(예: Indium tin oxide (ITO)), 전형적인 유기/금속산

화물(예: Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS)/예: Nickel oxide (NiOx)) 형태의 정공 수송층(Hole transport layer, HTL) 및 금속 산화물(예: Zinc oxide (ZnO), Tin oxide (SnO2) 전자 수송층(Electron transport layer, ETL) 물질들과 화학적으로 결합하여 1) 뚜렷한 에너지 수준, 2) 전하 재결합 최소화, 3) 저비용, 4) 오염/결함에 대한 내성 및 상대적으로 높은 안정성 등의 많은 이점들을 제공할 수 있다.

【0004】현재 성능적으로 우수하며 가장 널리 사용되고 있는 SAM 물질들은 Carbazole (Cz)에 N-알킬화를 통해 Phosphonic acid (PA)를 도입한 구조로서, 스페이서 역할을 하는 알킬 체인의 길이 조절 및 코어의 치환체 변형을 통해 OSCs 또는 / 및 PSCs 성능을 최적화할 수 있다. 이들 각각을 대표하는 구조로는 2PACz ((2-(9H-carbazol-9-yl)ethyl)phosphonic acid, CAS No. 20999-38-6)와 MeO-2PACz ((2-(3,6-Dimethoxy-9H-carbazol-9-yl)ethyl)phosphonic acid, CAS No. 2377770-18-6)가 있다.

【0005】하지만, Cz-기반 SAM 물질들은 구조적으로 대기중에서 낮은 안정성/높은 민감성으로 인해 불활성 기체 분위기에서 보관/사용이 필수적이며, 이에 따라 대면적 Roll-to-Roll (R2R) 공정 적용이 제한되며, 무엇보다도 저비용 철학으로 개발됐음에도 불구하고 여전히 높은 비용성으로 OSCs 및 PSCs의 상용화를 가로막고

【0006】있다. 또한, 이들 대부분은 고온·고압의 환경에서 화학적 손상이 발생할 수 있고 증착 공정 시 용액 공정보다 상대적으로 낮은 성능을 제공하여 고효율 탠덤 태양전지 기술 적용에 한계가 존재한다.

【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

【0007】 본 발명의 하나의 관점은 아인산 벤젠 기반의 자기조립 특성을 갖는 정공 수송 소재를 제공하는 것이다.

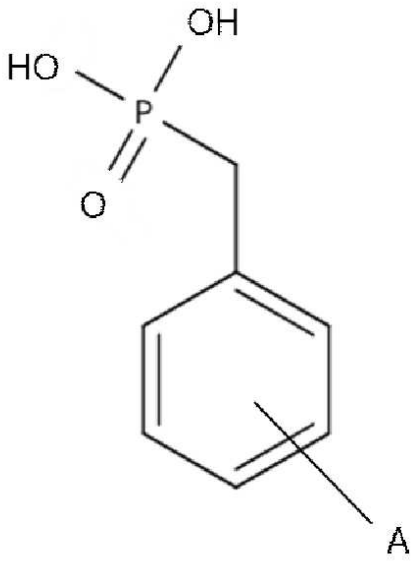
【0008】 본 발명의 다른 관점은 유기전자 소자의 저가화에 기여할 수 있는 자기조립의 특성을 갖는 정공 수송 소재의 제조방법을 제공하는 것이다.

【0009】 본 발명의 또 다른 관점은 상기 아인산 벤젠 기반의 자기조립 특성을 갖는 정공 수송 소재가 포함된 유기 전자소자를 제공하는 것이다.

【과제의 해결 수단】

【0010】 1.본 발명의 하나의 관점은 정공 수송 소재에 관한 것이다. 상기 정공 수송 소재는 하기 화학식 1로 표기되는 화합물을 포함한다.

【0011】 [화학식 1]



【0012】

【0013】상기 화학식 1에서, A는 할로겐기, 알킬기, 시아노기, 니트로기 및 트리플루오로메틸기에서 선택되는 하나일 수 있다.

【0014】2. 상기 1 구체예에서, 상기 화학식 1로 표기되는 화합물은 (2-chlorobenzyl)phosphonic acid, (3-chlorobenzyl)phosphonic acid, (4-chlorobenzyl)phosphonic acid, (4-cyanobenzyl)phosphonic acid, (4-methylbenzyl)phosphonic acid, (4-iodobenzyl)phosphonic acid, (4-nitrobenzyl)phosphonic acid 및 (4-(trifluoromethyl)benzyl)phosphonic acid에서 선택되는 하나 일 수 있다.

【0015】3. 상기 1 내지 2 중 어느 하나의 구체예에서, 상기 정공 수송 소재의 분해온도(degradation temperature)는 250℃이상일 수 있다.

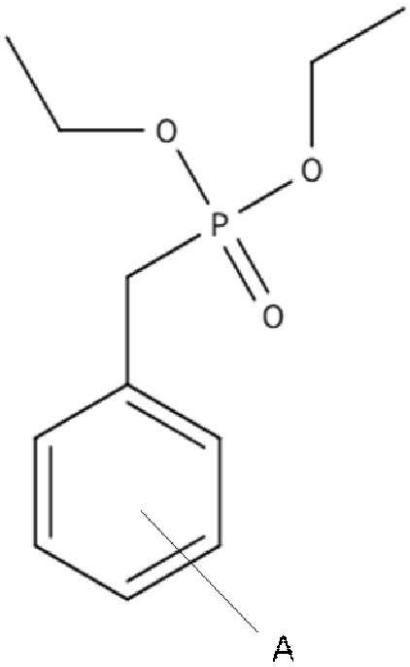
【0016】4. 상기 1 내지 3 중 어느 하나의 구체예에서, 상기 정공 수송 소재는 CV측정법을 통해 측정된 HOMO 에너지 준위가 -6.11 eV 이상 -6.17eV 이하일 수 있다.

【0017】5. 상기 1 내지 4 중 어느 하나의 구체예에서, 상기 정공 수송 소재는 박막 상태에서 99% 이상의 평균가시광투과도(AVTs)를 가지는 것을 특징으로할 수 있다.

【0018】6. 본 발명의 하나의 관점은 정공 수송 소재 제조 방법에 관한 것이다. 상기 정공 수송 소재 제조 방법은 하기 화학식 2로 표기되는 화합물을 용매에 용해하여 반응용액을 제조하는 단계, 상기 반응용액에 실란화제를 투입하고 교반하

는 단계 및 상기 반응용액의 용매를 완전히 제거하여, 정공 수송층 소재를 수득하는 단계를 포함한다.

【0019】[화학식 2]



【0020】

【0021】상기 화학식 2에서,

【0022】상기 화학식 2에서 A는 할로겐기, 알킬기, 시아노기, 니트로기 및 트리플루오로메틸기에서 선택되는 하나일 수 있다.

【0023】7. 상기 6 구체예에서, 상기 화학식 2로 표기되는 화합물은,

【0024】(2-chlorobenzyl) phosphonate, (3-chlorobenzyl) phosphonate, (4-chlorobenzyl) phosphonate, (4-cyanobenzyl) phosphonate, (4-methylbenzyl) phosphonate, (4-iodobenzyl) phosphonate, (4-nitrobenzyl) phosphonate 및 (4-

(trifluoromethyl)benzyl) phosphonate에서 선택되는 하나일 수 있다.

【0025】8. 상기 6 내지 7중 어느 하나의 구체예에서, 상기 용매는 메틸렌 클로라이드, 클로로포름 및 디클로로에탄에서 선택되는 1 또는 2이상일 수 있다.

【0026】9. 상기 6 내지 8 중 어느 하나의 구체예에서, 상기 실란화제는 Bromotrimethylsilane, Iodotrimethylsilane 및 Trimethylsilyl triflate에서 선택되는 1 또는 2이상일 수 있다.

【0027】10. 상기 6 내지 9 중 어느 하나의 구체예에서, 상기 반응용액의 용매를 완전히 제거하여, 정공 수송 소재를 수득하는 단계는 감압을 통해 용매를 제거하는 단계를 특징으로 하는 것일 수 있다.

【0028】11. 본 발명의 하나의 관점은 정공 수송 소재를 포함한 태양전지에 관한 것이다. 상기 태양전지는 기판, 상기 기판 상에 위치한 제 1 전극층, 상기 제1전극층 상에 위치하는 제 1항 및 제 2항 중 어느 한 항의 정공 수송 소재를 포함하는 제1 전하 수송층, 상기 제1 전하 수송층 상에 위치하는 광활성층, 상기 광활성층 상에 위치하는 제2 전하 수송층 및 상기 제 2정공 수송층 상에 위치하는 제2 전극층을 포함한다.

【0029】12. 상기 11 구체예에서, 상기 기판은 Glass, Polyethylene terephthalate(PET), Polyethylene naphthalate(PEN) 및 Polyimide(PI)로부터 선택되는 1종 이상의 물질로 구성되는 것을 특징으로 할 수 있다.

【0030】13. 상기 11 내지 12 중 어느 하나의 구체예에서, 상기 제 1전극은 ITO, silver nanoparticles(Ag NPs) 및 silver nanowires(Ag NWs)로부터 선택되는 1종 이상의 물질로 구성되는 것을 특징으로 할 수 있다.

【0031】14. 상기 11 내지 13 중 어느 하나의 구체예에서, 상기 정공 수송 소재의 분해온도(degradation temperature)는 250℃ 이상일 수 있다.

【0032】15. 상기 11 내지 14 중 어느 하나의 구체예에서, 상기 정공 수송 소재는 CV측정법을 통해 측정된 HOMO 에너지 준위가 -6.11 eV 이상 -6.17eV 이하일 수 있다.

【0033】16. 상기 11 내지 15 중 어느 하나의 구체예에서, 상기 정공 수송 소재는 박막 상태에서 99% 이상의 평균가시광투과도(AVTs)를 가지는 것을 특징으로 할 수 있다.

【0034】17. 상기 11 내지 16 중 어느 하나의 구체예에서, 상기 광활성층은 전자 주개 물질과 전자 받개 물질의 블렌드를 포함할 수 있으며, 상기 전자 주개 물질과 전자 받개 물질의 블렌드는 PM6:L8-BO, D18:L8 -BO, PM6:BTP-eC9 및 D18/L8-BO에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

【0035】18. 상기 11 내지 17 중 어느 하나의 구체예에서, 상기 제2 전극은 은(Ag), 알루미늄(Al), 금(Au), 구리(Cu) 및 탄소(Carbon)로부터 선택되는 1종 이상의 물질로 구성되는 것을 특징으로 할 수 있다.

【0036】19. 상기 11 내지 18 중 어느 하나의 구체예에서, 상기 태양 전지의 소자에서 측정되는 광전변환효율(PCE)은 15% 이상일 수 있다.

【발명의 효과】

【0037】본 발명의 전지 열화의 원인이 되는 불순물 또는 부산물을 안전화시키기 위한 소재를 선별, 설계 및 개발하기 위한 데이터베이스 구축할 수 있으며, 해당 데이터베이스가 포함된 시스템을 제공할 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

【0038】도 1은 본 발명의 일 실시예에 태양 유기전자 소자 적층 구조를 도시한 것이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 정공 수송 소재(1PAC1(o)B)의 ^{1}H-NMR 스펙트럼을 도시한 것이다.

도 3는 본 발명의 일 실시예에 따른 정공 수송 소재(1PAC1(m)B)의 ^{1}H-NMR 스펙트럼을 도시한 것이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 정공 수송 소재(1PAC1(p)B)의 ^{1}H-NMR 스펙트럼을 도시한 것이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 정공 수송 소재(1PACNB)의 ^{1}H-NMR 스펙트럼을 도시한 것이다.

도 6는 본 발명의 일 실시예에 따른 정공 수송 소재(1PACH3B)의 ^{1}H- 스펙트럼을 도시한 것이다.

도 7는 본 발명의 일 실시예에 따른 정공 수송 소재(1PAIB)의 ^{1}H-NMR 스펙트럼을 도시한 것이다.

도 8는 본 발명의 일 실시예에 따른 정공 수송 소재(1PANO2B)의 ^{1}H-NMR 스펙트럼을 도시한 것이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 정공 수송 소재(1PACF3B)의 ^{1}H-NMR 스펙트럼을 도시한 것이다.

도 10은 본 발명의 실시예에 따른 정공 수송 소재들의 용매에 따른 용해도 결과를 물질별로 나열한 것이다.

도 11은 본 발명의 실시예에 따른 정공 수송 소재들의 용매에 따른 용해도 결과를 용매별로 나열한 것이다.

도 12는 본 발명의 실시예(1 mM 농도 1PAIB 및 2PACz의 XY 용해도 측정 결과를 도시한 것이다.

도 13은 본 발명의 비교예(2PACz)의 열 중량 분석법을 통한 결과 그래프를 도시한 것이다.

도 14는 본 발명의 실시예(1PACl(o)B, 1PACl(m)B 및 1PACl(p)B)의 열 중량 분석법을 통한 결과 그래프를 도시한 것이다.

도 15은 본 발명의 실시예에 따른 정공수송 소재들의 열 중량 분석법을 통한 결과 그래프를 도시한 것이다.

도 16은 본 발명의 실시예에 따른 1PAXB 시리즈 및 2PACz 박막의 UV-Vis 흡

수 스펙트럼을 도시한 것이다.

도 17은 본 발명의 실시예에 따른 ITO/SAM 샘플들의 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 도시한 것이다.

도 18은 본 발명의 실시예에 따른 Glass/SAM 샘플들의 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 도시한 것이다.

도 19는 본 발명의 실시예에 따른 2PACz의 탄소 전극 기반 CV 곡선을 도시한 것이다.

도 20은 본 발명의 실시예에 따른 1PAXB 시리즈의 탄소 전극 기반 CV 곡선을 도시한 것이다.

도 21은 본 발명의 실시예에 따른 1PAXB 시리즈의 CV onset 전압 비교를 도시한 것이다.

도22는 본 발명의 실시예에 따른 2PACz의 ITO 전극 기반 CV 곡선을 도시한 것이다.

도 23은 본 발명의 실시예에 따른 1PAC1(o/m/p)B 화합물의 HOMO 준위 비교를 도시한 것이다.

도 24는 본 발명의 실시예에 따른 Cl 치환 위치에 따른 HOMO 준위 변화를 도시한 것이다.

도 25는 본 발명의 실시예에 따른 다양한 치환기 종류에 따른 HOMO 준위 변화를 도시한 것이다.

도 26은 본 발명의 실시예에 따른 1PAXB 시리즈 및 2PACz의 HOMO 준위 전체 비교를 도시한 것이다.

도 27은 본 발명의 실시예에 따른 2PACz 화합물의 DFT 계산 결과(HOMO, LUMO, Dipole, ESP)를 도시한 것이다.

도 28은 본 발명의 실시예에 따른 1PACl(o)B 화합물의 DFT 계산 결과를 도시한 것이다.

도 29은 본 발명의 실시예에 따른 1PACl(m)B 화합물의 DFT 계산 결과를 도시한 것이다.

도 30은 본 발명의 실시예에 따른 1PACl(p)B 화합물의 DFT 계산 결과를 도시한 것이다.

도 31은 본 발명의 실시예에 따른 1PACNB 화합물의 DFT 계산 결과를 도시한 것이다.

도 32은 본 발명의 실시예에 따른 1PACH3B 화합물의 DFT 계산 결과를 도시한 것이다.

도 33은 본 발명의 실시예에 따른 1PAIB 화합물의 DFT 계산 결과를 도시한 것이다.

도 34은 본 발명의 실시예에 따른 1PANO2B 화합물의 DFT 계산 결과를 도시한 것이다.

도 35은 본 발명의 실시예에 따른 1PACF3B 화합물의 DFT 계산 결과를 도시한

것이다.

도 36은 본 발명의 실시예에 따른 1PAC1(p)B, 2PACz 및 PEDOT:PSS 기반 소자의 소자 성능 비교를 도시한 것이다.

도 37은 본 발명의 실시예에 따른 1PAC1(o/m/p)B 기반 소자의 소자 성능 비교를 도시한 것이다.

도 38은 본 발명의 실시예에 따른 1PACNB 및 1PACH3B 기반 소자의 소자 성능 비교를 도시한 것이다.

도 39은 본 발명의 실시예에 따른 1PAIB 기반 소자의 대기 안정성 평가 결과를 도시한 것이다.

도 40은 본 발명의 실시예에 따른 1PANO2B 및 1PACF3B 기반 소자의 소자 성능 비교를 도시한 것이다.

도 41은 본 발명의 실시예에 따른 1PAIB 기반 LBL 정공수송층 구조 소자의 소자 성능을 도시한 것이다.

42은 본 발명의 실시예에 따른 1PAIB 기반 LBL 정공수송층 구조 소자에 대한 J-V 곡선 및 EQE 결과를 도시한 것이다.

도 43은 본 발명의 실시예에 따라 대기 중 제작된 1PAIB 기반 소자의 소자 성능 결과를 도시한 것이다.

도 44은 본 발명의 실시예에 따른 1PAIB 기반 소자의 열처리 최적화 결과를 도시한 것이다.

도 45은 본 발명의 실시예에 따른 Hybrid HTL (PEDOT:PSS+1PAXB) 기반 소자의 성능 결과를 도시한 것이다.

도 46은 본 발명의 실시예에 따른 Bilayer HTL (PEDOT:PSS 후 1PAXB 적층) 기반 소자의 성능 결과를 도시한 것이다.

도 47은 본 발명의 실시예에 따른 외부기관 시험을 통한 AVT(평균 가시광 투과율) 결과를 도시한 것이다.

도 48은 본 발명의 실시예에 따른 ITO/1PACl(o)B 샘플의 AVT 시험 결과를 도시한 것이다.

도 49은 본 발명의 실시예에 따른 ITO/1PACl(m)B 샘플의 AVT 시험 결과를 도시한 것이다.

도 50은 본 발명의 실시예에 따른 ITO/1PACl(p)B 샘플의 AVT 시험 결과를 도시한 것이다.

도 51은 본 발명의 실시예에 따른 ITO/1PACNB 샘플의 AVT 시험 결과를 도시한 것이다.

도 52은 본 발명의 실시예에 따른 ITO/1PACH3B 샘플의 AVT 시험 결과를 도시한 것이다.

도 53은 본 발명의 실시예에 따른 ITO/1PAIB 샘플의 AVT 시험 결과를 도시한 것이다.

도 54은 본 발명의 실시예에 따른 ITO/1PANO2B 샘플의 AVT 시험 결과를 도시

한 것이다.

도 55은 본 발명의 실시예에 따른 ITO/1PACF3B 샘플의 AVT 시험 결과를 도시한 것이다.

도 56은 본 발명의 실시예에 따른 비교예(2PACz 및 PEDOT:PSS 샘플)의 AVT 시험 결과를 도시한 것이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

【0039】 이하, 본 발명의 구현예를 상세하게 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로서, 이에 의해 본 발명이 제한되지 않으며, 본 발명은 후술한 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

【0040】 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우 뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.

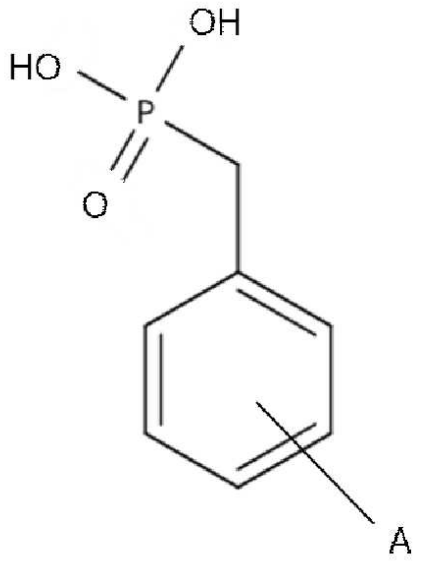
【0041】 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, 단수로 표시한 것은 복수 또한 포함할 수 있다. 아울러, 특별한 언급이 없는 한, "A 또는 B"는 "A를 포함하거나, B를 포함하거나, A 및 B를 포함하는"을 의미할 수 있다.

【0042】 본 명세서에서 "이들의 조합"이란, 구성물의 혼합물, 적층물, 복합체, 공중합체, 합금, 블렌드, 및 반응 생성물 등을 의미할 수 있다.

【0044】 정공 수송 소재

【0045】본 발명의 하나의 관점은 정공 수송 소재에 관한 것이다. 상기 정공 수송 소재는 하기 화학식 1로 표기되는 화합물을 포함한다.

【0046】[화학식 1]



【0047】

【0048】상기 화학식 1에서, A는 할로겐기, 알킬기, 시아노기, 니트로기 및 트리플루오로메틸기에서 선택되는 하나일 수 있다.

【0049】상기 화학식 1로 표기되는 화합물은 (2-chlorobenzyl)phosphonic acid, (3-chlorobenzyl)phosphonic acid, (4-chlorobenzyl)phosphonic acid, (4-cyanobenzyl)phosphonic acid, (4-methylbenzyl)phosphonic acid, (4-iodobenzyl)phosphonic acid, (4-nitrobenzyl)phosphonic acid 및 (4-(trifluoromethyl)benzyl)phosphonic acid에서 선택되는 하나 일 수 있다.

【0050】구체적으로, 상기 화학식 1을 포함하는 화합물의 예시는 하기 화학식 1-1 내지 1-8과 같다.

【0051】화학식 1-1은 (2-chlorobenzyl)phosphonic acid,(이하, ‘1PACl(o)B’로 표현한다.)이며,

【0052】화학식 1-2는 (3-chlorobenzyl)phosphonic acid (이하, 1PACl(m)B로 표현한다)이며,

【0053】화학식 1-3은 (4-chlorobenzyl)phosphonic acid (이하, 1PACl(p)B로 표현한다.)이며,

【0054】화학식 1-4는 (4-cyanobenzyl)phosphonic acid (이하, 1PACNB 로 표현한다.) 이며,

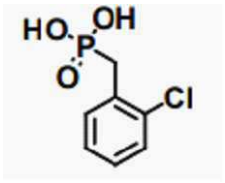
【0055】화학식 1-5는 (4-methylbenzyl)phosphonic acid (이하, 1PACH3B 로 표현한다.) 이며,

【0056】화학식 1-6은 (이하, 4-iodobenzyl)phosphonic acid (1PAIB 로 표현한다.) 이며,

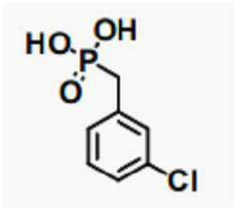
【0057】화학식 1-7은 4-nitrobenzyl)phosphonic acid (이하, 1PANO2B 로 표현한다.) 이며,

【0058】화학식 1-8은 4-(trifluoromethyl)benzyl)phosphonic acid (이하, 1PACF3B 로 표현한다.)이다.

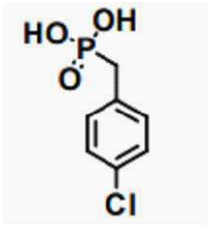
【0059】[화학식 1-1]

【0060】 

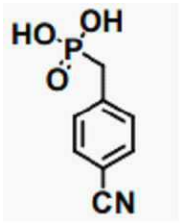
【0061】[화학식 1-2]

【0062】 

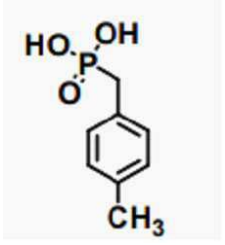
【0063】[화학식 1-3]

【0064】 

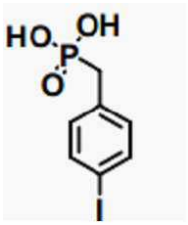
【0065】[화학식 1-4]

【0066】 

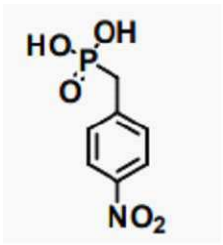
【0067】[화학식 1-5]

【0068】 

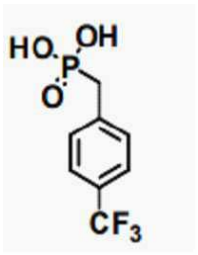
【0069】[화학식 1-6]

【0070】 

【0071】[화학식 1-7]

【0072】 

【0073】[화학식 1-8]

【0074】 

【0075】일 구체예에서, 상기 정공 수송 소재의 분해온도(degradation temperature)는 250℃ 이상일 수 있다. 바람직하게는 270℃ 이상일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 300℃ 이상일 수 있다. 상기 범위에서 정공 수송 소재는 열적안정성을 가질 수 있다.

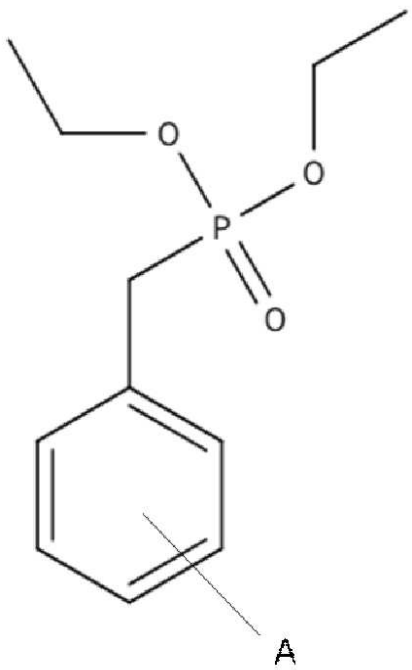
【0076】일 구체예에서, 상기 정공 수송 소재는 CV측정법을 통해 측정된 HOMO 에너지 준위가 -6.11 eV 이상 -6.17eV 이하일 수 있다.

【0077】일 구체예에서, 상기 정공 수송 소재는 박막 상태에서 99% 이상의 평균가시광투과도(AVTs)를 가지는 것을 특징으로할 수 있다.

【0079】 **정공 수송 소재 제조 방법**

【0080】본 발명의 하나의 관점은 정공 수송 소재 제조 방법에 관한 것이다. 상기 정공 수송 소재 제조 방법은 하기 화학식 2로 표기되는 화합물을 용매에 용해하여 반응용액을 제조하는 단계, 상기 반응용액에 실란화제를 투입하고 교반하는 단계 및 상기 반응용액의 용매를 완전히 제거하여, 정공 수송층 소재를 수득하는 단계를 포함한다.

【0081】[화학식 2]



【0082】

【0083】상기 화학식 2에서,

【0084】상기 화학식 2에서 A는 할로겐기, 알킬기, 시아노기, 니트로기 및 트리플루오로메틸기에서 선택되는 하나일 수 있다.

【0085】상기 화학식 2로 표기되는 화합물은,

【0086】(2-chlorobenzyl) phosphonate, (3-chlorobenzyl) phosphonate, (4-chlorobenzyl) phosphonate, (4-cyanobenzyl) phosphonate, (4-methylbenzyl) phosphonate, (4-iodobenzyl) phosphonate, (4-nitrobenzyl) phosphonate 및 (4-(trifluoromethyl)benzyl) phosphonate에서 선택되는 하나일 수 있다.

【0087】상기 용매는 메틸렌 클로라이드, 클로로포름 및 디클로로에탄에서 선택되는 1 또는 2이상일 수 있다.

【0088】상기 실란화제는 Bromotrimethylsilane, Iodotrimethylsilane 및 Trimethylsilyl triflate에서 선택되는 1 또는 2이상일 수 있다.

【0089】상기 반응용액의 용매를 완전히 제거하여, 정공 수송 소재를 수득하는 단계는 감압을 통해 용매를 제거하는 단계를 특징으로 하는 것일 수 있다.

【0091】정공 수송 소재를 포함한 태양전지

【0092】본 발명의 하나의 관점은 정공 수송 소재를 포함한 태양전지에 관한 것이다. 상기 태양전지는 기판, 상기 기판 상에 위치한 제 1 전극층, 상기 제 1전극층 상에 위치하는 제 1항 및 제 2항 중 어느 한 항의 정공 수송 소재를 포함하는

제1 전하 수송층, 상기 제1 전하 수송층 상에 위치하는 광활성층, 상기 광활성층 상에 위치하는 제2 전하 수송층 및 상기 제 2정공 수송층 상에 위치하는 제2 전극층을 포함한다.

【0093】 구체예에서, 상기 기판은 Glass, Polyethylene terephthalate(PET), Polyethylene naphthalate(PEN) 및 Polyimide(PI)로부터 선택되는 1종 이상의 물질로 구성되는 것을 특징으로 할 수 있다.

【0094】 구체예에서, 상기 제 1전극은 ITO, silver nanoparticles(Ag NPs) 및 silver nanowires(Ag NWs)로부터 선택되는 1종 이상의 물질로 구성되는 것을 특징으로 할 수 있다.

【0095】 일 구체예에서, 상기 정공 수송 소재의 분해온도(degradation temperature)는 250℃ 이상일 수 있다. 바람직하게는 270℃ 이상일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 300℃ 이상일 수 있다. 상기 범위에서 정공 수송 소재는 열적안정성을 가질 수 있다.

【0096】 일 구체예에서, 상기 정공 수송 소재는 CV측정법을 통해 측정된 HOMO 에너지 준위가 -6.11 eV 이상 -6.17eV 이하일 수 있다.

【0097】 일 구체예에서, 상기 정공 수송 소재는 박막 상태에서 99% 이상의 평균가시광투과도(AVTs)를 가지는 것을 특징으로할 수 있다.

【0098】 상기 제1 전하 수송층은 정공 수송층 또는 전자 수송층을 포함할 수 있다.

【0099】일 구체예에서, 상기 광활성층은 전자 주개 물질과 전자 받개 물질의 블렌드를 포함할 수 있으며, 상기 전자 주개 물질과 전자 받개 물질의 블렌드는 PM6:L8-BO, D18:L8 -BO, PM6:BTP-eC9 및 D18/L8-BO에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

【0100】상기 제2 전하 수송층은 정공 수송층 또는 전자 수송층을 포함할 수 있다.

【0101】일 구체예에서, 상기 제2 전극은 은(Ag), 알루미늄(Al), 금(Au), 구리(Cu) 및 탄소(Carbon)로부터 선택되는 1종 이상의 물질로 구성되는 것을 특징으로 할 수 있다.

【0102】일 구체예에서, 상기 태양 전지의 소자에서 측정되는 광전변환효율(PCE)은 15% 이상일 수 있다. 다른 구체예에서, 상기 태양 전지의 소자에서 측정되는 광전변환효율은 16%이상일 수 있으며, 또 다른 구체예에서, 상기 태양전지의 소자에서 측정되는 광전변환효율은 18%이상일 수 있다.

【0104】제조예 1.(2-chlorobenzyl)phosphonic acid (1PACl(o)B)의 합성

【0105】10-20 mL Microwave-assisted vial에 diethyl (2-chlorobenzyl)phosphonate (1.0 g, 3.81 mmol)와 HPLC 메틸렌 클로라이드(Methylene chloride, MC) (10 mL)를 빠르게 넣는다.

【0106】Vial 뚜껑을 닫고 질소 분위기에서 10분 동안 강하게 교반하여 완전히 녹인다. Bromotrimethylsilane (1.83 g, 11.92 mmol)를 알려진 밀도를 통해 부피로 환산 후 실린지를 통해 한 번에 넣는다. 밤새 교반을 통해 반응한다.

【0107】19시간 후 반응 종결을 위해 Vial 뚜껑을 제거하고 내용물을 사전에 준비한 차가운 DI (60 mL)가 담겨 있는 250 mL 삼각플라스크에 빠르게 붇는다.

【0108】약 1시간 교반 후 소량의 DI와 MeOH를 사용하여 500 mL 둥근 플라스크로 내용물을 완전히 옮긴다. 이를 회전 증발기(Rotary evaporator)에 연결하여 감압을 통해 모든 용매를 제거한다.

【0109】잔여 Bromotrimethylsilane의 경우 MeOH를 사용하여 제거했다. 소량의 DI와 MC를 사용하여 부흐너 펀넬(Buchner funnel)로 여과하고, MC로 여러 번 씻겨주었다. 생성물로 예상되는 대부분의 흰색 고체가 걸러져 수거했다. 특히, 여과되어 나온 용액에서도 흰색 고체들이 발견되어 이를 회수하기 위해 용매를 최대한 제거 후 중력 여과 장치를 설치하여 여과 및 자연 건조 후 수거했다. 최종적으로, 흰색 고체 1PACl(o)B (0.78 g, 3.78 mmol)을 99.1%의 수율로 얻었다.

