



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0132737
(43) 공개일자 2022년10월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 53/00 (2006.01) C01G 53/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01G 53/00 (2013.01)
C01G 53/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0037650
(22) 출원일자 2021년03월24일
심사청구일자 2021년03월24일

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(72) 발명자
조신욱
울산광역시 울주군 범서읍 구영로 75-9, 310동
1405호 (우미린1차아파트)
전 홍 난
울산광역시 남구 대학로121번길 44, 201호
(74) 대리인
특허법인다나

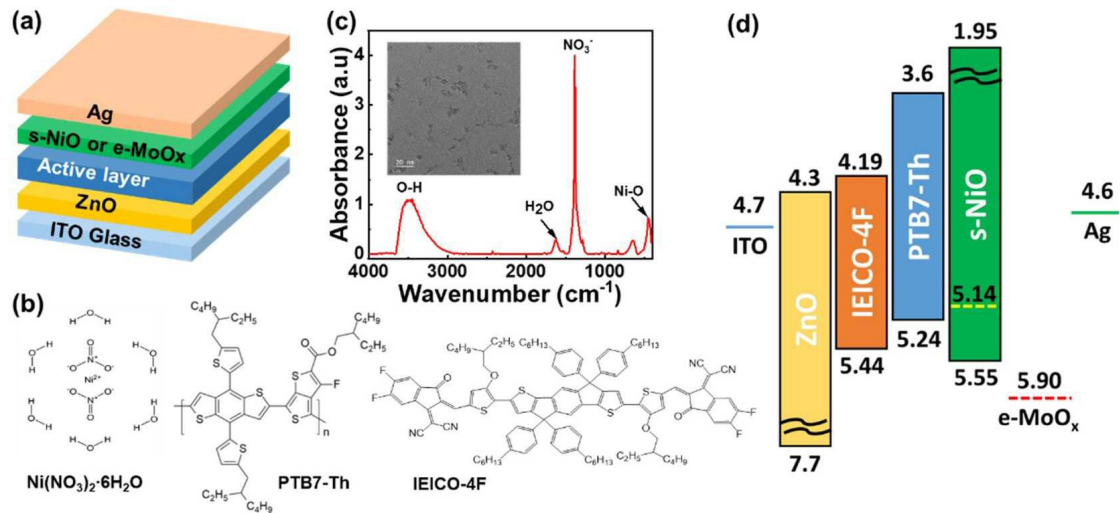
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 니켈 산화물 용액 및 이를 이용한 열처리가 필요없는 태양전지의 제조 방법

(57) 요약

본 출원은 니켈 산화물 용액 조성물, 이의 제조 방법, 이의 코팅 경화물, 이를 포함한 태양전지 및 태양전지의 제조 방법에 관한 것으로서, 탈이온수와 이소프로필 용매와 2-부탄올 첨가제를 이용한 니켈 산화물 용액을 이용한 열처리 공정이 필요없는 태양전지의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 51/4213 (2013.01)

H01L 51/4253 (2013.01)

H01L 51/44 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711106269
과제번호	2020R1A2C1003929
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	열처리 공정이 필요 없는 광전소자용 용액공정 고성능 금속산화물 전하수송층 개발
기 여 율	50/100
과제수행기관명	울산대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345315647
과제번호	2019R1A6A1A11053838
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축(R&D)
연구과제명	기초과학연구소
기 여 율	25/100
과제수행기관명	울산대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711119337
과제번호	2020M1A2A2080746
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발(R&D)
연구과제명	고안정, 친환경, 최고효율 단일접합 태양전지 원천기술 개발
기 여 율	25/100
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2020.06.30 ~ 2021.03.29

명세서

청구범위

청구항 1

니켈 산화물을 포함하는 용액 조성물로서,
상기 용액의 용매는 탈이온수 및 이소프로필 알콜(isopropyl alcohol, IPA)를 포함하고,
상기 용매는 첨가제로서 2-부탄올(2-butanol)을 포함하는 용액 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 용액의 용매는 탈이온수 15 내지 80 중량부 및 이소프로필 알콜(isopropyl alcohol, IPA) 85 내지 20 중량부를 포함하고,
상기 용매는 용매 100 중량부 대비 첨가제로서 2-부탄올(2-butanol) 5 중량부 이하를 포함하는 용액 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
용액 조성물의 성분함량은 니켈 산화물 5 내지 30 중량부 : 물 10 내지 60 중량부 : 이소프로필알콜 85 내지 10 중량부 : 2-부탄올 0.1 내지 10 중량부인 용액 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
용액에서 리간드가 제거되는 가수분해 과정이 수행된 용액 조성물.

청구항 5

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 NaOH 를 혼합하여 제 1 용액을 제조하는 단계;
제 1 용액을 필터링 및 세척하여 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 석출물을 형성하는 단계;
 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 석출물을 건조하여 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 분말을 형성하는 단계;
 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 분말을 250 내지 290 °C에서 소결하여, NiO 입자를 제조하는 단계를 포함하는 니켈 산화물 입자의 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,
상기 소결은 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 분말을 250 내지 290 °C에서 1 내지 3시간 소결하는 것인 니켈 산화물 입자의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항의 용액 조성물의 코팅 경화물.

청구항 8

제 1 전극;
제 1 전극 상에 위치하는 전자수송층;

전자수송층 상에 위치하는 광활성층;
광활성층 상에 위치하고, 니켈 산화물로 구성되는 정공수송층; 및
정공수송층 상에 위치하는 제 2 전극을 포함하고,
정공수송층은 양친매성인 태양전지.

청구항 9

제 8 항에 있어서,
니켈 산화물 정공수송층은 니켈 산화물 용액 조성물을 광활성층에 코팅한 후 어닐링 처리 없이 형성된 코팅 경화물을 포함하는 태양전지.

청구항 10

제 3 전극;
제 3 전극 상에 위치하고, 니켈 산화물로 구성되는 정공수송층;
정공수송층 상에 위치하는 광활성층;
광활성층 상에 위치하는 전자수송층; 및
전자수송층 상에 위치하는 제 4 전극을 포함하고,
정공수송층은 양친매성인 태양전지.

청구항 11

제 1 전극 상에 전자수송층을 형성하는 단계;
형성된 전자수송층 상에 광활성층을 형성하는 단계;
광활성층에 도포된 정공수송층 형성 조성물을 열처리 없이 정공수송층을 형성하는 단계; 및
형성된 정공수송층 상에 제 2 전극을 형성하는 단계를 포함하고,
상기 정공수송층 형성 조성물은 니켈 산화물이 용액 조성물이며,
상기 용액의 용매는 탈이온수 15 내지 80 중량부 및 이소프로필 알콜(isopropyl alcohol, IPA) 85 내지 20 중량부를 포함하고,
상기 용매는 용매 100 중량부 대비 첨가제로서 2-부탄올(2-butanol) 5 중량부 이하를 포함하는 태양전지의 제조 방법.

청구항 12

제 3 전극 상에 도포된 정공수송층 형성 조성물을 열처리 없이 정공수송층을 형성하는 단계;
형성된 정공수송층 상에 광활성층을 형성하는 단계;
형성된 광활성층 상에 전자수송층을 형성하는 단계;
형성된 전자수송층 상에 제 4 전극을 형성하는 단계를 포함하고,
상기 정공수송층 형성 조성물은 니켈 산화물이 용액 조성물이며,
상기 용액의 용매는 탈이온수 15 내지 80 중량부 및 이소프로필 알콜(isopropyl alcohol, IPA) 85 내지 20 중량부를 포함하고,
상기 용매는 용매 100 중량부 대비 첨가제로서 2-부탄올(2-butanol) 5 중량부 이하를 포함하는 태양전지의 제조 방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 출원은 니켈 산화물 용액 조성물, 이의 제조 방법, 이의 코팅 경화물, 이를 포함한 태양전지 및 태양전지의 제조 방법에 관한 것으로서, 탈이온수와 이소프로필 용매와 2-부탄올 첨가제를 이용한 니켈 산화물 용액을 이용한 열처리 공정이 필요없는 태양전지의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0003] 3 세대 태양전지로 정의되는 고분자 태양전지는 가볍고, 제조가 쉽고, 제조 비용이 저렴하며, 대면적 장치 등에 적용이 가능하다는 장점으로 인해 많은 주목을 받고 있다. 고분자 태양전지의 전력 변환 효율 (PCE)은 초기 몇 퍼센트 효율에서 14 퍼센트 효율로 증가되었으며 전도성 고분자 재료의 개선으로 인해 현재도 여전히 증가하고 있다. 효율이 증가된 고분자 태양전지는 전도성 고분자 재료의 개발뿐만 아니라 전극 정공수송층으로 사용되는 소재의 개발에서 비롯된 것이다. 전극 정공수송층은 고분자 활성층과 전극의 계면에서 전하 수송 및 전하 재조합을 최적화함으로써 고분자 태양전지의 안정성에 상당한 영향을 미친다. 또한, 상기 전극 정공수송층은 누설 전류의 형성을 감소시키기 위한 전하 차단층으로서 작용이 가능하므로 고분자 태양전지의 효율에 영향을 미친다.

[0004] PEDOT:PSS는 일반적인 p형 고분자의 HOMO 수준에 비해 높은 전도성과 높은 일함수를 가져 폴리머 태양전지의 애노드 정공수송층 (또는 정공수송층)으로 통상적으로 적용되는 전도성 고분자 중 하나이다. 그러나, PEDOT:PSS의 산도 특성은 ITO 전극의 식각을 유발하여 고분자 태양전지의 효율을 떨어뜨릴 수 있고, 태양전지 제조 시 150℃의 열 처리 공정을 수반하기 때문에 고온 공정 시 성능이 저하되는 플렉서블 전지에 적용하기 어려운 문제가 있다.

[0005] 한편, 최근들어 MoO_3 , V_2O_5 , NiO , WO_3 와 같은 전이금속 산화물들이 높은 전도도 및 높은 안정성으로 인해 태양전지의 애노드 정공수송층으로 활용되고 있다. 이러한 전이금속 산화물들은 졸-겔과 같은 용액 처리 방법에서 열 증착, 화학 기상 증착, 펄스 레이저 증착 등과 같은 진공 증착 처리 방법에 이르기까지 다양한 방법으로 형성이 가능하다. 가장 일반적으로 졸겔법이 활용되고 있는데, 졸겔법 역시 전이금속 산화물층 형성 후 유기 리간드를 제거하기 위하여 높은 온도에서 열처리를 수행해야 하므로 플렉서블 기판에 적용하기 쉽지 않은 한계가 있다.

[0006] 따라서, 높은 효율을 갖는 플렉서블 태양전지를 위하여, 높은 전하 이동도와 안정성을 나타낼 뿐만 아니라, 열처리가 필요없이 제조가 가능한 전극 정공수송층에 대한 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2019-0098570호
(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허공보 제10-2019-0115382호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 출원의 일 실시예에 따르면, 열처리 공정이 필요없이도 양친매성 정공수송층을 제공할 수 있는 니켈 산화물 용액 조성물 및 이를 이용한 태양전지를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 출원의 일 측면은 니켈 산화물을 포함하는 용액 조성물에 관한 것이다.

[0011] 일 예시에서, 니켈 산화물을 포함하는 용액 조성물에서 상기 용액의 용매는 탈이온수 및 이소프로필 알콜 (isopropyl alcohol, IPA)를 포함하고, 상기 용매는 첨가제로서 2-부탄올(2-butanol)를 포함할 수 있다.

