(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0084702
(43) 공개일자 2015년07월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*H01L 51/42* (2006.01) *H01L 31/0256* (2006.01)
(52) CPC특허분류
*H01L 51/4213* (2013.01)
*H01L 2031/0344* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0071761(분할)
(22) 출원일자 2015년05월22일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2013-0121787
원출원일자 2013년10월14일
심사청구일자 2013년10월14일

(71) 출원인
**경희대학교 산학협력단**
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
**장진**
서울특별시 서초구 잠원로 88, 302동 908호 (잠원동, 신반포7차아파트)
**김형필**
서울특별시 동대문구 경희대로 26 (회기동)
(74) 대리인
**송인호, 최관락**

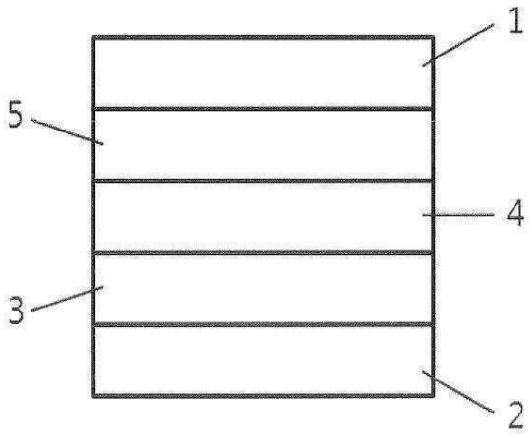
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 **유기 전자소자, 태양전지 및 그의 제조방법**

## (57) 요 약

본 발명은, PEDOT:PSS에 텅스텐 옥사이드와 같은 재료가 블랜딩된 혼합용액을 이용하여 단일층으로 정공수송층을 형성하는 것으로서, 안정된 정공의 원활한 이동을 보장하여 우수한 안정성과 고성능의 유기 태양전지를 구현할 수 있다.

*대 표 도* - 도1



(52) CPC특허분류
*Y02E 10/549* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 10045269
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 산업융합원천기술개발
연구과제명 AMOLED TV용 Soluble TFT 및 화소 형성 소재/공정 기술개발
기 여 율 1/1
주관기관 경희대학교산학협력단
연구기간 2013.05.01 ~ 2018.04.30

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

양극, 정공수송층, 광활성층, 전자수송층, 및 음극을 포함하는 유기 태양전지에 있어서,

상기 정공수송층은, PEDOT:PSS에 텅스텐 옥사이드($WO_x$), 그라핀 옥사이드(GO), CNT, 몰리브덴 옥사이드($MoO_x$), 바냐듐 옥사이드($V_2O_5$) 및 니켈 옥사이드($NiO_x$)그룹에서 선택된 적어도 하나 또는 이들의 조합이 블랜딩된 것이며,

상기 PEDOT:PSS 내의 텅스텐 옥사이드($WO_x$), 그라핀 옥사이드(GO), CNT, 몰리브덴 옥사이드($MoO_x$), 바냐듐 옥사이드($V_2O_5$) 및 니켈 옥사이드($NiO_x$) 중 적어도 하나가 10 퍼센트 내지 50 퍼센트의 부피비를 가지며,

상기 정공수송층 형성 후 미리 설정된 온도 및 시간 동안 1차 열처리되고, 상기 정공수송층 상에 양극을 형성한 후 미리 설정된 온도 및 시간 범위에서 2차 열처리되는 것을 특징으로 하는 유기 태양전지.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 정공수송층은, 상기 PEDOT:PSS 내의 텅스텐 옥사이드(WOx)가 50 퍼센트의 부피비를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 태양전지.

### 청구항 3

진공증착공정에 의해 기판 상에 음극을 형성하는 단계;

상기 음극 상에 전자수송층을 형성하는 단계;

상기 전자수송층 상에 광활성층을 형성하는 단계;

용액공정에 의해 상기 광활성층 상에 정공수송층을 형성하는 단계;

상기 정공수송층 형성 후 미리 설정된 온도 및 시간 동안 1차 열처리하는 단계;

상기 정공수송층 상에 양극을 형성하는 단계; 및

상기 양극 형성 후 미리 설정된 온도 및 시간 범위에서 2차 열처리하는 단계를 포함하되,

상기 정공수송층은, 텅스텐 옥사이드($WO_x$), 그라핀 옥사이드(GO), CNT, 몰리브덴 옥사이드($MoO_x$), 바냐듐 옥사이드($V_2O_5$) 및 니켈 옥사이드($NiO_x$) 그룹에서 선택된 적어도 하나 또는 이들의 조합과 PEDOT:PSS가 혼합한 용액으로 성막되며,

상기 PEDOT:PSS 내의 텅스텐 옥사이드(WOx), 그라핀 옥사이드(GO), CNT, 몰리브덴 옥사이드($MoO_x$), 바냐듐 옥사이드($V_2O_5$) 및 니켈 옥사이드($NiO_x$) 중 적어도 하나가 10 퍼센트 내지 50 퍼센트의 부피비를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 태양전지 제조 방법.