【0110】1PACl(o)B의 1H-NMR 결과는 도 2에 도시하였으며, 결과는 다음과 같다.

【0111】(400 MHz, dimethylsulfoxide(DMSO)-d6): δ (ppm) 7.39 (m, 2H), 7.20 (m, 2H), 4.19 (m, 2H), 3.12-3.07(d, 2H)

【0113】 제조예 2.(3-chlorobenzyl)phosphonic acid (1PACl(m)B)의 합성

【0114】 10-20 mL Microwave-assisted vial에 diethyl (3-chlorobenzyl)phosphonate (1.0 g, 3.81 mmol)와 HPLC MC (10 mL)를 빠르게 넣는다. Vial 뚜껑을 닫고 질소 분위기에서 10분 동안 강하게 교반하여 완전히 녹인다. Bromotrimethylsilane (1.83 g, 11.92 mmol)를 알려진 밀도를 통해 부피로 환산 후 실린지를 통해 한 번에 넣는다. 밤새 교반을 통해 반응한다. 약 23시간 후 반응 종결을 위해 Vial 뚜껑을 제거하고 내용물을 사전에 준비한 차가운 DI (60 mL)가 담겨 있는 250 mL 삼각플라스크에 빠르게 붇는다. 약 1시간 교반 후 소량의 DI와 MeOH를 사용하여 500 mL 둥근 플라스크로 내용물을 완전히 옮긴다. 이를 회전 증발기(Rotary evaporator)에 연결하여 감압을 통해 모든 용매를 제거한다. 잔여 Bromotrimethylsilane의 경우 MeOH를 사용하여 제거했다. 소량의 DI와 MC를 사용하여 부흐너 펀넬(Buchner funnel)로 여과하고, MC로 여러 번 씻겨주었다. 생성물로 예상되는 대부분의 흰색 고체가 걸러져 수거했다. 최종적으로, 흰색 고체 1PACl(m)B (0.76 g, 3.68 mmol)을 96.6%의 수율로 얻었다.

【0115】 1PACl(m)B의 1H-NMR 결과는 도 3에 도시하였으며, 결과는 다음과 같다.

【0116】 (400 MHz, DMSO-d6): δ (ppm) 7.27 (m, 2H), 7.17 (m, 2 H), 5.13 (m, 2H), 2.97-2.92 (d, 2H)

【0118】 제조예 3.(4-chlorobenzyl)phosphonic acid (1PAC1(p)B)의 합성

【0119】 10-20 mL Microwave-assisted vial에 diethyl (4-chlorobenzyl)phosphonate (1.0 g, 3.81 mmol)와 HPLC MC (10 mL)를 빠르게 넣는다. Vial 뚜껑을 닫고 질소 분위기에서 10분 동안 강하게 교반하여 완전히 녹인다. Bromotrimethylsilane (1.83 g, 11.92 mmol)를 알려진 밀도를 통해 부피로 환산 후 실린지를 통해 한 번에 넣는다. 밤새 교반을 통해 반응한다. 약 20시간 후 반응 종결을 위해 Vial 뚜껑을 제거하고 내용물을 사전에 준비한 차가운 DI (60 mL)가 담겨 있는 250 mL 삼각플라스크에 빠르게 붇는다. 약 1시간 교반 후 소량의 DI와 MeOH를 사용하여 500 mL 둥근 플라스크로 내용물을 완전히 옮긴다. 이를 회전 증발기(Rotary evaporator)에 연결하여 감압을 통해 모든 용매를 제거한다. 잔여 Bromotrimethylsilane의 경우 MeOH를 사용하여 제거했다. 소량의 DI와 MC를 사용하여 부흐너 펀넬(Buchner funnel)로 여과하고, MC로 여러 번 씻겨주었다. 밤새 건조한다. 생성물로 예상되는 대부분의 흰색 고체가 걸러져 수거했다. 최종적으로, 흰색 고체 1PAC1(p)B (0.74 g, 3.58 mmol)을 94.0%의 수율로 얻었다.

【0120】 1PAC1(p)B의 1H-NMR 결과는 도 4에 도시하였으며, 결과는 다음과 같다.

【0121】 (400 MHz, DMSO-d6): δ (ppm) 7.30 (m, 2 H), 7.22 (m, 2H), 4.30 (m, 2H), 2.94-2.90 (d, 2H)

【0123】제조예 4.(4-cyanobenzyl)phosphonic acid (1PACNB)의 합성

【0124】주변 분위기에서 10-20 mL Microwave-assisted vial에 diethyl (4-cyanobenzyl)phosphonate (1.0 g, 3.95 mmol)와 HPLC MC (10 mL)를 빠르게 넣는다. Vial 뚜껑을 닫고 질소 분위기에서 10 분 동안 강하게 교반하여 완전히 녹인다. Bromotrimethylsilane (1.90 g, 12.35 mmol)를 알려진 밀도를 통해 부피로 환산 후 실린지를 통해 한 번에 넣는다. 밤새 교반을 통해 반응한다. 약 24시간 후 반응 종결을 위해 Vial 뚜껑을 제거하고 내용물을 사전에 준비한 차가운 DI (60 mL)가 담겨 있는 250 mL 삼각플라스크에 빠르게 붇 는다. 약 1시간 교반 후 소량의 DI와 MeOH를 사용하여 500 mL 둥근 플라스크로 내용물을 완전히 옮긴다. 이를 회전 증발기(Rotary evaporator)에 연결하여 감압을 통해 모든 용매를 제거한다. 잔여 Bromotrimethylsilane의 경우 MeOH를 사용하여 제거했다. 소량의 DI와 MC를 사용하여 부흐너 펀넬(Buchner funnel)로 여과하고, MC로 여러 번 씻겨주었다. 밤새 건조한다. 생성물로 예상되는 대부분의 흰색 고체가 걸러져 수거했다. 최종적으로, 흰색 고체 1PACNB (0.745 g, 3.779 mmol)을 95. 7%의 수율로 얻었다.

【0125】1PAC1(o)B의 1H-NMR 결과는 도 5에 도시하였으며, 결과는 다음과 같다.

【0126】(400 MHz, DMSO-d6): δ (ppm) 7.72 (m, 2H), 7.39 (m, 2H), 4.88 (m, 2H), 3.07-3.02 (d, 2H)

【0128】제조예 5 (4-methylbenzyl)phosphonic acid (1PACH3B)의 합성

【0129】10-20 mL Microwave-assisted vial에 diethyl (4-methylbenzyl)phosphonate (1.0 g, 4.128 mmol)와 HPLC MC (15 mL)를 빠르게 넣는다. Vial 뚜껑을 닫고 질소 분위기에서 10분 동안 강하게 교반하여 완전히 녹인다. Bromotrimethylsilane (1.98 g, 12.92 mmol)를 알려진 밀도를 통해 부피로 환산 후 실린지를 통해 한 번에 넣는다. 밤새 교반을 통해 반응한다. 약 21시간 후 반응 종결을 위해 Vial 뚜껑을 제거하고 내용물을 사전에 준비한 차가운 DI (60 mL)가 담겨 있는 250 mL 삼각플라스크에 빠르게 붇는다. 약 1시간 교반 후 소량의 DI와 MeOH를 사용하여 500 mL 둥근 플라스크로 내용물을 완전히 옮긴다. 이를 회전 증발기(Rotary evaporator)에 연결하여 감압을 통해 모든 용매를 제거한다. 잔여 Bromotrimethylsilane의 경우 MeOH를 사용하여 제거했다. 소량의 DI와 MC를 사용하여 부흐너 펀넬(Buchner funnel)로 여과하고, MC로 한 번 정도 씻겨주었다. 밤새 건조한다. 생성물로 예상되는 대부분의 흰색 고체가 걸러져 수거했다. 최종적으로, 흰색 고체 1PACH3B (0.72 g, 3.868 mmol)을 93.7%의 수율로 얻었다.

【0130】1PACH3B의 1H-NMR 결과는 도 6에 도시하였으며, 결과는 다음과 같다.

【0131】(400 MHz, DMSO-d6): δ (ppm) 7.09 (m, 2H), 7.04 (m, 2H), 3.85 (m, 2H), 2.87-2.83 (d, 2H), 2.22 (m, 3H)

【0133】제조예 6. (4-iodolbenzyl)phosphonic acid (1PAIB)의 합성

【0134】10-20 mL Mic rowave-assisted vial에 diethyl (4-iodobenzyl)phosphonate (1.35 g, 3.81 mmol) 와 HPLC MC (15 mL)를 빠르게 넣는다. Vial 뚜껑을 닫고 질소 분위기에서 10분 동안 강하게 교반하여 완전히 녹인다. Bromotrimethylsilane (1.83 g, 11.92 mmol)를 알려진 밀도를 통해 부피로 환산 후 실린지를 통해 한 번에 넣는다. 밤새 교반을 통해 반응한다. 약 23시간 후 반응 종결을 위해 Vial 뚜껑을 제거하고 내용물을 사전에 준비한 차가운 DI (60 mL)가 담겨 있는 250 mL 삼각플라스크에 빠르게 붇는다. 약 1시간 교반 후 소량의 DI와 MeOH를 사용하여 500 mL 둥근 플라스크로 내용물을 완전히 옮긴다. 이를 회전 증발기(Rotary evaporator)에 연결하여 감압을 통해 모든 용매를 제거한다. 잔여 Bromotrimethylsilane의 경우 MeOH를 사용하여 제거했다. 소량의 DI와 MC를 사용하여 부흐너 펀넬(Buchner funnel)로 여과하고, MC로 한 번 정도 씻겨주었다. 밤새 건조한다. 생성물로 예상되는 대부분의 흰색 고체가 걸러져 수거했다. 최종적으로, 흰색 고체 1PAIB (1.1 g, 3.70 mmol)을 97.1%의 수율로 얻었다.

【0135】1PAIB의 1H-NMR 결과는 도 7에 도시하였으며, 결과는 다음과 같다.

【0136】(400 MHz, DMSO-d6): δ (ppm) 7.60 (m, 2H), 7.03 (m, 2H), 4.25 (m, 2H), 2.89-2.85 (d, 2H)

【0138】제조예 7 (4-nitrobenzyl)phosphonic acid (1PANO2B)의 합성

【0139】0-20 mL Microwave-assisted vial에 diethyl (4-nitrobenzyl)phosphonate (1.04 g, 3.81 mmol)와 HPLC MC (15 mL)를 빠르게 넣는다. Vial 뚜껑을 닫고 질소 분위기에서 1 0분 동안 강하게 교반하여 완전히 녹인다. Bromotrimethylsilane (1.83 g, 11.92 mmol)를 알려진 밀도를 통해 부피로 환산 후 실린지를 통해 한 번에 넣는다. 밤새 교반을 통해 반응한다. 약 24시간 후 반응 종결을 위해 Vial 뚜껑을 제거하고 내용물을 사전에 준비한 차가운 DI (60 mL)가 담겨 있는 250 mL 삼각플라스크에 빠르게 붇는다. 약 1시간 교반 후 소량의 DI와 MeOH를 사용하여 500 mL 둥근 플라스크로 내용물을 완전히 옮긴다. 이를 회전 증발기(Rotary evaporator)에 연결하여 감압을 통해 모든 용매를 제거한다. 잔여 Bromotrimethylsilane의 경우 MeOH를 사용하여 제거했다. 소량의 DI와 MC를 사용하여 부흐너 펀넬(Buchner funnel)로 여과하고, MC로 한 번 정도 씻겨주었다. 밤새 건조한다. 생성물로 예상되는 대부분의 흰색 고체가 걸러져 수거했다. 최종적으로, 흰색 고체 1PANO2B (0.794 g, 3.66 mmol)을 96.1%의 수율로 얻었다.

【0140】1PANO2B의 1H-NMR 결과는 도 8에 도시하였으며, 결과는 다음과 같다.

【0141】(400 MHz, DMSO-d6): δ (ppm) 8.13 (m, 2 H), 7.47 (m, 2H), 4.71 (m, 2H), 3.13-3.09 (d, 2H)

【0143】제조예 8. (4-(trifluoromethyl)benzyl)phosphonic acid (1PACF3B)의 합성

【0144】10-20 mL Microwave-assisted vial에 diethyl (4-(trifluoromethyl)benzyl)phosph onate (1.13 g, 3.81 mmol)와 HPLC MC (15 mL)를 빠르게 넣는다. Vial 뚜껑을 닫고 질소 분위기에서 10분 동안 강하게 교반하여 완전히 녹인다. Bromotrimethylsi lane (1.83 g, 11.92 mmol)를 알려진 밀도를 통해 부피로 환산 후 실린지를 통해 한 번에 넣는다. 밤새 교반을 통해 반응한다. 약 23시간 후 반응 종결을 위해 Vial 뚜껑을 제거하고 내용물을 사전에 준비한 차가운 DI (60 mL)가 담겨 있는 250 mL 삼각플라스크에 빠르게 붇는다. 약 1시간 교반 후 소량의 DI와 MeOH를 사용하여 5 00 mL 둥근 플라스크로 내용물을 완전히 옮긴다. 이를 회전 증발기(Rotary evapora tor)에 연결하여 감압을 통해 모든 용매를 제거한다. 잔여 Bromotrimethylsilane의 경우 MeOH를 사용하여 제거했다. 소량의 DI와 MC를 사용하여 부흐너 펀넬(Buchn er funnel)로 여과하고, MC로 씻겨주고 밤새 건조한다. 생성물로 예상되는 대부분의 흰색 고체가 걸러져 수거했다. 최종적으로, 흰색 고체 1PACF3B (0.89 g, 3.72 mmol)을 97.6%의 수율로 얻었다.

【0145】1PACF3B의 1H-NMR 결과는 도 9에 도시하였으며, 결과는 다음과 같다.

【0146】(400 MHz, DMSO-d6): δ (ppm) 7.46 (m, 2H), 7.42 (m, 2H), 4.26 (m, 2H), 3.06-3.01 (d, 2H)

【0148】실시예 1. 유기 태양 전자 소자 제작

【0149】먼저 기판 (1: Glass) 및 제 1 전극 (2: ITO)을 준비하는 단계를 수행하였다. 구체적으로, 이는 2.0 cm × 2. 0 cm 크기의 Glass 기판 위에 풍차 모양으로 ITO가 사전 패턴 되어 있어 4개의 독립된 소자로 구성되어 있다.

【0150】이와 같은 ITO 기판을 중성세제 (Alconox), 증류수 (Distilled water, DI), 그리고 2-프로판올 (2-Propanol, IPA) 순서로 초음파 세척기에서 초음파 처리를 통해 습식 전처리 공정을 거친 뒤, 핫 플레이트를 사용하여 110℃에서 10분 건조하였다. 건조된 ITO 기판을 자외선-오존 세척기 (UVO cleaner)에서 30분 이상 친수성으로 표면 개질하였다.

【0151】이후, 상기 제조예 1 내지 8에서 합성한 1PAXB의 정공 수송 소재를 사용하여, MeOH 또는 EtOH에 1 mM 농도로 녹인 후 사용 전까지 초음파 분산을 수행하였다. 글러브 박스/주변 분위기에서 친수성으로 개질된 ITO 기판 상단에 70 μL를 도포 한 후 5초간 적시고 (Wetting) 2000 rpm, 30초 동안 Spin-coating 후 50 내지 100℃에서 10분 동안 열처리하여 얇은 박막을 형성했다.

【0152】제 1 전하수송층 (3: 정공수송층) 위에 광활성층(4: 1) PM6:L8-BO, 2) D18/L8-BO)을 형성하였다. 구체적으로, 글러브 박스/주변 분위기에서 1)의 경우 전자주개 물질로 PM6 (CAS No. 1802013-83-7)와 전자받개 물질로 L8 -BO (CAS No. 2668341-40-8)를 BHJ 방법으로, 2)의 경우 전자주개 물질로 D18 (CAS No. 2433725-

54-1)과 전자받개 물질로 L8-BO (CAS No. 266834 1-40-8)를 LBL(=연속적인 적층 (Sequential deposition)) 방법으로 각각 형성하였다.

【0153】 1)의 경우 클로로폼(chloroform, CF)과 1,8-다이아오도옥테인(1,8-Diio dooctane, DIO)를 부피 비 97.5:2.5(v/v)로 혼합한 용매를 사용하여 PM6:L8-BO = 1:1.2(무게 비; w/w)를 15.4 mg/mL 농도로 제조했다.

【0154】 2)의 경우 D18은 클로로벤젠(chlorobenzene, CB)의 용매에 8.0 mg/mL 농도로, L8-BO는 CF와 DIO를 부피 비 97.5:2.5(v/v)로 혼합한 용매를 이용해 10.0 mg/mL 농도로 각각 제조하였다.

【0155】 이후 1)의 경우 40 내지는 50℃에서 2)의 경우 90 내지 100℃에서 사전 열처리 과정을 거쳐서 각각 준비되었다. 1)의 경우 17 내지 22 μL 용액을 동적 방법으로 2000 내지 3000 rpm으로 30초간 Spin-coating 후 80 내지 10 0℃에서 10분 동안 가열하였다.

【0156】 2)의 경우 D18은 22 내지 25 μL 용액을 동적 방법으로 3000 내지 5000 rpm으로 30초간 Spin-coating, 이어서 L8-BO를 22 내지 25 μL 용액을 동적 방법으로 4000 내지 5000 rpm으로 30초간 Spin-coati ng 한 후 80 내지 100℃에서 10분 동안 가열하였다.

【0157】 다음으로, 제 2 전하수송층 (5: 전자수송층)을 형성했다. 구체적으로, 제 2 전하수송층 (5: 전자수송층)을 구성하는 PDINN (CAS No. 1020180-01-1)과 PDI N (CAS No. 117901-97-0; PDIN 용액 제조 시 acetic acid를 소량 첨가)의 경우

MeOH 또는 EtOH에 1.0 내지 2.5 mg/mL 농도로 제작했다.

【0158】 모든 용액은 0.4 5 μm PTFE filter로 여과한 용액을 사용하였다. 글러브 박스/주변 분위기에서 2 5 내지 50 μL 용액을 동적 방법으로 1500 내지 3000 rpm 30초간 Spin-coatin g 후 자연 건조하였다.

【0159】 마지막으로, 제 2 전극(6: Ag)은 열 증착(Thermal evaporation)으로 형성되었으며, 5 × 10-7 torr 이하 압력에서 1.5 내지 2.0 Å/s의 속도로 증착하였다.

【0161】 비교예 1. 2PACz (TCI)

【0162】 실시예 1과 같으나, 제 1전하 수송층을 형성하는 구성 물질로, 2PACz (TCI)를 이용하였으며, 에탄올 (Ethanol, Et OH)에 1 mM 농도로 녹인 후 사용 전까지 초음파 분산을 수행하였다. 글러브 박스/주변 분위기에서 친수성으로 개질된 ITO 기판 상단에 70 μL를 도포 한 후 5 초간 적시고 (Wetting) 2000 rpm, 30초 동안 Spin-coating 후 100℃에서 10분 동안 열처리하여 얇은 박막을 형성했다.

【0164】 비교예 2. PEDOT:PSS

【0165】 실시예 1과 같으나, 제1 전하 수송층을 구성하는 물질로 PEDOT:PSS (AI4083; He raeus)를 이용하였으며, 증류수와 1:0. 2 (v/v)으로 혼합한 후 10분 이상 교반하고 0.45 μm PTFE filter로 여과한 용액을 사용하였다. 주변 분위기에

서 친수성으로 개질된 ITO 기판 상단에 100 μL를 도포 한 후 4000 rpm, 30초 동안 스핀 코팅 (Spin-coating) 하고, 110℃에서 1 0분 동안 열처리하여 얇은 박막을 형성했다.

【0168】실험예1. 용매에 따른 용해도 차이 평가

【0169】용해도 분석에 사용된 용매들은 순서대로 DI, DMSO, dimethylformamide (DMF), EtOH, IPA, ethyl acetate (EA), CB, CF, o-xylene (XY), toluene (TL), 그리고 tetrahydro furan (THF) 이며, 각각의 물질들은 해당 용매들에서 1.0 mg/mL 농도로 용해도가 평가되었다. MeOH의 경우 1PAXB 시리즈와 2PACz의 소자 제작 시 채택된 주 용매로서 제외되었다.

【0170】하기 표 1은 제조예 1 내지 8에 합성된 1PAXB의 정공 수송 소재 및 비교예 1로 사용된 2 PACz의 용매에 따른 용해도 차이를 평가한 결과를 정리한 것이다.

【0171】[표 1]

【0174】

1.0 mg/mL	DI CB	DMSO CF	DMF XY	EtOH TL	IPA THF	EA –
실시예 1 (1PACl(*o*)B)	O X	O X	O X	O X	O O	O –
실시예 2 (1PACl(*m*)B)	O X	O X	O X	O X	O O	O –
실시예 3 (1PACl(*p*)B)	O X	O X	O X	O X	O O	O –
실시예 4 (1PACNB)	O X	O X	O X	O X	O O	O –
실시예 5 (1PACH3B)	O X	O X	O X	O X	O O	O –
실시예 6 (1PAIB)	X X	O X	O X	O X	O O	O (0.5 mg/mL) –
실시예 7 (1PANO2B)	O X	O X	O X	O X	O O	O –
실시예 8 (1PACF3B)	O X	O X	O X	O X	O O	O –
비교예 1 (2PACz (Ref.))	X X	O X	O X	O X	O O	O –

【0175】2PACz의 경우 DI, CB, CF, XY, 그리고 TL을 제외한 모든 용매에서 높은 용해도 특성을 나타냈다. 반면 2PACz와 달리, 1PAIB를 제외한 모든 1PAXB 시리즈에서 DI에 대해 우수한 용해도 특성을 나타내는 것이 관찰되었으며, 나머지 용매들에서는 2PACz와 동일하거나 유사한 용해도 특성을 나타냈다.

【0176】특히, DI water에 대한 높은 용해도 특성을 갖는 1PAXB 시리즈의 경우 기존 사용되던 대표적인 수계 HTL 물질인 PEDOT:PSS와 혼합 사용이 가능함을 시사하며, 2PACz보다 친환경 녹색 공정이 가능함을 의미한다.

【0177】더욱 중요하게도, 본 발명에서 1PAXB 시리즈 중 가장 우수한 광전지 성능을 나타내는 것으로 확인된 1PAIB의 경우 광활성층 용매로 주로 활용되는 CB,

CF, XY, 그리고 TL에서 추가적으로 1 mM 농도까지 2PACz와 비교 분석하였으며, 특히 XY 및 TL에서 1PAIB가 2PACz보다 상대적으로 높은 용해도 특성을 갖는 것이 관찰되었다.

【0178】 이는 소자 제작 공정에서 1PAIB가 광활성층 용액에 원활하게 혼합될 수 있으며, 이를 통해 HTL 공정을 제거할 수 있는 잠재력을 가질 수 있음을 의미한다.

【0180】 실험예 2. 열적 안정성 평가 - 열 중량 분석법

【0181】 열적 안정성을 평가하기 위해 열 중량 분석법 (Thermal gravimetric analysis, TGA)을 수행하였다. TGA 측정은 NETZSCH TG 209 F3를 사용하여 질소 분위기에서 백금(Pt) 도가니에 약 5 mg의 물질을 넣어 10℃/분의 승온 속도로 상온에서 500℃까지 수행되었다. 일반적으로, 유기 전자 소자에서 열적 안정성을 갖는 소재의 경우 300℃ 이상의 5% 중량 손실이 나타나는 온도(Degra dation temperature, Td)를 가진다.

【0182】 하기 표 2는 제조예 1 내지 8에 합성된 1PAXB의 정공 수송 소재 및 비교예 1로 사용된 2 PACz의 열 중량 분석법을 통해 열적 안정성을 평가한 결과를 정리한 것이다.

【0183】 [표 2]

【0184】

≈5.0 mg	T_d [℃]
실시예 1 (1PACl(*o*)B)	206.5
실시예 2 (1PACl(*m*)B)	343.8
실시예 3 (1PACl(*p*)B)	305.1
실시예 4 (1PACNB)	345.2
실시예 5 (1PACH3B)	309.4
실시예 6 (1PAIB)	308.4
실시예 7 (1PANO2B)	283.9
실시예 8 (1PACF3B)	245.9
비교예 1 (2PACz (Ref.))	360.3

【0185】 1PACl(o)B, 1PANO2B, 그리고 1PACF3B를 제외한 모든 1PAXB 시리즈에서 300℃ 이상의 Td를 나타내어 우수한 열 안정성을 입증하였다. 비교예 1인 2PACz의 경우 상대적으로 견고한 3-membered aromatic rings 골격을 바탕으로 360℃의 Td를 나타내어 1PAXB 시리즈보다 높은 열적 안정성을 나타냈다. [도 13 참고] 더욱 자세하게는, 1PAXB 시리즈의 벤젠 골격에 X가 Cl로 ortho/meta/para 위치에 각각 도입된 1PACl(o)B, 1PACl(m)B, 그리고 1PACl(p)B의 경우 meta, para, 그리고 ortho 위치 순으로 열에 안정한 것으로 나타났다.

【0186】 이는 추후 1PAXB 시리즈의 열 안정성 향상을 위해서 meta-위치에 치환체를 도입하는 것이 효과적일 수 있음을 시사한다. 이어서, 나머지 para-위치에 서로 다른 치환체를 갖는 나머지 1PAXB 시리즈의 경우 CF3, NO2, I, CH3, CN, 그리고 Cl 순으로 열 안정성이 향상되는 것으로 나타났다.

【0187】실험예 3. 자외선-가시광 분광법 측정

【0188】UV-Vis 흡수 스펙트럼은 HP Agilent 8453 UV-Vis 분광기를 사용하여 측정되었다. 우선, 광학적 밴드갭을 구하기 위해 quartz 기판 위에 10 mg/mL 농도로 물질들을 IPA에 녹여 spin-coating을 통해 동일한 두께의 박막을 형성하여 측정하였다. 또한, 각각의 스펙트럼에서 장파장 영역으로부터 가장 가파른 기울기를 나타내는 지점의 파장을 onset으로 정하여 광학적 밴드갭을 하기 계산식 1에 따라 구하였다.

【0189】[계산식 1]

【0190】 $$E_g = 1240/\lambda_{onset}$$

【0191】도 16을 참조하면, 1PANO2B와 2PACz의 경우 300 nm 이상에서 뚜렷한 n-π* 전이 파장이 관찰된 것과 달리 나머지 물질들의 경우 300 nm 이하에서 상대적으로 뚜렷하지 않은 n-π* 전이 파장을 나타냈다.

【0193】실험예 4. SAM 특성 평가

【0194】상기 제조예 1 내지 8에서 합성된 1PAXB 소재와 비교예의 소재의 Self-assembly monolayer 특성을 광학적으로 확인하기 위해 0.5 mg /mL 농도로 물질들을 IPA에 녹여 spin-coating을 통해 동일한 두께의 박막을 형성 후 50℃에서 10분 동안 열처리 및 EtOH로 spin-coating을 통한 세척 공정 후 측정하였다.

【0195】또한, 측정 결과의 깊은 이해를 위해서 물질들을 Glass 기판에 동일한 조건으로 샘플들을 제작한 후 측정하여 비교하였다.

【0196】도 17 및 도 18을 참조하면, 모든 1PAXB 시리즈는 SAM을 잘 형성할 수 있는 것으로 판단됐으며 99% 이상의 평균가시광투과도(Average visible transmittances, AVTs)를 나타냈다.

【0197】이는 상업적으로 사용되는 PEDOT:PSS보다 뛰어난 투명 특성을 가짐을 의미하며, 심지어 2PACz보다도 높은 투명 특성을 가짐을 입증한다. 1PAC1(o)B의 경우 ITO 기판 위에서와 glass 기판 위의 광학적 특성이 매우 다르게 나타났는데, 이는 ort ho 위치에 수소보다 상대적으로 부피가 큰 chlorine 치환체가 도입됨에 따라 ITO와 Phophonic acid 간 화학적 결합을 방해하는 것으로 예상된다.

【0199】실험예 5. 전기화학적 특성 분석 - 순환전압전류법 측정

【0200】전기화학적 특성을 분석하기 위해 순환전압전류법 (Cyclic voltammetry, CV) 측정을 수행하였다. CV 곡선은 Ossila Potentiostat을 사용하여 0.1 M MC 용액(질소(N2)로 20분간 정화)에서 전해질로 테트라부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트(Bu4NPF6)를 포함하고 100 mV/s의 일정한 주사 속도로 얻어졌다. Carbon 전극(또는 ITO glass), Pt 와이어, 은/염화은(Ag/AgCl)을 각각 작업 전극, 상대 전극, 기준 전극으로 사용했다. 먼저, 물질들의 타고난 Highest-occupie d molecular orbital (HOMO) 에너지 준위를 알아보기 위해 Carbon 전극을 사용하여

CV 샘플을 준비하고 측정하였다. . HOMO 에너지 준위는 계산식 2을 통해 구하였으며, 이는 페로센/페로세늄(Fc/Fc+)으로 교정됐다.

【0201】[계산식 2]

【0202】 $$E_{HOMO} = [-4.8 - (E_{onset,ox} - E_{1/2}(ferrocene)]$$

【0203】도 20 및 도 21를 참조하면, 2PACz는 -5.39 eV의 HOMO 에너지 준위를 나타낸 것과 달 리 1PAXB 시리즈는 -6.11 eV에서 -6.17 eV의 상대적으로 깊은 HOMO 에너지 준위를 나타냈으며 이는 SAM으로서 ITO와 더욱 효과적인 에너지 준위 정렬을 기대할 수 있다.

【0204】실제 ITO와 SAM 물질들과의 화학적 결합에 따른 HOMO 에너지 준위 변화를 관찰하기 위해 ITO glass 전극을 기반으로 0.5 mg/mL 농도로 물질들을 IPA에 녹여 spin-coating을 통해 동일한 두께의 박막을 형성 후 50℃에서 10분 동안 열처리 및 EtOH로 spin-coating을 통한 세척 공정 후 측정하였다.

【0205】도 23 및 도 24를 참조하면, 1PAXB 시리즈에서 벤젠의 ortho/meta/para-위치 변경에 따라 Cl이 HOMO 에너지 준위에 미치는 영향을 분석했다. 그 결과, 1PACl (o)B, 1PACl(m)B, 그리고 1PACl(p)B 순으로 HOMO 에너지 준위가 -5.09 eV, -5.14 eV, 그리고 -5.25 eV로 낮아지는 것을 확인할 수 있었다.

【0206】도 25 및 도26을 참조하면, 1PAXB 시리즈에서 할로겐 같은 치환체가 벤젠의 para-위치에 도입될 때 효과적으로 HOMO 에너지 준위를 이동시킬 수 있음을

시사한다. 또한, 치환체의 종류에 따른 1PAXB 시리즈의 HOMO 에너지 준위 변화를 분석한 결과, CH3, Cl, CF3. CN, NO2, 그리고 I 순으로 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 특히, ITO/2PACz의 HOMO 에너지 준위가 -5.39 eV로 관찰된 것과 비교할 때, 거의 유사한 -5.36 eV에서 -5.37 eV의 HOMO 에너지 준위를 갖는 1PACNB, 1PANO2B, 및 1PAIB의 경우 태양전지에 적용 시 2PACz 문헌들과 유사한 효과를 기대했다.

【0207】 측정된 UV-Vis 및 CV 곡선들을 통해 구한 광학적 밴드갭, HOMO 및 Lowest-unoccupied molecular orbital (LUMO; 하기 이는 계산식 3을 통해 계산하였다) 에너지 준위들은 계산식 1에 나타낸 전기화학적 방정식을 사용하여 계산하였다.

【0208】[계산식 3]

【0209】

$$E_{LUMO} = E_g - E_{HOMO}$$

【0210】하기 표3은 상기 제조예 1 내지 8에서 합성된 1PAXB 소재와 비교예의 소재의 광학적 파라미터 값을 나타낸 것이다.