- [0012] 일 예시에서, 상기 용액의 용매는 탈이온수 15 내지 80 중량부 및 이소프로필 알콜(isopropyl alcohol, IPA) 85 내지 20 중량부를 포함하고, 상기 용매는 용매 100 중량부 대비 첨가제로서 2-부탄올(2-butanol) 5 중량부 이하를 포함할 수 있다.
- [0013] 일 예시에서, 용액 조성물의 성분함량은 니켈 산화물 5 내지 30 중량부 : 물 10 내지 60 중량부 : 이소프로필알콜 85 내지 10 중량부 : 2-부탄올 0.1 내지 10 중량부일 수 있다.
- [0014] 일 예시에서, 용액에서 리간드가 제거되는 가수분해 과정이 수행될 수 있다.
- [0015] 본 출원의 다른 측면은 니켈 산화물 입자의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0016] 일 예시에서, 상기 제조 방법은 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 NaOH 를 혼합하여 제 1 용액을 제조하는 단계; 제 1 용액을 필터링 및 세척하여 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 석출물을 형성하는 단계; $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 석출물을 건조하여 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 분말을 형성하는 단계; $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 분말을 250 내지 290 °C에서 소결하여, NiO 입자를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0017] 일 예시에서, 상기 소결은 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 분말을 250 내지 290 °C에서 1 내지 3시간 소결할 수 있다.
- [0018] 본 출원의 다른 측면은 전술한 용액 조성물의 코팅 경화물에 관한 것이다.
- [0019] 본 출원의 다른 측면은 태양전지에 관한 것이다.
- [0020] 일 예시에서, 상기 태양전지는 제 1 전극; 제 1 전극 상에 위치하는 전자수송층; 전자수송층 상에 위치하는 광활성층; 광활성층 상에 위치하고, 니켈 산화물로 구성되는 정공수송층; 및 정공수송층 상에 위치하는 제 2 전극을 포함하고, 정공수송층은 양친매성일 수 있다.
- [0021] 일 예시에서, 니켈 산화물 정공수송층은 니켈 산화물 용액 조성물을 광활성층에 코팅한 후 어닐링 처리 없이 형성될 수 있다.
- [0022] 일 예시에서, 상기 태양전지는 제 3 전극; 제 3 전극 상에 위치하고, 니켈 산화물로 구성되는 정공수송층; 정공수송층 상에 위치하는 광활성층; 광활성층 상에 위치하는 전자수송층; 및 전자수송층 상에 위치하는 제 4 전극을 포함하고, 정공수송층은 양친매성일 수 있다.
- [0023] 본 출원의 다른 측면은 태양전지의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0024] 일 예시에서, 상기 제조 방법은 제 1 전극 상에 전자수송층을 형성하는 단계; 형성된 전자수송층 상에 광활성층을 형성하는 단계; 광활성층에 도포된 정공수송층 형성 조성물을 열처리 없이 정공수송층을 형성하는 단계; 및 형성된 정공수송층 상에 제 2 전극을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 정공수송층 형성 조성물은 니켈 산화물이 용액 조성물이며, 상기 용액의 용매는 탈이온수 15 내지 80 중량부 및 이소프로필 알콜(isopropyl alcohol, IPA) 85 내지 20 중량부를 포함하고, 상기 용매는 용매 100 중량부 대비 첨가제로서 2-부탄올(2-butanol) 5 중량부 이하를 포함할 수 있다.
- [0025] 일 예시에서, 제 3 전극 상에 도포된 정공수송층 형성 조성물을 열처리 없이 정공수송층을 형성하는 단계; 형성된 정공수송층 상에 광활성층을 형성하는 단계; 형성된 광활성층 상에 전자수송층을 형성하는 단계; 형성된 전자수송층 상에 제 4 전극을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 정공수송층 형성 조성물은 니켈 산화물이 용액 조성물이며, 상기 용액의 용매는 탈이온수 15 내지 80 중량부 및 이소프로필 알콜(isopropyl alcohol, IPA) 85 내지 20 중량부를 포함하고, 상기 용매는 용매 100 중량부 대비 첨가제로서 2-부탄올(2-butanol) 5 중량부 이하를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0027] 본 출원에 의하면 태양전지를 제조하는 공정 중 어닐링 필요없이 정공수송층을 형성할 수 있는 정공수송층용 용액 조성물을 제공할 수 있다.
- [0028] 본 출원에 의하면 태양전지의 정공수소층으로서 양친매성(amphiphilic) 특성을 부여하여, 소수성 표면을 갖는 광활성층 상에 스핀 코팅 등을 원활하게 할 수 있다.

[0029] 본 출원에 의하면, 우수한 효율을 갖는 역구조 태양전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1(a) 및 (b)는 본 출원의 일 실시예에 따른 역구조 태양전지 및 화학 구조의 개략도이다.

도 1(c)는 NiO 나노입자 분말에 대한 TEM이미지이다.

도 1(d)는 NiO HTL을 사용하는 역구조 PSC의 에너지 레벨 다이어그램이다

도 2는 본 출원의 NiO 나노입자의 제조 방법을 설명하기 위한 개략도이다.

도 3은 본 출원의 NiO 나노입자의 XRD 결과 그래프이다.

도 4는 PTB7-Th: IEICO-4F 광활성층 디지털 이미지와 정공수송층으로서, e-MoOx, 2-butanol 미포함 s-NiO 및 2-butanol 포함 s-NiO 정공수송층이 도포된 샘플이 디지털 이미지이다.

도 5는 PTB7-Th: IEICO-4F 광활성층의 AFM 이미지와 정공수송층으로서, e-MoOx, 2-butanol 미포함 s-NiO 및 2-butanol 포함 s-NiO 정공수송층이 도포된 샘플이 AFM 이미지이다.

도 6은 PTB7-Th: IEICO-4F 광활성층 샘플과 정공수송층으로서, e-MoOx, 2및 2-butanol 포함 s-NiO 정공수송층이 도포된 샘플의 투과 스펙트럼 측정 결과 그래프이다.

도 7은 태양전지의 전류 밀도 (J) 대 전압 (V) 특성 및 외부 양자 효율(EQE) 스펙트럼의 결과 그래프이다.

도 8은 태양전지의 성능 측정에 대한 결과그래프이다.

도 9는 정공수송층이 없는 경우, PEDOT:PSS 정공수송층인 경우 및 s-NiO 정공수송층인 경우 PTB7-Th:IEICO-4F의 기반전구조 태양 전지의 J_{sc}, Voc, FF 및 PCE를 측정한 결과그래프이다.

도 10은 J_{sc} 및 Voc의 광도 의존성(a 및 b), 정공 이동성(c) 및 정공수송층이 없는 경우, e-MoOx의 경우 및 s-NiO의 경우 암조건에서 IS 측정값의 Nyquist plot(d)를 도시한다.

도 11은 다양한 광 세기에 따른 e-MoOx의 경우 및 s-NiO의 경우의 J-V특성을 도시한다.

도 12는 x-선 광전자 분광법 (XPS) 및 자외선 광전자 분광법 (UPS)의 결과그래프이다.

도 13은 UPS에 대한 결과그래프이다.

도 14는 에너지 밴드 다이어그램이다.

도 15는 KPFM (Kelvin probe force microscopy) 측정으로 조사한 ITO / PEDOT : PSS, ITO / s-NiO 및 ITO의 표면 전위에 대한 결과 그래프이다.

도 16은 태양전지의 J_{sc}, Voc, FF, 및 PCE에 대한 측정 결과 그래프이다.

도 17은 태양전지의 JS 결과 그래프와 본 출원의 일 실시예에 따른 태양전지의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 구성요소 등이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 구성요소 등이 존재하지 않거나 부가될 수 없음을 의미하는 것은 아니다.

[0033] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

- [0035] 태양전지란 광기전력 효과(photovoltaic effect)를 이용하여 빛 에너지를 직접 전기 에너지로 변환시키는 반도체 소자로서, 최근 환경 문제와 고유가 문제에 직면하여 청정 대체에너지 기술의 일환으로 많은 연구가 이루어지고 있다. 이 중, 유기 태양전지는 광활성층으로 사용되는 유기 분자의 흡광계수가 높아 얇은 소자로 제작이 가능하고, 간편한 제법과 낮은 설비 비용으로 제조할 수 있으며, 유기물의 특성상 곱힘성 및 가공성 등이 좋아 다양한 분야에 응용할 수 있는 여러 장점이 있다.
- [0036] 종래의 일반적인 유기 태양전지(conventional organic solar cell) 구조는 기판/제1전극/정공수송층/광활성층/전자수송층/제2전극으로 구성되며, 높은 일함수를 가진 투명 전극인 ITO(indium tin oxide) 전극을 제1전극(양극)으로, 낮은 일함수를 가진 Al 또는 Ca 등을 제2 전극(음극) 물질로 사용한다.
- [0037] 상기 광활성층은 크게 전자 주개 물질(electron donor)과 전자 받개 물질(electron acceptor)의 2층(bi-layer) 구조 또는 전자 주개 물질과 전자 받개 물질을 혼합하여 형성한 벌크 이종접합(bulk heterojunction, BHJ) 구조로 이루어질 수 있다. 다만, 태양전지에서 광전류를 생성하기 위해서는 광활성층에서 빛의 흡수에 의해 생성된 엑시톤(exiton, 전자-정공쌍)이 전자 주개 물질과 전자 받개 물질의 접합 계면에서 전자와 정공으로 분리되어야 하는데, 엑시톤의 확산거리가 약 10nm 정도로 짧기 때문에 광활성층 내부에 넓은 접합 계면을 갖는 BHJ 구조가 엑시톤의 전자 및 정공으로 분리에 유리하다.
- [0038] 한편, 제 1 전극과 광활성층사이에 삽입된 정공수송층 및 음극과 광활성층 사이에 삽입된 전자수송층은 분리된 정공 및 전자의 이동 및 수집 효율을 향상시킬 수 있는 버퍼층으로서의 역할을 수행한다.
- [0039] 그러나, 종래의 태양전지의 경우, 정공수송층의 물질로 통상적으로 사용되는 PEDOT:PSS(poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate))가 강한 산성을 띠기 때문에 그 하부 전극(제1 전극을 부식시키고, 상부 전극(제2 전극)으로 주로 사용되는 Al과 같은 낮은 일함수의 물질들은 공기와의 접촉 계면에서 산화막을 형성하게 되므로 소자의 수명 및 효율에 악영향을 미치는 문제가 있다.
- [0041] 이러한 문제를 해결하기 위한 연구의 일환으로 역구조 유기 태양전지(inverted organic solar cell)가 제안되었으며, 기판/제1 전극/전자수송층/광활성층/정공수송층/제2 전극의 구조를 갖는다.
- [0042] 현재 역구조 유기 태양전지에서 전자수송층으로 사용되는 금속 산화물의 경우 주로 졸-겔(sol-gel)법에 의해 제조되는데, 이 경우 결정성이 있는 금속 산화물을 형성하기 위하여 후속 열처리가 필요하나, 졸-겔 공정의 특성상 결함이 적은 고품위 박막을 형성하는 것은 실질적으로 불가능하다. 막내의 결함은 전하의 이동을 저해하고 전하들의 재결합을 촉진하는 역할을 하기 때문에 고품위 박막의 형성은 광전변환효율 향상을 위한 필수적인 기술이다.
- [0043] 니켈 산화물은 고유한 p형 거동과 높은 열적 및 화학적 안정성을 제공하여 역구조의 유기 태양전지의 정공수송층 재료로 적용될 수 있다. 그러나, 이러한 정공수송층을 형성하기 위하여, 용액 조성물을 제조할 때, 물을 기본 용매로 사용하고 고온 어닐링을 하는 경우 습윤성 문제가 발생한다. 본 출원은 습윤성 문제를 극복하기 위해, 일반적인 DI water 용매는 소량의 2-butanol 첨가제와 함께 DI water와 isopropyl alcohol의 혼합 용매로 대체하고, 이를 통해 니켈 산화물 나노입자 현탁액 (s-NiO)이 소수성 활성층 표면에 증착될 수 있도록 제어할 수 있다. p형 폴리머 PTB7-Th와 비-폴러렌 수용체 IEICO-4F의 블렌드를 기반으로한 역구조 비 폴러렌 태양전지는 s-NiO HTL의 11.23 % 정도의 높은 효율을 보여 역구조 태양전지의 효율이 우수하다. 열 증발에 의해 증착된 MoOx 정공 수송 층으로, s-NiO 층을 포함하는 기존의 구조화된 장치는 PEDOT:PSS 정공수송층이 포함된 종래의 장치의 효율성과 유사하거나 우수한 효과를 제공할 수 있다.
- [0044] 폴리머 태양전지(PSC)는 물리적 유연성, 경량, 제조 용이성 및 낮은 제조 비용의 장점을 가진다. 다만, 상업화를 위하여 중요한 요구 사항 중 하나는 폴리머 태양전지가 높은 전력 변환 효율 (PCE) 및 안정성을 확보해야 한다. Y6 및 그 유도체와 같은 비폴러렌 수용체를 도입하여 폴리머 태양전지의 효율을 17 % 이상으로 확보할 수 있음이 입증되었지만 실제 작업 조건에서는 낮은 안정성 때문에 여전히 상업화에 큰 어려움이 있다. 또한 폴리머 태양전지의 구조와 관련된 안정성에 대한 연구에 따르면 역구조 태양전지의 전지는 종래의 전구조보다 더 나은 안정성을 보이는 것으로 알려져 있다. 또한, 역구조 태양전지에 사용되는 Ag 전극은 종래의 구조화된 전지에 사용되는 Al 전극보다 가공성이 우수하기 때문에, 물-투-물 공정을 기반으로한 대량 생산에 역구조 태양전지가 선호된다. Al의 일 함수(WF)가 Ag의 일 함수보다 낮기 때문에, Ag를 포함하는 역구조 소자는 산화가 덜 발생하여 더 안정적으로 유지된다.