### 청구항 4

양극, 정공수송층, 전자수송층, 및 음극을 포함하는 유기 전기소자에 있어서,

상기 정공수송층은, PEDOT:PSS에 텅스텐 옥사이드($WO_x$), 그라핀 옥사이드(GO), CNT, 몰리브덴 옥사이드($MoO_x$), 바냐듐 옥사이드($V_2O_5$) 및 니켈 옥사이드($NiO_x$)그룹에서 선택된 적어도 하나 또는 이들의 조합이 블랜딩된 것이며,

상기 PEDOT:PSS 내의 텅스텐 옥사이드($WO_x$), 그라핀 옥사이드(GO), CNT, 몰리브덴 옥사이드($MoO_x$), 바냐듐 옥사

이드($V_2O_5$) 및 니켈 옥사이드($NiO_x$) 중 적어도 하나가 10 퍼센트 내지 50 퍼센트의 부피비를 가지며,

상기 정공수송층 형성 후 미리 설정된 온도 및 시간 동안 1차 열처리되고, 상기 정공수송층 상에 양극을 형성한 후 미리 설정된 온도 및 시간 범위에서 2차 열처리되는 것을 특징으로 하는 유기 전자소자.

## 발명의 설명

### 기 술 분 야

[0001] 본 발명은 유기 전자소자, 태양전지 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 고성능 및 고안정성을 갖는 유기 전자소자, 태양전지 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

### 배 경 기 술

[0002] 태양전지는 빛에너지를 전기에너지로 직접 변환시켜 주는 소자로서, 상용화 초기에는 높은 변환효율을 갖는 결정질 실리콘 태양전지에 대한 연구가 활발하였으나, 높은 생산 단가, 무게 및 유연성에 한계가 있어, 최근 유기 태양전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0003] 유기 태양전지는 값싼 유기물을 사용함과 동시에 용액공정을 통한 대면적화가 가능하여 높은 생산성을 기대할 수 있을 뿐 아니라, 전체 소자의 두께가 수백 ㎚에 불과하여 플렉시블(flexible)하게도 제작할 수 있기 때문에, 초소형 또는 이동통신용 기기 등의 새로운 용도의 전원으로 응용 가능성 높은 바, 최근 무기태양전지가 사용될 수 없는 시장을 중심으로 유기 태양전지의 수요의 폭발적인 수요가 예상되고 있다.

[0004] 유기 태양전지는 금속-유기 반도체(광활성층)-금속 구조로 간단히 나타낼 수 있는데, 주로 높은 일함수를 갖는 투명전극인 ITO(Indium tin oxide)를 양극으로 하고, 낮은 일함수를 갖는 Al이나 Ca 등을 음극 물질로 사용한다. 광활성층은 100㎚ 정도의 두께를 가진 전자공여체(Electron donor)와 전자수용체(Electron acceptor)의 2층 구조(D/A bilayer structure) 또는 벌크-헤테로정션(bulk-heterojunction((D+A) blend)) 구조를 이용하는데, 경우에 따라서는 전자의 공여-수용(donor-acceptor) 층 사이에 후자의 벌크-헤테로정션(bulk-heterojunction) 구조가 끼어있는 혼합구조(D/(D+A)/A)를 이용하기도 한다.

[0005] 그런데, 유기 태양전지의 광전류 및 효율을 제한하는 큰 문제 중의 하나는, 벌크 상태에서 유기물의 낮은 전하 이동도이다. 유기물 반도체는 분자구조상으로나 결정학적으로 결함이 많아, 전하 이동도가 무기물의 그것에 비해 매우 낮다. 예를 들어, 반도체 고분자/$C_{60}$의 경우, 매우 높은 전자-정공 분리효율에도 불구하고 광전류가 낮은 이유가 이러한 전하의 낮은 이동도 때문이라고 여겨지고 있다. 특히, 유기 반도체에서는 전자의 이동도가 정공의 이동도보다 일반적으로 낮은데, 이러한 낮은 전하 이동도는 유기 발광소자와 같은 유기 반도체 소자에서도 항상 문제시되어왔다(비특허문헌 1 참조; 이로써 비특허문헌 1의 내용은 종래의 기술로서, 본 명세서의 내용으로 전부 인용된다).