【0211】[표 3]

【0212】

≈10.0 mg/mL IPA	λ_{onset} [nm]	E_g [eV]	$E_{onset,ox}$ [eV]	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]
실시예 1 (1PACl(*o*)B)	270.91	4.43	1.85	−6.17	N/A
실시예 2 (1PACl(*m*)B)	283.10	4.38	1.83	−6.15	N/A
실시예 3 (1PACl(*p*)B)	285.71	4.34	1.83	−6.15	N/A
실시예 4 (1PACNB)	298.81	4.15	1.85	−6.17	N/A
실시예 5 (1PACH3B)	281.82	4.40	1.80	−6.12	N/A
실시예 6 (1PAIB)	306.91	4.04	1.80	−6.12	N/A
실시예 7 (1PANO2B)	351.26	3.53	1.84	−6.16	N/A
실시예 8 (1PACF3B)	278.02	4.46	1.79	−6.11	N/A
비교예 1 (2PACz (Ref.))	354.29	3.50	1.07	−5.39	−1.89

【0213】하기 표4는 상기 제조예 1 내지 8에서 합성된 1PAXB 소재와 비교예의 소재의 전기화학적 파라미터 값을 나타낸 것이다.

【0214】[표 4]

【0215】

≈0.5 mg/mL IPA	λ_{onset} [nm]	E_g [eV]	$E_{onset,ox}$ [eV]	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]
실시예 1 (1PACl(*o*)B)	270.91	4.43	0.77	−5.09	−0.66
실시예 2 (1PACl(*m*)B)	283.10	4.38	0.82	−5.14	−0.76
실시예 3 (1PACl(*p*)B)	285.71	4.34	0.93	−5.25	−0.91
실시예 4 (1PACNB)	298.81	4.15	1.08	−5.36	−1.21
실시예 5 (1PACH3B)	281.82	4.40	0.93	−5.21	−0.81
실시예 6 (1PAIB)	306.91	4.04	1.09	−5.37	−1.33
실시예 7 (1PANO2B)	351.26	3.53	1.08	−5.36	−1.83
실시예 8 (1PACF3B)	278.02	4.46	0.97	−5.29	−0.83
비교예 1 (2PACz (Ref.))	354.29	3.50	1.11	−5.39	−1.89

【0217】실험예 6. DFT(Density functional theory)계산 시뮬레이션 수행

【0218】실제 물질들의 거동을 면밀히 분석하기 위해 모든 모델 화합물에서 Density functional theory (DFT) 계산 시뮬레이션을 수행했다. 모델 화합물의 최적화된 분자 기하 구조는 Gaussian 16을 통해 모이어티의 에너지를 최소화함으로써 HOMO/LUMO 에너지 준위, 밴드갭, Electrostatic potential (ESP), 및 Dipole moment를 얻기 위해 계산되었다. 이론적 분석은 B3LYP 함수로 근사화된 DFT를 사용하고 6-31 G(d,p) 기반 세트를 사용하여 수행되었다.

【0219】도 27을 참조하면, 비교예로서 2PACz의 계산 결과 -5.375 eV의 HOMO, -0.669 eV의 LUMO, 4.71 eV의 밴드갭, 1.63D의 dipole moment를 나타내었다.

【0220】특히, 2PACz 모델 화합물에 대한 HOMO 에너지 준위의 경우 앞서 CV 분석을 통해 결정된 값과 매우 유사하게 나타났다. 또한, ESP 분석 결과에서 볼 수 있듯이 Cz 백본에서 음의 전하를 PA 체인에서 양의 전하를 강하게 띰에 따라 표면 특성을 개선하고, PA 체인과 화학적으로 결합하는 ITO 방향으로 1.63D의 높은 dipole moment가 작용하여 전하를 효과적으로 추출할 수 있을 것으로 기대할 수 있었다.

【0221】상기 표 4를 참조하면, 대부분의 1PAXB 시리즈는 앞서 알아본 바와 같이 2PACz보다 깊은 HOMO 에너지 준위를 바탕으로 넓은 밴드갭을 갖는 것으로 나타났으며, ESP 분석 결과들의 경우 모두 2PACz와 유사하게 나타났다.

【0222】주목할 만한 점은 1PACl(p)B와 1PAIB를 제외한 모든 1PAXB 시리즈에서 2PACz와 유사하거나 높은 1.63~3.74D의 dipole moment 값들을 갖는 것이다. 더욱 중요하게도, 1PACl(o)B, 1PACl(m)B, 및 1PACl(p)B의 HOMO 에너지 준위들은 각각 -6.761 eV, -6.697 eV, 및 -6.586 eV을 나타냄에 따라, 벤젠의 ortho/meta/ para-위치 변경에 따라 Cl이 HOMO 에너지 준위에 미치는 영향이 CV를 통해 분석된 ITO와 결합 시 변동된 HOMO 에너지 준위와 정 반대 경향을 나타냈다.

【0223】도 28 내지 도 30을 참조하면, 심지어 1PACl(o)B, 1PACl(m)B, 및 1PACl(p)B의 dipole moment 값들은 2.95D, 1.73D, 및 0.88D로 나타났으며, 오직

dipole moment vector의 방향성만 1PAC1(p)B, 1PAC1(m)B, 및 1PAC1(o)B 순으로 향상됐다.

【0224】또한, 도 31 내지 35를 참조하면, 1PAC1(p)B, 1PAC1(m)B, 및 1PAC1(o)B 순으로 dipole moment vector가 PA 방향, 즉 ITO surface 쪽으로 향하는 정도가 더욱 선호될 수 있음을 확인할 수 있다. 이는 1PAXB 시리즈의 dipole moment의 수치보다 vector 방향성이 ITO와 더 강하게 결합하거나 확률적으로 더 높은 수의 결합을 하는 데 중요할 수 있음을 시사한다.

【0225】따라서, ITO와 결합 시 나머지 1PAXB 시리즈 또한 dipole moment vector의 방향성에 따라 HOMO 에너지 준위가 효과적으로 변동될 수 있을 것으로 사료됐다.

【0226】하기 표 5는 상기 제조예 1 내지 8에서 합성된 1PAXB 소재와 비교예의 소재의 DFT 계산 결과 파라미터들을 요약하여 정리한 것이다.

【0227】[표 5]

【0228】

DFT results	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]	E_g [eV]	*Dipole moment* [D]
실시예 1 (1PACl(*o*)B)	-6.761	-0.544	6.22	2.95
실시예 2 (1PACl(*m*)B)	-6.697	-0.530	6.17	1.73
실시예 3 (1PACl(*p*)B)	-6.586	-0.510	6.08	0.88
실시예 4 (1PACNB)	-7.068	-1.498	5.57	3.64
실시예 5 (1PACH3B)	-6.311	-0.068	6.24	1.77
실시예 6 (1PAIB)	-6.616	-1.076	5.54	0.30
실시예 7 (1PANO2B)	-7.407	-2.442	4.97	3.74
실시예 8 (1PACF3B)	-7.066	-0.874	6.19	1.63
비교예 1 (2PACz (Ref.))	-5.375	-0.669	4.71	1.63

【0230】실험예7. 유기태양전지의 성능 평가 - BHJ(Bulkheterojunction)형태

【0231】상기 실시예 1와 비교예 1 및 2의 유기태양전지의 PCE 성능을 평가하였다.

【0232】하기 표 6은 1PACl(p)B와 비교예 1 및 2의 성능을 비교한 결과를 나타낸 것이다.

【0233】[표 6]

【0234】

HTL	J_{SC} [mA cm^{-2}]	V_{OC} [V]	FF [%]	PCE [%]
비교예 1 (2PACz (Ref.))	25.07	0.876	76.7	16.85
비교예 2 (PEDOT:PSS (AI4083) (Ref.))	24.25	0.870	79.32	16.74
실시예 3 (1PACl(*p*)B)	24.50	0.873	77.51	16.92

【0235】표 6및 도 36을 참조하면, PM6:L8-BO 기반 OSCs 결과에 따르면 1PACl(p)B (Power conversion efficiency, PCE; PCE = 16.92%)가 2PACz (P CE = 16.85%) 및 PEDOT:PSS (AI4083) (PCE = 16.74%) 보다 우수한 정공수송층 역할을 하는 것으로 나타났다.

【0236】하기 표 7은 1PACl(o)B, 1PACl(m)B, 및 1PACl(p)B 기반으로 소자를 제작한 유기 태양전지의 성능을 비교한 결과를 나타낸 것이다.

【0237】[표 7]

【0238】

HTL	J_{SC} [mA cm^{-2}]	V_{OC} [V]	FF [%]	PCE [%]
실시예 1 (1PACl(*o*)B)	24.99	0.828	71.6	14.81
실시예 2 (1PACl(*m*)B)	25.01	0.859	78.01	16.76
실시예 3 (1PACl(*p*)B)	24.70	0.862	78.92	16.79

【0239】표 7 및 도37을 참조하면, 1PAXB 시리즈에서 치환체가 ortho/meta/para-위치 순으로 성능이 향상될 수 있음을 시사하며, 이와 같은 경향

은 앞서 알아본 바와 같이 ITO와의 결합 능력 차이에 기인하는 것으로 사료됐다.

【0240】 하기 표 8은 1PACNB와 1PACH3B 기반으로 소자를 제작한 유기 태양전지의 성능을 비교한 결과를 나타낸 것이다.

【0241】 [표 8]

【0242】

HTL	J_{SC} [mA cm^{-2}]	V_{OC} [V]	FF [%]	PCE [%]
비교예 2 (PEDOT:PSS (AI4083) (Ref.))	24.62	0.878	74.50	16.88
실시예 4 (1PACNB)	24.62	0.839	75.25	15.53
실시예 5 (1PACH3B)	24.33	0.839	65.02	12.72

【0243】 표 8 및 도 38을 참조하면, 두 물질 모두 비교예 2 PEDOT:PSS (AI4083)보다 낮은 효율을 나타냈지만, 이는 용매, 농도 및 열처리 조건이 최적화되지 않은 결과이다. 이는 용매, 농도 및 열처리 조건이 최적화되지 않은 결과로 인해 결과값으로 판단됐으며, 1PACNB의 경우 추후 소자 최적화를 통해 1PACH3B보다 상대적으로 높은 ITO와 결합 특성, 깊은 HOMO 에너지 준위, 높은 수치 및 방향성의 dipole moment 등으로 인해 고효율 잠재력이 있을 것으로 사료됐다.

【0244】 하기 표 9는 1PAC1(p)B와 1PAIB 기반으로 소자를 제작한 유기 태양전지의 성능을 비교한 결과를 나타낸 것이다.

【0245】 [표 9]

【0246】

HTL	J_{SC} [mA cm^{-2}]	V_{OC} [V]	FF [%]	PCE [%]
비교예 1 (2PACz (Ref.))	25.50	0.868	72.49	16.05
비교예 1 (24시간 후) (2PACz (Ref.))	25.33	0.849	71.23	15.33
실시예 6 (1PAIB)	25.27	0.847	77.41	16.58
실시예 6 (24시간 후) (1PAIB)	25.43	0.849	74.36	16.06
실시예 3 (1PACl(*p*)B)	25.49	0.857	74.51	16.29
실시예 3 (24시간 후) (1PACl(*p*)B)	25.20	0.800	70.68	14.24

【0247】표 9 및 도 39를 참조하면, 두 물질 모두 비교예 1 2PACz보다 소폭 향상된 효율을 나타냈으며, 특히 1PAIB가 1PACl(p)B 및 2PACz보다 24시간 동안의 대기중에서 보관 안정성을 평가한 결과 초기 효율 대비 가장 낮은 효율 저하로 높은 성능을 유지하는 것을 관찰했다.

【0248】하기 표 10은 1PANO2B와 1PACF3B 기반으로 소자를 제작한 유기 태양전지의 성능을 비교한 결과를 나타낸 것이다.

【0249】[표 10]

【0250】

HTL	J_{SC} [mA cm^{-2}]	V_{OC} [V]	FF [%]	PCE [%]
비교예 2 (PEDOT:PSS (AI4083) (Ref.))	25.19	0.863	74.74	16.25
실시예 7 (1PANO2B)	24.71	0.868	71.13	15.25
실시예 8 (1PACF3B)	25.43	0.873	72.49	16.09

【0251】표 10 및 도 40을 참조하면, 비록 두 물질 모두 최적화되지 않아 2 PEDOT:PSS (AI4083)보다 낮은 효율을 나타냈지만, 추후 앞서 알아본 바와 같이 타고난 주요 특성들로 인해 고효율 잠재력이 있을 것으로 기대된다. 종합적으로, 1PAXB 시리즈 중 가장 유망 한 소재는 안정성과 효율성을 모두 고려할 때 1PAIB로 판단할 수 있었다.

【0253】실험예8. 유기태양전지의 성능 평가 - LBL(Layer by layer)형태

【0254】1PAIB의 성능 테스트를 위해 LBL 공정을 통해 D18/L8-BO 기반 정구조의 태양 유기전자 소자들을 제작했다.

【0255】하기 표 11은 1PAIB 및 비교예 2의 태양 유기전자 소자 결과에 대한 파라미터 값을 정리 한 것이다.

【0256】[표 11]

【0257】

HTL	J_{SC} [mA cm^{-2}]	V_{OC} [V]	FF [%]	PCE [%]
비교예 2 (PEDOT:PSS (AI4083) (Ref.))	24.92	0.885	77.77	17.16
실시예 6 (1PAIB)	25.55	0.881	77.72	17.50

【0258】1PAIB 기반 소자가 비교예 2의 PEDOT:PSS (AI4083)의 기반 소자 효율(17.16%)보다 높은 17.50%의 효율을 달성했다. 특히, 이는 1PAIB-기반 소자가 PEDOT:PSS보다 상대적으로 향상된 Jsc에 기인하며, J-V 곡선에서 얻은 Jsc 값과

EQE 곡선의 면적 적분을 통해 얻은 Jsc값이 5% 이내로 일치함에 따라 높은 신뢰성을 갖는 것으로 해석된다.

【0260】 1PAIB의 보편적인 활용성을 알아보기 위해 대기중에서 정구조의 D18/L8-BO 기반 OSCs 소자들을 제작하고 성능을 평가했다.

【0261】 하기 표 12는 서로 다른 열처리 공정에 따른 1PAIB 및 비교예 2의 소자의 파라미터 값을 요약한 것이다.

【0262】 [표 12]

【0263】

HTL	J_{SC} [mA cm^{-2}]	V_{OC} [V]	FF [%]	PCE [%]
비교예 2 (PEDOT:PSS (AI4083) (Ref.))	25.20	0.877	77.77	17.19
실시예 6 (1PAIB) (50℃ 10분)	25.79	0.883	77.20	17.59
실시예 6 (1PAIB) (100℃ 5분)	25.76	0.876	76.05	17.17

【0264】 도 43 및 표 12를 참조하면, 1PAIB-기반 소자가 비교예 2 PEDOT:PSS (AI4083)-기반 소자(17.19%)보다 높은 17.59%의 효율을 달성했다. 특히, 대기중에서 1PAIB 스핀 코팅 후 박막을 열처리 공정에 따라 효율이 상이하게 나타났다.

【0265】 하기 표 13은 열처리 공정을 최적한 후 1PAIB 및 비교예 2의 파라미터 값을 요약한 것이다.

【0266】 [표 13]

【0267】

HTL	J_{SC} [mA cm^{-2}]	V_{OC} [V]	FF [%]	PCE [%]
비교예 2 (PEDOT:PSS (AI4083) (Ref.))	24.57	0.889	78.62	17.17
실시예 6 (1PAIB) (40℃ 10분)	25.87	0.880	78.61	17.88

【0268】표 13 및 도 44를 참조하면, 열처리 공정을 최적화 한 결과 1PAIB의 경우 40℃ 10분 열처리 후 가장 높은 17.88%의 효율에 도달할 수 있었다.

【0270】실험예 9. hybrid HTL 및 bilayer HTL 기법에 따른 소자의 성능 평가

【0271】1PAXB 시리즈의 우수한 용해도에 따른 높은 활용성을 강조하기 위해, hybrid HTL 및 bilayer HTL 기법을 도입하여 대기중에서 정구조의 D18/L8-BO 기반 OSCs 소자들을 제작하고 성능을 평가했다. 특성평가는 태양시뮬레이터(Oriel, 1,000 W)를통해 100 mW cm^{-2}에서 AM 1.5G 의 조건에서 진행되었으며, Keithley 2401 소스미터로 측정했다. 외부양자효율(EQE) 스펙트럼은 대기중에서 Polaronix K3100 IPCE 측정시스템(Mcscience, 한국)을 사용하여 측정했다.

【0272】 먼저, hybrid HTL의 경우 비교예 2 PEDOT:PSS (AI4083) 용액에 1 mM 농도의 1PAXB 시리즈를 혼합 후 동일한 조건을 갖도록 처리된 것이며, bilayer HTL의 경우 비교예 2 PEDOT:PSS (AI4083) 박막 형성 후 1 mM 농도의 1PAXB 시리즈의 박막을 동일한 조건으로 적층한 것이다.

【0273】하기 표 14는 hybrid HTL 기반 소자들의 파라미터 값을 정리한 것이다.

【0274】[표 14]

【0275】

HTL	J_{SC} [mA cm^{-2}]	V_{OC} [V]	FF [%]	PCE [%]
비교예 2 (PEDOT:PSS (AI4083) (Ref.))	25.62	0.885	77.32	17.52
실시예 4 (AI4083:1PACl(*p*)B)	25.78	0.880	77.53	17.58
실시예 6 (AI4083:1PAIB)	25.96	0.871	79.00	17.87
실시예 9 (AI4083:1PACF3B)	25.93	0.877	77.97	17.74

【0276】하기 표 15는 bilayer HTL 기반 소자들의 파라미터 값을 정리한 것이다.

【0277】[표 15]

【0278】

HTL	J_{SC} [mA cm^{-2}]	V_{OC} [V]	FF [%]	PCE [%]
비교예 2 (PEDOT:PSS (AI4083) (Ref.))	25.38	0.881	73.25	16.38
실시예 4 (AI4083:1PACl(*p*)B)	25.33	0.858	76.58	16.65
실시예 6 (AI4083:1PAIB)	25.34	0.876	76.22	16.92
실시예 9 (AI4083:1PACF3B)	25.43	0.869	76.21	16.83

【0279】표 14 내지 표 15 및 도 45 내지 도 46을 참조하면, PEDOT:PSS (AI4083) 용액에 잘 용해되거나 잘 섞이는 1PACl(p)B, 1PAIB, 및 1PACF3B는 모두

hybrid HTL 및 bilayer HTL 기법 모두 비교예 2보다 향상된 효율성을 나타냈다. 이를 통해 1PAXB 시리즈의 우수한 응용 잠재력을 확인할 수 있다.

【0281】실험예 10. AVTS 측정

【0282】상기 실시예에서 다루는 1PAXB 시리즈와 비교예 1로 2PACz를, 추가적인 비교예 2로 PEDOT:PSS (AI4083)를 사용하여 반투명 유기태양전지 및 다중접합 탠덤 태양전지에서 요구되는 높은 투명 특성을 만족시키기 위해 모든 ITO glass/HTL 샘플을 제작하여 외부 기관을 통해 AVT를 인증받았다.(발급번호: CBTP-25SB-0023; 시험 성적 정보의 경우 도 47 참고)

【0283】상기 샘플들은 모두 소자 제작 방법 및 조건과 동일하게 제작됐다. AVT는 가시광 전영역(λ = 380-780 nm)에서 평가되었으며, 하기 계산식 4로 산출되었다.

【0284】[계산식 4]

【0285】

$$AVT = \frac{\int T(\lambda) \cdot V(\lambda) \cdot AM1.5G(\lambda) d\lambda}{\int V(\lambda) \cdot AM1.5G(\lambda) d\lambda}$$

【0286】하기 표 16은 상기 1PAXB 시리즈 및 비교예 1, 2의 AVTs 결과값을 정리한 것이다.

【0287】[표 16]

【0288】

1.0 mM	AVT [%]
실시예 1 (ITO/1PACl(*o*)B)	85.11
실시예 2 (ITO/1PACl(*m*)B)	85.19
실시예 3 (ITO/1PACl(*p*)B)	85.25
실시예 4 (ITO/1PACNB)	85.31
실시예 5 (ITO/1PACH3B)	85.33
실시예 6 (ITO/1PAIB)	85.38
실시예 7 (ITO/1PANO2B)	85.42
실시예 8 (ITO/1PACF3B)	85.53
비교예 1 (ITO/2PACz (Ref.))	85.57
비교예 2 (ITO/PEDOT:PSS (AI4083) (Ref.))	85.16

【0289】모든 1PAXB 물질들은 비교예 1 2PACz(AVT = 85.57%) 및 비교예 2 PEDOT: PSS (AI4083)(AVT = 85.16%)와 견줄만한 평균적으로 약 85.32%의 높은 AVTs를 나타내어 해당 분야들에서 매우 높은 잠재력이 있음을 입증했다.

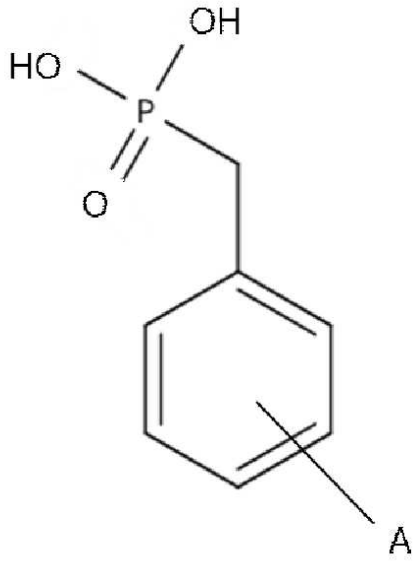
【0291】이상을 통해 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청구범위와 발명의 상세한 설명 및 첨부한 도면의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.

【청구범위】

【청구항 1】

하기 화학식 1로 표기되는 화합물을 포함하는 정공 수송 소재.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서 A는 할로겐기, 알킬기, 시아노기, 니트로기 및 트리플루오로메틸기에서 선택되는 하나일 수 있다.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표기되는 화합물은,

(2-chlorobenzyl)phosphonic acid, (3-chlorobenzyl)phosphonic acid, (4-chlorobenzyl)phosphonic acid, (4-cyanobenzyl)phosphonic acid, (4-methylbenzyl)phosphonic acid, (4-iodobenzyl)phosphonic acid, (4-

nitrobenzyl)phosphonic acid 및 (4-(trifluoromethyl)benzyl)phosphonic acid에서 선택되는 하나인,

정공 수송 소재.

【청구항 3】

제 1항에 있어서,

상기 정공 수송 소재의 분해온도(degradation temperature)는 250℃이상인,

정공 수송 소재.

【청구항 4】

제 1항에 있어서,

상기 정공 수송 소재는 CV측정법을 통해 측정된 HOMO 에너지 준위가 -6.11 eV 이상 -6.17eV 이하인,

정공 수송 소재.

【청구항 5】

제 1항에 있어서,

상기 정공 수송 소재는 박막 상태에서 99% 이상의 평균가시광투과도(AVTs)를 가지는 것을 특징으로 하는,

정공 수송 소재.

【청구항 6】

하기 화학식 2로 표기되는 화합물을 용매에 용해하여 반응용액을 제조하는

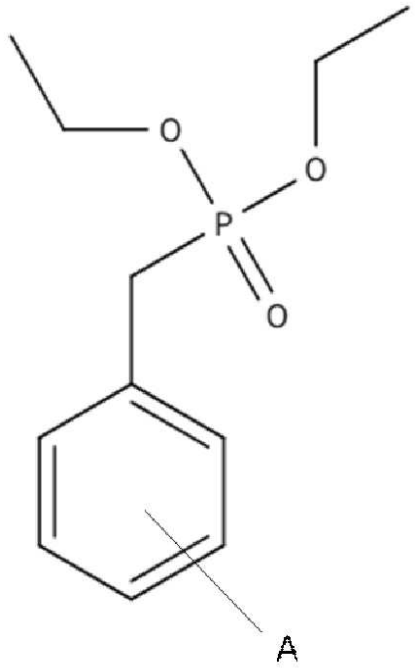
단계;

상기 반응용액에 실란화제를 투입하고 교반하는 단계; 및

상기 반응용액의 용매를 완전히 제거하여, 정공 수송 소재를 수득하는 단계를 포함하는,

정공 수송 소재 제조방법.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

상기 화학식 2에서 A는 할로겐기, 알킬기, 시아노기, 니트로기 및 트리플루오로메틸기에서 선택되는 하나일 수 있다.

【청구항 7】

제6항에 있어서,

상기 화학식 2로 표기되는 화합물은,

(2-chlorobenzyl) phosphonate, (3-chlorobenzyl) phosphonate, (4-chlorobenzyl) phosphonate, (4-cyanobenzyl) phosphonate, (4-methylbenzyl) phosphonate, (4-iodobenzyl) phosphonate, (4-nitrobenzyl) phosphonate 및 (4-(trifluoromethyl)benzyl) phosphonate에서 선택되는 하나인,

정공 수송 소재 제조 방법.

【청구항 8】

제6항에 있어서,

상기 용매는 메틸렌 클로라이드, 클로로포름 및 디클로로에탄에서 선택되는 1 또는 2이상인, 정공 수송 소재 제조 방법.

【청구항 9】

제6항에 있어서,

상기 실란화제는 Bromotrimethylsilane, Iodotrimethylsilane 및 Trimethylsilyl triflate에서 선택되는 1 또는 2이상인, 정공 수송 소재 제조 방법.

【청구항 10】

제 6항에 있어서,

상기 반응용액의 용매를 완전히 제거하여, 정공 수송 소재를 수득하는 단계는 감압을 통해 용매를 제거하는 단계를 특징으로 하는 것인,

정공 수송 소재 제조 방법.

【청구항 11】

기판;

상기 기판 상에 위치한 제 1 전극층;

상기 제 1전극층 상에 위치하는 제 1항 및 제 2항 중 어느 한 항의 정공 수송 소재를 포함하는 제1 전하 수송층;

상기 제1 전하 수송층 상에 위치하는 광활성층;

상기 광활성층 상에 위치하는 제2 전하 수송층;

상기 제 2정공 수송층 상에 위치하는 제2 전극층을 포함하는,

태양 전지.

【청구항 12】

제11항에 있어서,

상기 기판은 Glass, Polyethylene terephthalate(PET), Polyethylene naphthalate(PEN) 및 Polyimide(PI)로부터 선택되는 1종 이상의 물질로 구성되는 것을 특징으로 하는,

태양 전지.

【청구항 13】

제1항에 있어서,

상기 제 1전극은 ITO, silver nanoparticles(Ag NPs) 및 silver nanowires(Ag NWs)로부터 선택되는 1종 이상의 물질로 구성되는 것을 특징으로 하는,

태양 전지.

【청구항 14】

제 11항에 있어서,

상기 정공 수송 소재의 분해온도(degradation temperature)는 250℃이상인,

태양 전지.

【청구항 15】

제 11항에 있어서,

상기 정공 수송 소재는 CV측정법을 통해 측정된 HOMO 에너지 준위가 -6.11 eV 이상 -6.17eV 이하인,

태양 전지.

【청구항 16】

제 11항에 있어서,

상기 정공 수송 소재는 박막 상태에서 99% 이상의 평균가시광투과도(AVTs)를

가지는 것을 특징으로 하는,

태양 전지.

【청구항 17】

제11항에 있어서,

상기 광활성층은 전자 주개 물질과 전자 받개 물질의 블렌드를 포함하고,

상기 전자 주개 물질과 전자 받개 물질의 블렌드는 PM6:L8-BO, D18:L8-BO, PM6:BTP-eC9 및 D18/L8-BO에서 선택되는 1종 이상인,

태양전지.

【청구항 18】

제11항에 있어서,

상기 제2 전극은 은(Ag), 알루미늄(Al), 금(Au), 구리(Cu) 및 탄소(Carbon)로부터 선택되는 1종 이상의 물질로 구성되는 것을 특징으로 하는,

태양 전지.

【청구항 19】

제 11항에 있어서,

상기 태양 전지의 소자에서 측정되는 광전변환효율(PCE)은 15% 이상인,

태양 전지.

【요약서】

【요약】

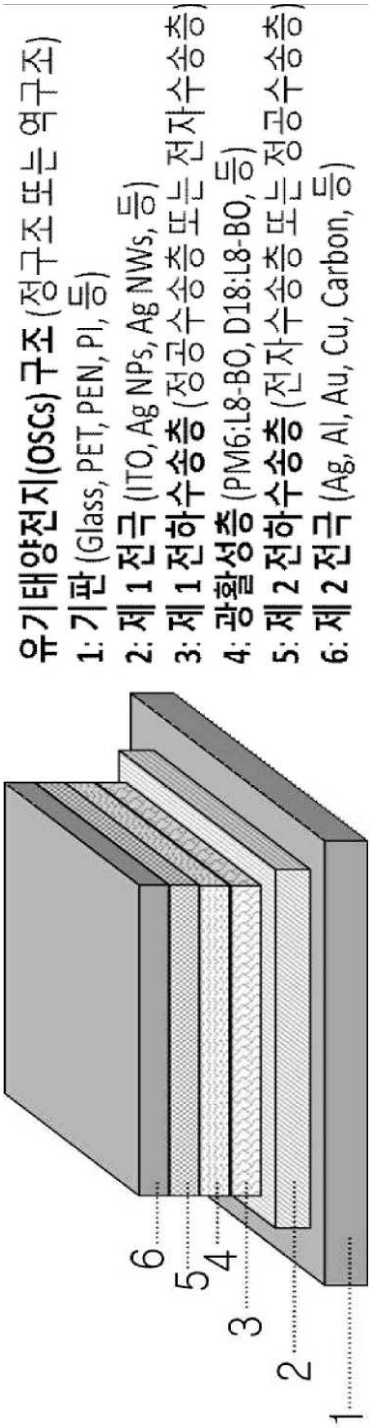
본 발명은 설계 인자 데이터베이스를 통한 소재 설계 방법 및 이를 활용한 시스템에 관한 것이다. 구체적으로, 전지 열화의 원인이 되는 부산물 또는 불순물과 소재 간의 안정화 에너지를 분석하고 이를 설계 인자로 정의하여, 열화 억제 기능을 가지는 유기 소재를 선별할 수 있는 방법 및 이를 활용한 시스템에 관한 것이다.