- [0045] 본 출원은 역구조 태양전지의 구성에서 광활성층에 증착된 정공수송층 (HTL)에 관한 것이다. PEDOT:PSS는 기존 구조의 폴리머 태양전지에서 가장 널리 사용되는 정공 수송 재료이지만, 친수성 때문에 역구조 태양전지에는 적합하지 않다. PEDOT:PSS는 물에 현탁된 용액으로 도포되기 때문에, 소수성의 광활성 표면에 스핀 코팅하기 어렵다. 이러한 습윤성 문제는 Triton X-100, 메탄올 또는 에탄올을 추가하여 극복할 수 있지만, PEDOT:PSS의 산도는 여전히 문제이다.
- [0046] 이러한 문제를 해결하기 위해 PEDOT:PSS 대신 MoO_3 , V_2O_5 및 NiO 와 같은 금속 산화물을 기반으로하는 정공 수송 재료가 적용되었다. MoO_3 정공수송층은 일반적으로 열증발에 의해 증착되고, 열 증발된 MoO_3 정공수송층은 우수한 정공 수송을 나타내지만, 이러한 증착 방법은 대량생산을 위한 롤-투-롤 공정에 적합하지 않는다. 또한 용액 처리 가능한 MoO_3 는 습윤성에 문제가 있어, 습윤성을 개선하기 위해 Triton X-100과 같은 용매 첨가제를 사용해야 하는 문제점이 있다. 이러한 첨가제는 종종 정공 수송을 방해하여, 태양전지의 효율을 악화시킬 수 있다. V_2O_5 는 용액 처리 가능한 전구체인 ViPr (vanadium oxytriisopropoxide)를 사용하여 제조할 수 있지만, 이 물질은 독성이 강한 화합이고, 생성된 V_2O_5 층은 가수 분해를 유발하기 위해 오랫동안 공기 중에 유지되어야 하는데, 이러한 공정은 오히려 광활성층을 심각하게 저하시킬 수 있다.
- [0047] 본 출원에서는 금속 산화물 정공 수송 재료로 니켈 산화물 (NiO)을 적용한다. NiO 는 밴드 갭이 넓은 고유 p형 금속 산화물 반도체로, 우수한 열적 및 화학적 안정성과 함께 전자 차단 특성과 높은 정공 수송 특성을 제공한다. 폴리머 태양전지용 니켈 산화물 정공수송층은 열 증착, 원자 층 증착, 전자빔 증착, 용액 처리와 같은 다양한 방법으로 증착할 수 있다. 이 중 전구체 용액 또는 나노 입자 현탁액을 기반으로 하는 니켈산화물의 용액 처리 롤-투-롤 공정은 비용적으로 유리하다.
- [0048] 그러나, 다른 용액 공정 금속 산화물과 유사하게 니켈산화물은 일반적으로 적절한 정공 수송 특성을 얻기 위해, 고온(예를 들어, 300°C)에서 어닐링되어야 한다. 종래의 니켈 산화물 전구체 용액의 경우 C, NiO 나노 입자 현탁액의 경우 100°C 에서 어닐링되어야 한다. 그러나, 일반 유기 기반 태양전지의 재료는 300°C 이상의 고온 어닐링을 견딜 수 없다. 니켈산화물 나노 입자 현탁액에 필요한 어닐링 온도는 니켈산화물 전구체 용액의 온도보다 다소 낮지만, 니켈산화물 나노 입자 현탁액은 일반적으로 탈 이온수에서 제조되어 소수성 고분자 활성층 표면에 니켈산화물 나노 입자가 증착되는 것을 방해한다. 이러한 이유로 니켈산화물 정공수송층을 사용하는 모든 폴리머 태양전지는 전구조로 제작된다.
- [0049] 본 출원에서는 정공수송층 형성시 어닐링이 필요하지 않다. 습윤성 문제를 극복하기 위해, 탈이온수와 이소프로필 알코올의 혼합용액에 2-부탄올 첨가제를 부가한다. 이러한 용매를 통하여, 양친매성을 부여하여, 스핀코팅에 의해 소수성 활성층 표면에 NiO 나노 입자 현탁액 (s- NiO)을 증착할 수 있다. s- NiO 증착 후, 어닐링없이 글러브 박스 내에서 약 10분 동안 간단히 건조시킬 수 있다.
- [0050] s- NiO 정공수송층을 적용하면 열 증발에 의해 증착된 MoO_x 정공수송층을 가진 역구조 태양전지(p-type polymer poly[4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-alt-3-fluorothieno[3,4-b]thiophene-2-carboxylate] (PTB7-Th, also called PCE10) 및 non-fullerene acceptor 2,2'-[[4,4,9,9-tetrakis(4-hexylphenyl)-4,9-dihydro-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene-2,7-diyl]bis[[4-[(2-ethylhexyl)oxy]-5,2thiophenediyl)methylidene(5,6-difluoro-3-oxo-1H-indene-2,1(3H)-diylidene)]]bis[propanedinitrile] (IEICO-4F)의 혼합)의 효율(11.23%)과 비교할 수 있다. 또한 s- NiO 정공수송층을 포함하는 전구조의 장치 또한 PEDOT:PSS 정공수송층을 갖는 종래의 장치와 유사한 효율을 나타낼 수 있다.
- [0052] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 출원의 니켈 산화물 용액 조성물, 이의 제조 방법, 이의 코팅 경화물, 이를 포함한 태양전지 및 태양전지의 제조 방법을 상세히 설명한다. 다만, 첨부된 도면은 예시적인 것으로, 본 출원의 니켈 산화물 용액 조성물, 이의 제조 방법, 이의 코팅 경화물, 이를 포함한 태양전지 및 태양전지의 제조 방법의 범위가 첨부된 도면에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0053] 본 출원의 일 측면은 역구조 태양전지에 관한 것이다.
- [0054] 상기 태양전지는 제 1 전극; 제 1 전극 상에 위치하는 전자수송층; 전자수송층 상에 위치하는 광활성층; 광활성층 상에 위치하고, 니켈 산화물로 구성되는 정공수송층; 및 정공수송층 상에 위치하는 제 2 전극을 포함하고,

정공수송층은 양친매성일 수 있다.

- [0055] 특히, NiO용액을 소수성 표면과 친수성 표면에 도포했을 때 접촉각(contact angle)이 소수성 표면과 친수성 표면 모두에서 90도 이하인 경우를 양친매성이라고 할 수 있다.
- [0056] 본 발명의 태양전지는 제1 전극으로서 전도성 투명 기재를 포함한다. 전도성 투명기재로는 인듐 주석 산화물(ITO), 불소화된 주석산화물(FTO), ZnO-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃, 주석계 산화물, 산화아연, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질을 함유하는 유리 기재 또는 플라스틱 기재를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 전도성 투명 기재는 전도성 및 투명성을 가지는 물질이라면 특별히 제한되지 않고 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 플라스틱 기재는 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리카보네이트, 폴리프로필렌, 폴리이미드, 트리아세틸셀룰로오스, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 하나의 예로서, 상기 제1 전극은 전도성 투명 기재로서 유리 기재 상에 증착된 인듐 주석 산화물(ITO) 박막을 사용할 수 있으며, 이때 상기 인듐 주석 산화물(ITO)은 패터닝된 형태를 가질 수 있다.
- [0057] 본 출원의 태양전지는 제 1 전극 상에 전자수송층(Electron Transport Layer, ETL)을 포함할 수 있고, 상기 전자 수송층(ETL)은 이산화티타늄(TiO₂), 산화아연(ZnO), 스트론튬 티타네이트(SrTiO₃), 산화텅스텐(WO₃), 하프늄 옥사이드(HfO₂) 및 지르코늄 옥사이드(ZrO₂) 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 금속산화물을 포함하는 것일 수 있다. 하나의 예로서, 상기 전자 수송층(ETL)은 산화아연(ZnO) 박막을 포함할 수 있다.
- [0058] 본 출원의 태양전지는 전자수송층 상에 광활성층을 포함하며, 상기 광활성층은 전자 도너(donor)인 공액 고분자와 전자 억셉터(acceptor)인 플러렌계 화합물을 포함할 수 있다.
- [0059] 구체적으로, 상기 광활성층은 공액 고분자로서, 폴리({4,8-비스[(2-에틸헥실)옥시]벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜-2,6-디일}{3-플루오로-2-[(2-에틸헥실)카보닐]티에노[3,4-b]티오펜디일}) (Poly({4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl}{3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl}), PTB7), 폴리([2,6'-4,8-디(5-에틸헥실티에닐)벤조[1,2-b:3,3-b]디티오펜-2-[(2-에틸헥실)카보닐]티에노[3,4-b]티오펜디일}) (Poly([2,6'-4,8-di(5-ethylhexylthienyl)benzo[1,2-b:3,3-b]dithiophene}{3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl}), PTB7-Th), 폴리[[9-(1-옥틸노닐)-9H-카바졸-2,7-디일]-2,5-티오펜디일-2,1,3-벤조티아디아졸-4,7-디일-2,5-티오펜디일] (Poly[[9-(1-octylnonyl)-9H-carbazole-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl-2,5-thiophenediyl], PCDTBT), 폴리[(9,9-디옥틸플루오렌)-2,7-디일-alt-(4,7-비스(3-헥실티엔-5-일)-2,1,3-벤조티아디아졸-2',2"-디일] (Poly[(9,9-dioctylfluorene)-2,7-diyl-alt-(4,7-bis(3-hexylthien-5-yl)-2,1,3-benzothiadiazole)-2',2"-diyl], F8TBT), 폴리(p-페닐렌 비닐렌) (Poly(p-phenylene vinylene), PPV), 폴리[2-메톡시-5-(3',7'-디메틸옥틸옥시)-1,4-페닐렌비닐렌] (Poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene], MDMO-PPV), 폴리[2-메톡시-5-(2-에틸헥실옥시)-1,4-페닐렌비닐렌] (Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene], MEH-PPV), 폴리(3-헥실티오펜-2,5-디일) (Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl), P3HT), 폴리[1-(6-{4,8-비스[(2-에틸헥실)옥시]-6-메틸벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜-2-일}-3-플루오로-4-메틸티에노[3,4-b]티오펜-2-일)-1-옥타논] (Poly[1-(6-{4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]-6-methylbenzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen-2-yl}-3-fluoro-4-methylthieno[3,4-b]thiophen-2-yl)-1-octanone], PBDTTT-CF), 폴리(9,9-디옥틸플루오렌-alt-벤조티아디아졸) (Poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole), F8BT), 폴리[(4,4'-비스(2-에틸헥실)디티에노[3,2-b:2',3'-d]실롤)-2,6-디일-alt-(2,1,3-벤조티아디아졸)-4,7-디일] (Poly[(4,4'-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzothiadiazole)-4,7-diyl], PSBTBT), 폴리[[5-(2-에틸헥실)-5,6-디하이드로-4,6-디옥소-4H-티에노[3,4-c]피롤-1,3-디일](4,4'-디도데실[2,2'-바이티오펜]-5,5'-디일)] (Poly[[5-(2-ethylhexyl)-5,6-dihydro-4,6-dioxo-4H-thieno[3,4-c]pyrrole-1,3-diyl](4,4'-didodecyl[2,2'-bithiophene]-5,5'-diyl)], PBTPD), 폴리[[2,3-비스(3-옥틸옥시페닐)-5,8-퀴녹살리디일]-2,5-티오펜디일] (Poly[[2,3-bis(3-octyloxyphenyl)-5,8-quinoxalinediyl]-2,5-thiophenediyl], TQ1), 및 poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl-3-fluoro)thiophen-2-yl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene))-alt-(5,5-(1',3'-di-2-thienyl-5',7'-bis(2-ethylhexyl)benzo[1',2'-c:4',5'-c']dithiophene-4,8-dione) (PBDB-T-2F, 또는 PM6)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0060] 또한, 상기 광활성층은 플러렌계 화합물로서 C60, C70, C84, PC71BM, PC61BM, ICBA 및 ICMA와 상기 물질들의