[0006] 이에, 전하의 이동도를 향상시키려는 노력들이 경주되고 있는데, 유기박막 태양전지 소자 제작시 표면형상을 잘 제어하여 전하의 이동도를 향상시키거나, 각 전극에서 전하의 원활한 주입을 위해 전극과 유기박막 사이에 버퍼층을 첨가하여 전극과 유기물 계면 사이의 에너지 장벽을 낮춰주는 방법 등이 시도되고 있다.

[0007] 나아가, 유기박막 사이에 버퍼층을 첨가하여, 전하 이동도를 향상시킴과 동시에, 전하의 이동 방향을 바꾸기도 하는데, 이를 인버티드 유기 태양전지라 한다.

[0008] 인버티드 유기 태양전지에 대한 종래의 기술은, 하기 특허문헌 1을 참조하여 이해할 수 있다. 이로써 특허문헌 1의 내용은 종래의 기술로서, 본 명세서의 내용으로 전부 인용된다.

[0009] 특허문헌 1은, 본 출원인 출원하여 등록된 특허로서, $Cs_2CO_3$층과 $MoO_3$층이 양 전극과 활성층 사이에 삽입되어 전극의 극성이 바뀜으로써 태양전지의 수명과 안정성을 보다 증가시킬 수 있는 인버티드 유기 태양전지에 대한 것이다.

[0010] 고성능의 유기 태양전지를 제작하기 위해, 정공의 이동은 매우 중요한 부분이다. 종래의 대표적인 정공 수송층으로는 PEDOT:PSS(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)poly(styrenesulfonate))층이 사용되고 있으나, 정공의 주입과 이동 및 태양전지의 안정성에 제한적이었다.

[0011] 이러한 문제를 개선하기 위해, 텅스텐 옥사이드를 PEDOT:PSS 층위에 layer-by-layer로 사용함으로써 PEDOT:PSS와 다음에 해당하는 광활성층 사이의 에너지 장벽을 감소시켜 수송에 적합하게 재배열시키는 기술이 많이 사용된다.

[0012] 이러한 텅스텐 옥사이드 층은 매우 얇은 층 두께를 가지게 되며, 층 삽입을 통한 결과는 용액 공정이나 진공증착을 통해서도 구현할 수 있다.

[0013] 그러나 텅스텐 옥사이드를 layer-by-layer로 사용하는 경우에는 공정 시간이 길어지는 문제점이 있다.

[0014] 진공증착과는 달리 용액공정에는 annealing을 하는 시간이 필요하므로, 실제로 프린팅, 예열, annealing, 식히는 과정 등 1시간 이상의 시간이 소요된다. 따라서 텅스텐 옥사이드의 특성을 확보하면서도 시간을 단축시킬 수 있는 공정이 요구된다.

## *선행기술문헌*

### *특허문헌*

[0015] (특허문헌 0001) KR 10-1110810 B1 (2012.01.20.)

### *비특허문헌*

[0016] (비특허문헌 0001) 문상진, “유기박막 태양전지 기술”, 「물리학과 첨단기술」, July/August(2008), pp. 30~36.

## *발명의 내용*

### *해결하려는 과제*

[0017] 본 발명에서는, 종래기술 문제점에 대한 해결책으로서, 텅스텐 옥사이드 및 PEDOT:PSS를 포함하는 정공 수송층의 제조 시간을 단축시킬 수 있으며 고성능 및 고안정성을 확보할 수 있는 유기 전자소자, 태양전지 및 이의 제조 방법을 제안하고자 한다.

### *과제의 해결 수단*

[0018] 상기한 기술적 과제를 해결하기 위해 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 양극, 정공수송층, 광활성층, 전자수송층, 및 음극을 포함하는 유기 태양전지에 있어서, 상기 정공수송층은, PEDOT:PSS에 텅스텐 옥사이드(WOx), 그라핀 옥사이드(GO), CNT, 몰리브덴 옥사이드(MoOx), 바냐듐 옥사이드(V205) 및 니켈 옥사이드(NiOx)그룹에서 선택된 적어도 하나 또는 이들의 조합이 블랜딩된 것임을 특징으로 하는 유기 태양전지가 제공된다.