【대표도】

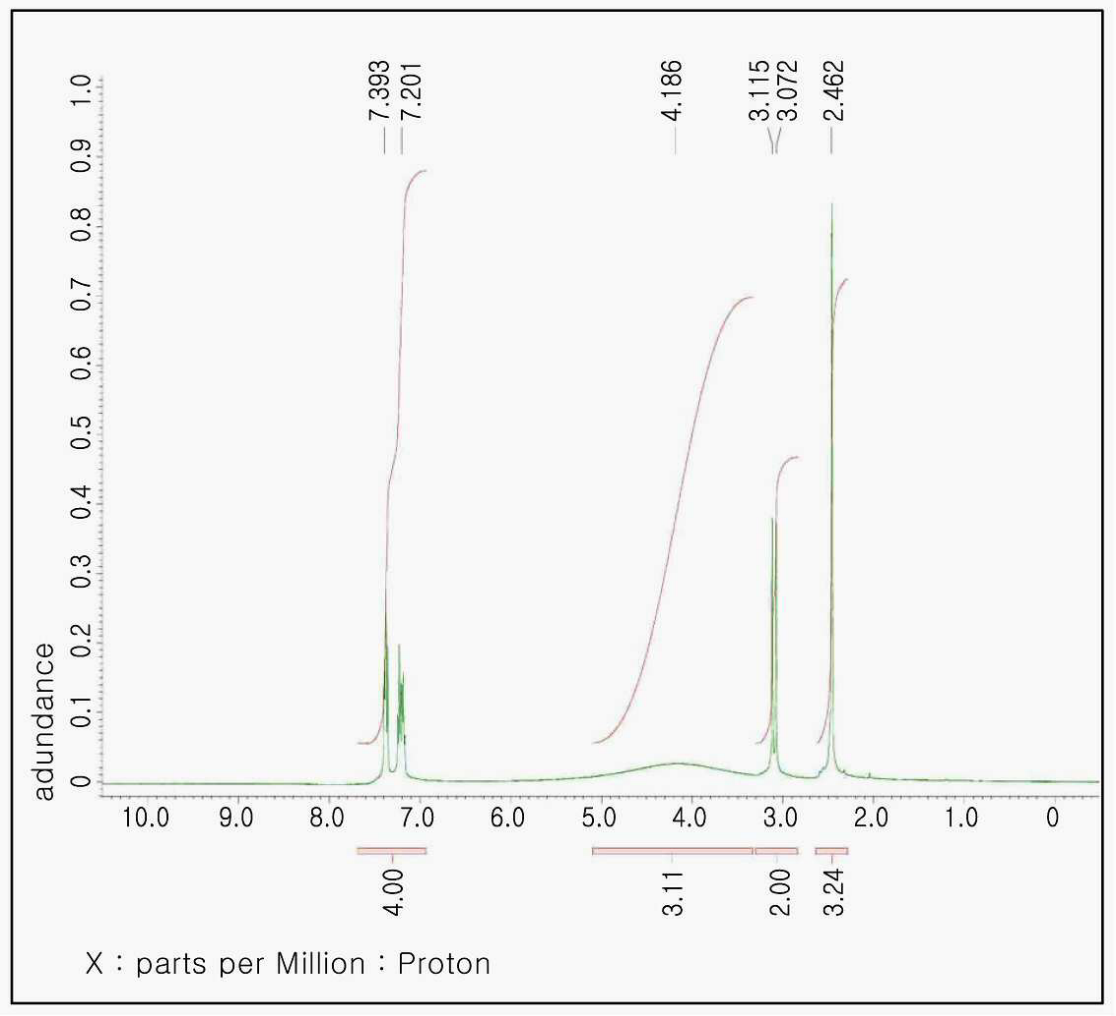
도 1

【도면】

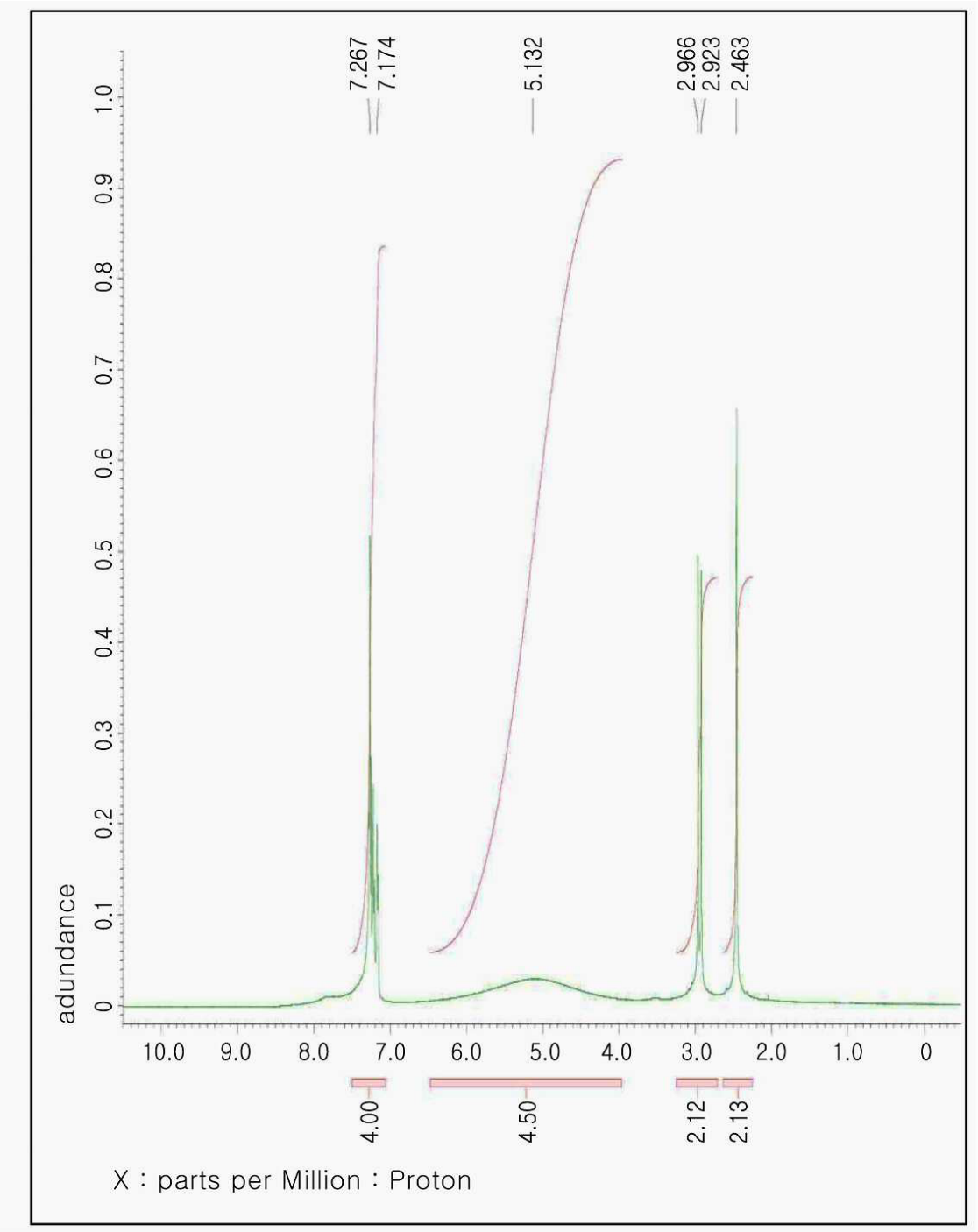
【도 1】


유기태양전지(OSCs) 구조 (정구조 또는 역구조)
1: 기판 (Glass, PET, PEN, PI, 등)
2: 제 1 전극 (ITO, Ag NPs, Ag NWs, 등)
3: 제 1 전하수송층 (정공수송층 또는 전자수송층)
4: 광활성층 (PM6:L8-BO, D18:L8-BO, 등)
5: 제 2 전하수송층 (전자수송층 또는 정공수송층)
6: 제 2 전극 (Ag, Al, Au, Cu, Carbon, 등)
6
5
4
3
2
1

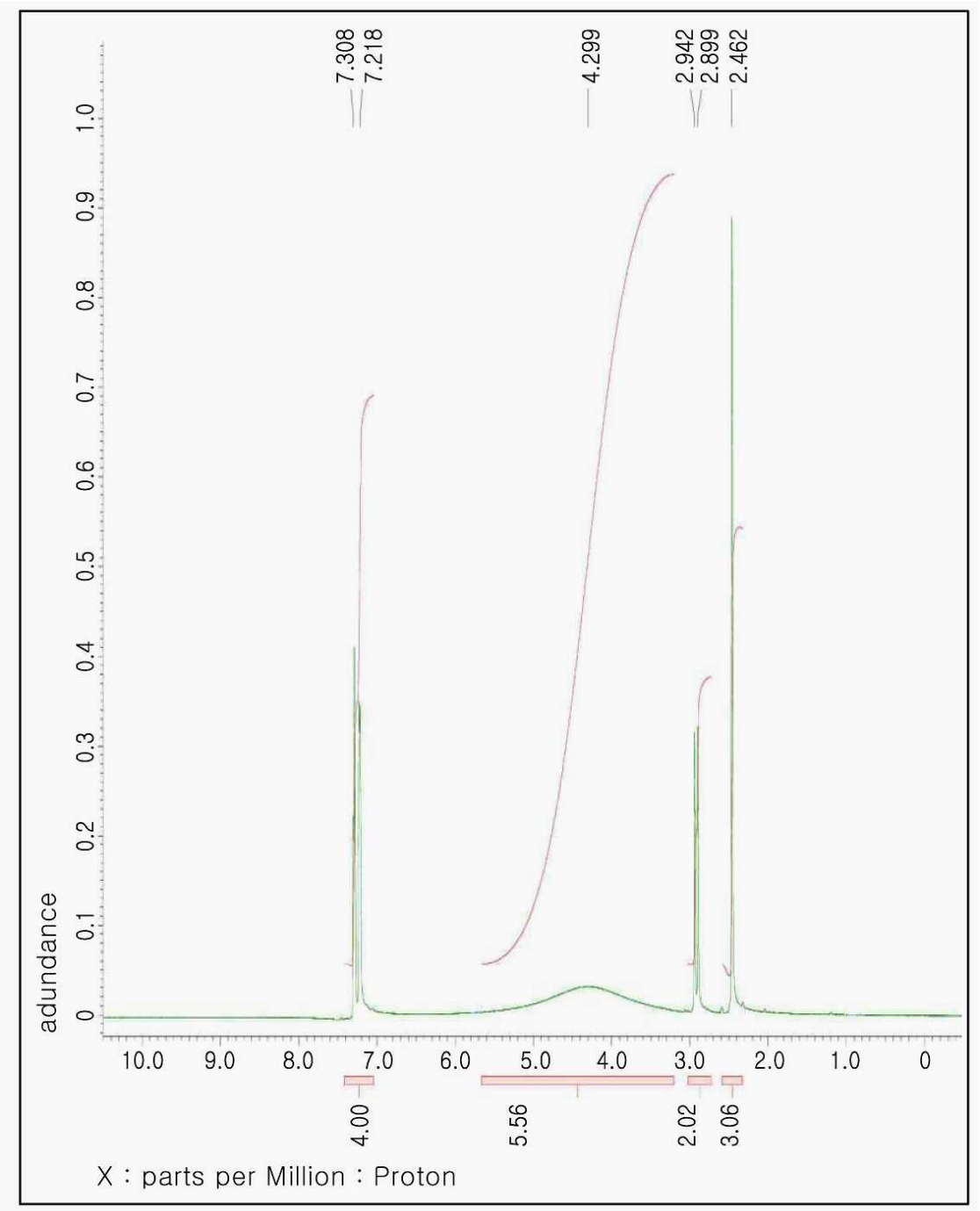
【도 2】


7.393
7.201
4.186
3.115
3.072
2.462
adundance
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0
10.0
9.0
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0
4.00
3.11
2.00
3.24
X : parts per Million : Proton

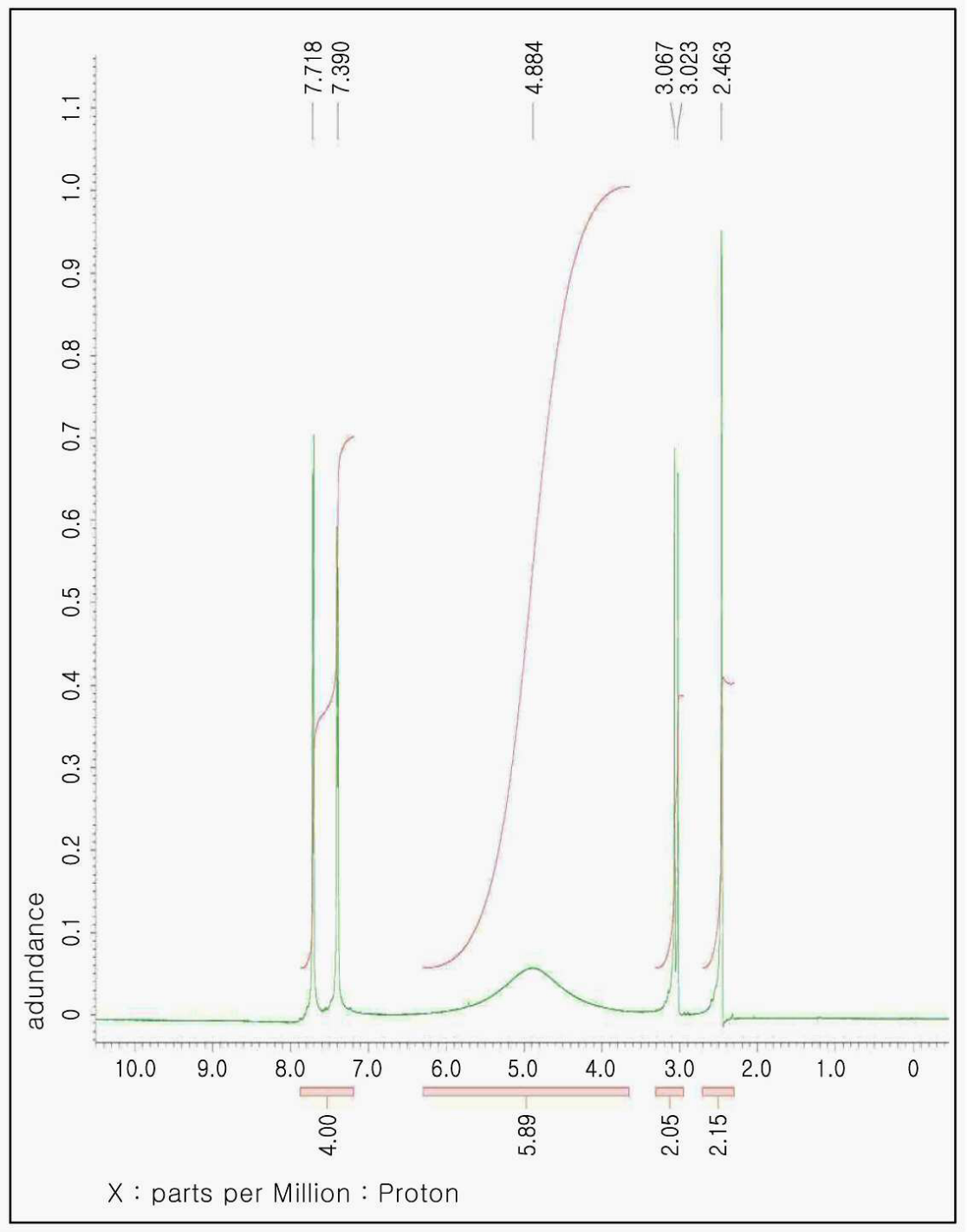
【도 3】


7.267
7.174
5.132
2.966
2.923
2.463
adundance
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0
10.0
9.0
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0
4.00
4.50
2.12
2.13
X : parts per Million : Proton

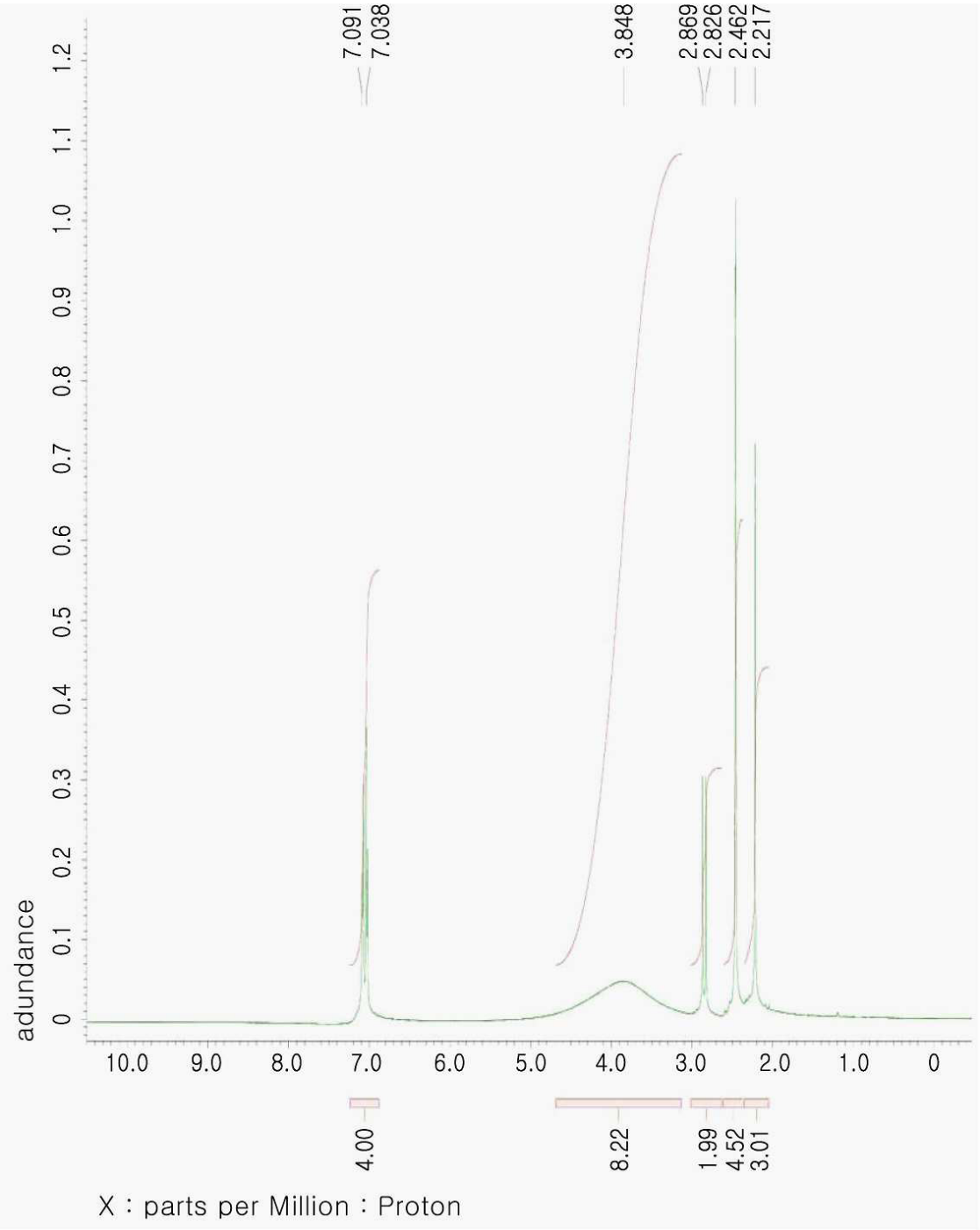
【도 4】


7.308
7.218
4.299
2.942
2.899
2.462
adundance
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0
10.0
9.0
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0
4.00
5.56
2.02
3.06
X : parts per Million : Proton

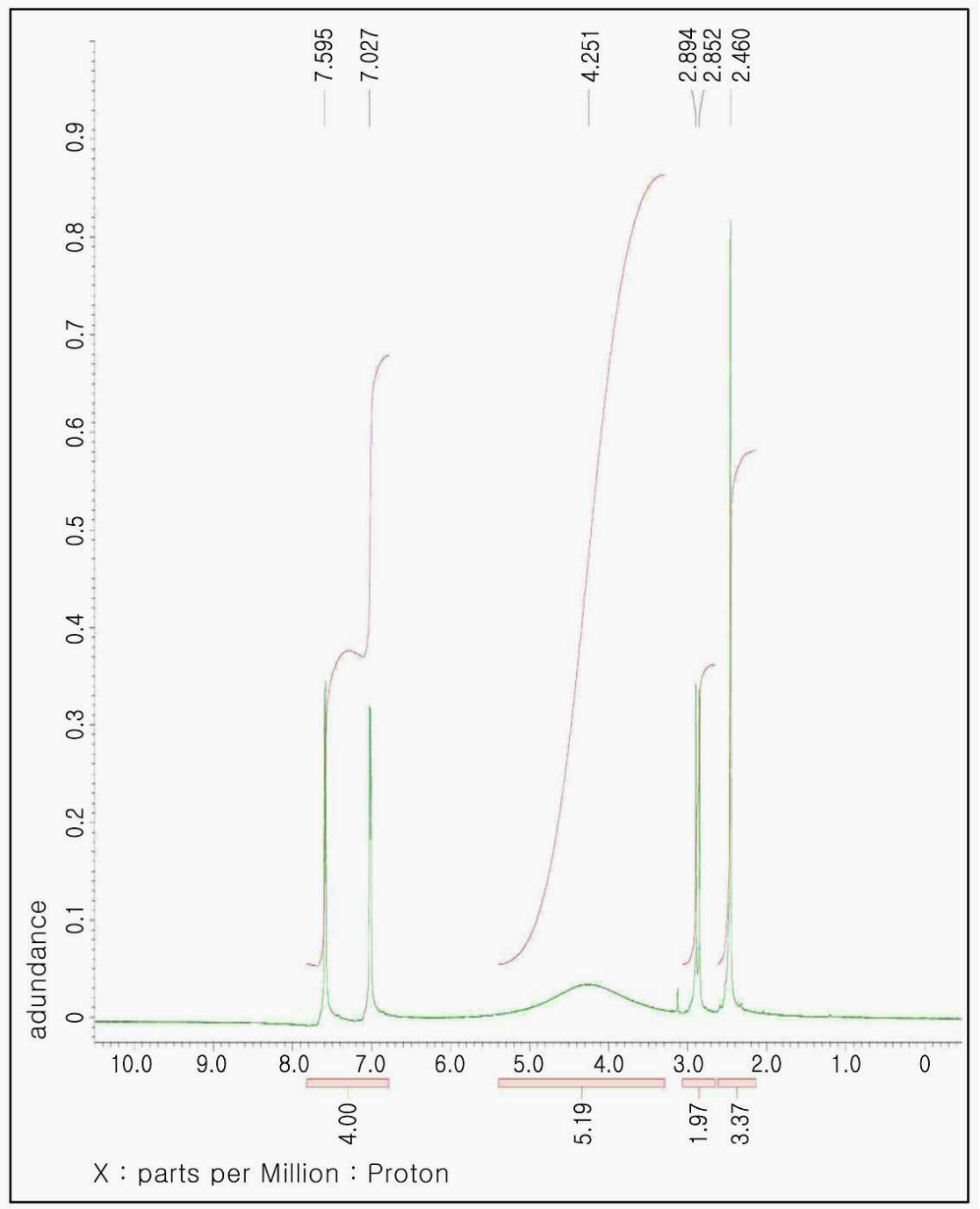
【도 5】


7.718
7.390
4.884
3.067
3.023
2.463
adundance
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0
1.1
10.0
9.0
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0
4.00
5.89
2.05
2.15
X : parts per Million : Proton

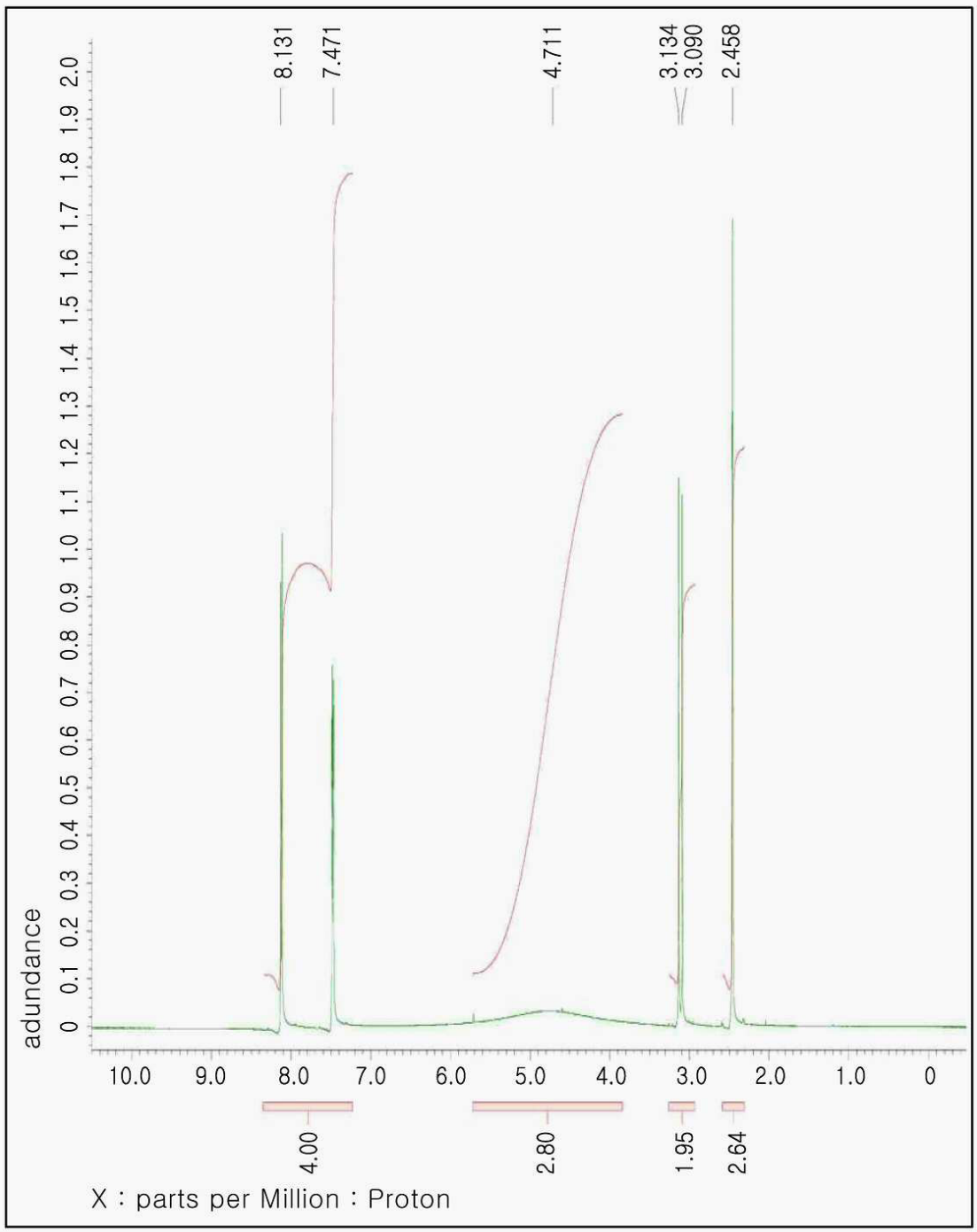
【도 6】


7.091
7.038
3.848
2.869
2.826
2.462
2.217
adundance
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0
1.1
1.2
10.0
9.0
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0
4.00
8.22
1.99
4.52
3.01
X : parts per Million : Proton

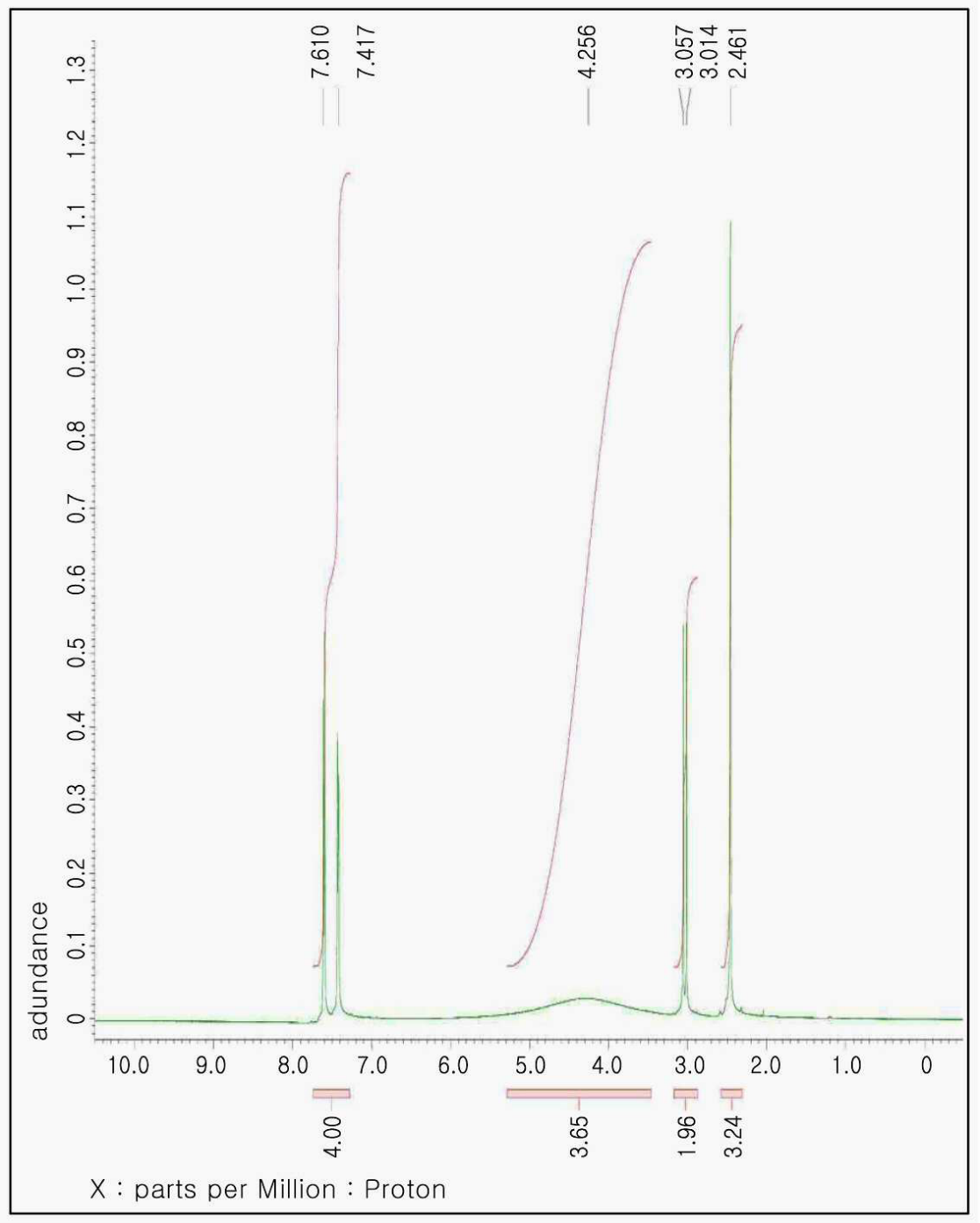
【도 7】


7.595
7.027
4.251
2.894
2.852
2.460
adundance
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
10.0
9.0
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0
4.00
5.19
1.97
3.37
X : parts per Million : Proton

【도 8】


8.131
7.471
4.711
3.134
3.090
2.458
adundance
0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0 1.1 1.2 1.3 1.4 1.5 1.6 1.7 1.8 1.9 2.0
10.0 9.0 8.0 7.0 6.0 5.0 4.0 3.0 2.0 1.0 0
4.00
2.80
1.95
2.64
X : parts per Million : Proton

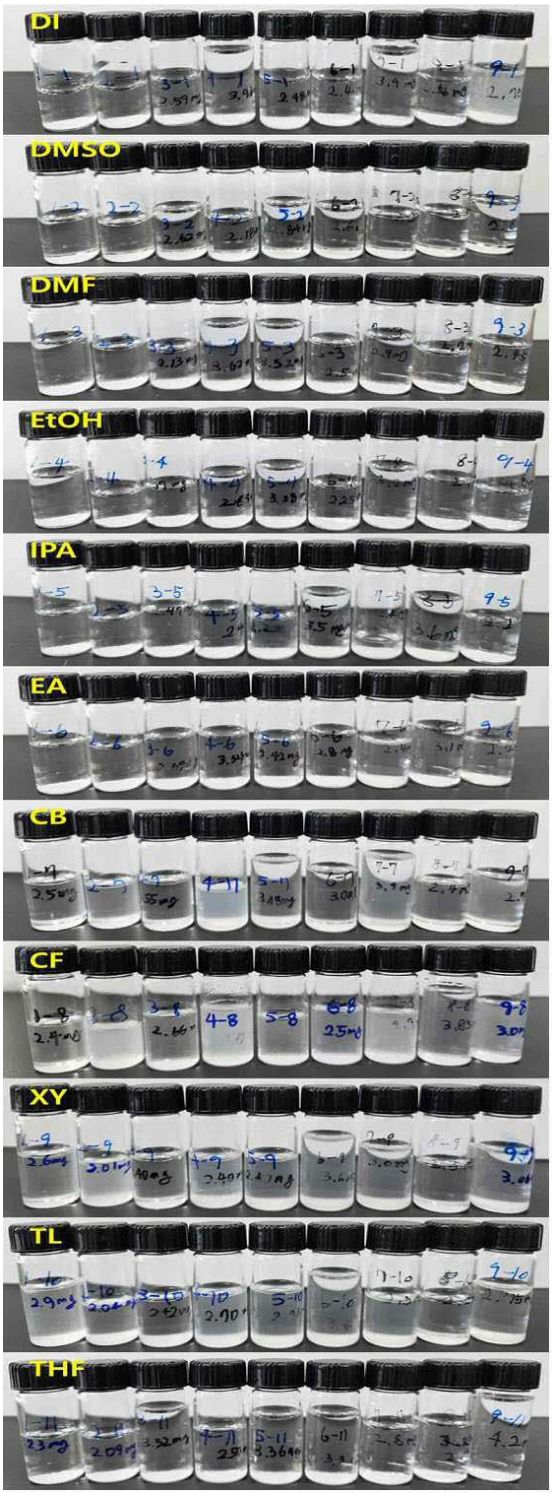
【도 9】


7.610
7.417
4.256
3.057
3.014
2.461
adundance
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0
1.1
1.2
1.3
10.0
9.0
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0
4.00
3.65
1.96
3.24
X : parts per Million : Proton

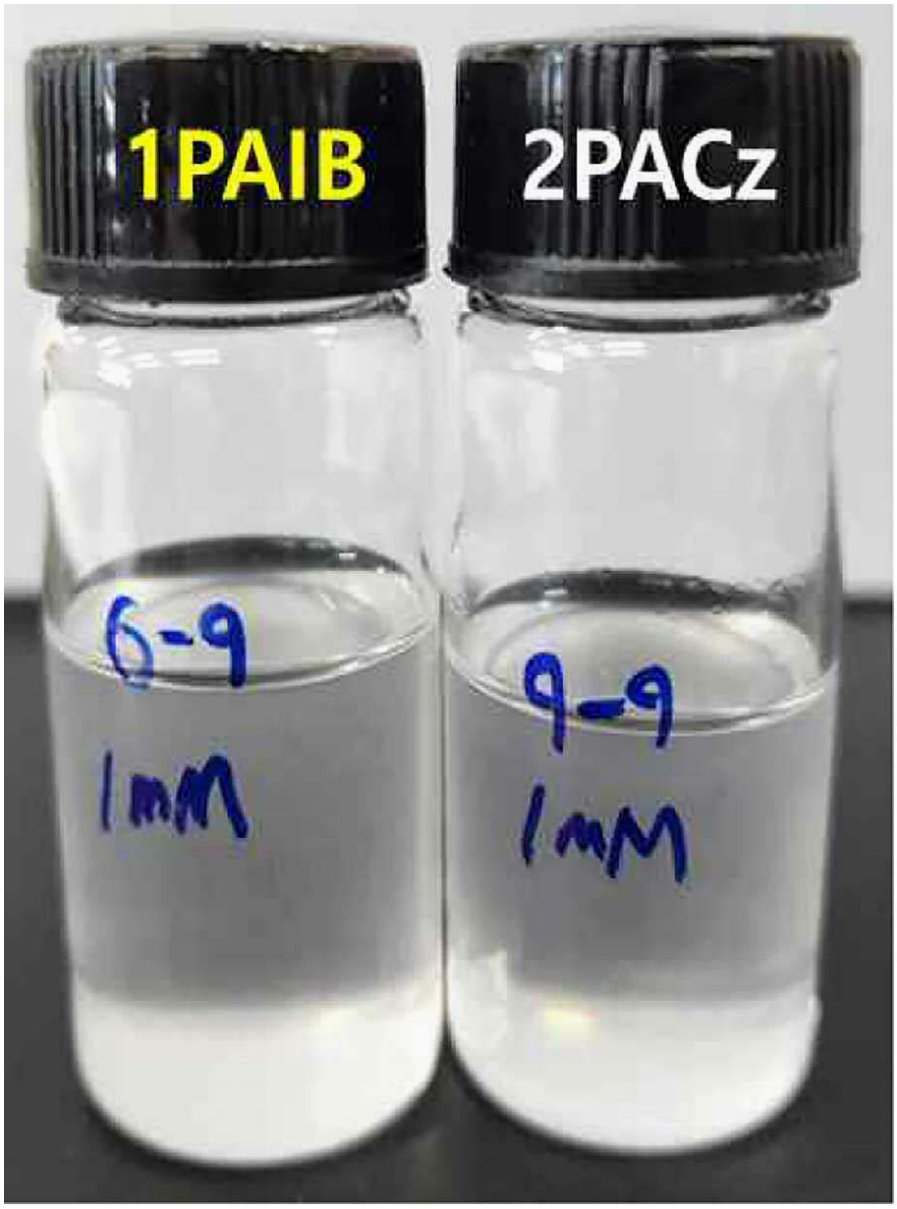
【도 10】

1PACl(o)B
1PACl(m)B
1PACl(p)B
1PACNB
1PACH3B
1PAIB
1PANO2B
1PACF3B
2PACz (Ref.)