유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

- [0061] 하나의 예로서, 상기 태양전지는 폴리([2,6'-4,8-디(5-에틸헥실티에닐)벤조[1,2-b;3,3-b]디티오펜]{3-플루오로-2[(2-에틸헥실)카보닐]티에노[3,4-b]티오펜디일}) (PTB7-Th)와 PC71BM이 혼합된 형태(PTB7-Th:PC71BM)의 광활성층을 구비할 수 있다.
- [0062] 본 출원의 태양전지는 광활성층 상에 정공수송층을 포함한다. 정공수송층은 전술한 바와 같이정공이 양극으로 용이하게 전달되도록 하는 p-형 버퍼층으로서, 종래에는 PEDOT: PSS와 같은 전도성 유기물 또는 WO_3 , V_2O_5 및 MoO_3 와 같은 전도성 금속 산화물을 사용하여 형성할 수 있다. 본 출원에서는 니켈 산화물을 이용하여 정공수송층을 형성한다.
- [0063] 본 출원에서 니켈 산화물 정공수송층은 니켈 산화물 용액 조성물을 광활성층에 코팅한 후 어닐링 처리 없이 형성될 수 있다. 열처리 공정을 생략할 수 있기 때문에 보다 다양하게 적용가능하다.
- [0064] 니켈 산화물을 포함하는 용액 조성물에서, 상기 용액의 용매는 탈이온수 및 이소프로필 알콜(isopropyl alcohol, IPA)를 포함하고, 상기 용매는 첨가제로서 2-부탄올(2-butanol)를 포함할 수 있다.
- [0065] 종래의 공정에 의하면 전구체에는 리간드가 그대로 남아 있어, 스핀코팅을 통한 박막 제작 후 열처리를 통해 리간드를 제거하는 과정을 거쳐야 한다. 이에 반하여 본 출원은 가수분해 과정을 유도하여 리간드를 용액상에서 제거한다. 이 경우 스핀코팅을 통한 박막 제작 후 열처리 공정을 하지 않아도 된다. 본 출원의 전구체용액은 리간드를 제거하는 소결과정이 필요없기 때문에 역구조 태양전지의 정공수송층을 용액공정으로 가능하게 한다.
- [0066] IPA는 가수분해가 일어날 수 있는 최소 중량비의 탈이온수를 남겨두고 대체되는 기본 용매로 양친매성을 유도하는 역할을 함께 한다. 가수분해가 일어나는 탈이온수의 최소 중량비는 니켈 산화물의 양에 따라 달라질 수 있다.
- [0067] 2-부탄올의 역할은 용매 휘발 과정에서 나타나는 커피링 효과를 제거하고 양친매성을 강화하여 소수성 표면에 균일한 막을 형성하는데 도움을 주는 첨가제이다.
- [0068] 이러한 조합을 통하여 용액에서 리간드가 제거되는 가수분해 과정이 수행될 수 있다.
- [0069] 구체적으로, 용액의 용매는 탈이온수 15 내지 80 중량부 및 이소프로필 알콜(isopropyl alcohol, IPA) 85 내지 20 중량부를 포함할 수 있다.
- [0070] IPA가 20 중량부 이하인 경우에는 양친매성이 형성되지 않는 문제점이 있고, 반면에, 85%를 초과하는 경우에는 가수분해가 일어나지 않는 문제점이 있다. 다만, 이에 한정되는 것은 아니며, 그 상한은 85 중량부, 80 중량부, 75 중량부, 70 중량부, 65 중량부, 60 중량부, 또는 55 중량부일 수 있으며, 또한, 그 하한은 20 중량부, 25 중량부, 30 중량부, 35 중량부, 40 중량부, 45 중량부, 또는 50 중량부일 수 있다.
- [0071] 또한, 상기 용매는 용매 100 중량부 대비 첨가제로서 2-부탄올(2-butanol) 5 중량부 이하(0은 제외)를 포함할 수 있다.
- [0072] 2-부탄올이 5 중량부를 초과하는 경우에는 드라이 시간이 길어지며 정공수송능력이 저하되는문제점이 있다. 다만, 이에 한정되는 것은 아니며, 그 상한은 5.0 중량부, 4.8 중량부, 4.6 중량부, 4.4 중량부, 4.2 중량부, 4.0 중량부, 3.8 중량부, 3.6 중량부, 3.4 중량부, 3.2 중량부, 3.0 중량부, 2.8 중량부, 2.6 중량부, 2.4 중량부, 2.2 중량부, 2.0 중량부, 1.8 중량부, 1.6 중량부, 1.4 중량부, 1.2 중량부, 1.0 중량부, 0.8 중량부, 0.6 중량부 0.4 중량부 또는 0.2 중량부일 수 있다.
- [0073] 전체적인 용액 조성물의 성분함량은 니켈 산화물 5 내지 30 중량부 : 물 10 내지 60 중량부 : 이소프로필알콜 85 내지 10 중량부 : 2-부탄올 0.1 내지 10 중량부일 수 있다.
- [0074] 니켈 산화물 입자의 제조 방법은 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 와 NaOH를 혼합하여 제 1 용액을 제조하는 단계; 제 1 용액을 필터링 및 세척하여 $Ni(OH)_2$ 석출물을 형성하는 단계; $Ni(OH)_2$ 석출물을 건조하여 $Ni(OH)_2$ 분말을 형성하는 단계; $Ni(OH)_2$ 분말을 250 내지 290 °C에서 소결하여, NiO 입자를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0075] 상기 소결은 $Ni(OH)_2$ 분말을 250 내지 290 °C에서 1 내지 3시간 소결할 수 있다.
- [0076] 이러한 온도 및 시간을 제어함으로써 니켈산화물 나노입자의 크기를 조절할 수 있다.

- [0077] 상기 정공수송층은 500 내지 4000 cm^{-1} 범위에서 푸리에 변환-적외선 분광(FT-IR) 측정 시, $1620 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ 및 $3300 \pm 0.6 \text{ cm}^{-1}$ 에서 피크를 나타낼 수 있다. 본 발명은 버퍼층 형성 시 금속 산화물 원료를 포함하는 수용액을 이용하여 100 $^{\circ}\text{C}$ 이하의 낮은 온도에서 제조되므로 버퍼층 내부에 물 분자(H_2O)를 내포할 수 있으며, 이에 따라 물(H_2O)의 밴딩 및 스트레칭 진동을 각각 나타내는 피크를 $1620 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ 및 $3300 \pm 0.6 \text{ cm}^{-1}$ 에 포함할 수 있다.
- [0078] 아울러, 상기 정공수송층은 상기 피크들 이외에 니켈 산화물(NiO)로 구성되는 경우, $425 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$, $610 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$, $1385 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ 중에서 하나 이상의 피크를 나타낼 수 있다.
- [0079] 상기 태양전지는 제2 전극으로서 백금 (Pt), 금 (Au), 니켈 (Ni), 구리 (Cu), 은 (Ag), 인듐 (In), 루테튬 (Ru), 팔라듐 (Pd), 로듐 (Rh), 이리듐 (Ir), 오스뮴 (Os), 탄소 (C), 전도성 고분자, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있다. 하나의 예로서, 안정성인 높은 금속인 알루미늄 (Al)을 사용할 수 있으며, 이 경우, 본 출원의 태양전지의 장기 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0080] 전술한 바와 같이 상기 정공수송층용 니켈 산화물 용액 조성물은 전구조 태양전지에도 적용가능하다.
- [0081] 상기 태양전지는 제 3 전극; 제 3 전극 상에 위치하고, 니켈 산화물로 구성되는 정공수송층; 정공수송층 상에 위치하는 광활성층; 광활성층 상에 위치하는 전자수송층; 및 전자수송층 상에 위치하는 제 4 전극을 포함하고, 정공수송층은 양친매성일 수 있다.
- [0082] 여기서, 제 3 전극 및 제 4 전극은 제 1 전극 및 제 2 전극과 구분하기 위하여 상이한 번호를 부여했을 뿐, 그 역할은 동일 및 유사하다.
- [0083] 본 출원의 다른 측면은 태양전지의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0084] 일 예시에서, 상기 제조 방법은 제 1 전극 상에 전자수송층을 형성하는 단계; 형성된 전자수소층 상에 광활성층을 형성하는 단계; 광활성층에 도포된 정공수송층 형성 조성물을 열처리 없이 정공수송층을 형성하는 단계; 및 형성된 정공수송층 상에 제 2 전극을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 정공수송층 형성 조성물은 니켈 산화물이 용액 조성물이며, 상기 용액의 용매는 탈이온수 15 내지 80 중량부 및 이소프로필 알콜(isopropyl alcohol, IPA) 85 내지 20 중량부를 포함하고, 상기 용매는 용매 100 중량부 대비 첨가제로서 2-부탄올(2-butanol) 5 중량부 이하를 포함할 수 있다.
- [0085] 예를 들어, ITO 전극(제1전극) 기판 준비하고, 상기 기판을 표면세척한 후 100도 이상에서 드라이한 후 약 1시간 정도 UV-ozon 처리할 수 있다. 이 후, ZnO , TiO_2 , TiO_x 또는 n-type 유기 전자수송물질 등을 용액을 이용한 스핀코팅 또는 열증착법(thermal evaporation)에 의하여, 전자 수송층 형성할 수 있다. 이 후, 전자주게 역할을 하는 유기반도체물질과 전자받게 역할을 하는 유기반도체물질을 유기용매에 특정 비율로 녹여 잘 섞이게 교반 후 스핀코팅하여 광활성층을 형성할 수 있다. 이 후, 니켈 산화물을 스핀코팅하여 정공수송층을 형성할 수 있다. 이 후, 열 증착법을 이용하여 제2전극을 형성할 수 있다.
- [0086] 태양전지에 대한 설명에 이미 설명한 부분 중 제조 방법에 관하여 필요한 설명으로 적용할 수 있다.
- [0087] 이하, 구체적인 실시예를 통하여 본 출원을 보다 상세히 설명한다.
- [0088] 도 1(a) 및 (b)는 본 출원의 일 실시예에 따른 역구조 태양전지 및 화학 구조의 개략도이다.
- [0089] 도 2에 본 출원의 NiO 나노입자의 제조 방법을 설명하기 위한 개략도를 도시한다. 도 2에 도시한 바와 같이 NiO 나노 입자 합성을 위한 전구체로서, 질산 니켈 6 수화물 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 을 사용할 수 있다. $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 과 NaOH 의 화학 반응에 의해 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 석출물과 NaNO_3 의 혼합물이 제조된다. 상기 혼합물에서 린스 공정을 통하여 NaNO_3 를 제거하고, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 석출물을 270 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열분해하여, NiO 나노입자 분말을 제조한다.
- [0090] 구체적으로, 니켈 산화물 분산액을 제조하기 위해, 먼저 에탄올에 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 첨가하고 상온에서 교반하여 0.5 mol L^{-1} 니켈질산염6수화물 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 용액을 제조하여, 투명한 녹색 용액을 얻었다. 다음으로, 5 mol L^{-1} 수산화 나트륨 (NaOH) 용액을 추가하여 용액을 pH 10으로 조정하였다. 이 단계에서 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 침전물이 형성되고, 여과하여, 질산 나트륨(NaNO_3)이 완전히 제거될 때까지 에탄올로 린스하였다. 침전물을 110 $^{\circ}\text{C}$ 에서 밤새 건

조하여 유기 용매를 제거하여 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 분말을 얻었다. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 분말을 270 °C에서 2 시간 동안 하소하여 NiO 나노입자를 흑색 분말로 얻었다. NiO 나노입자 용액 (s-NiO) (10 mg mL^{-1})은 수성 이소 프로필 프로판올 (70 % IPA 및 30 % DI 물)에 NiO 나노입자 분말을 첨가하여 제조하였다. 코팅 특성을 개선하고 커 링 효과를 제거하기 위해 100 μL 의 2- 부탄올을 NiO 나노입자 용액에 첨가하였다.

[0091] 도 1(c)에 NiO 나노입자 분말에 대한 TEM 이미지를 도시한다. 도 1(c)에 도시한 바와 같이, NiO 나노입자는 균일한 형태를 나타내고, 직경은 5 nm 정도이다.

[0092] 푸리에 변환 적외선(FTIR) 분광법을 수행하여 NiO 나노 입자 분말의 화학 구조를 확인하였으며, 그 결과를 도 1(c)에 함께 도시한다. Ni-O 신장 모드는 448 cm^{-1} 에서 관찰된 반면, 관능기 NO^{3-} 는 1384 cm^{-1} 에서 검출되었으며, 3300 및 1620 cm^{-1} 에서 넓은 피크는 에탄올의 O-H 신장 진동 및 H_2O 의 굽힘 진동에 기인한다.

[0093] 무수 졸-겔 방법으로 제조된 NiO 전구체를 사용하여 증착된 NiO 박막에는 리간드가 존재한다. 리간드는 처리 중에 NiO 전구체의 용해를 촉진하지만 최종 장치에서는 전하 이동을 방해하는 단점을 가진다. 따라서 원하는 정공 수송 특성을 얻으려면, 후처리 공정을 통하여 리간드를 제거해 주어야 한다. 이러한 리간드를 제거하려면 400 °C 이상의 어닐링이 필요하다. 따라서, 결과적으로 역구조의 태양전지는 졸-겔 기반 NiO 전구체 용액으로 제조할 수 없다. 반면에, 본 출원의 NiO 나노 입자는 리간드가 없고(도 1(c) 참조), 어닐링이 필요하지 않으며, 광 활성층을 손상시키지 않으면서도, 고품질 NiO HTL을 형성할 수 있다.

[0094] NiO 나노 입자 분말의 평균 직경은 4 내지 5 nm일 수 있다. NiO 나노 입자 분말의 결정화 특성을 조사하기 위해, 고해상도 X- 선 회절 분광법(HR-XRD)을 수행하여 그 결과를 도 3에 나타낸다. 도 3에 도시한 바와 같이, NiO 나노 입자는 면심 중심 입방(fcc) 구조와 평균 입자 크기가 4.88 nm임을 확인할 수 있다.