[0019] 상기 PEDOT:PSS 내의 텅스텐 옥사이드(WOx), 그라핀 옥사이드(GO), CNT, 몰리브덴 옥사이드(MoOx), 바냐듐 옥사이드(V205) 및 니켈 옥사이드(NiOx) 중 적어도 하나가 5 퍼센트 내지 50 퍼센트의 부피비를 가질 수 있다.

[0020] 상기 정공수송층은, 상기 PEDOT:PSS 내의 텅스텐 옥사이드(WOx)가 50 퍼센트의 부피비를 가질 수 있다.

[0021] 상기 PEDOT:PSS와 텅스텐 옥사이드(WOx)의 혼합용액은 DI water를 용매로 할 수 있다.

[0022] 상기 PEDOT:PSS의 용매는 DI water, 알코올, 사이클로헥산(cyclohexane), 톨루엔(toluene) 및 유기 용매 중 적어도 하나일 수 있다.

[0023] 텅스텐 옥사이드(WOx), 그라핀 옥사이드(GO), CNT, 몰리브덴 옥사이드(MoOx), 바냐듐 옥사이드(V205) 및 니켈 옥사이드(NiOx)의 용매는 DI water, 에탄올(ethanol), 2-프로판올(2-propanol) 및 유기 용매 중 적어도 하나일 수 있다.

[0024] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 진공증착공정에 의해 기판 상에 음극을 형성하는 단계; 상기 음극 상에 전자수송층을 형성하는 단계; 상기 전자수송층 상에 광활성층을 형성하는 단계; 용액공정에 의해 상기 광활성층 상에 정공수송층을 형성하는 단계; 및 상기 정공수송층 상에 양극을 형성하는 단계를 포함하되, 상기 정공수송층은, 텅스텐 옥사이드(WOx), 그라핀 옥사이드(GO), CNT, 몰리브덴 옥사이드(MoOx), 바냐듐 옥사이드(V205) 및 니켈

옥사이드(NiOx) 그룹에서 선택된 적어도 하나 또는 이들의 조합과 PEDOT:PSS가 혼합한 용액으로 성막되는 것을 특징으로 하는 유기 태양전지 제조 방법이 제공된다.

[0025] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 양극, 정공수송층, 전자수송층, 및 음극을 포함하는 유기 전기소자에 있어서, 상기 정공수송층은, PEDOT:PSS에 텅스텐 옥사이드(WOx), 그라핀 옥사이드(GO), CNT, 몰리브덴 옥사이드($MoO_x$), 바냐듐 옥사이드($V_2O_5$) 및 니켈 옥사이드($NiO_x$)그룹에서 선택된 적어도 하나 또는 이들의 조합이 블랜딩된 것임을 특징으로 하는 유기 전자소자가 제공된다.

## *발명의 효과*

[0026] 본 발명에 따르면, PEDOT:PSS 및 텅스텐 옥사이드를 혼합하여 단일층으로 전자 수송층을 형성하기 때문에 안정된 정공의 원활한 이동을 보장하여 우수한 안정성과 고성능의 유기 태양전지를 구현할 수 있다.

## *도면의 간단한 설명*

[0027] 도 1은 본 발명에 따른 유기 태양전지를 나타낸 단면 구조도.

도 2는 본 발명에 따른 PEDOT:PSS와 0.001M 농도의 텅스텐 옥사이드가 혼합된 용액과 순수한 PEDOT:PSS를 유기기판 위에 박막을 형성하여 확인한 표면 특성을 도시한 도면.

도 3은 PEDOT:PSS만 사용된 경우와, PEDOT:PSS와 0.001M 농도의 텅스텐 옥사이드가 혼합된 경우의 시간에 대한 Voc, FF, Jsc 및 PCE를 나타낸 도면.

도 4는 PEDOT:PSS만 사용된 경우와 PEDOT:PSS와 0.001M의 농도를 갖는 텅스텐 옥사이드가 1:1로 혼합된 용액이 정공수송층으로 사용된 시간에 대한 특성을 나타낸 도면.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0028] 우선, 본 발명 명세서 상의 용어에 대해 정의한다.

[0029] 용액 공정(solution process)은, 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 딥 코팅, 잉크 젯 인쇄, 롤투롤 인쇄, 스크린 인쇄 등의 액상 용매를 사용하여 성막하는 기존의 모든 공정을 포함한다.