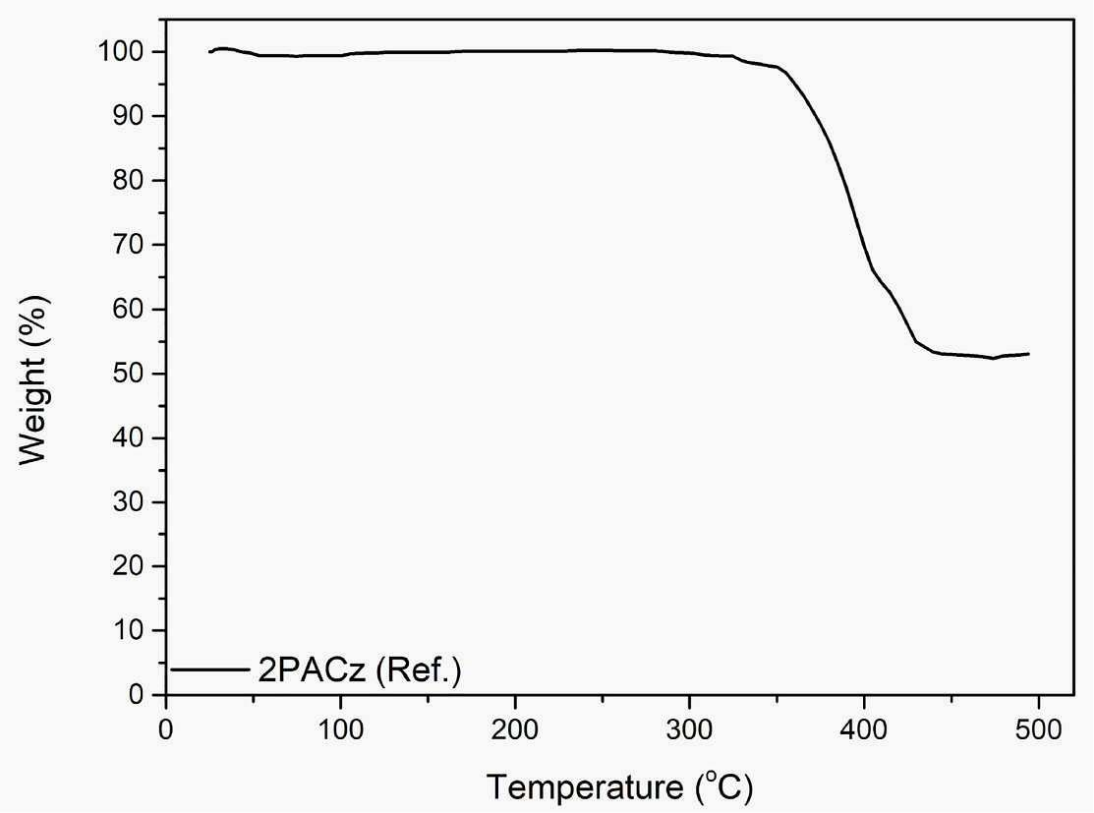
【도 11】



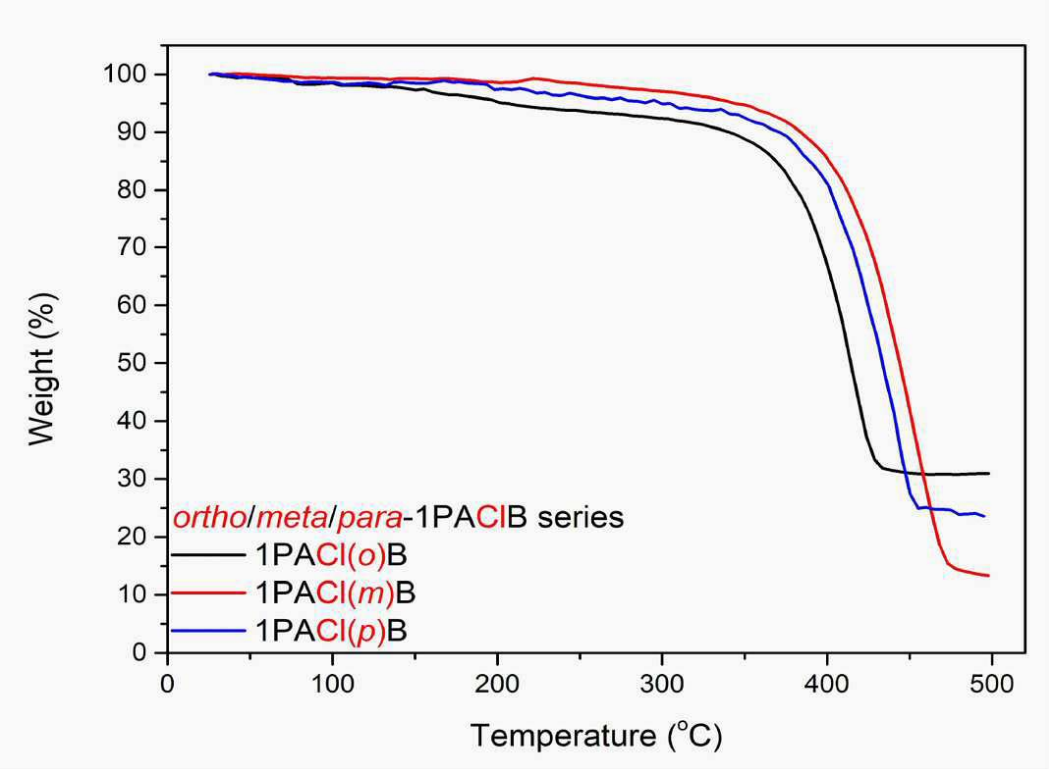
【도 12】



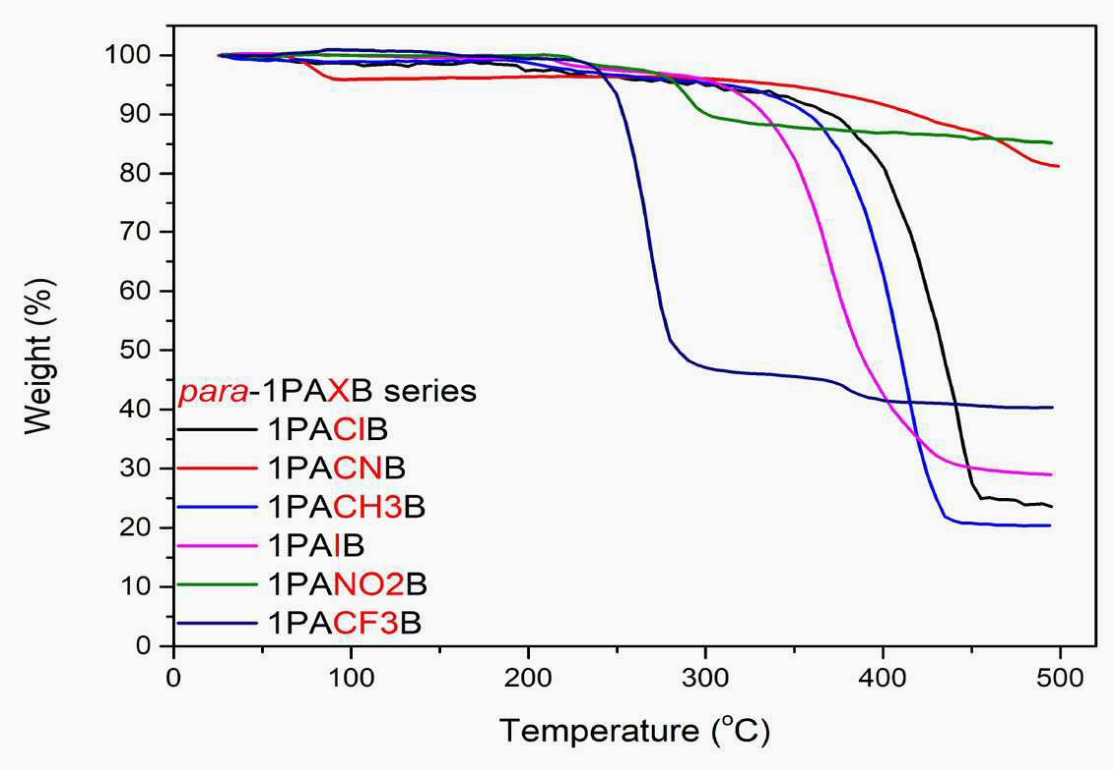
【도 13】


Weight (%)
Temperature (°C)
2PACz (Ref.)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
0
100
200
300
400
500

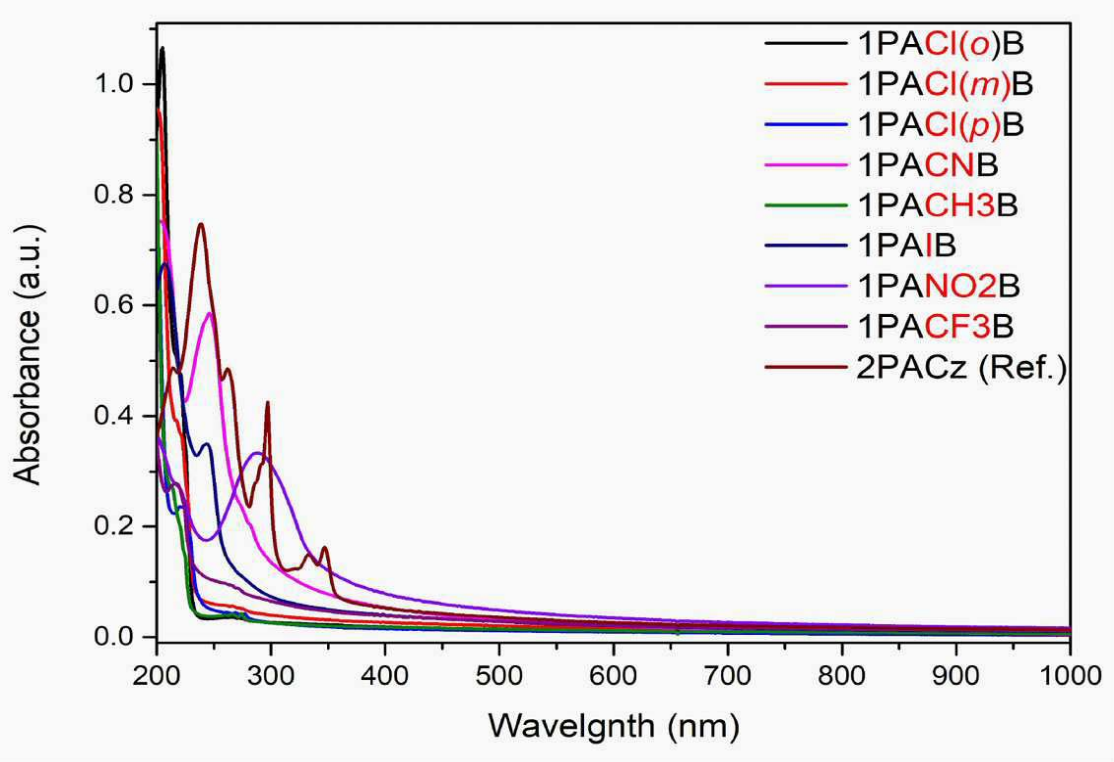
【도 14】


Weight (%)
Temperature (°C)
ortho/meta/para-1PAClB series
1PACl(o)B
1PACl(m)B
1PACl(p)B
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
0
100
200
300
400
500

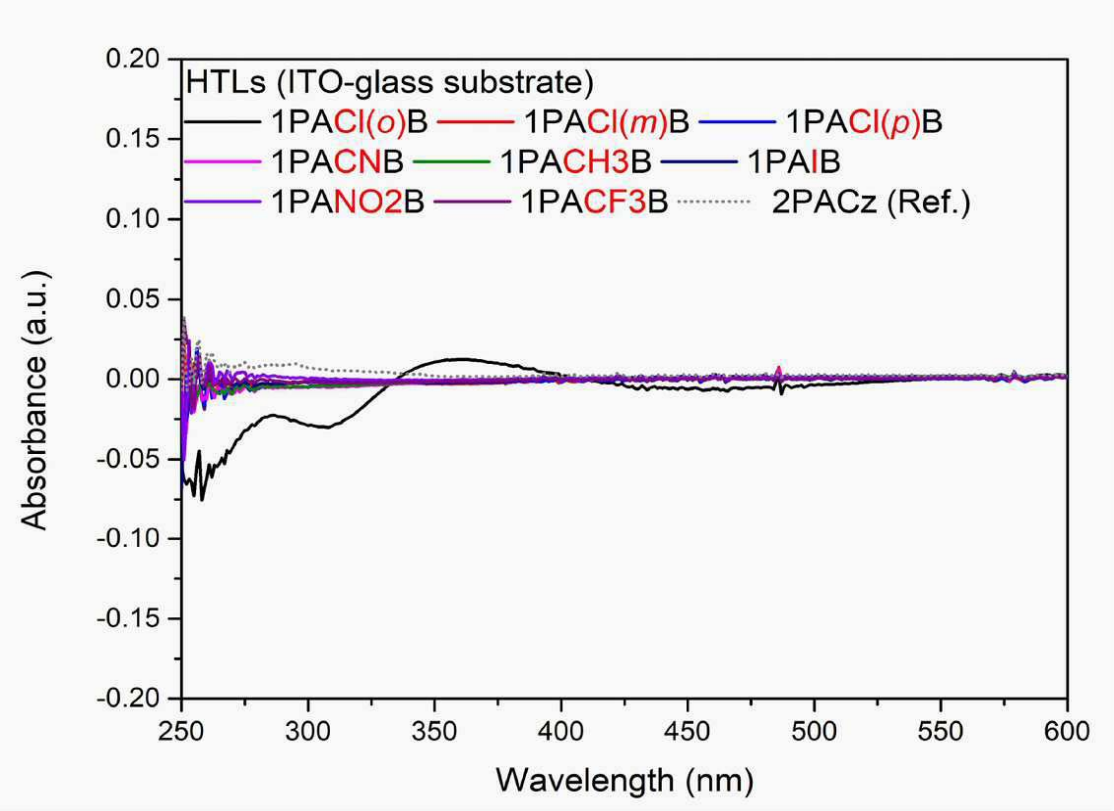
【도 15】


Weight (%)
Temperature (°C)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
0
100
200
300
400
500
para-1PAXB series
1PACIB
1PACNB
1PACH3B
1PAIB
1PANO2B
1PACF3B

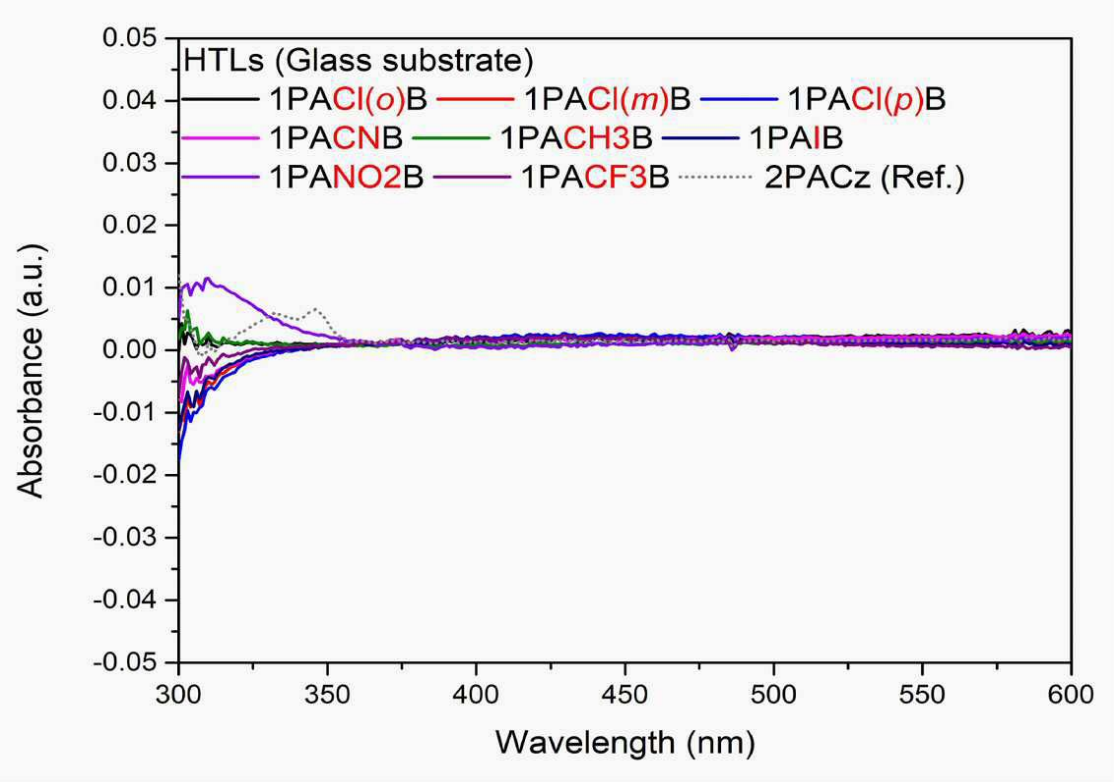
【도 16】


1PACl(o)B
1PACl(m)B
1PACl(p)B
1PACNB
1PACH3B
1PAIB
1PANO2B
1PACF3B
2PACz (Ref.)
Absorbance (a.u.)
Wavelgnth (nm)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
200
300
400
500
600
700
800
900
1000

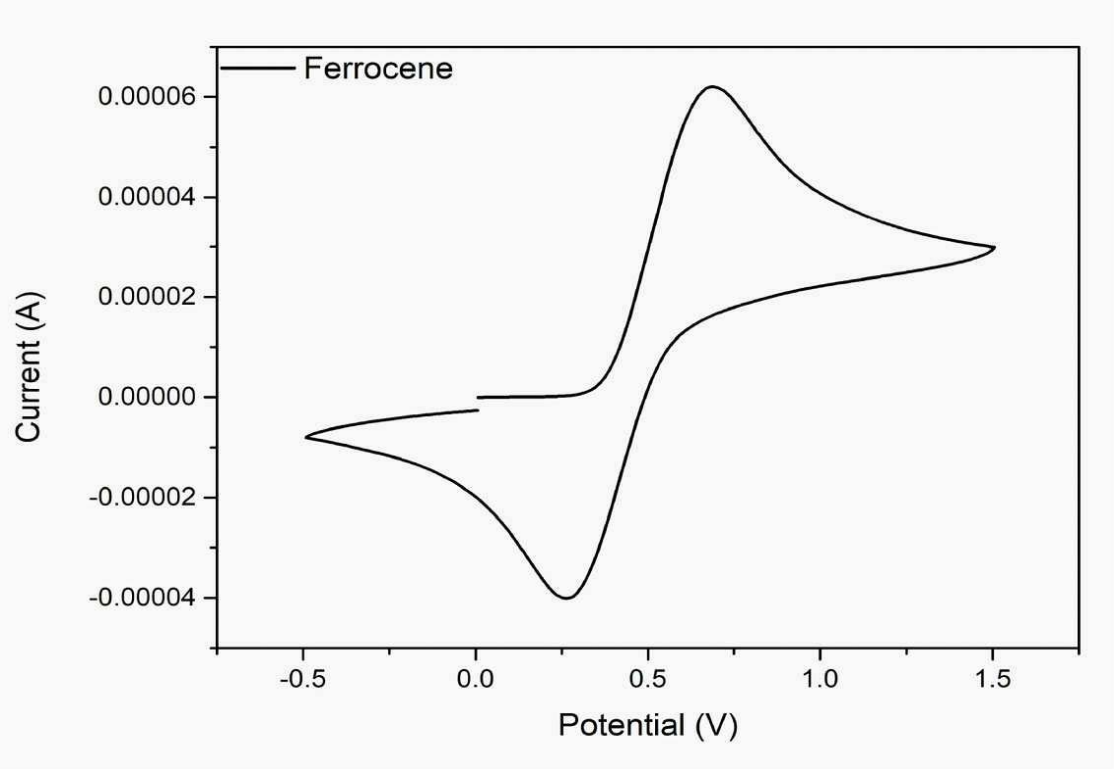
【도 17】


HTLs (ITO-glass substrate)
1PACl(o)B
1PACl(m)B
1PACl(p)B
1PACNB
1PACH3B
1PAIB
1PANO2B
1PACF3B
2PACz (Ref.)
Absorbance (a.u.)
Wavelength (nm)
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
-0.05
-0.10
-0.15
-0.20
250
300
350
400
450
500
550
600

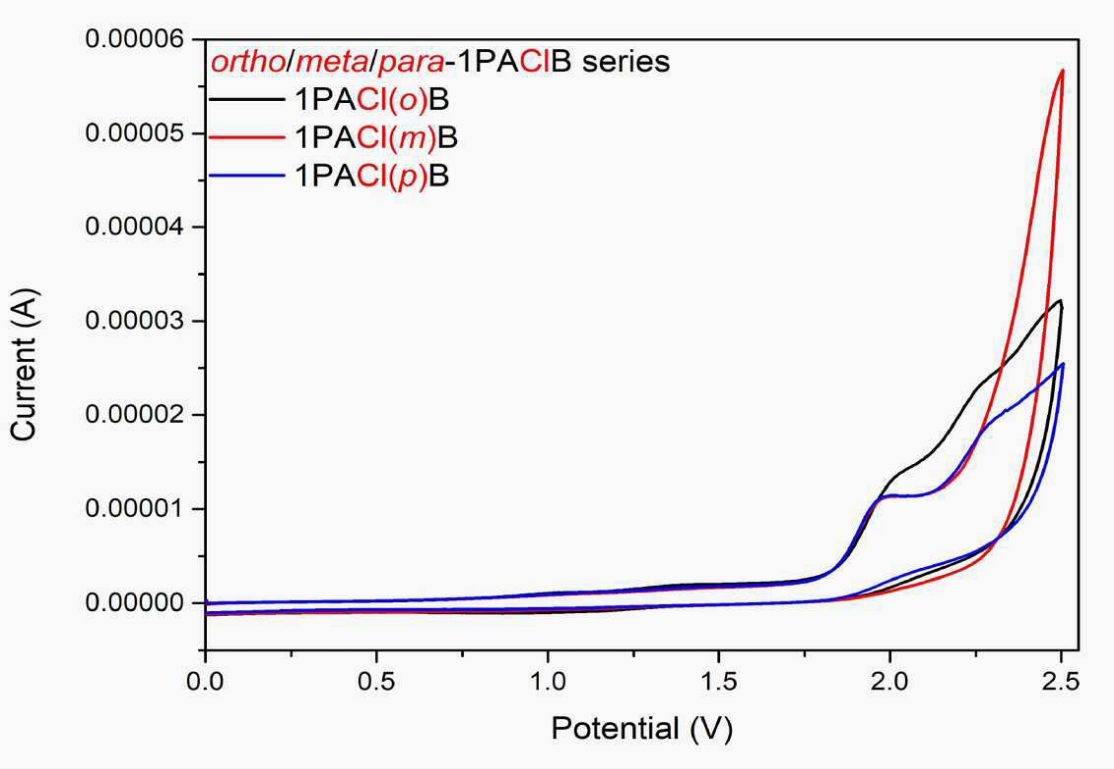
【도 18】


HTLs (Glass substrate)
1PACl(o)B
1PACl(m)B
1PACl(p)B
1PACNB
1PACH3B
1PAIB
1PANO2B
1PACF3B
2PACz (Ref.)
Absorbance (a.u.)
Wavelength (nm)
0.05
0.04
0.03
0.02
0.01
0.00
-0.01
-0.02
-0.03
-0.04
-0.05
300
350
400
450
500
550
600

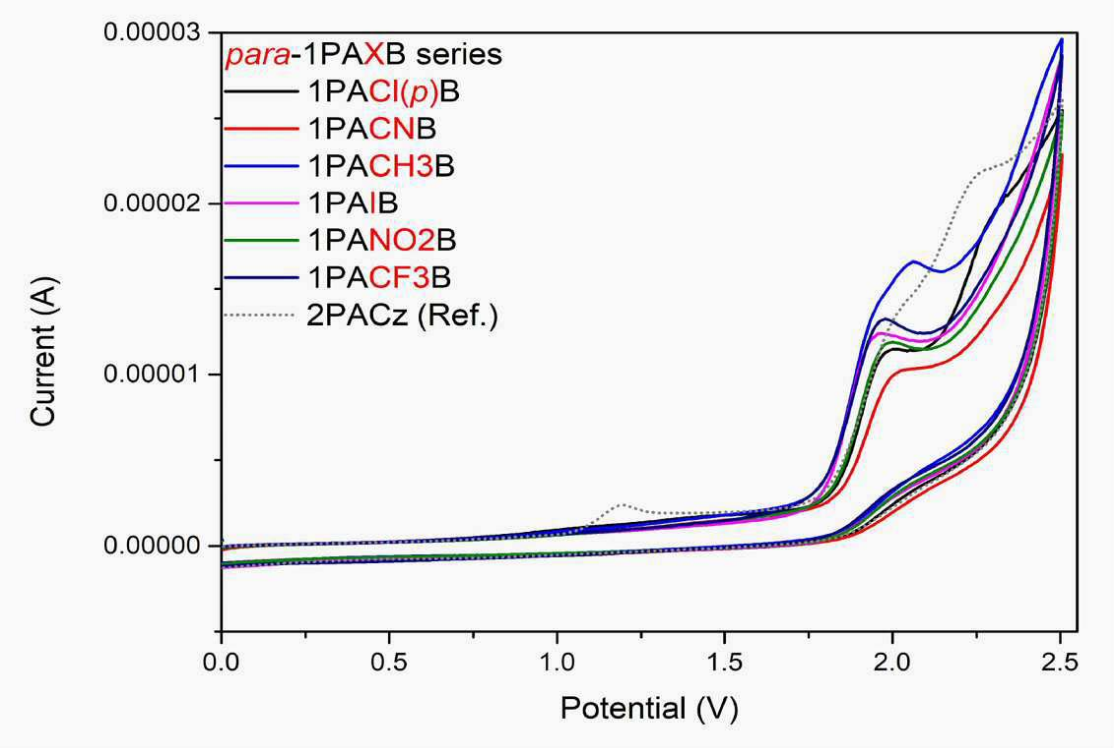
【도 19】


Ferrocene
0.00006
0.00004
0.00002
0.00000
-0.00002
-0.00004
Current (A)
-0.5
0.0
0.5
1.0
1.5
Potential (V)

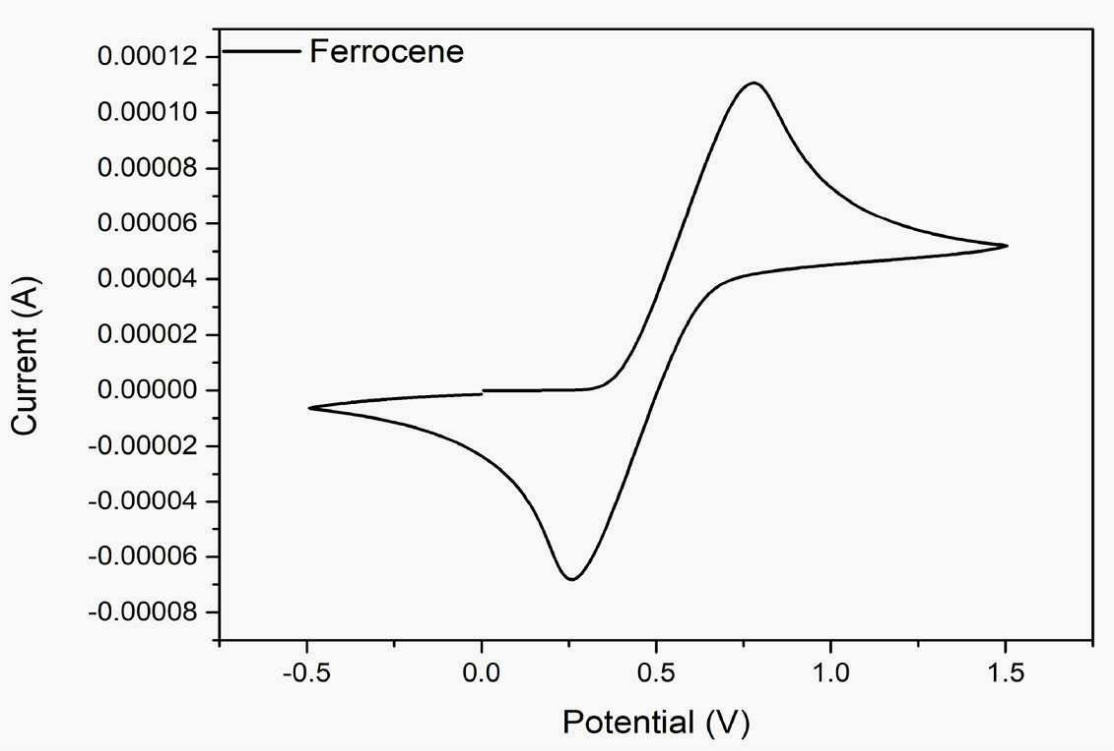
【도 20】


ortho/meta/para-1PAClB series
1PACl(o)B
1PACl(m)B
1PACl(p)B
Current (A)
Potential (V)
0.00006
0.00005
0.00004
0.00003
0.00002
0.00001
0.00000
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5