[0095] 전반적으로 XRD에서 계산된 평균 입자 크기는 TEM 관찰에서 얻은 평균 입자 크기와 일치함을 확인할 수 있다. 도 1(d)는 NiO HTL을 사용하는 역구조 PSC의 에너지 레벨 다이어그램을 도시한다.

[0096] 여기서, 전자 수송층에는 용액 처리 가능한 ZnO 나노 입자 현탁액을 사용한다. PTB7-Th 및 비폴러렌 수용체 IEICO-4F를 활성 물질로 사용한다.

[0097] 종래의 용액 처리 가능한 NiO 용액은 소수성 활성층 상에 스핀 코팅이 어려워 역구조 태양전지를 제조하는 데 사용할 수 없다. 이러한 습윤성 문제로 인해 일반적으로 증착된 정공수송층에 수많은 핀홀을 생성한다. 전구조의 경우와 달리, 역구조 태양전지 내의 이러한 핀홀은 상부 전극을 증착하는 동안 금속 전극 재료로 채워질 수 있다. 이러한 금속으로 채워진 핀홀은 반대 전하의 계획되지 않은 전하 수송 경로로 작용하여, 태양전지의 성능을 상당히 악화시킬 수 있다.

[0098] PTB7-Th: IEICO-4F 광활성층 디지털 이미지와 정공수송층으로서, e-MoOx, 2-butanol 미포함 s-NiO 및 2-butanol 포함 s-NiO 정공수송층이 도포된 샘플이 디지털 이미지를 도 4에 도시한다. 습윤성을 개선하기 위해 DI water의 일반적인 용매는 초기에 DI water (30 %)와 isopropyl alcohol (IPA, 70 %)의 혼합 용액으로 대체될 수 있다. 도 4에 도시한 바와 같이, 이러한 IPA 수용액조차도 도 4c에 도시된 것처럼 활성층 위에 투명하고 균일한 필름을 생성하지 못한다. 물/IPA 용매의 IPA 함량을 증가시키면 NiO 나노 입자의 용해도가 크게 감소한다. 관찰된 불량한 필름 형태는 IPA 용매의 빠른 증발로 인한 것이다. 따라서, PEDOT:PSS 정공수송층의 용액 기반 증착에 Triton X-100 용매 첨가제를 사용하여 소량의 2-부탄올을 첨가하여 용매 증발을 늦출 수 있다. 도 4(d)에 도시한 바와 같이, 이 첨가제를 사용하여 증착된 NiO 필름은 명확하고 균일한 거시적 형태를 보여준다. 2-Butanol은 커핑 효과(CRE)를 억제하여, 용액 처리 2D 크리스탈 잉크의 균일한 잉크젯 인쇄를 가능하게 한다. 증착 방법이 상이할지라도, 표면 장력이 증가하여, 습윤성이 증가하기 때문에, 동일한 CRE 억제 효과가 더 큰 필름 균일성을 나타낸다. 활성층에 도포된 NiO 용액의 접촉각을 측정하여, 2-부탄올을 포함하는 NiO 용액의 향상된 습윤성을 확인할 수 있다. 도 4에 도시한 바와 같이, 2-부탄올이 포함된 NiO 용액은 2- 부탄올이 없는 경우에 비해 접촉각이 분명히 더 작다.

[0099] 고분자 활성층 상의 NiO 필름의 미세한 형태를 확인하기 위하여 원자력 현미경 (AFM)으로 조사하였다. PTB7-Th: IEICO-4F 광활성층의 AFM 이미지와 정공수송층으로서, e-MoOx, 2-butanol 미포함 s-NiO 및 2-butanol 포함 s-NiO 정공수송층이 도포된 샘플이 AFM 이미지를 도 5에 도시한다.

[0100] 도 5에 도시한 바와 같이, 2-부탄올을 포함하는 경우 명확한 형태가 나타나며 클러스터 응집이 적었다. 이를 통해 2- 부탄올로 인하여 고분자 활성층 상에 균일하고 연속적인 NiO 필름이 형성되는 것을 확인할 수 있었다.

- [0101] PTB7-Th: IEICO-4F 광활성층 샘플과 ITO 기판에 도포된 e-MoO_x, 2 및 2-butanol 포함 s-NiO 정공수송층을 포함하는 샘플의 투과 스펙트럼을 측정하여 도 6에 도시한다. 도 6에 도시한 바와 같이, e-MoO_x 및 s-NiO 필름의 밴드 갭은 각각 3.24 및 3.6 eV로 계산되었으며, 이러한 결과는 MoO_x 및 NiO에 대한 종래에 알려진 값과 일치함을 확인할 수 있었다.
- [0102] 태양전지의 특성을 조사하기 위하여 전류 밀도 (J) 대 전압 (V) 특성을 측정하였다.
- [0103] 전구조 벌크 헤테로 접합 폴리머 태양 전지는 ITO / s-NiO / PTB7-Th : IEICO-4F / ZnO / Al 구조를 사용하여 제작되었다. 패터화된 인듐 주석 산화물 (ITO) 기판을 탈 이온수, 아세톤 및 이소 프로필 알코올에서 차례로 초음파 처리하고, 몇 시간 동안 100 °C의 오븐에서 건조하였다. 건조 후 기판은 친수성을 높이기 위해 60 분 동안 UV로 처리하였다. NiO 필름을 2단계 스핀 코팅 공정을 사용하여 세척한 ITO에 코팅하였다. 2000 rpm에서 30 초 동안 코팅하고 9000 rpm에서 30 초 동안 건조하여 열을 가하지 않고 잔류 알코올 용매를 제거하였다. NiO 필름은 완전한 건조를 위해 실온에서 30분 동안 공기 중에 두었다. 그런 다음 NiO 필름을 질소가 채워진 글로브 박스에 넣어 태양 전지 활성층을 증착하였다. PTB7-Th와 IEICO-4F의 혼합 용액 (1 : 1.5 중량)은 상 분리를 개선하기 위해 첨가제로 4 % CN과 함께 클로로 벤젠에 용해하여 준비하였다. 용액을 사용하기 전에 1 일 동안 교반하였다. PTB7-Th:IEICO-4F 혼합 용액의 경우 2단계 스핀 코팅 공정을 사용하여 폴리머 활성 층을 NiO 층에 증착하였다. 혼합된 용액을 0.45 μm PTFE 주사기 필터에 통과시킨 다음 1400rpm에서 NiO 층에 스핀 코팅한 다음 9000rpm에서 회전시켜 잔류 CN 첨가제를 제거하였다. ZnO 나노 입자 용액 (IPA에서 2.5wt %)을 IPA에서 1 : 5의 비율로 추가 희석한 다음 5000rpm에서 활성층 위에 스핀 코팅하였다. 장치를 실온에서 30분 동안 글로브 박스에서 건조시키고 증발 챔버에 두었다. 다음으로, 100 nm의 Al이 10⁻⁶ Torr 미만의 고진공 하에서 증착되었다. 금속 새도우 마스크로 정의된 장치의 활성 표면적은 0.13cm²였다.
- [0104] 비교예로서 사용하기 위하여, NiO 층을 대체하여 PEDOT:PSS (CLEVIOS PH1000)를 ITO 기판 위에 5000rpm으로 스핀 코팅하고 공기 중에서 150 °C에서 어닐링하였다.
- [0105] 역구조 벌크 헤테로접합 폴리머 태양 전지는 ITO / ZnO / PTB7-Th : IEICO-4F / s-NiO / Ag 구조를 사용하여 제작되었다. ZnO 나노 입자 용액 (IPA에서 2.5wt %)을 IPA에서 1 : 2의 비율로 추가로 희석한 다음 ITO 기판 위에 증착 한 다음 150 °C에서 10 분 동안 어닐링하였다. ZnO 필름을 실온으로 냉각시키고 질소 충전 글로브 박스에 넣어 태양 전지 활성층을 증착시켰다. PTB7-Th:IEICO-4F 혼합 용액을 1400rpm에서 ZnO 층에 스핀 코팅한 다음 9000rpm에서 회전시켰다. 다음으로 NiO 수용액 (IPA 70 %, 2- 부탄올 100 μL)을 활성층 위에 1000rpm에서 30 초 동안 스핀 코팅한 후 5000rpm에서 5 초 동안 회전시켰다. 장치는 후처리없이 글로브 박스 내부에서 10 분 동안 건조되었다. 장치를 증발 챔버에 넣고 100 nm의 Ag를 10⁻⁶ Torr 미만의 고진공하에 증착하였다. 장치의 활성 표면적은 0.13cm²였다. 또 다른 비교예를 위해, 활성층 증착 후 소자를 증발 챔버에 배치하여 10⁻⁶ Torr 미만의 고진공 하에서 5 nm의 MoO₃ 및 100 nm의 Ag 증착을 허용하였다.
- [0106] 증발 MoO_x (e-MoO_x) 및 NiO (s-NiO)의 흡수 및 투과 스펙트럼은 UV-VIS 분광 광도계 (Varian, Carry 5000)를 사용하여 측정되었다. e-MoO_x 층과 NiO 층의 표면 형태는 AFM (Nanocute, SII NanoTechnology)에 의해 측정되었다. PEDOT:PSS 층과 NiO 층의 표면 전위는 AFM 기기의 Kelvin probe force microscopy mode를 사용하여 측정되었다. UPS 및 XPS는 He-I 광자 에너지 21.22 eV for UPS와 단색 Al-Kα X-ray gun of photon energy 1486.6 eV for XPS가 장착된 ESCALAB 250-XI 표면 분석 시스템으로 수행되었다. 분석 시스템의 기본 진공 압력은 약 10⁻⁷ Torr였다. Fermi 가장자리는 깨끗한 Au 필름을 사용하여 보정되었고 모든 스펙트럼은 결정된 Fermi 수준과 관련하여 플롯되었다. 모든 XPS 측정은 새로 증착된 Au 필름의 Au 4f7/2 코어 수준 (83.98 eV)을 참조하여 보정되었다. Bruker Invenio R 분광기를 사용하여 FTIR 분광법을 수행하였다. 폴리머 활성층의 두께는 스타일러스 프로파일 로메트리 (Bruker Dektak XT)를 사용하여 결정되었다. 다양한 정공 수송층 (HTL, 즉 NiO 및 e-MoO_x)의 정공 이동성은 정상 상태 공간 전하 제한 전류 (SCLC) 방법으로 측정되었다. 정공 전용 장치의 구조는 ITO / PEDOT : PSS/PTB7-Th : IEICO-4F / HTLs / Ag이다. 활성층/정공수송층의 정공 이동도는 J0.5 대 V의 기울기를 사용하여 SCLC 트랩이없는 체제에서 Mott-Gurney 법칙에 의해 결정되었다. 임피던스 분석기 (IVIUM tech, IviumStat)을 사용하여 1MHz ~ 1Hz의 주파수 범위에서 광전자 주파수 응답을 측정하였다.
- [0107] 2-부탄올을 포함하는 s-NiO의 정공수송층을 포함하는 PTB7-Th : IEICO-4F 기반의 역구조 태양전지의 전류 밀도 (J) 대 전압 (V) 특성 및 외부 양자 효율(EQE) 스펙트럼을 측정하여 도 7(a) 및 (b)에 도시한다. 도 7(a) 및 (b)에는 e-MoO_x 및 정공수송층이 없는 역구조 태양전지의 전류 밀도 대 전압 특성과 외부 양자 효율 스펙트럼의

결과 그래프를 추가하여, 이들을 비교한다.

[0108] 정공수송층은 태양전지의 고효율을 달성하는 데 매우 중요한 역할을 한다. 정공수송층이 없는 태양전지는 개방 회로 전압(VOC) 및 단락 전류 (JSC)에서 큰 손실을 나타내어, 전력 변환 효율(PCE)이 저하된다. 이러한 태양전 지는 2.6 %의 현저히 낮은 PCE를 보였으며, J_{SC} 는 20.99 mA cm^{-2} , V_{OC} 는 0.286V, 채움 계수 (FF)는 43.4 %였다. 이러한 낮은 효율은 주로 고분자 활성층과 양극 전극 사이의 계면에서 정공과 전자의 재결합으로 인해 발생한다. e-MoO_x를 사용한 태양전지는 11.22 % PCE, 24.12 mA cm^{-2} 의 J_{SC} , 0.708 V의 VOC 및 65.7 %의 FF의 훨씬 더 나은 전체 태양전지 성능을 나타낸다. s-NiO 정공수송층을 사용하는 역구조 태양전지는 11.23 %의 PCE, 23.99 mA cm^{-2} 의 JSC, 0.719 V의 V_{OC} 및 65.1 %의 FF로 e-MoO_x 정공수소층을 사용하는 태양전지와 유사한 성능을 나타낸다.