[0030] 진공증착공정은, 음압이 걸리 상태에서 증착이 이루어지는 공정을 말하는 것으로서, CVD(Chemical Vapor Deposition)법을 비롯한, PVD(Physical Vapor Deposition)법의 일종인 스퍼터링(sputtering) 등의 기존의 모든 공정을 포함한다.

[0031] *이하, 도면을 참조하여 본 발명에 대해 상세히 설명한다. 다만, 도면의 내용은 본 발명을 보다 쉽게 설명하기 위하여 도시된 것일 뿐이며, 본 발명의 범위가 도면의 범위로 한정되는 것은 아님을 분명히 밝혀둔다.

[0032] 도 1은 본 발명에 따른 유기 태양전지를 나타낸 단면 구조도이다.

[0033] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 유기 태양전지는, 양극(1), 음극(2), 전자수송층(3), 광활성층(4), 및 정공수송층(5)을 포함하여 구성된다.

[0034] 특히, 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명의 유기 태양전지는, 기판(미도시) 상에 형성되는 음극(2), 상기 음극 상에 형성되는 전자수송층(3), 상기 전자수송층 상에 형성되는 광활성층(4), 상기 광활성층 상에 형성되는 정공수송층(5), 및 상기 정공수송층 상에 형성되는 양극(1)의 순서로 적층되어 있는 인버티드(inverted) 구조이다. 인버티드 구조의 유기 태양전지에 대하여는, 본 명세서상의 배경기술로서 언급·인용되어진 특허문헌 1 등을 참조하여 이해할 수 있다.

[0035] 양극(1), 또는 음극(2)은, 종래에 잘 알려진 진공증착공정(CVD; Chemical Vapor Deposition)을 이용하거나, 메탈 플레이크(flake) 내지 파티클(particle)이 바인더(binder) 등과 혼합되어 있는 페이스트 메탈 잉크를 프린팅하는 방식을 사용할 수 있고, 상기 양극 또는 음극의 형성 방법은 특별히 제한되지 아니한다.

[0036] 기판은, 유리(glass) 기판, PET(polyethylene terephthalate), PEN(polyethylenenaphthelate), PP(polypropylene), PI(polyamide), TAC(tri acetyl cellulose), PES(polyethersulfone) 등을 포함하는 플라

스틱중 어느 하나를 포함하는 플라스틱 기판, 알루미늄 포일(aluminum foil), 스테인리스 스틸 포일(stainlesssteel foil) 중 어느 하나를 포함하는 플렉서블(flexible) 기판 등이 이용될 수 있다.

[0037] 상기 기판 상에 형성되는 음극(cathode)은, 소자에 전자를 제공하는 전극으로서, 이온화된 금속 물질, 소정의 액체 속에서 콜로이드(colloid) 상태인 금속 잉크 물질, 투명 금속 산화물 등을 사용할 수 있다.

[0038] 본 발명에 있어서, 음극(2)은, 진공증착공정에 의하여 고진공 상태에서 증착되하거나, 종래의 음극으로 형성에 사용되는 금속물질을 용액 또는 페이스트 공정으로 음극을 형성할 수도 있다. 음극 형성 물질은, 특별히 제한되지 않고, 종래의 음극 형성물질을 비제한적으로 사용할 수 있고, 종래의 음극 형성물질의 예시로, 산화가 잘되는 금속물질인, 알루미늄(Al), 칼슘(Ca), 바륨(Ba), 마그네슘(Mg), 리튬(Li), 세슘(Cs) 등을 들 수 있다.

[0039] 또한 본 발명의 음극을 형성할 수 있는 투명 금속 산화물의 비제한적 예시로, ITO(Indium Tin Oxide), FTO(Fluorine-doped Tin Oxide), ATO(Antimony Tin Oxide), AZO(Aluminum doped Zinc Oxide) 등을 들 수 있다. 여기서, ITO는 일반적으로는 양극을 형성하는 물질로 사용되지만, 본 발명과 같은 따른 인버티드 유기 태양전지 구조에서는 ITO를 음극(2) 형성의 재료로 사용하여, 투명한 음극을 형성할 수도 있다. 또한, 투명 금속 산화물 전극의 경우 졸 겔(sol-gel), 분무열분해(spray pyrolysis), 스퍼터링(sputtering), ALD(Atomic Layer Deposition), 전자 빔 증착(e-beam evaporation) 등의 공정을 적용하여 형성할 수 있다.