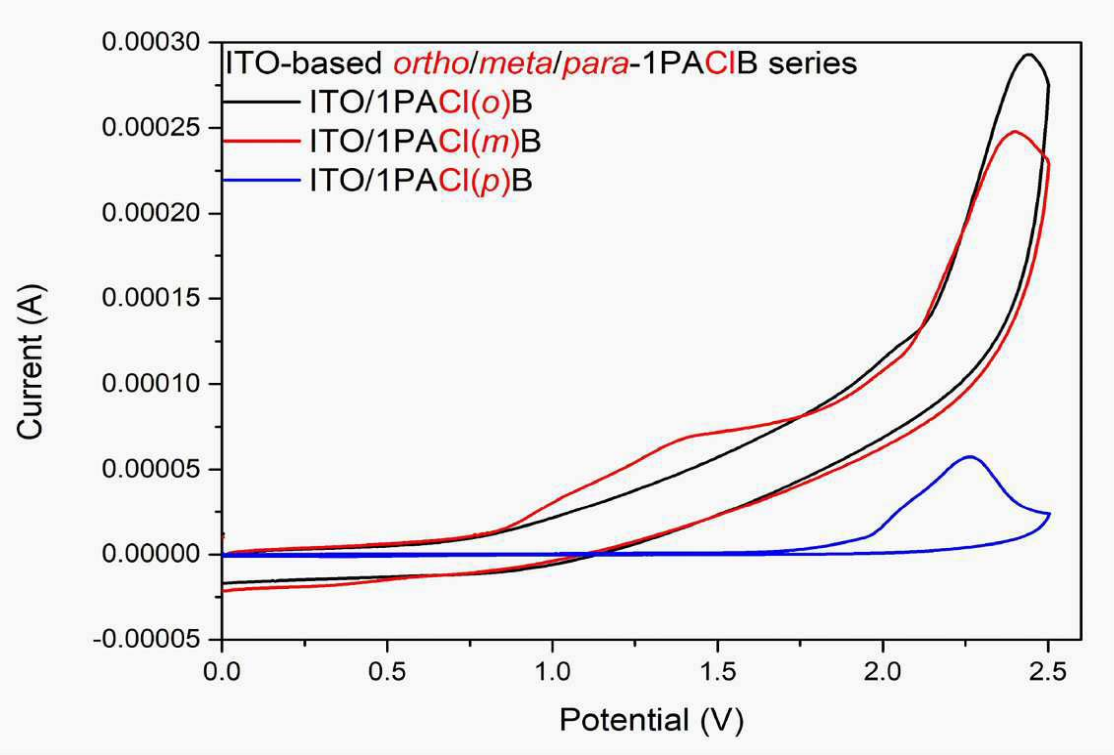
【도 21】


para-1PAXB series
1PACl(p)B
1PACNB
1PACH3B
1PAIB
1PANO2B
1PACF3B
2PACz (Ref.)
Current (A)
Potential (V)
0.00003
0.00002
0.00001
0.00000
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5

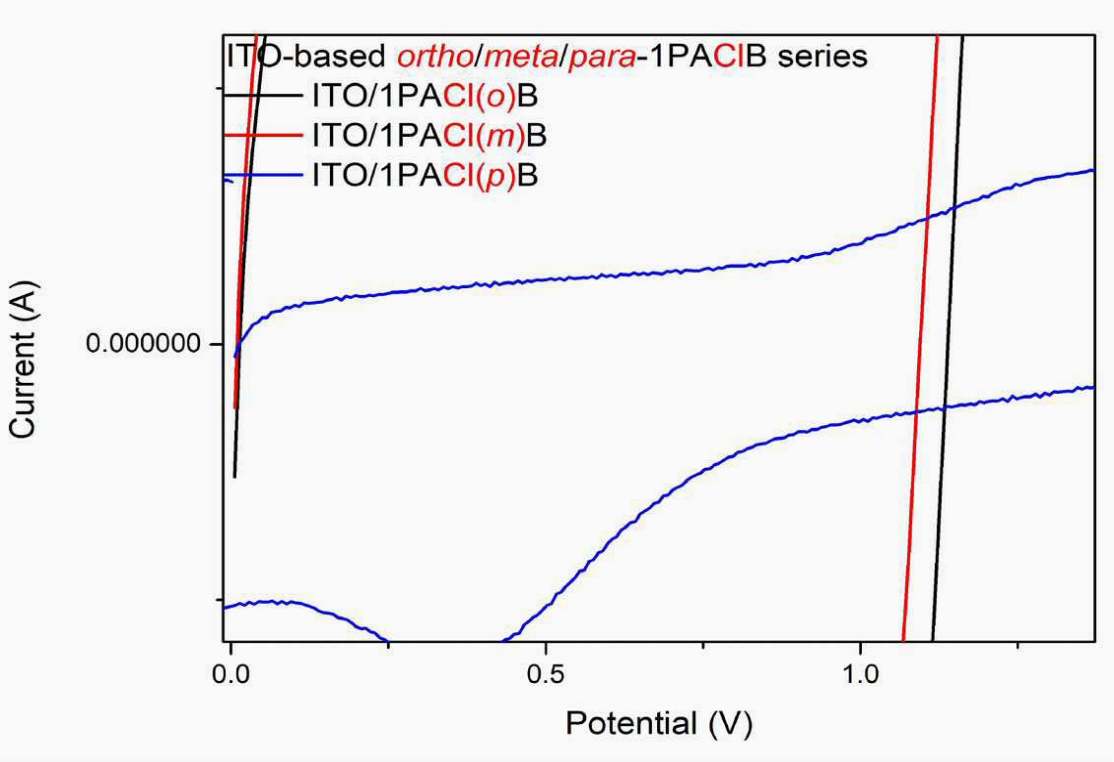
【도 22】


Ferrocene
0.00012
0.00010
0.00008
0.00006
0.00004
0.00002
0.00000
-0.00002
-0.00004
-0.00006
-0.00008
Current (A)
-0.5
0.0
0.5
1.0
1.5
Potential (V)

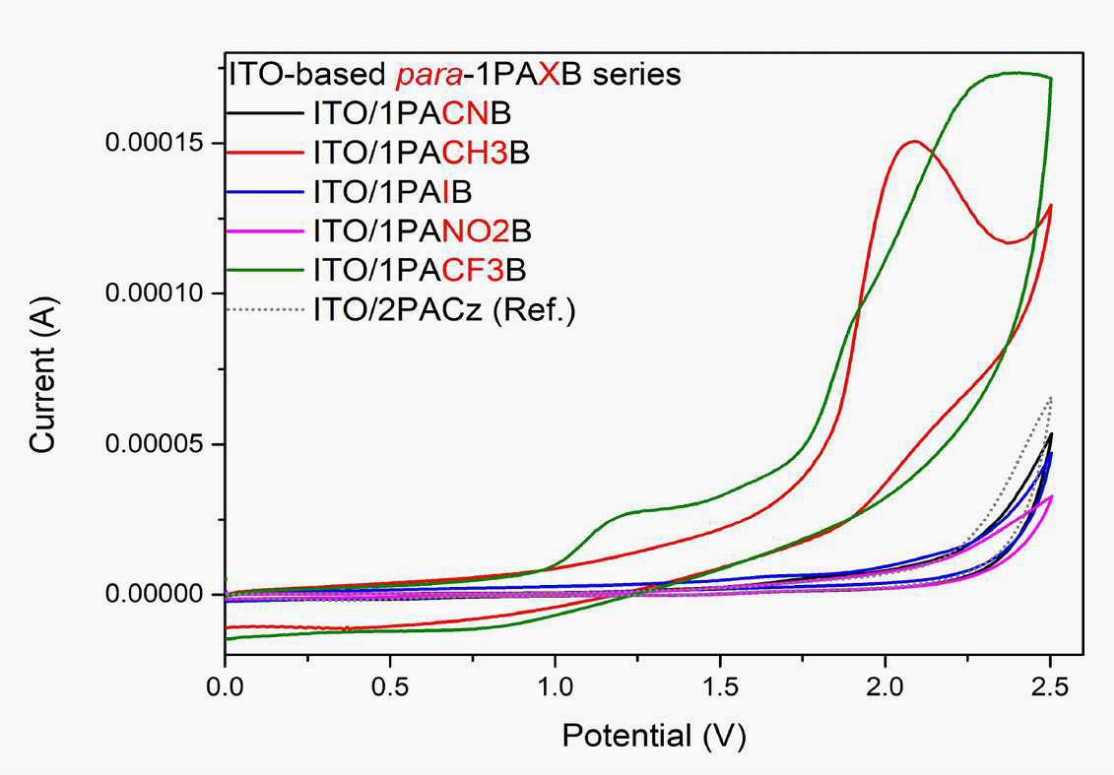
【도 23】


ITO-based ortho/meta/para-1PAClB series
ITO/1PACl(o)B
ITO/1PACl(m)B
ITO/1PACl(p)B
Current (A)
Potential (V)
0.00030
0.00025
0.00020
0.00015
0.00010
0.00005
0.00000
-0.00005
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5

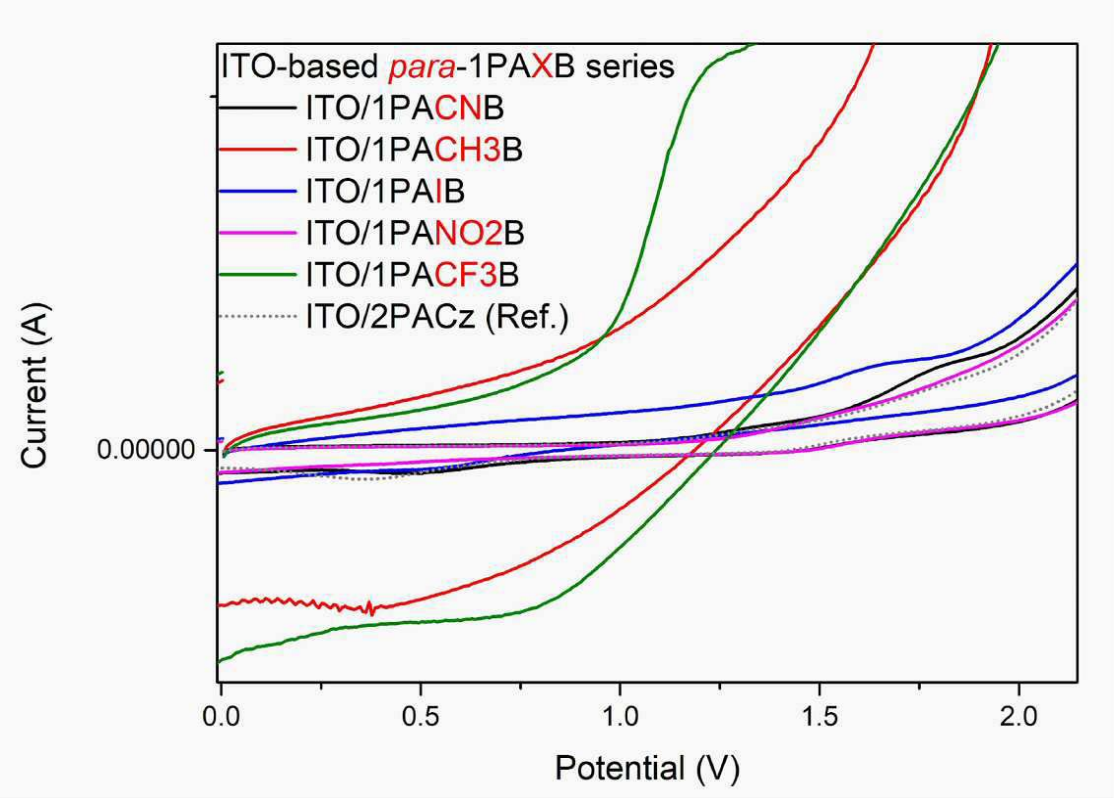
【도 24】


ITO-based ortho/meta/para-1PAClB series
ITO/1PACl(o)B
ITO/1PACl(m)B
ITO/1PACl(p)B
Current (A)
0.000000
0.0
0.5
1.0
Potential (V)

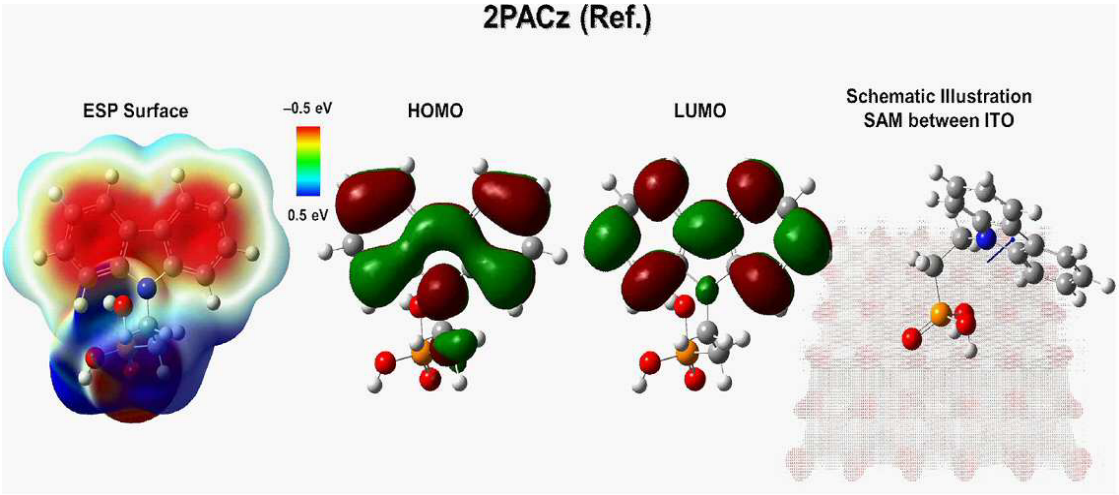
【도 25】


ITO-based para-1PAXB series
ITO/1PACNB
ITO/1PACH3B
ITO/1PAIB
ITO/1PANO2B
ITO/1PACF3B
ITO/2PACz (Ref.)
Current (A)
0.00015
0.00010
0.00005
0.00000
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
Potential (V)

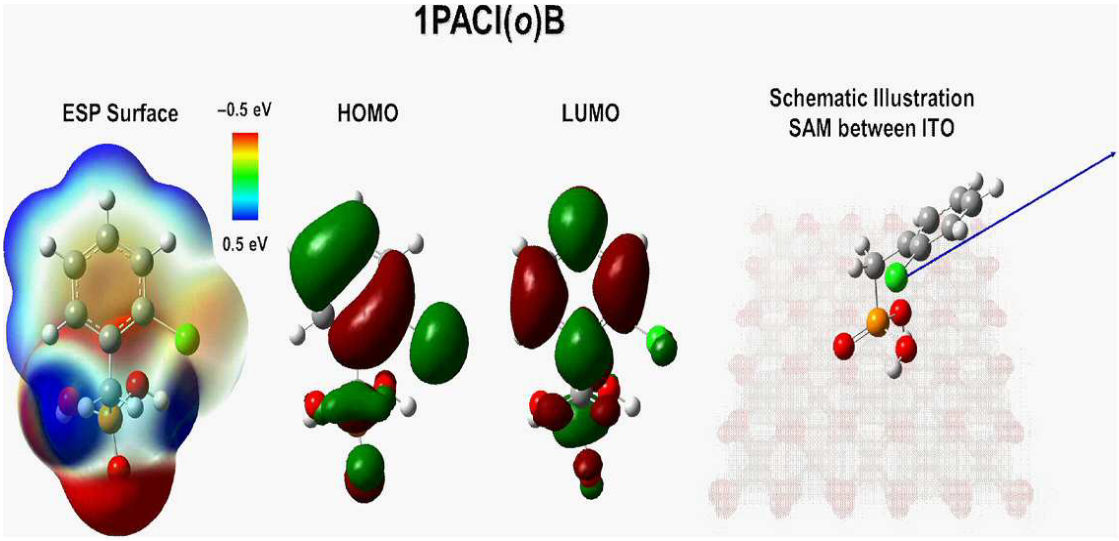
【도 26】


ITO-based para-1PAXB series
ITO/1PACNB
ITO/1PACH3B
ITO/1PAIB
ITO/1PANO2B
ITO/1PACF3B
ITO/2PACz (Ref.)
Current (A)
0.00000
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
Potential (V)

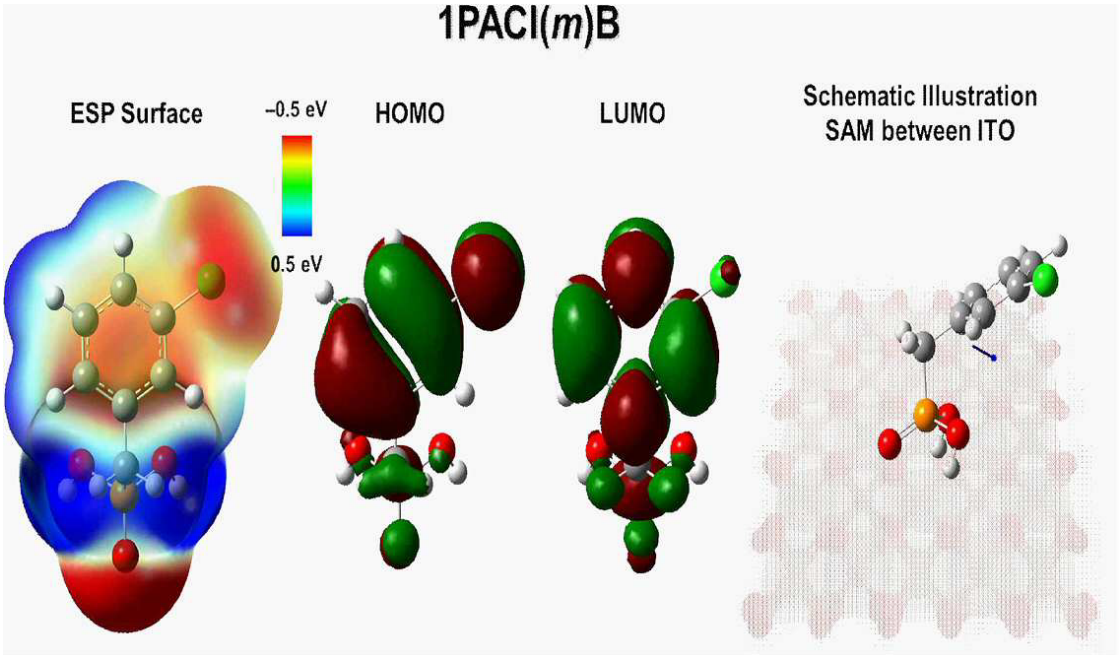
【도 27】


2PACz (Ref.)
ESP Surface
−0.5 eV
0.5 eV
HOMO
LUMO
Schematic Illustration
SAM between ITO

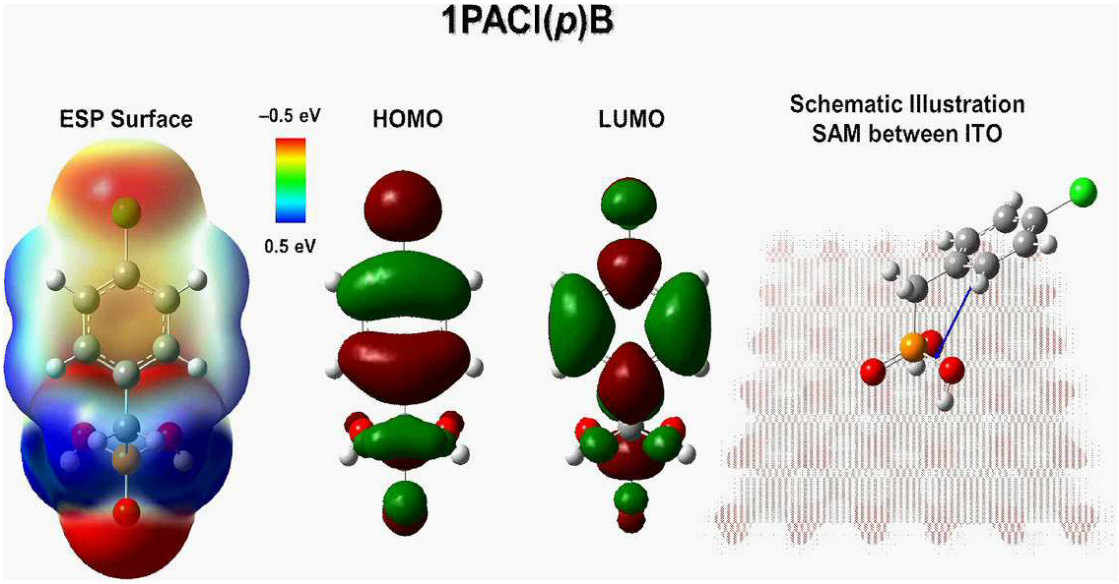
【도 28】


1PACl(o)B
ESP Surface
−0.5 eV
0.5 eV
HOMO
LUMO
Schematic Illustration
SAM between ITO

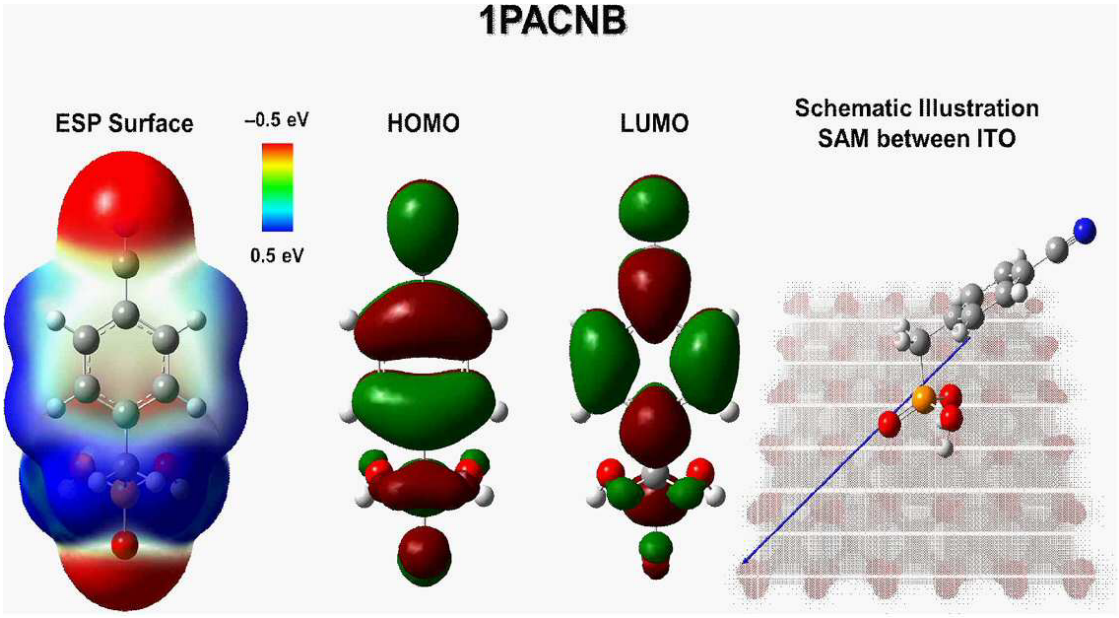
【도 29】


1PACl(m)B
ESP Surface
−0.5 eV
0.5 eV
HOMO
LUMO
Schematic Illustration
SAM between ITO

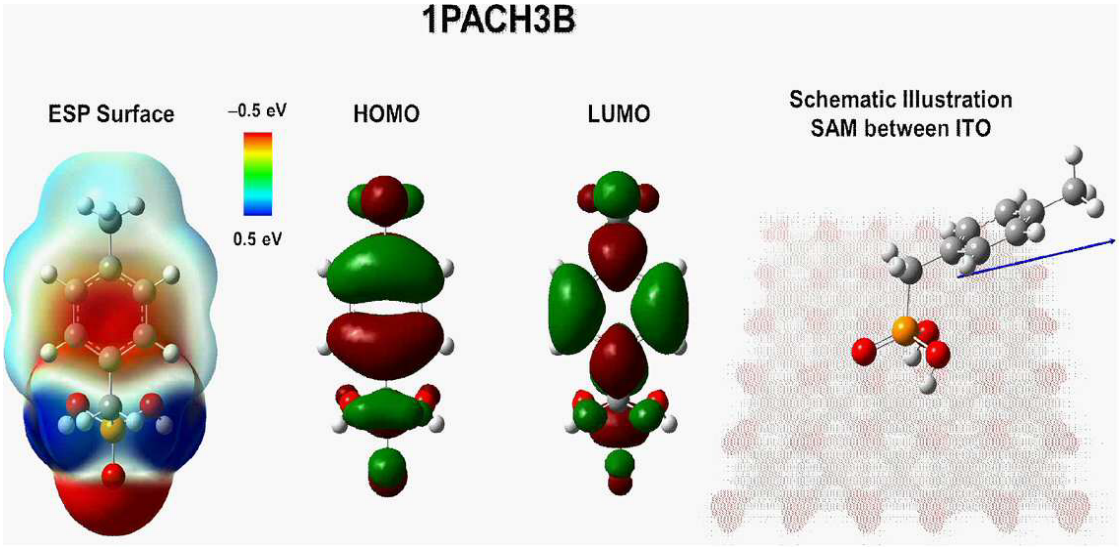
【도 30】


1PACl(p)B
ESP Surface
−0.5 eV
0.5 eV
HOMO
LUMO
Schematic Illustration
SAM between ITO

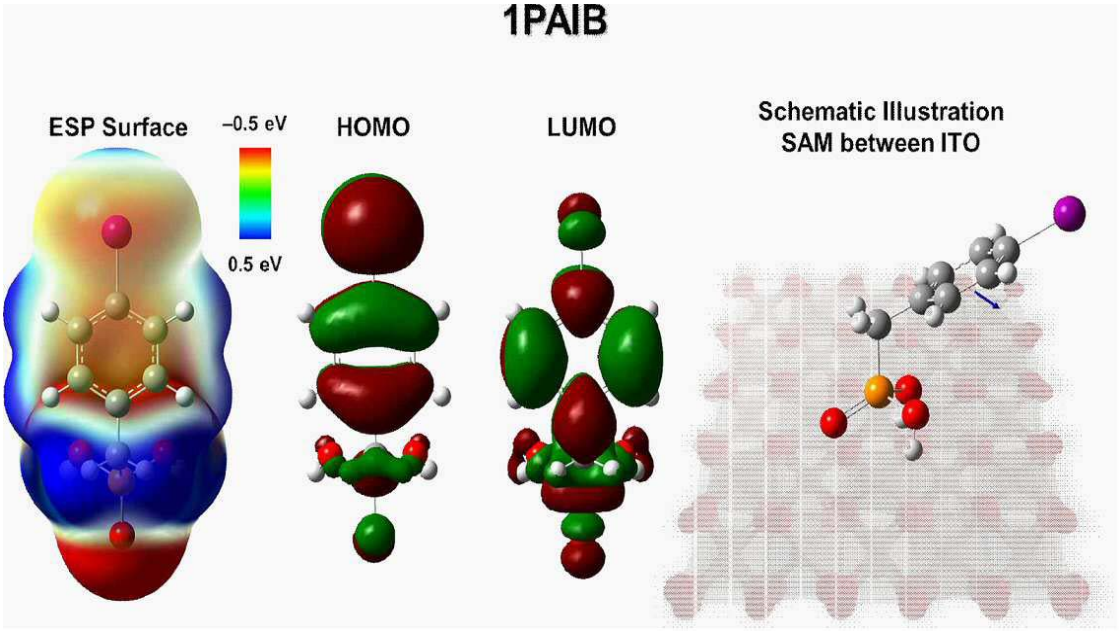
【도 31】


1PACNB
ESP Surface
−0.5 eV
0.5 eV
HOMO
LUMO
Schematic Illustration
SAM between ITO

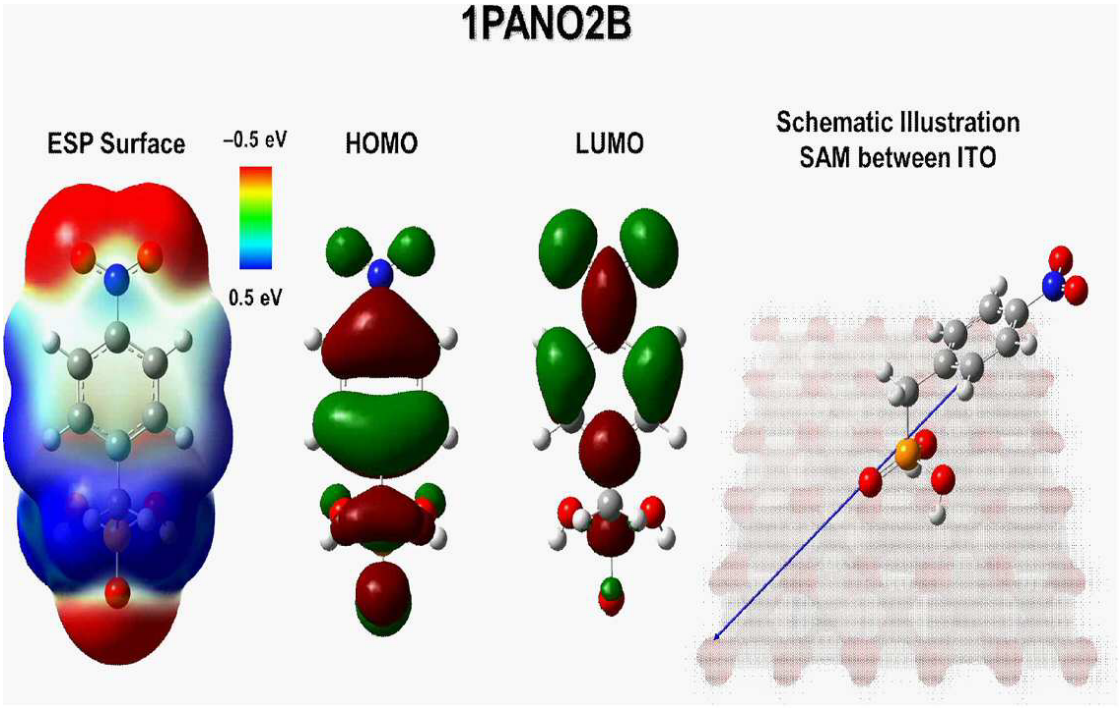
【도 32】


1PACH3B
ESP Surface
−0.5 eV
0.5 eV
HOMO
LUMO
Schematic Illustration
SAM between ITO