[0109] 하기 표 1에 태양 전지의 성능에 대하여 측정된 매개 변수 및 결과 값을 나타내며, 도 8에 그 결과 그래프를 도 시한다.

표 1

	구조	구분	JV J_{SC} [mA cm^{-2}]	EQE J_{SC} [mA cm^{-2}]	V_{OC} [V]	FF [%]	Best PCE [%]
비교예1	ITO/ZnO/Active/Ag	정공수송층 없음	20.99	19.72	0.286	43.4	2.60
비교예2	ITO/ZnO/Active/Ag	e-MoO _x	24.12	23.79	0.708	65.7	11.22
실시예1	ITO/ZnO/Active/HTL/Ag	s-NiO	23.99	23.01	0.719	65.1	11.23
비교예3	ITO/HTL/Active/ZnO/Al	정공수송층 없음	21.88	20.06	0.512	31.3	3.51
비교예4	ITO/Active/ZnO/Al	e-MoO _x	24.18	23.20	0.725	63.9	11.20
실시예2	ITO/HTL/Active/ZnO/Al	s-NiO	24.20	23.01	0.713	65.0	11.22

[0111] (광활성층은 PTB7-Th:IEICO-4F임)

[0112] 여기서, s-NiO HTL에는 사후 어닐링 공정을 수행하지 않았으며, 완전한 증착 공정은 NiO 나노 입자 현탁액을 유 기 활성층에 스핀 캐스팅 한 다음 글러브 박스에서 10 분 동안 건조하였다.

[0113] s-NiO 층 위에 유기 광활성층을 스핀 캐스팅하는 것은 어렵지 않다. PEDOT:PSS 또는 s-NiO를 사용하는 PTB7-Th:IEICO-4F의 기반 전구조의 비 풀러렌 태양 전지의 J-V 특성 및 EQE 스펙트럼을 측정하여 도 7(c) 및 7(d)에 도시한다.

[0114] s-NiO 정공수송층을 사용하는 전구조의 태양 전지는 포스트 어닐링 공정을 적용하지 않고도, 11.22 %의 높은 PCE를 나타내었다. 이러한 태양전지는 PEDOT:PSS 정공수송층으로 제작된 전구조 태양 전지의 PCE와 유사하다.

[0115] 도 9는 정공수송층이 없는 경우, PEDOT:PSS 정공수송층인 경우 및 s-NiO 정공수송층인 경우 PTB7-Th:IEICO-4F의 기반전구조 태양 전지의 J_{SC} , V_{OC} , FF 및 PCE를 측정한 결과그래프이다.

[0116] 도 9에 도시한 바와 같이, PEDOT:PSS는 우수한 HTL성능을 확보하기 위하여, 120-150 도에서 어닐링 되어야 한다. 이에 반하여, 본 출원의 s-NiO 층은 어닐링이 불필요하다. 따라서 s-NiO는 물-투-물 대량 생산에 적합한 물질이다.

[0117] e-MoO_x 및 s-NiO HTL의 전하 수송 및 재결합 특성을 비교하기 위하여, JSC 및 VOC의 광도 의존성, 정공 이동성 및 임피던스 스펙트로스코피를 측정하였다.

[0118] 도 10은 J_{SC} 및 V_{OC} 의 광도 의존성(a 및 b), 정공 이동성(c) 및 정공수송층이 없는 경우, e-MoO_x의 경우 및 s-NiO의 경우 암조건에서 IS(Impedance spectroscopy) 측정값의 Nyquist plot(d)를 도시한다.

[0119] 도 11은 다양한 광 세기에 따른 e-MoO_x의 경우 및 s-NiO의 경우의 J-V특성을 도시한다.

[0120] e-MoO_x 또는 s-NiO 정공수송층을 사용하는 태양 전지는 모두 0.94의 동일한 α 값으로 광도에 대한 JSC의 선형 의존성을 보였다. 일반적으로 J_{SC} 는 $J_{SC} \propto I \alpha$ (α 는 데이터의 선형 피팅에서 얻은 값)로 표현할 수 있는 광도

(I)에 대한 power-law 의존성을 보인다. $\alpha = 1$ 값은 bimolecular recombination이 제거된 이상적인 경우에 해당하고, 두 종류의 태양 전지에서 관찰된 $\alpha = 1$ 과의 작은 편차는, 두 장치의 단락 상태에서 bimolecular recombination이 상대적으로 약하다는 것을 나타낸다. e-MoOx 또는 s-NiO 정공수송층을 갖는 두 종류의 태양 전지의 또 다른 유사성은 VOC의 광도 의존성에서 관찰된다. V_{oc} 는 $V_{oc} \propto n (kT / q) \ln(I)$ (k 는 볼츠만 상수, T 는 절대 온도, q 는 기본 전하 및 이상 계수 n 은 피팅에서 결정)로 표현될 수 있는 광도의 로그 ($\ln I$)와 선형 관계를 나타낸다. bimolecular recombination은 n 값이 거의 일치할 때 우세한 반면, Shockley-Read-Hall recombination (monomolecular recombination)은 unity(1)보다 큰 n 값에서 우세하다.

[0121] V_{oc} 의 광도 의존성과 관련하여 e-MoOx 정공수송층을 포함하는 전지의 n 값은 $1.080 (kT / q)$ 이며, s-NiO 정공수송층을 포함하는 태양 전지의 n 값은 $1.098 (kT / q)$ 이다. 두 태양 전지 모두 n 값이 1.0보다 높지만 거의 1.0에 가까워서 일반적으로 고분자 활성층과 정공수송층 사이의 계면에서 결합 상태에서 발생하는 monomolecular recombination이 우세하다. s-NiO 정공수송층을 포함하는 태양 전지는 n 값이 약간 더 높았지만, 용액 공정에 의해 증착된 s-NiO는 열 증발에 의해 증착된 e-MoOx와 유사한 수준의 trap-assisted recombination을 나타내며, 이러한 결과는 결합과 관련하여 s-NiO의 품질이 e-MoOx의 품질과 거의 동일함을 나타낸다.

[0122] 도 10(c)는 ITO / PEDOT:PSS / PTB7-Th : IEICO-4F / (e-MoOx 또는 s-NiO) / Ag 구조를 가진 정공-전용 장치로부터 정공 이동도에 대한 분석을 도시한다. 정공 이동도는 정상 상태 공간 전하 제한 전류 (space-charge-limited current, SCLC) 방법으로 결정되며, 정공 이동도는 정공수송층을 통해 고분자 활성층에서 양극으로 이동하는 정공의 이동 도로 정의된다.

[0123] 고분자 활성층의 두께는 110nm이고, 유전 상수는 3이며, s-NiO 정공수송층을 사용한 태양 전지의 추출된 정공 이동도는 $3.39 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 이고, e-MoOx HTL을 사용하는 태양 전지의 경우 $3.56 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 이다. 이를 통해, e-MoOx 및 s-NiO 정공수송층이 유사한 정공 수송 특성을 가짐을 확인할 수 있다.

[0124] 계면에서 e-MoOx와 s-NiO 정공수송층의 차이를 조사하기 위해 임피던스 분광법 (IS)을 어두운 조건에서 수행하였다. 도 10(d)는 대조군으로서 정공수송층이 없는 장치에 대한 플롯과 함께, e-MoOx와 s-NiO 정공수송층을 포함한 장치에 대한 IS 측정의 Nyquist 플롯을 도시한다. 모든 Nyquist 플롯은 transmission line이 없는 하나의 반원을 도시한다.

[0125] transmission line이 없다는 것은 recombination 저항 (R_{rec})이 수송 저항 (R_{tr}) 보다 우세함을 보여준다. 이러한 강력한 recombination 조건에서 암흑 상태 IS 데이터는 일반적으로 Gerischer 임피던스 모델을 사용하여 해석되고, Gerischer 저항 (R_G)은 R_{rec} 및 R_{tr} 곱의 제곱근으로 정의된다. 강력한 recombination 하에서 R_{rec} 는 R_G 와 동일하다. 정공수송층이 없는 장치는 가장 낮은 real-part impedance를 나타내며, 이는 가장 적은 recombination 저항(즉, 가장 높은 재결합 확률)을 가짐을 의미한다. 또한, s-NiO 정공수송층이 있는 장치가 e-MoOx 정공수송층이 있는 장치에 비하여 더 낮은 recombination 저항을 나타낸다. 전체 장치의 성능은 이 두 장치 사이에 크게 다르지 않지만, 열 증발에 의해 증착된 e-MoOx는 계면에서 recombination 측면에서 다소 더 나은 성능을 나타낸다. 이러한 IS 결과는 V_{oc} 의 광도 의존성과 일치한다. V_{oc} 의 광도 의존성에 대한 이전 측정에서 s-NiO 정공수송층을 사용하는 장치에 대해 약간 더 높은 n 값을 나타낸다.

[0126] s-NiO 정공수송층의 특성을 조사하기 위하여 X-선 광전자 분광법 (XPS) 및 자외선 광전자 분광법 (UPS)을 수행하였고, 그 결과 그래프를 도 12에 도시한다.

[0127] 도 12(a) 및 (b)는 s-NiO 필름의 Ni $2p_{3/2}$ 및 O $1s$ 상태의 XPS 스펙트럼을 도시한다. 관찰된 Ni $2p_{3/2}$ 상태는 3개의 피크로 나눌 수 있다. 860.9 eV를 중심으로 하는 넓은 피크는 NiO의 흔들림(shake-up) 위치에 해당하는 피크이고, 853.7 eV를 중심으로 피크는 Ni^{2+} 에 할당된 피크이며, 855.4 eV를 중심으로 피크는 NiOOH 및 Ni_2O_3 의 Ni로 구성된 산화 상태 Ni^{3+} 에 해당한다. 관찰된 O $1s$ 상태는 산화 상태 Ni^{2+} 및 Ni^{3+} 에 해당하는 결합 에너지 피크가 각각 529.2 및 531 eV에서 두 개의 피크로 디컨볼 루트될 수 있다. 이러한 XPS 분석을 통해, 니켈 산화물의 조성이 비화학적 양론적이라는 것을 확인하였다.

[0128] 도 12(c) 및 (d)에 각각 도시한 바와 같이, UPS 스펙트럼은 s-NiO 정공수송층의 컷오프 영역과 HOMO 영역을 수집하여, 에너지 레벨 구조를 조사하고 해당 e-MoOx 정공수송층에 대한 스펙트럼과 비교하였다.

[0129] 또한, 전체 UPS 스펙트럼에 대한 결과 그래프를 도 13에 도시한다. 또한, 하기 표 2에 광학밴드갭(optical band

gap), 일함수(work function), 이온 전위(ion potential), 전자 주입 장벽(electron injection barrier) 및 정공 주입 장벽(hole injection barrier)과 같은 UPS에서 추출된 다양한 매개 변수를 나타낸다.

표 2

	E_g (eV)	WF (eV)	IP (eV)	Φ_e (eV)	Φ_h (eV)
ITO	N/A	4.78	N/A	N/A	N/A
PEDOT:PSS	N/A	5.10	N/A	N/A	N/A
e-MoO _x	3.24	5.90	8.47	0.67	2.57
s-NiO	3.60	5.14	5.55	3.19	0.41

UPS 결과로부터 추출한 에너지 밴드 다이어그램은 도 14에 도시한다. 도 14에 도시한 바와 같이, ITO 전극층의 기준 WF는 4.78 eV이고, s-NiO 정공수송층의 WF는 5.14 eV로 PEDOT:PSS의 5.1 eV WF와 유사하고, s-NiO 정공수송층의 정공 추출 장벽은 0.41 eV로 계면에 축적되지 않고 정공 추출에 적합하다. e-MoO_x의 전체 에너지 레벨 구성은 전자 주입에 유리하다. 실제로 MoO_x의 정공 추출 메커니즘은 NiO의 정공 추출 메커니즘과 상이하다. 정공 추출은 PTB7-Th 폴리머의 HOMO가 e-MoO_x의 전도대에 가깝기 때문에 e-MoO_x의 전도대에 있는 전자와 PTB7-Th 폴리머의 HOMO에 있는 정공의 재결합에 의해 발생한다. 이러한 결과로부터, s-NiO는 전형적인 고유 p형 정공 수송을 나타내며, 공액 폴리머로부터 광생성된 정공은 s-NiO의 가전자대를 통해 양극으로 수송된다.

도 15는 KPFM (Kelvin probe force microscopy) 측정으로 조사한 ITO, ITO/PEDOT:PSS, ITO/s-NiO의 표면 전위를 도시한다. 이러한 표면 전위 측정은 UPS 결과와 일치한다.

e-MoO_x가 공기 중에서 쉽게 산화되어 부정확한 결과를 초래할 수 있기 때문에 이 실험에서 e-MoO_x의 표면 전위의 측정을 생략하고, 대신 PEDOT:PSS를 사용한다. s-NiO 층의 측정된 표면 전위는 -583 mV로 PEDOT : PSS의 -533 mV보다 약간 낮았다. ITO의 측정된 표면 전위는 -78mV였다. 낮은 표면 전위는 높은 WF를 나타내기 때문에, s-NiO의 낮은 전위는 PEDOT : PSS에 비해 높은 WF를 의미한다.