[0040] 본 발명에 있어서, 전자수송층(3)은, 광활성층(4)에서 발생된 전자를 음극(2)으로 이동시켜 소자의 높은 효율을 위해 추가되는 층으로서, 음극(2)과 광활성층(4) 사이에 형성된다.

[0041] 본 발명에 따른 전자수송층(3)은, 산화아연에 세슘카보네이트가 블랜딩(blending)되어 형성될 수 있다.

[0042] 여기서 「블랜딩된 것」이라는 의미는, 두 가지 이상의 물질이, 용매에 의하거나 용융되어져서, 비가역적으로 혼합된 상태인 것이라 의미로서, 당해 기술분야에서 널리 사용되는 자명한 용어이다.

[0043] 상기 블랜딩된 세슘카보네이트 함량은 0.5~50 부피비 범위 이내인 것이 바람직하다. .

[0044] 상기 전자수송층(3)은, 나노 산화아연(ZnO) 및 세슘카보네이트($Cs_2CO_3$)를, 에탄올 등의 용매에 넣고 혼합한 용액을 사용하여 형성할 수 있다. 이렇게 하면, 산화아연층에 세슘카보네이트를 레이어-바이-레이어(layer-by-layer)로 형성하는 경우에 비해, 추가적인 공정 및 시간소요가 없으므로, 비용측면에서 매우 경제적이다.

[0045] 광활성층(4)은, 유기물질을 포함하고, 그 유기물질의 광기전 현상(phtovoltaic)에 의하여 전기를 발생시킨다.

[0046] 본 발명의 광활성층(4)에 사용할 수 있는 유기물질은, 전자공여체 물질인 P3HT(poly(3-hexylthiophene)), PCDTBT(Poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]), PSBTBT(Poly[2,6-(4,4'-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole)-alt-4,7(2,1,3-benzothiadiazole)]), PTB7(Poly{4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl-alt-3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophene-4,6-diyl}), 전자 수용체물질로는 PCBM-$C_{60}$(Phenyl-C61-butyric acid methyl ester), ICBA(Indene-C60 bis-adduct) 등과 같은, 종래에 광활성층에 사용하는 유기 고분자 물질과 그 유도체를 비제한적으로 사용할 수 있다.

[0047] 특히, P3HT를 전자공여체로 하고, PCBM-$C_{60}$을 전자수용체로 하며, 그 비율은 1 : 0.5 ~ 1 : 4의 중량비로 배합하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0048] 상기 광활성층(4)은, 분리된 전자-정공 쌍(exiciton)의 수집 효율을 높이기 위해, 벌크-헤테로정션 구조인 것이 바람직하지만, 반드시 이에 제한되지는 않는다.

[0049] 정공수송층(5)은 광활성층(4)에서 발생된 정공을 양극(1)으로 이동시키는 것을 도와주는 레이어로서, 광활성층(4)과 양극(1) 사이에 형성된다.

[0050] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 정공수송층(5)은, PEODT:PSS와 $WO_x$(tungsten oxide)가 블랜딩(blending)되어 형성될 수 있다.

[0051] 본 발명에 따르면, PEDOT:PSS와 텅스텐 옥사이드 각각은 DI water를 용매로 하여 용액을 형성한 후 혼합되며, 혼합 용액에서 텅스텐 옥사이드의 부피비는 5 퍼센트 내지 50 퍼센트인 것이 바람직하며, 텅스텐 옥사이드의 부피 함량은 50 퍼센트인 것이 더욱 바람직하다.

[0052] 본 발명에 따르면, PEDOT:PSS 용액의 용매로는 DI water외에 알코올, 사이클로헥산(cyclohexane), 톨루엔

(toluene)과 같은 유기용매가 사용될 수 있다.

[0053] 또한, 텅스텐 옥사이드 용액의 용매로는 DI water외에 에탄올, 2-프로판올(propanol)과 같은 유기용매가 사용될 수 있다.

[0054] 상기에서는 PEDOT:PSS와 텅스텐 옥사이드 용액을 혼합하는 것으로 설명하였으나, 이에 한정됨이 없이 텅스텐 옥사이드 외에 그라핀 옥사이드(GO), CNT, 몰리브덴 옥사이드($MoO_x$), 바냐듐 옥사이드($V_2O_5$), 니켈 옥사이드($NiO_x$)가 PEDOT:PSS와 혼합되어 정공수송층(5)을 형성할 수 있다.