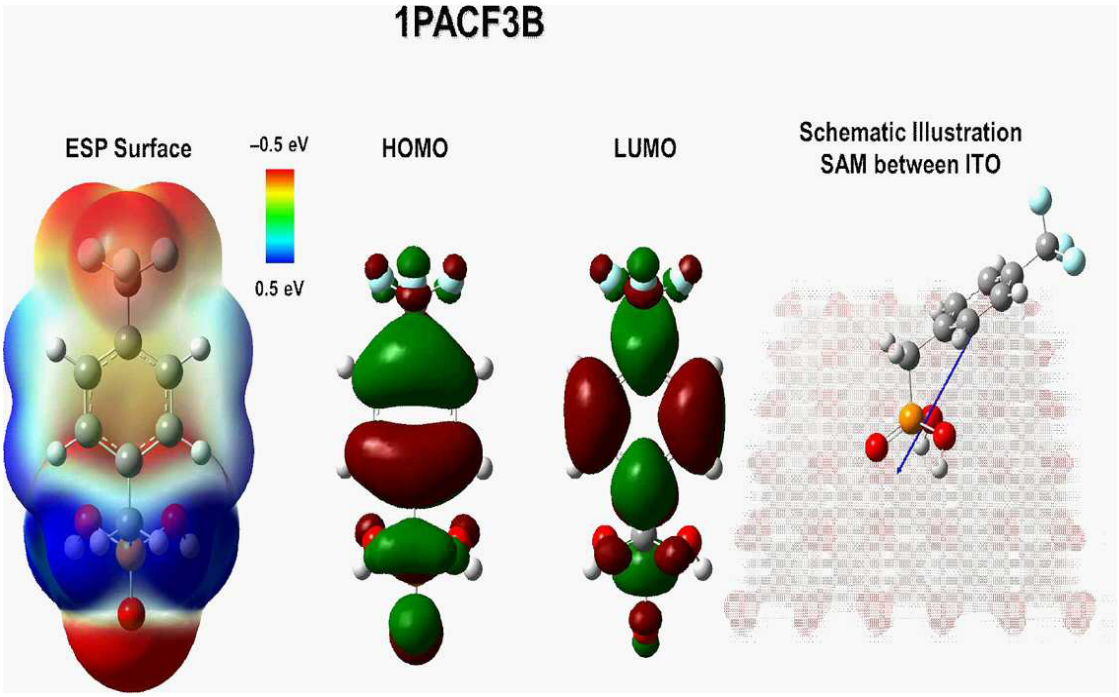
【도 33】


1PAIB
ESP Surface
−0.5 eV
0.5 eV
HOMO
LUMO
Schematic Illustration
SAM between ITO

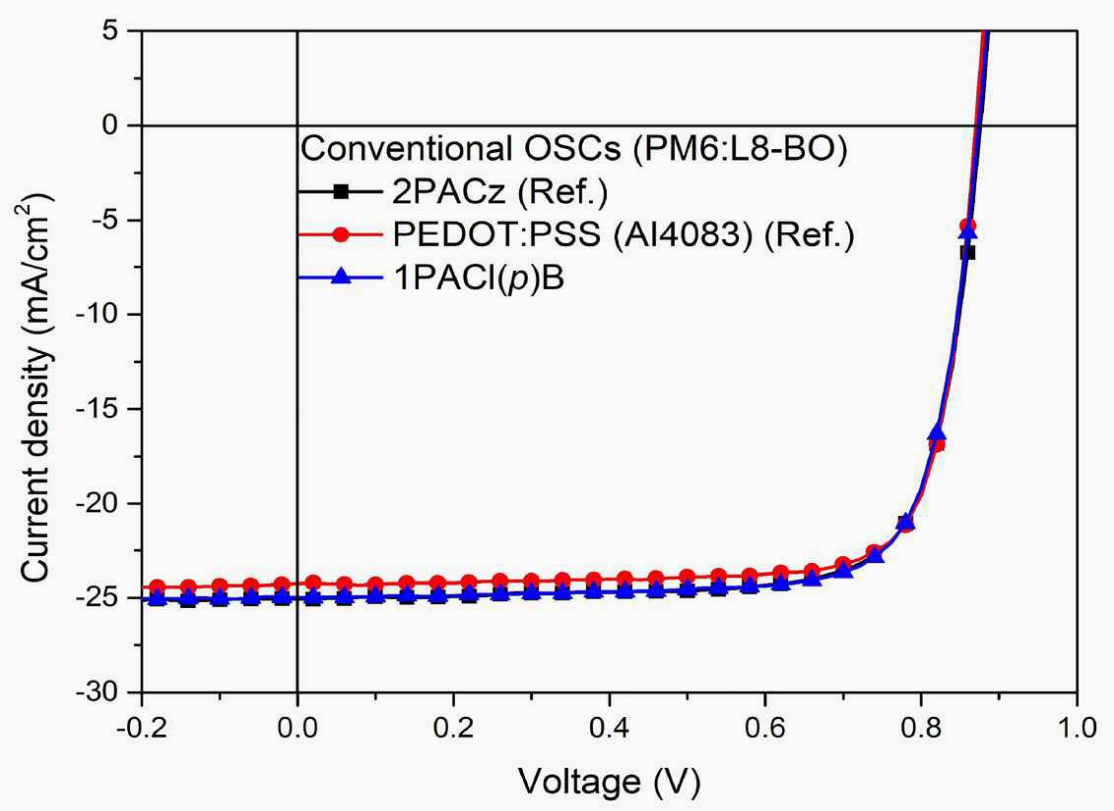
【도 34】


1PANO2B
ESP Surface
-0.5 eV
0.5 eV
HOMO
LUMO
Schematic Illustration
SAM between ITO

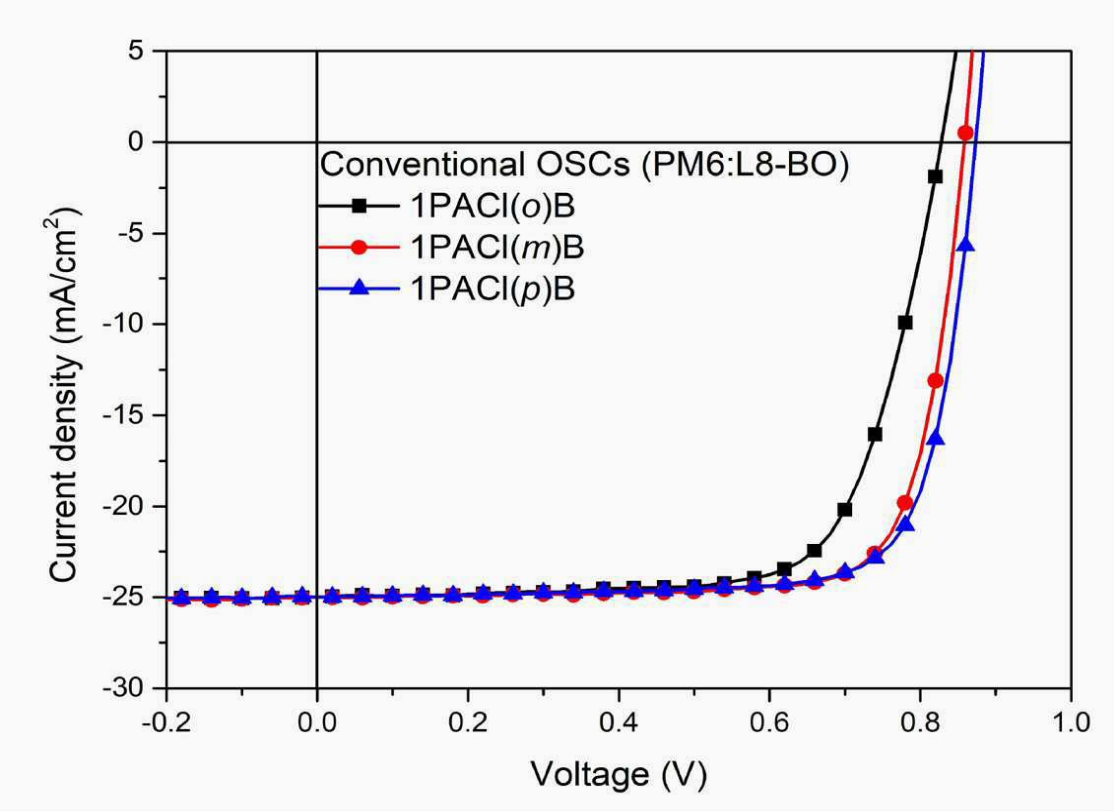
【도 35】


1PACF3B
ESP Surface
-0.5 eV
0.5 eV
HOMO
LUMO
Schematic Illustration
SAM between ITO

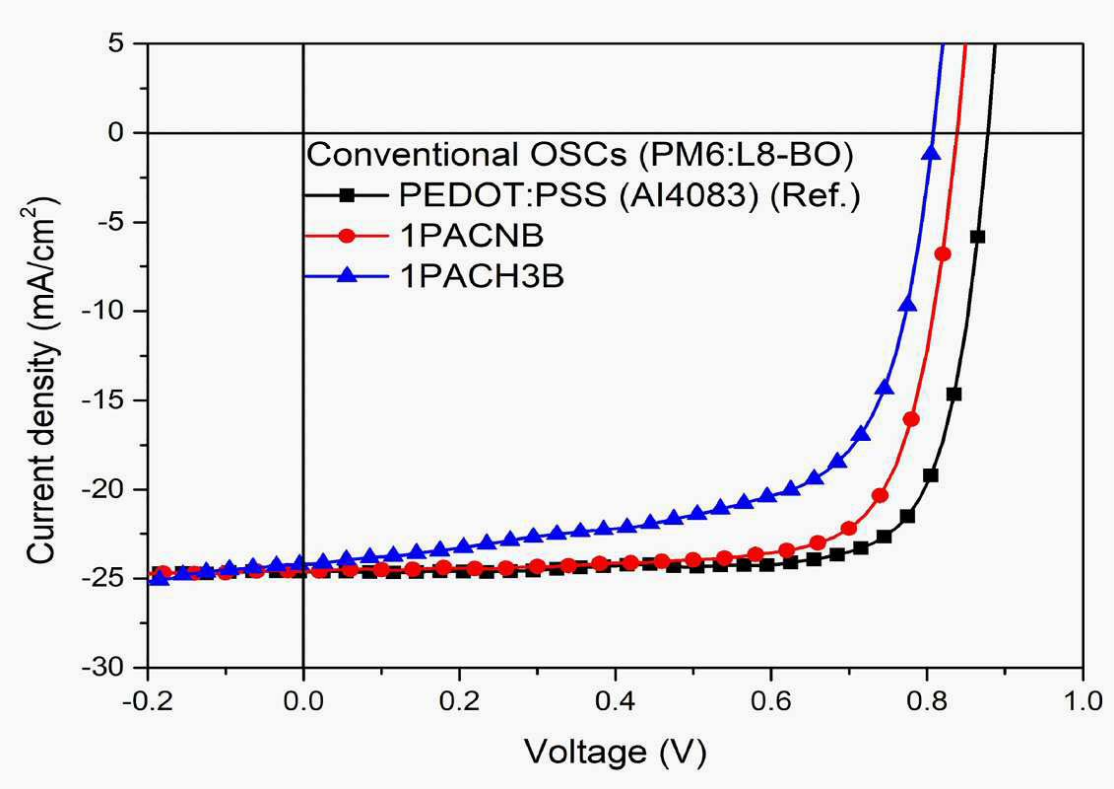
【도 36】


Conventional OSCs (PM6:L8-BO)
2PACz (Ref.)
PEDOT:PSS (AI4083) (Ref.)
1PACl(p)B
Current density (mA/cm^2)
Voltage (V)
5
0
-5
-10
-15
-20
-25
-30
-0.2
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0

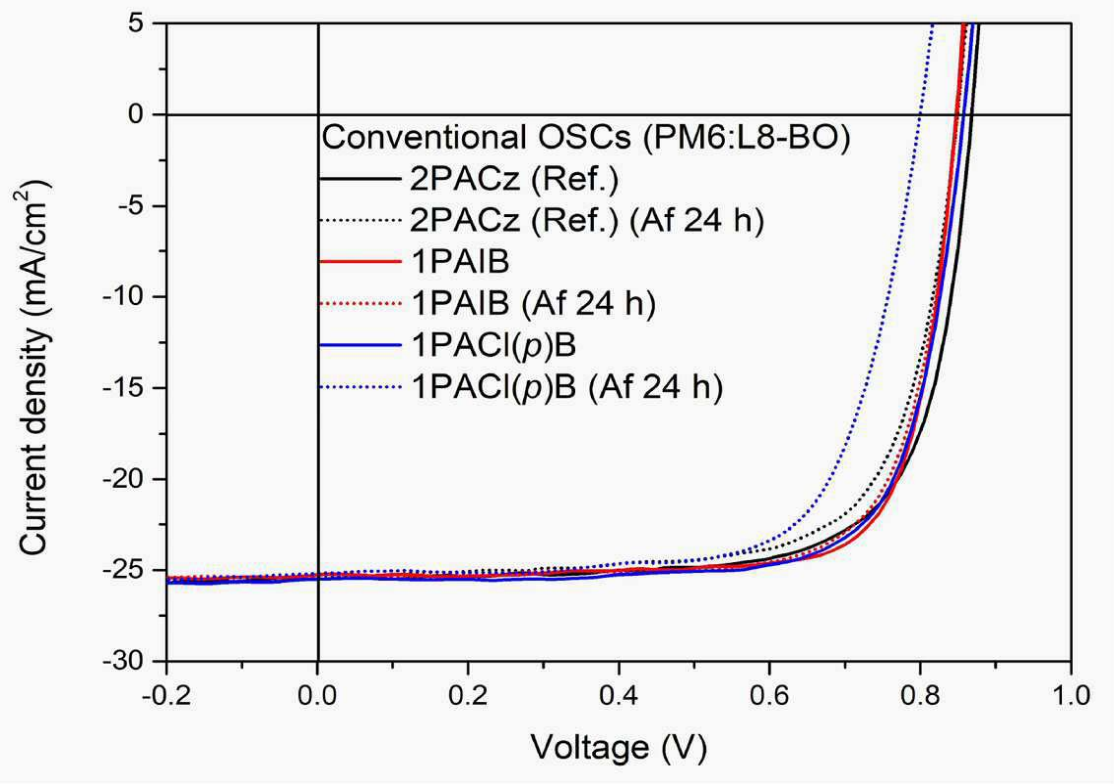
【도 37】


Conventional OSCs (PM6:L8-BO)
1PACl(o)B
1PACl(m)B
1PACl(p)B
Current density (mA/cm2)
Voltage (V)
5
0
-5
-10
-15
-20
-25
-30
-0.2
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0

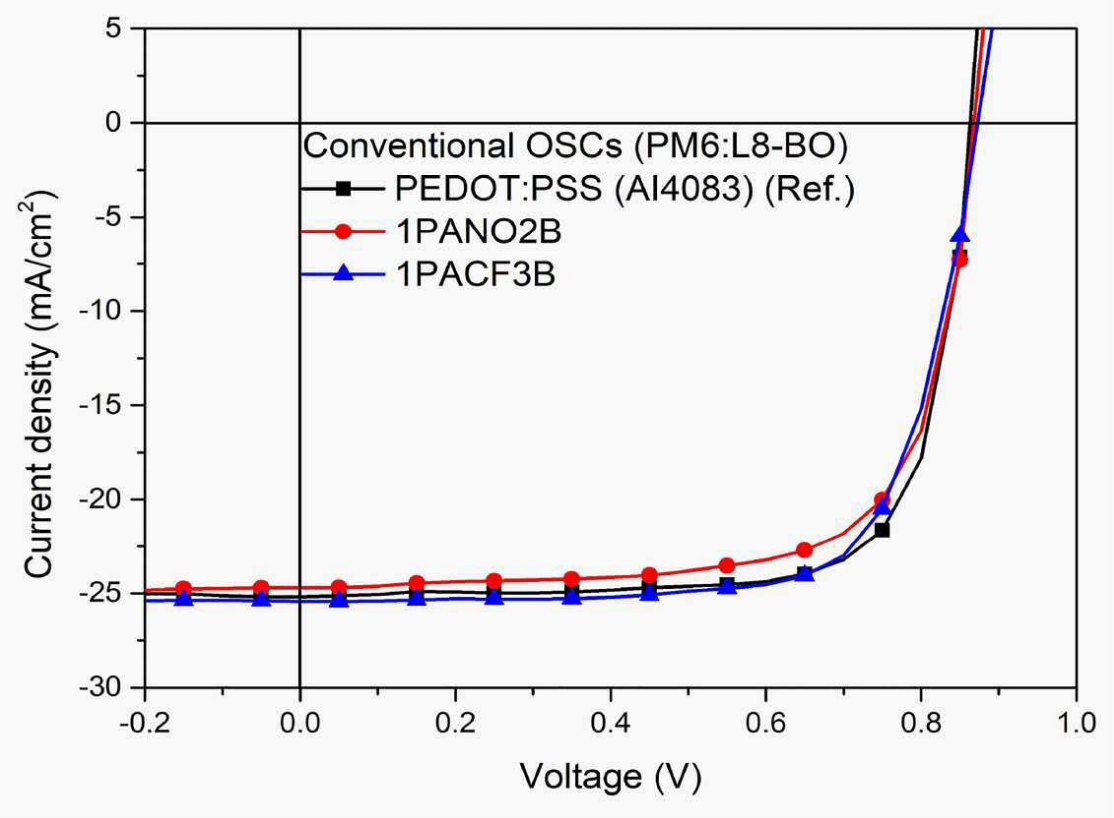
【도 38】


Conventional OSCs (PM6:L8-BO)
PEDOT:PSS (AI4083) (Ref.)
1PACNB
1PACH3B
Current density (mA/cm^2)
Voltage (V)
5
0
-5
-10
-15
-20
-25
-30
-0.2
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0

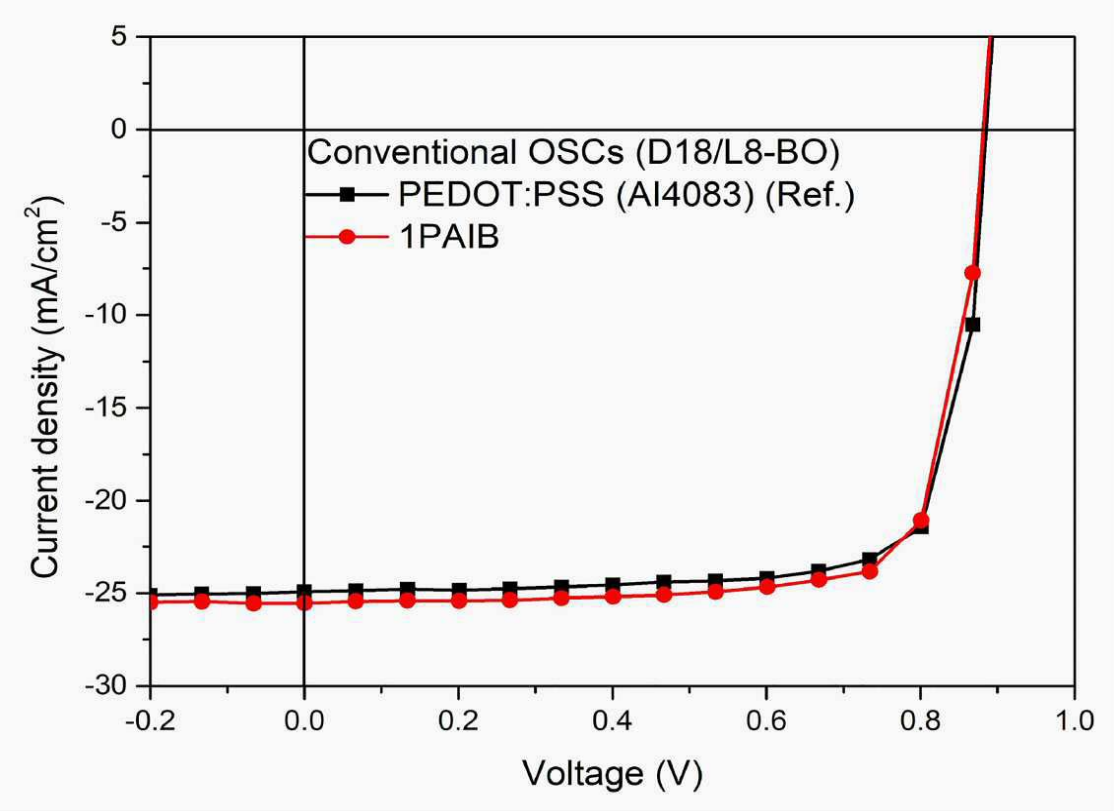
【도 39】


Conventional OSCs (PM6:L8-BO)
2PACz (Ref.)
2PACz (Ref.) (Af 24 h)
1PAIB
1PAIB (Af 24 h)
1PACl(p)B
1PACl(p)B (Af 24 h)
Current density (mA/cm2)
Voltage (V)
5
0
-5
-10
-15
-20
-25
-30
-0.2
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0

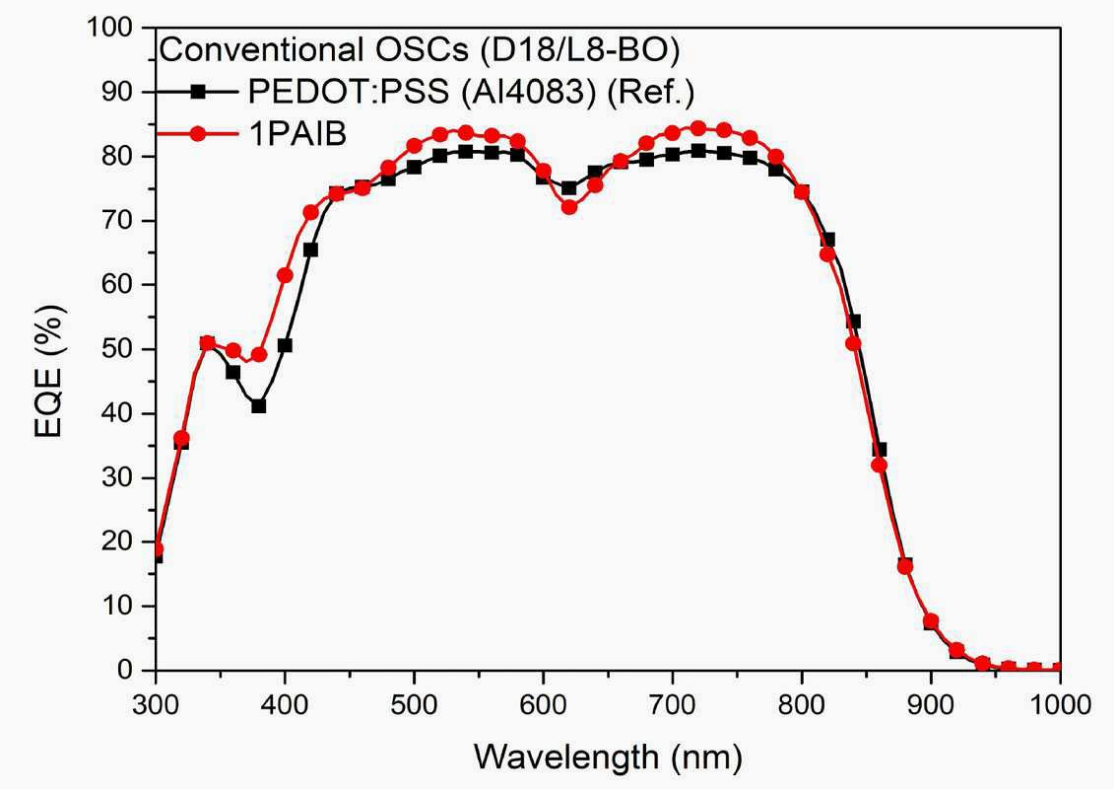
【도 40】


Conventional OSCs (PM6:L8-BO)
PEDOT:PSS (AI4083) (Ref.)
1PANO2B
1PACF3B
Current density (mA/cm^2)
Voltage (V)
5
0
-5
-10
-15
-20
-25
-30
-0.2
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0

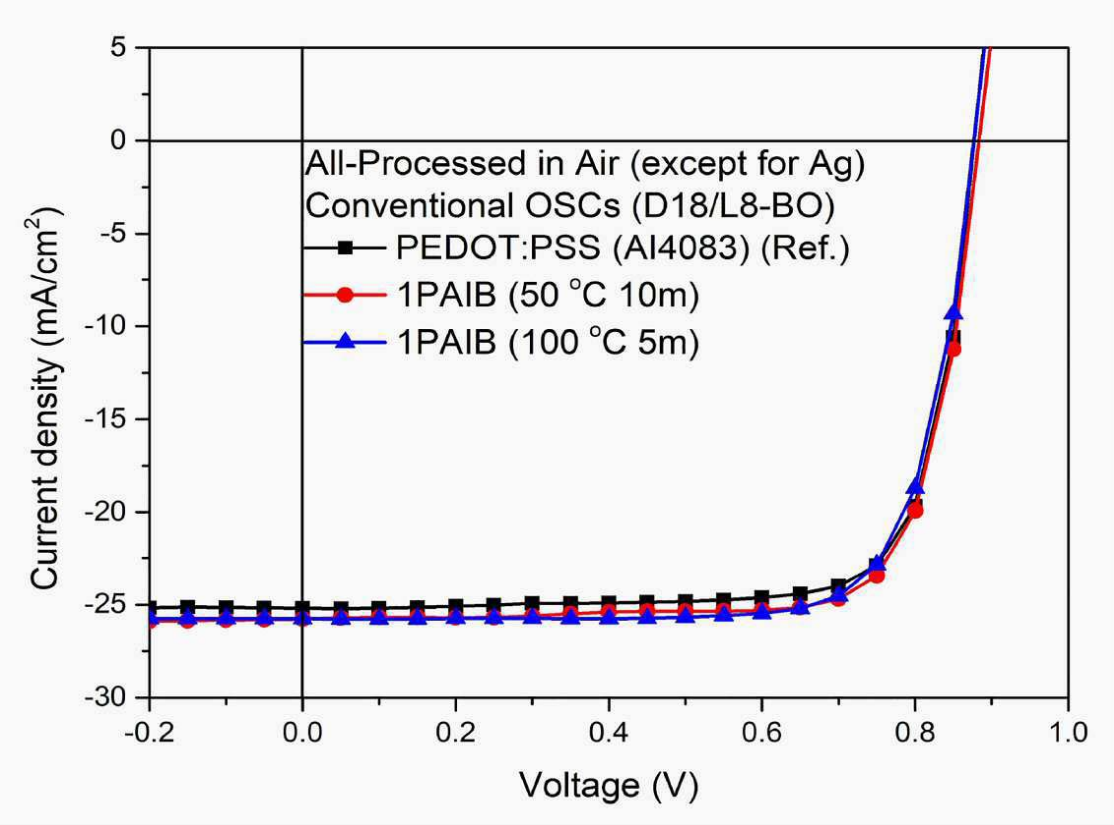
【도 41】


Conventional OSCs (D18/L8-BO)
PEDOT:PSS (AI4083) (Ref.)
1PAIB
Current density (mA/cm^2)
Voltage (V)
5
0
-5
-10
-15
-20
-25
-30
-0.2
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0

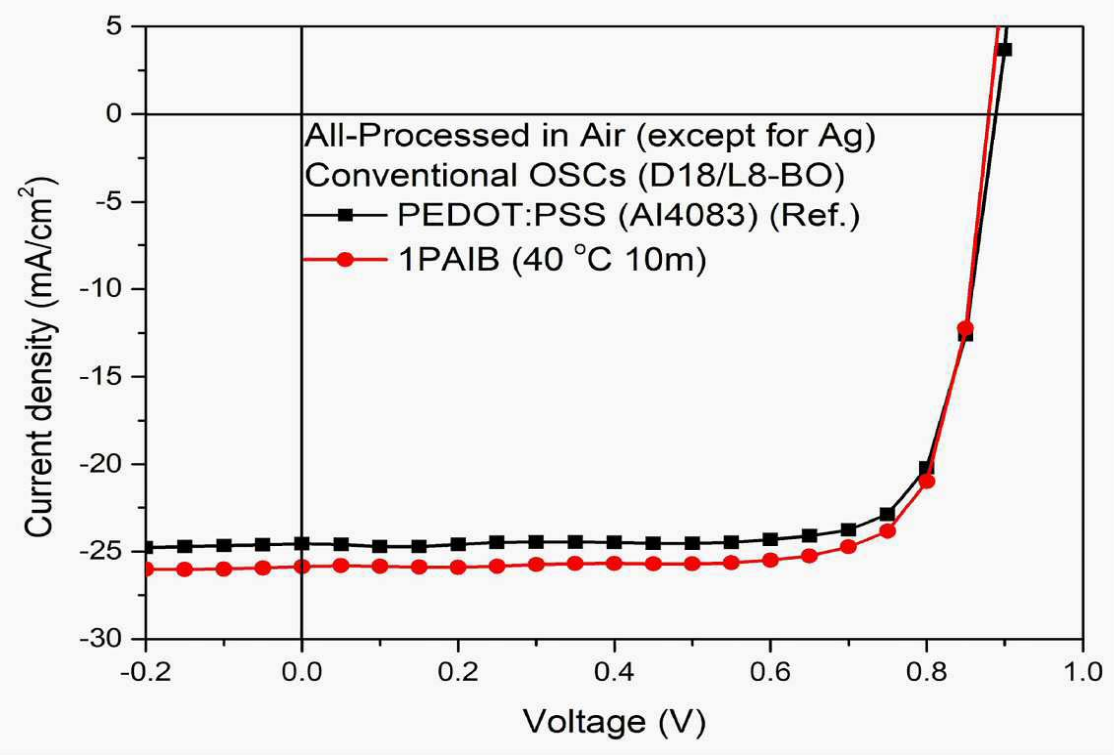
【도 42】


Conventional OSCs (D18/L8-BO)
PEDOT:PSS (Al4083) (Ref.)
1PAIB
EQE (%)
Wavelength (nm)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
300
400
500
600
700
800
900
1000

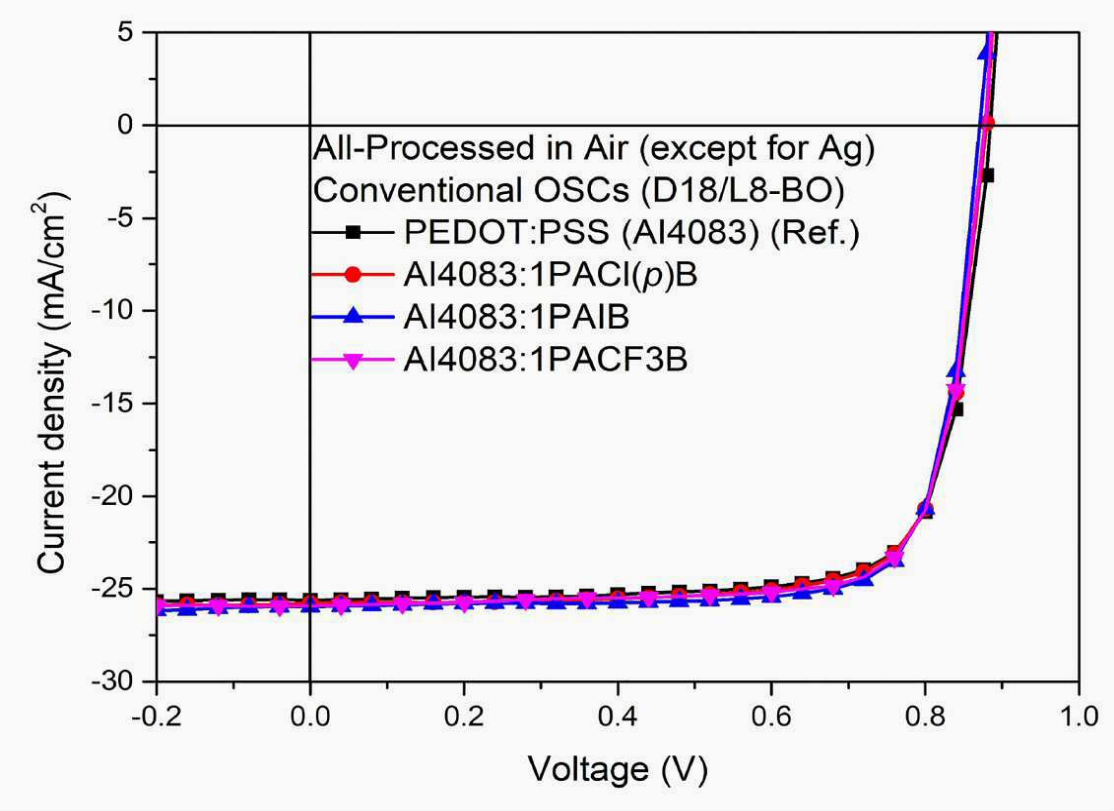
【도 43】


All-Processed in Air (except for Ag)
Conventional OSCs (D18/L8-BO)
PEDOT:PSS (AI4083) (Ref.)
1PAIB (50 °C 10m)
1PAIB (100 °C 5m)
Current density (mA/cm^2)
Voltage (V)
5
0
-5
-10
-15
-20
-25
-30
-0.2
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0