PTB7-Th:IEICO-4F 기반의 비폴러렌 태양 전지의 안정성 성능을 실험하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다. 안정성 테스트를 위해 25시간(5분 간격 인터벌) 동안 연속 조명 하에서 e-MoO_x 또는 s-NiO를 포함하는 역구조 태양전지의 J_{sc} , V_{oc} , FF, 및 PCE를 측정하여 도 16에 도시하였다. 비-폴러렌 수용체의 광화학적 안정성과 번인(burn-in) 특성이 낮기 때문에, 비-폴러렌 기반 태양 전지는 폴러렌 기반 태양 전지에 비하여 상대적으로 안정성이 낮다. e-MoO_x 정공수송층을 사용하는 태양 전지에서 PCE의 일부 급속한 저하가 확인되며, s-NiO정공수송층을 사용하는 태양 전지에 보다 나은 PCE를 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

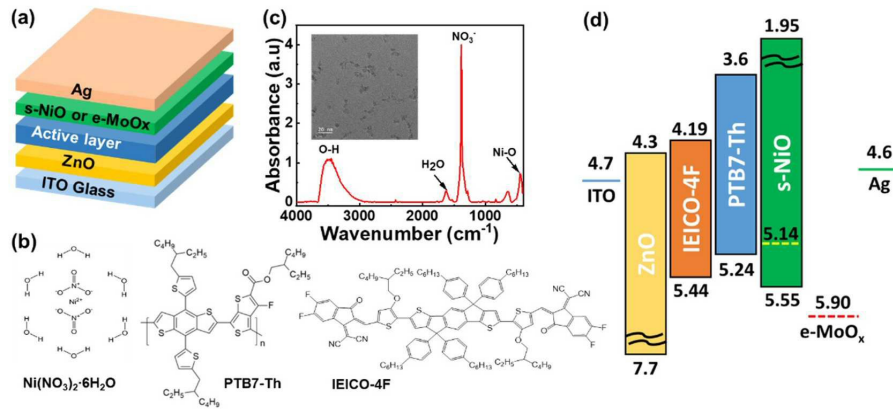
전술한 실험예를 통하여, 본 출원은 어닐링이 필요없고, 실온에서, 용액 처리 가능한 NiO (s-NiO)를 제공할 수 있음을 확인하였다. 도 17은 태양전지의 JS 결과 그래프와 본 출원의 일 실시예에 따른 태양전지의 개략도를 도시한다. 습윤성 문제를 극복하기 위해, 종래의 탈이온수였던 용매를 탈이온수와 이소 프로필알코올과 2-부탄올 첨가제의 혼합 용액으로 대체하였으며, 이를 통해 소수성 활성층 표면에 NiO 나노 입자 현탁액의 증착을 가능하게 하였고, 어닐링이나 UV-오존 처리 없이도 s-NiO 정공수송층을 포함한 역구조 태양전지는 e-MoO_x를 사용하여 제조된 태양전지와 유사한 정도의 효율을 나타낼 수 있음을 확인하였다. 또한 s-NiO 정공수송층을 사용하는 전 구조 태양 전지는 PEDOT: PSS HTL을 사용하는 태양 전지와 유사한 광전지 성능을 나타낼 수 있음을 확인하였다.

특히, 본 출원의 NiO 나노 입자 현탁액은 상업용 PEDOT:PSS 및 e-MoO_x에 비해 제조 비용이 낮기 때문에, 몰-투-몰 공정에 적합하고, 이러한 용액 조성물은 PTB7-Th:IEICO-4F를 기반으로 하는 전구조 및 역구조의 비폴러렌 폴리머 태양 전지 모두에 적용가능하다.

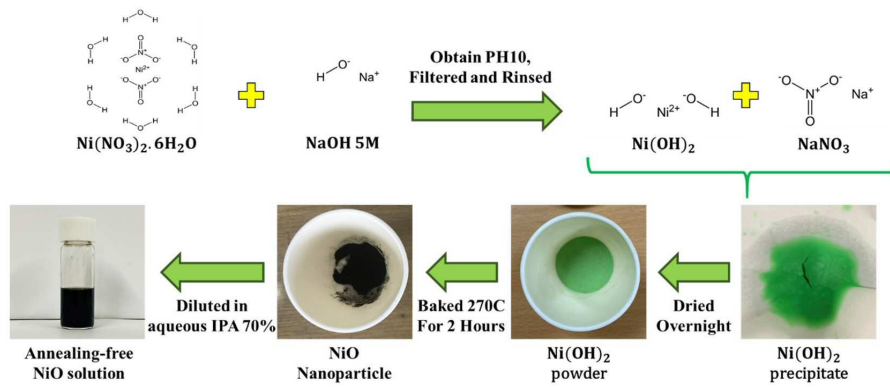
상기에서는 본 출원의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 출원을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