[0055] 즉, 본 발명에 따른 정공수송층(5)은 텅스텐 옥사이드($WO_x$), 그라핀 옥사이드(GO), CNT, 몰리브덴 옥사이드($MoO_x$), 바냐듐 옥사이드($V_2O_5$) 및 니켈 옥사이드($NiO_x$) 그룹에서 선택된 적어도 하나 또는 이들의 조합과 PEDOT:PSS가 혼합한 용액으로 성막하여 형성될 수 있다.

[0056] 이때, 상기한 바와 같은 물질은 부비피가 5 내지 50 퍼센트의 함량으로 혼합될 수 있다.

[0057] 양극(1)은, 소자에 정공을 제공하는 전극으로서, 금속 페이스트, 또는 소정의 액체 속에서 콜로이드 상태인 금속 잉크 물질을 스크린 인쇄 등의 용액공정을 통하여 형성될 수 있다. 여기서 금속페이스트는, 은 페이스트(Ag paste), 알루미늄 페이스트(Al paste), 금 페이스트(Au paste), 구리 페이스트(Cu paste) 등의 물질 중 어느 하나이거나 합금된 형태일 수 있다. 또한, 금속 잉크물질은, 은(Ag) 잉크, 알루미늄(Al) 잉크, 금(Au) 잉크, 칼슘(Ca) 잉크, 마그네슘(Mg) 잉크, 리튬(Li) 잉크, 세슘(Cs) 잉크 중 적어도 어느 하나일 수 있다. 금속 잉크 물질에 포함된 금속 물질은 용액 내부에서 이온화된 상태이다.

[0058] 상기에서는 본 발명에 따른 유기 태양전지의 구조에 대해 상세하게 설명하였다. 본 발명의 바람직한 다른 실시예에 따르면, PEDOT:PSS와 텅스텐 옥사이드 등을 소정 부피비로 혼합하여 형성한 정공수송층을 형성하는 경우, 이러한 정공수송층은 광활성층을 포함하는 유기 태양전지뿐만 아니라 다른 유기 전기소자에 적용될 수 있다.

[0059] 본 발명의 유기 태양전지의 제조방법은,

[0060] 진공증착공정에 의해 기판 상에 음극을 형성하는 단계;

[0061] 상기 음극 상에 전자수송층을 형성하는 단계;

[0062] 상기 전자수송층 상에 광활성층을 형성하는 단계;

[0063] 용액공정에 의해 상기 광활성층 상에 정공수송층을 형성하는 단계; 및

[0064] 상기 정공수송층 상에 전극을 형성하는 단계를 포함하되,

[0065] 상기 정공수송층은, 텅스텐 옥사이드($WO_x$), 그라핀 옥사이드(GO), CNT, 몰리브덴 옥사이드($MoO_x$), 바냐듐 옥사이드($V_2O_5$) 및 니켈 옥사이드($NiO_x$) 그룹에서 선택된 적어도 하나 또는 이들의 조합과 PEDOT:PSS가 혼합한 용액으로 성막하여 형성된다.

[0066] 이하, 본 발명에 대해 실시예를 들어 더욱 상세히 설명한다. 이하의 실시예는, 발명의 상세한 설명을 위한 것으로서, 당해 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되어지는 것일 뿐인 바, 이에 의해 권리범위를 제한하려는 의도가 아님을 분명히 해 둔다.

[0067] **실시예 1**

[0068] 이하에서와 같이, PEDOT:PSS에 텅스텐 옥사이드를 혼합하여 정공수송층을 형성하였다.

[0069] PEDOT:PSS와 텅스텐 옥사이드 각각을 DI water를 용매로 사용하여 용액을 형성한 후, 일반 대기상태에서 격렬히 섞어 혼합 용액을 형성하였다. 이때, 텅스텐 옥사이드는 0.001M의 농도로 하였다.

[0070] 상기한 혼합 용액은 광활성층 위에 질소 환경 내에서 프린팅되었다.

[0071] 전자수송층으로는 리튬 산화아연이 사용되었으며, 광활성층으로 P3HT:ICBA를 사용하였다.

[0072] 도 2는 본 발명에 따른 PEDOT:PSS와 0.001M 농도의 텅스텐 옥사이드가 혼합된 용액과 순수한 PEDOT:PSS를 유기 기판 위에 박막을 형성하여 확인한 표면 특성이다.