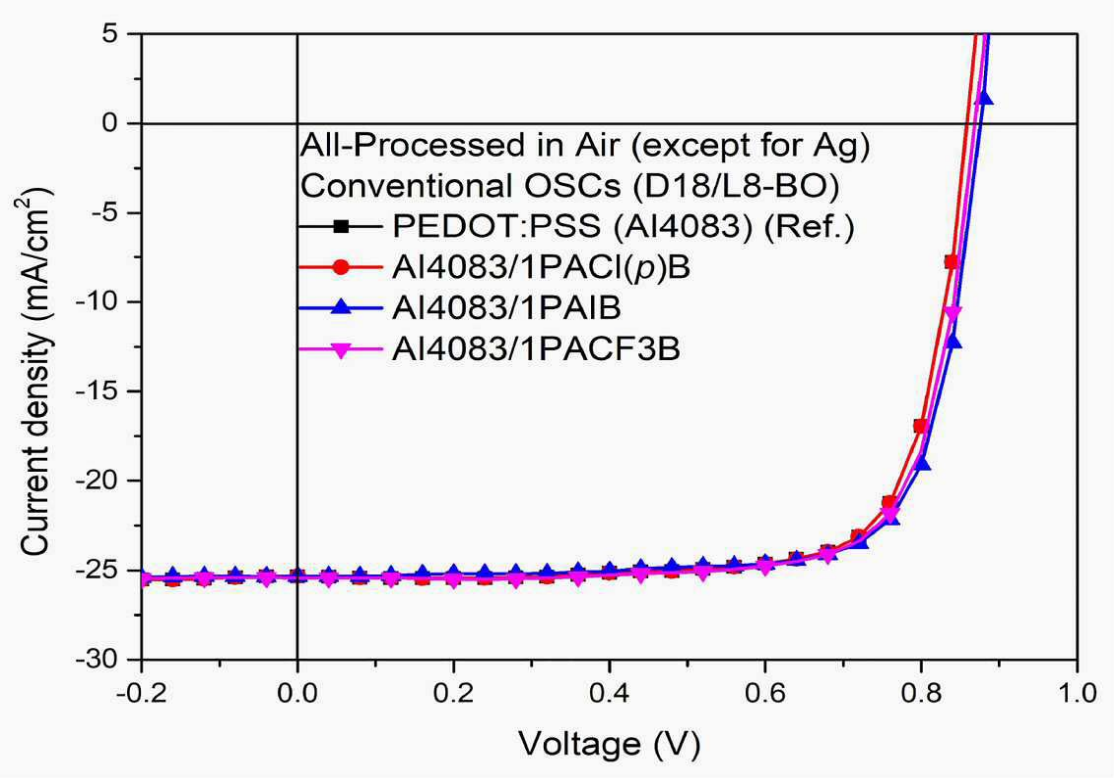
【도 44】


All-Processed in Air (except for Ag)
Conventional OSCs (D18/L8-BO)
PEDOT:PSS (AI4083) (Ref.)
1PAIB (40 °C 10m)
Current density (mA/cm²)
Voltage (V)
5
0
-5
-10
-15
-20
-25
-30
-0.2
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0

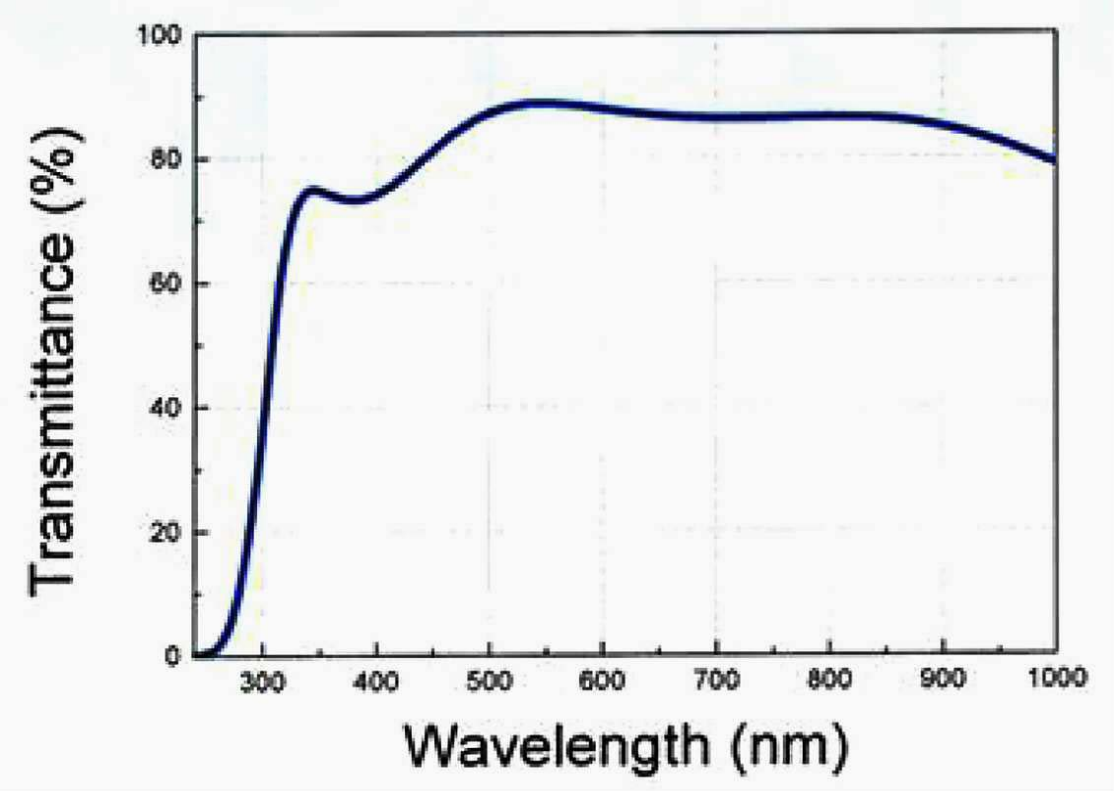
【도 45】


All-Processed in Air (except for Ag)
Conventional OSCs (D18/L8-BO)
PEDOT:PSS (AI4083) (Ref.)
AI4083:1PACl(p)B
AI4083:1PAIB
AI4083:1PACF3B
Current density (mA/cm2)
Voltage (V)
5
0
-5
-10
-15
-20
-25
-30
-0.2
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0

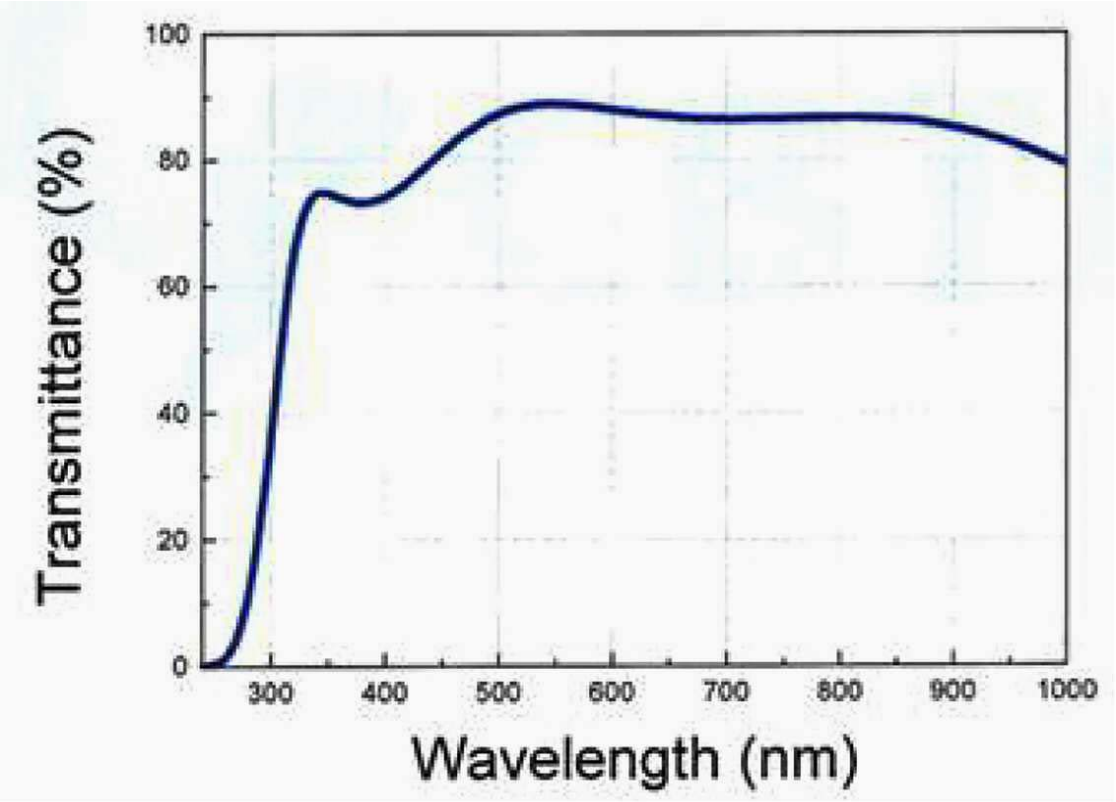
【도 46】


All-Processed in Air (except for Ag)
Conventional OSCs (D18/L8-BO)
PEDOT:PSS (AI4083) (Ref.)
AI4083/1PACl(p)B
AI4083/1PAIB
AI4083/1PACF3B
Current density (mA/cm²)
Voltage (V)
5
0
-5
-10
-15
-20
-25
-30
-0.2
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0

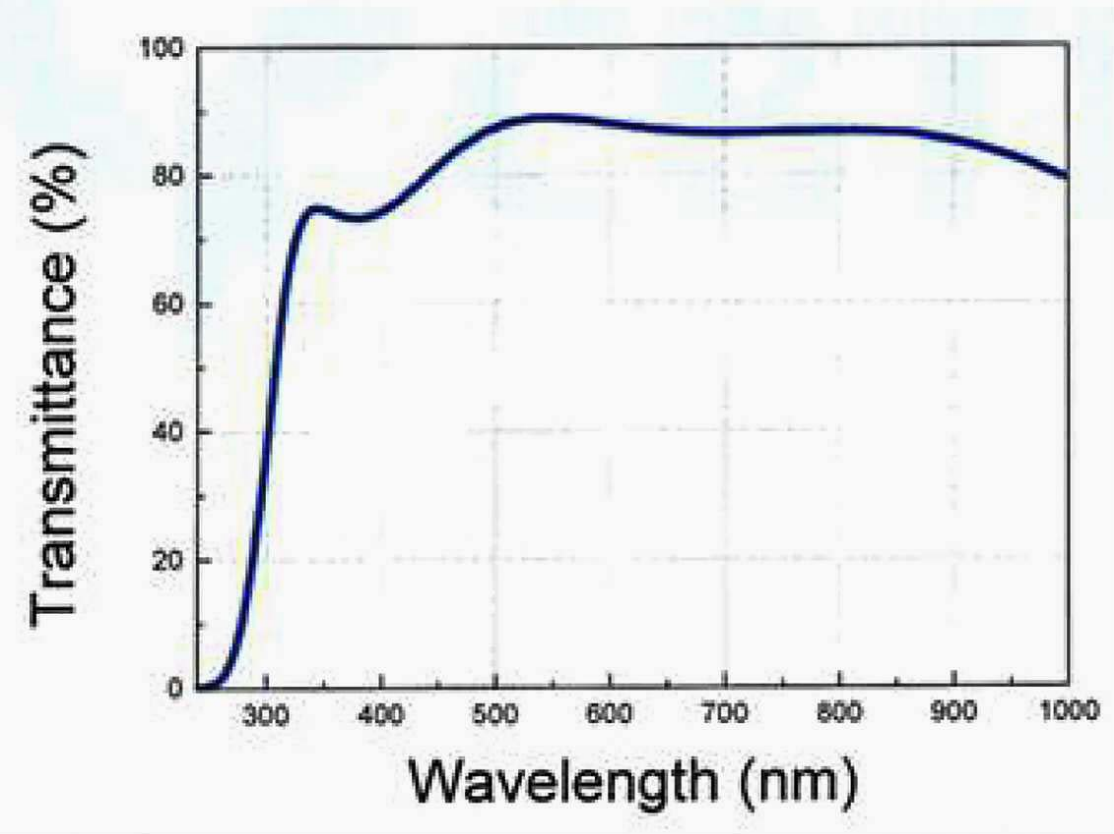
【도 47】


Transmittance (%)
100
80
60
40
20
0
300
400
500
600
700
800
900
1000
Wavelength (nm)

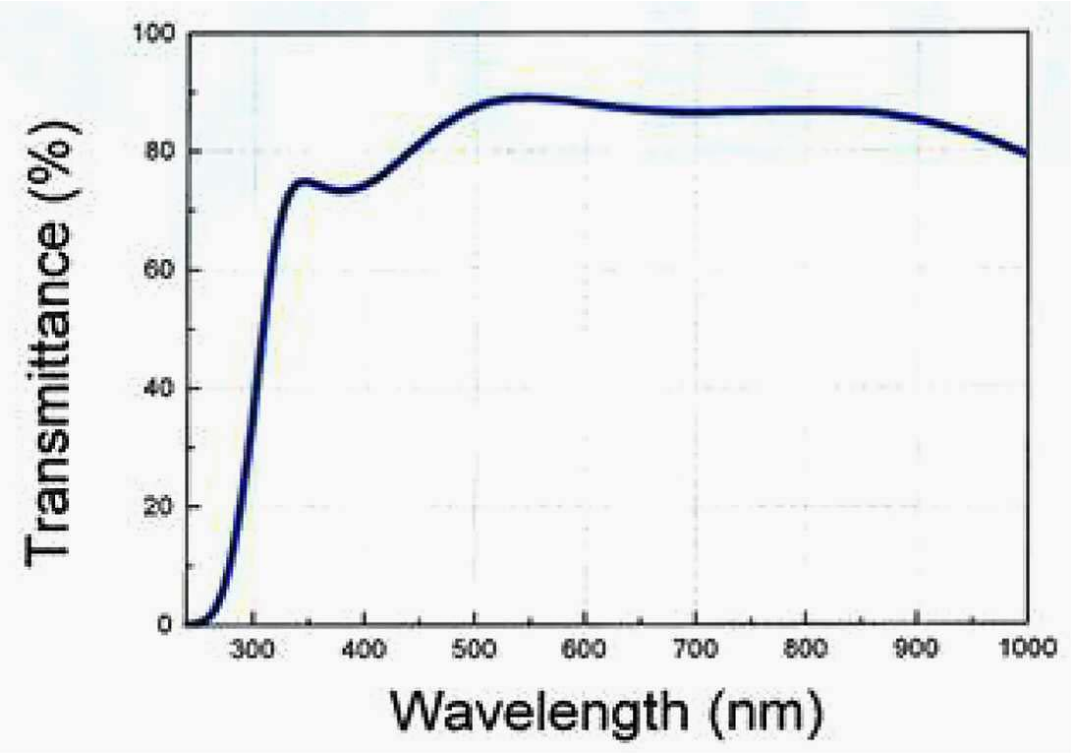
【도 48】


Transmittance (%)
100
80
60
40
20
0
300
400
500
600
700
800
900
1000
Wavelength (nm)

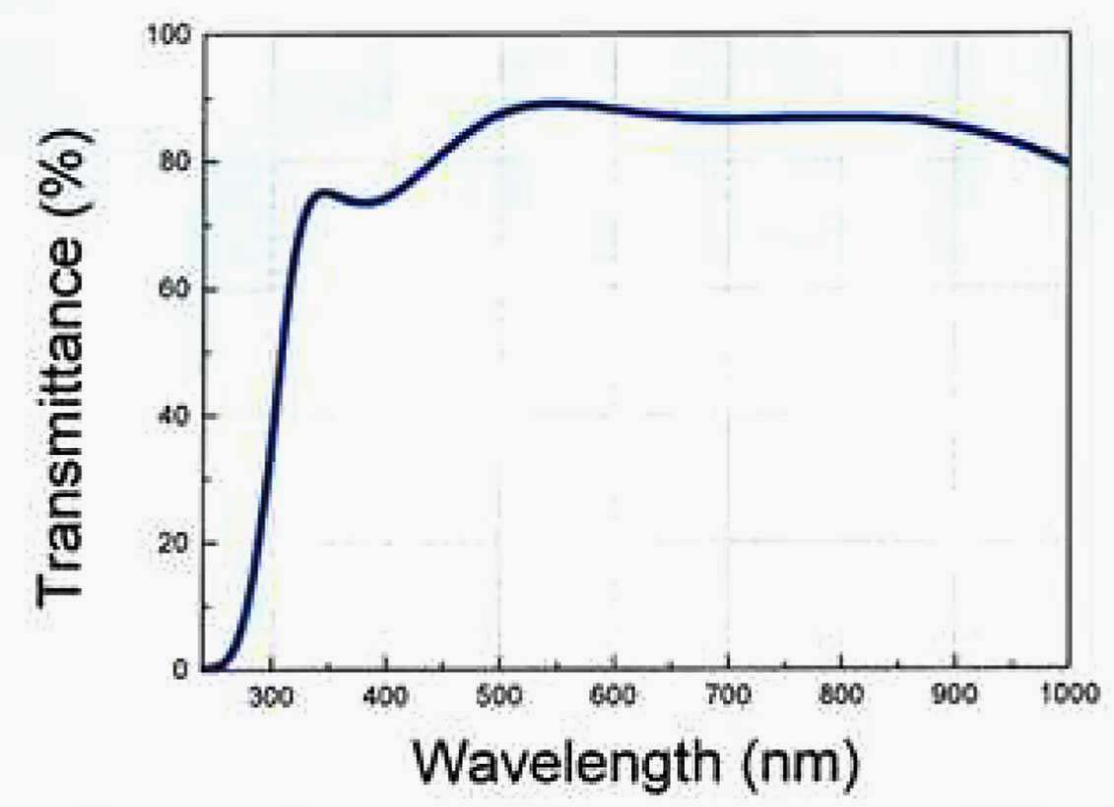
【도 49】


Transmittance (%)
100
80
60
40
20
0
300
400
500
600
700
800
900
1000
Wavelength (nm)

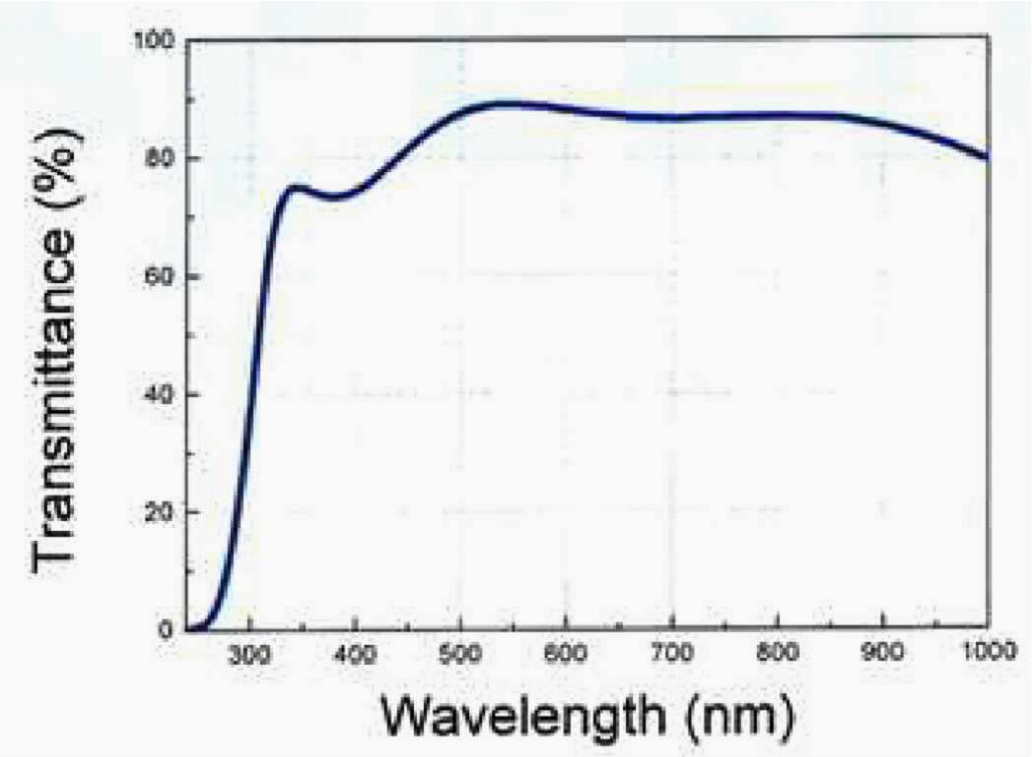
【도 50】


Transmittance (%)
100
80
60
40
20
0
300
400
500
600
700
800
900
1000
Wavelength (nm)

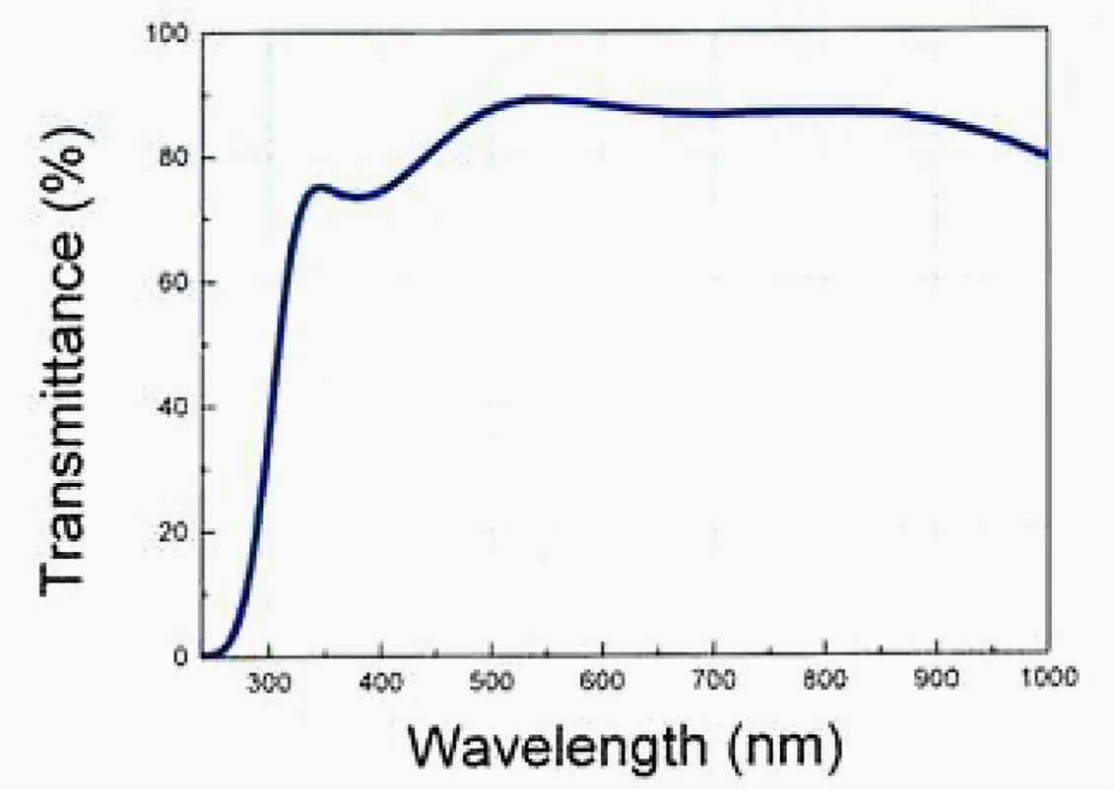
【도 51】


Transmittance (%)
100
80
60
40
20
0
300
400
500
600
700
800
900
1000
Wavelength (nm)

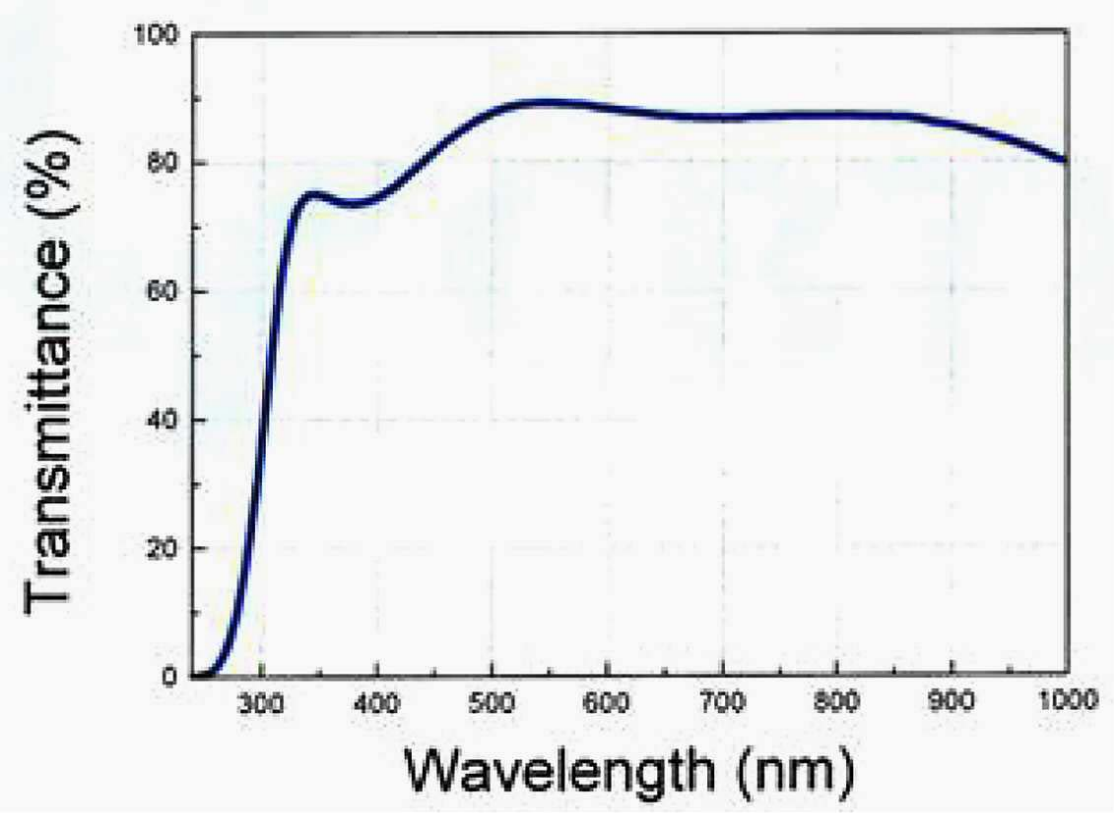
【도 52】


Transmittance (%)
100
80
60
40
20
0
300
400
500
600
700
800
900
1000
Wavelength (nm)

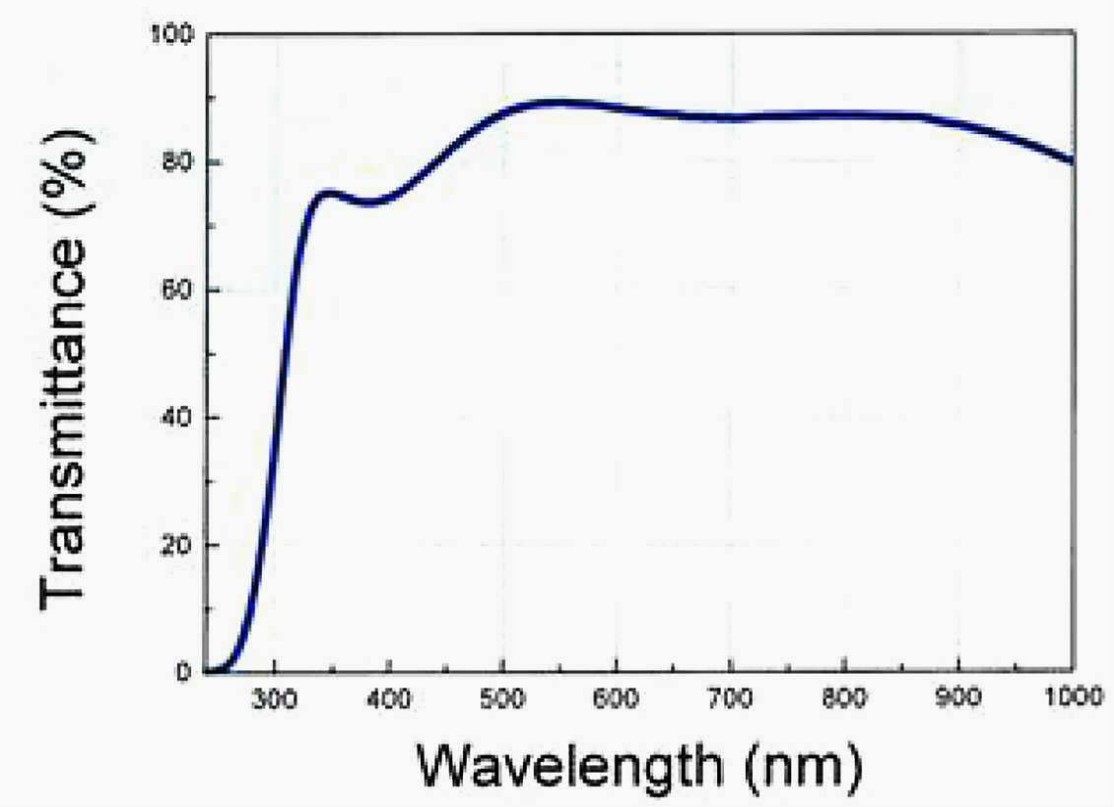
【도 53】


Transmittance (%)
100
80
60
40
20
0
300
400
500
600
700
800
900
1000
Wavelength (nm)

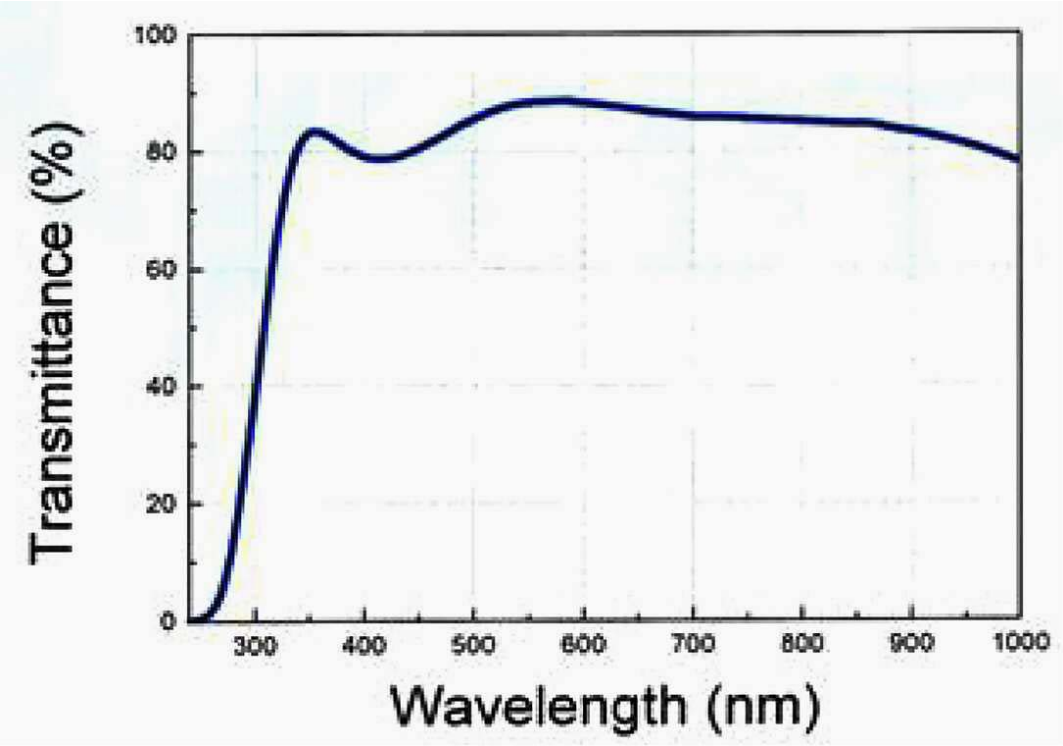
【도 54】


Transmittance (%)
100
80
60
40
20
0
300
400
500
600
700
800
900
1000
Wavelength (nm)

【도 55】


Transmittance (%)
100
80
60
40
20
0
300
400
500
600
700
800
900
1000
Wavelength (nm)

【도 56】


Transmittance (%)
100
80
60
40
20
0
300
400
500
600
700
800
900
1000
Wavelength (nm)