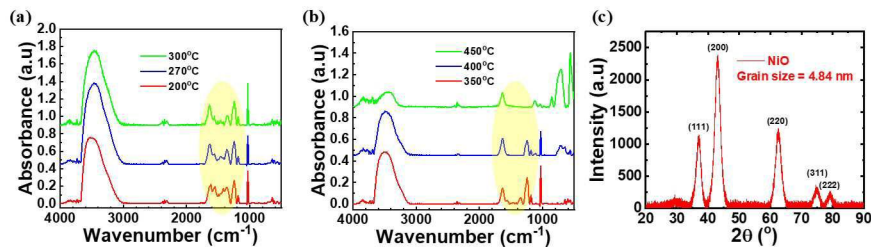
도면1



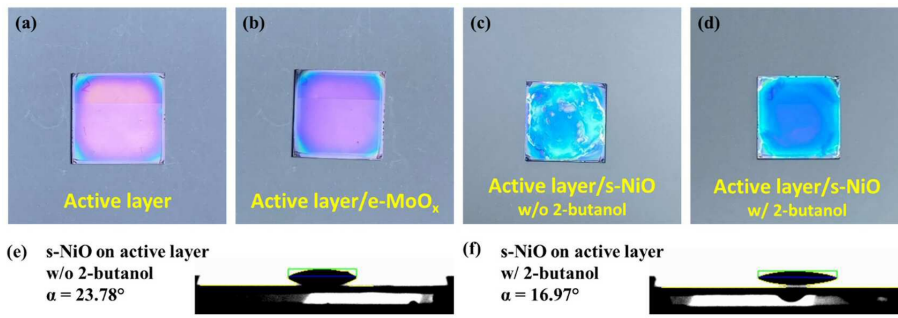
도면2



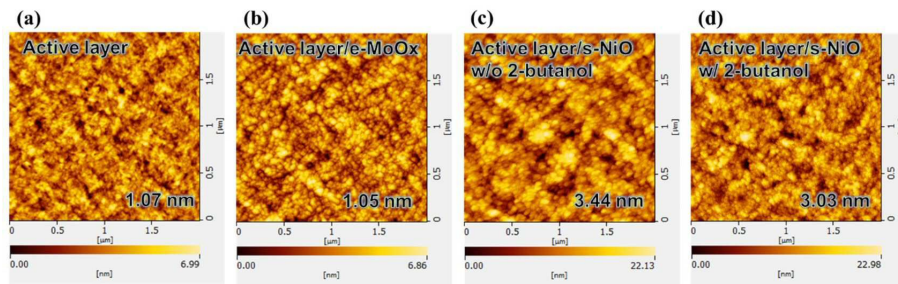
도면3



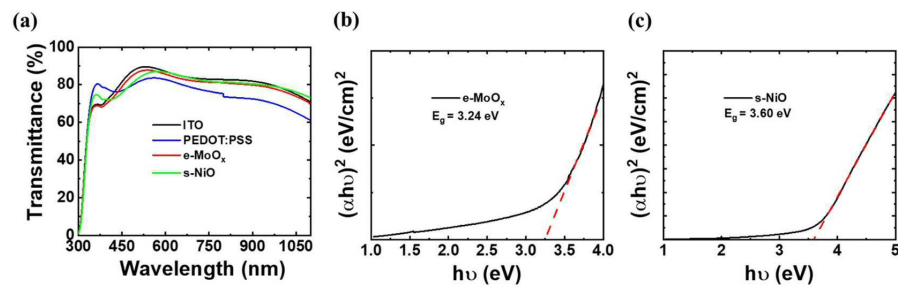
도면4



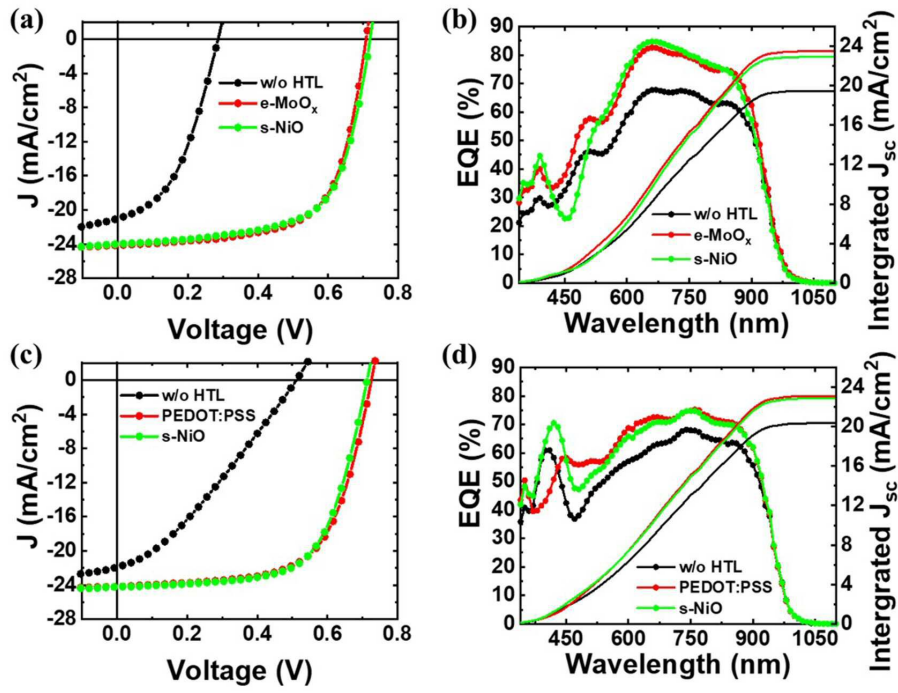
도면5



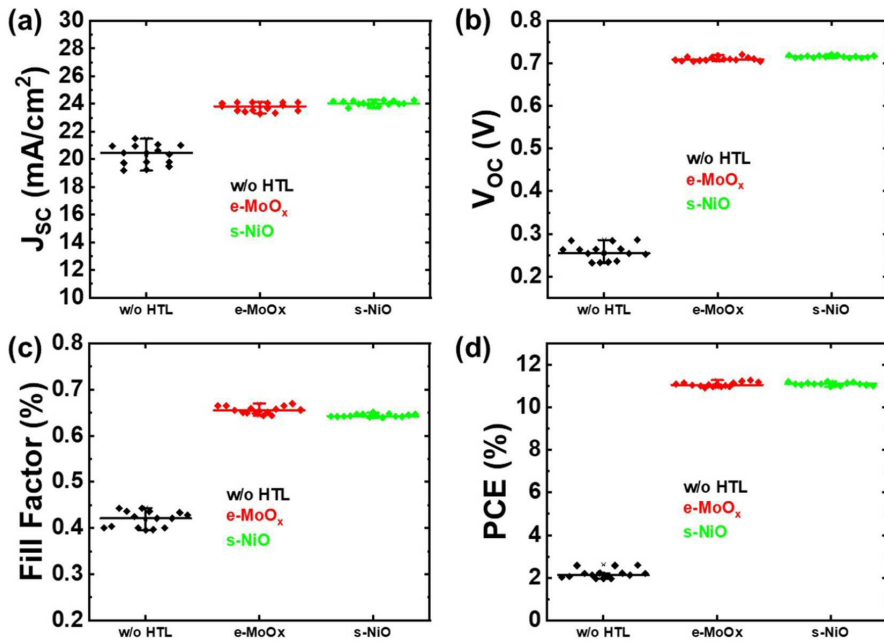
도면6



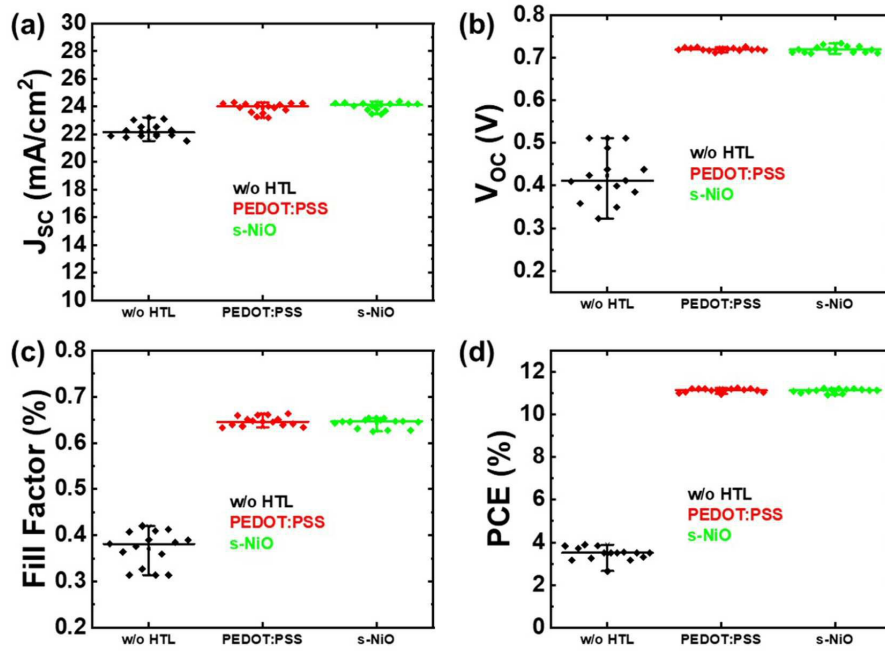
도면7



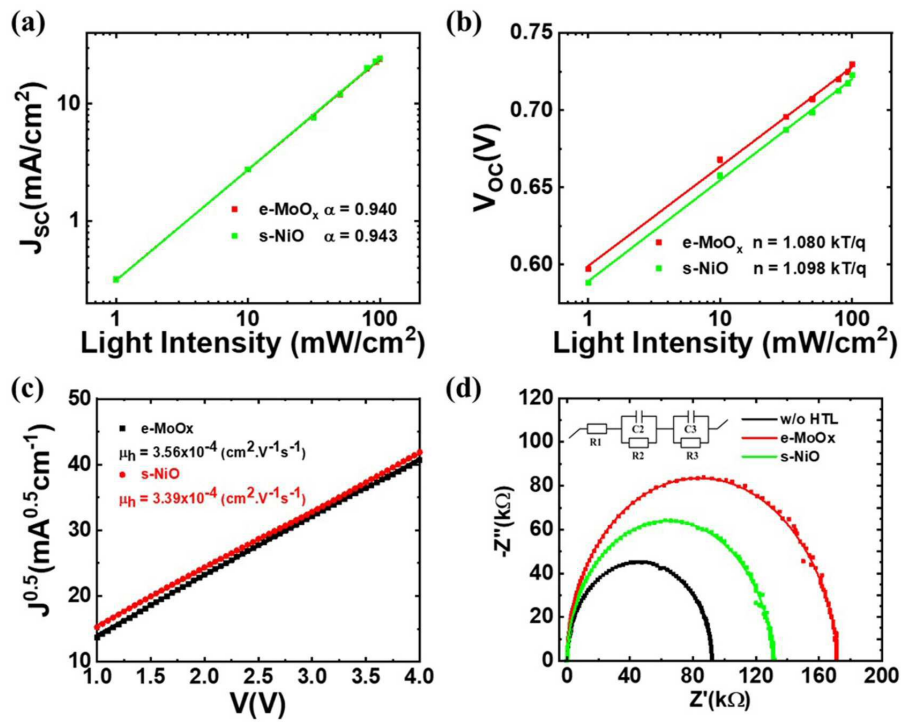
도면8



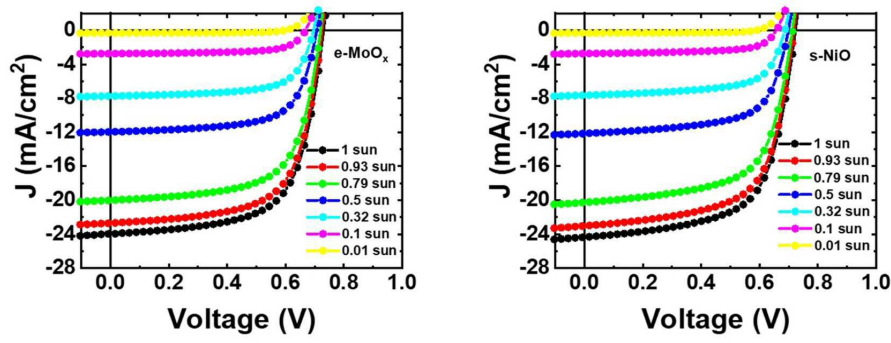
도면9



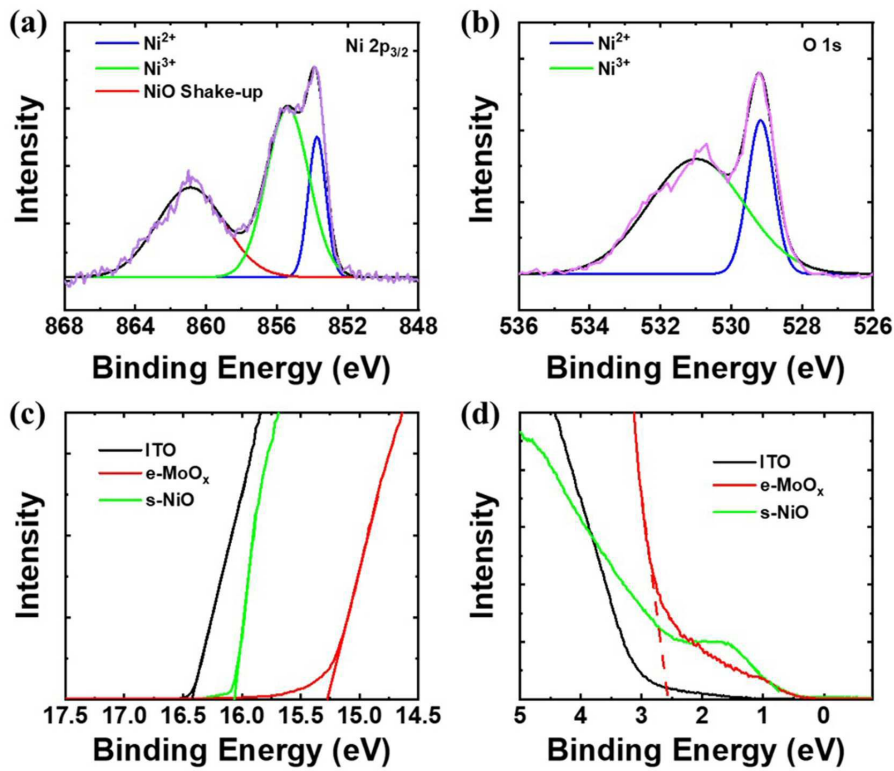
도면10



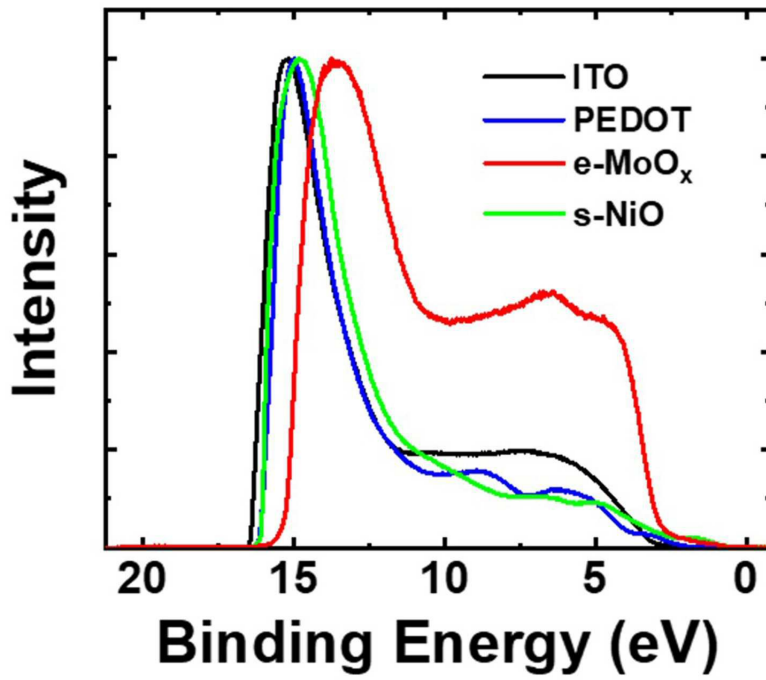
도면11



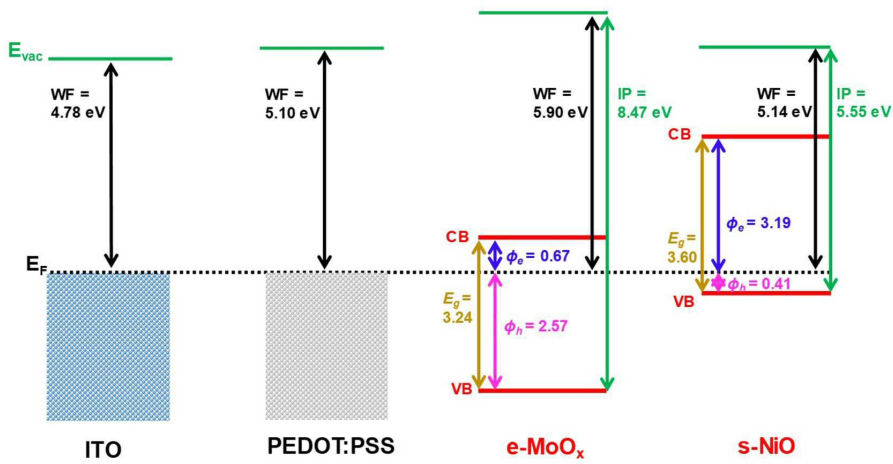
도면12



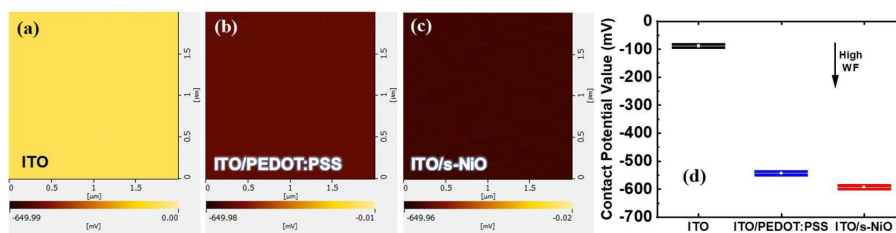
도면13



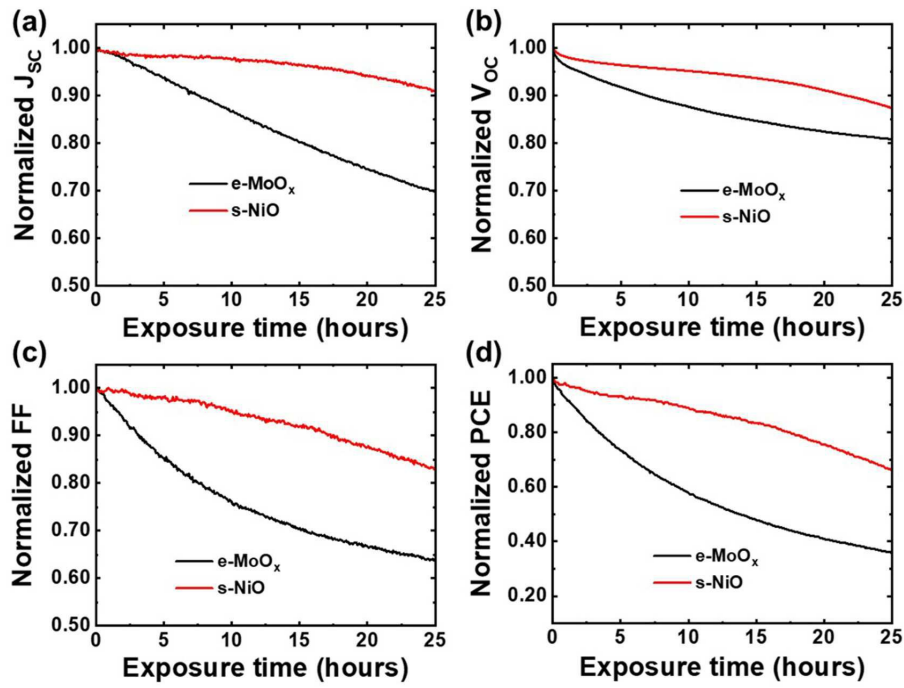
도면14



도면15



도면16



도면17