[0073] 도 2의 (a), (b) 및 (d)는 TEM 박막의 표면 이미지이고, 각각의 스케일은 1㎛, 5nm, 그리고 50nm이고, (c)는 TEM 박막의 단면 이미지를 나타낸 것이다.

[0074] 도 2의 (a)는 스케일 bar가 1㎛이며, (b)는 5nm이다.

[0075] 도 2 (a)에서 검정색 점이 WOx를 나타내며, (b) 에서는 원으로 표시한 부분이 WOx로서 도 2에 도시된 바와 같이 본 발명에 따른 블렌딩 공정을 이용하는 경우 PEDOT:PSS에 WOx가 균일하게 분포된다는 점을 확인할 수 있다.

[0076] 도 3과 표 1은 PEDOT:PSS만 사용된 경우와, PEDOT:PSS와 0.001M 농도의 텅스텐 옥사이드가 혼합된 경우의 시간에 대한 Voc, FF, Jsc 및 PCE를 나타낸 것이다.

[0077] Jsc는 광단락전류밀도(Jsc), Voc는 광개방전압, FF는 Fill Factor, PCE는 에너지변환효율로서, Fill Factor(FF)는 최대 전력점에서 전압값(Vmax)× 전류밀도(Jmax)/(Voc× Jsc), 에너지변환효율은 FF×(Jsc×Voc)/Pin, Pin=100[㎽/㎠]으로 계산하였다.

표 1

[0078]

| Blend Ratio | Voc(V) | Jsc(mA/cm$^2$) | FF(%) | PCE(%) |
|---|---|---|---|---|
| Neat PEDOT:PSS | 0.835 | 7.61 | 64.3 | 4.08 |
| PEDOT:PSS:$WO_3$(20:1) | 0.838 | 7.52 | 67.3 | 4.24 |
| PEDOT:PSS:$WO_3$(10:1) | 0.842 | 7.85 | 66.9 | 4.42 |
| PEDOT:PSS:$WO_3$(1:1) | 0.822 | 8.51 | 65.1 | 4.63 |

[0079] 도 3 및 표 1을 참조하면, 정공수송층으로 PEDOT:PSS만 사용된 경우에는 광 변환 효율이 4.07%를 얻었다.

[0080] 그러나, PEDOT:PSS와 텅스텐 옥사이드가 20:1로 혼합된 경우에는 4,24%, 10:1인 경우에는 4.42%, 1:1일 때는 4.63%로 광 변환 효율이 높아짐을 확인할 수 있다.

[0081] 도 4 및 표 2는 PEDOT:PSS만 사용된 경우와 PEDOT:PSS와 0.001M의 농도를 갖는 텅스텐 옥사이드가 1:1로 혼합된 용액이 정공수송층으로 사용된 시간에 대한 특성을 나타낸 것이다.

표 2

[0082]

| Blend Ratio | PCE(%) (initial) | 1st Week (%) | 2nd Week (%) | 3rd Week (%) | 4th Week (%) | 5th Week (%) | 6th Week (%) | 7th Week (%) | Degradation (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Neat PEDOT:PSS | 4.08 | 3.98 | 3.76 | 2.00 | 1.94 | 1.78 | 1.68 | 1.65 | 59.6 |
| PEDOT:PSS:WO3(20:1) | 4.24 | 4.09 | 4.1 | 3.62 | 3.78 | 3.95 | 3.86 | 3.94 | 7.07 |
| PEDOT:PSS:WO3(10:1) | 4.42 | 4.30 | 4.33 | 4.22 | 4.11 | 4.06 | 4.08 | 4.11 | 7.01 |
| PEDOT:PSS:WO3(1:1) | 4.63 | 4.57 | 4.55 | 4.52 | 4.41 | 4.36 | 4.42 | 4.41 | 4.75 |

[0083] 도 4 및 표 2를 참조하면, PEDOT:PSS와 텅스텐 옥사이드가 혼합된 용액을 프린팅하여 정공수송층으로 형성하는 경우, PEDOT:PSS만 사용하는 경우에 비해 우수한 안정성을 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0084] **실시예 2**

[0085] Active layer위에 PEDOT:PSS와 텅스텐 옥사이드, 그라핀 옥사이드(GO), CNT, 몰리브덴 옥사이드($MoO_x$), 바냐듐 옥사이드($V_2O_5$), 니켈 옥사이드($NiO_x$)를 소정 부피비로 혼합한 용액을 코팅하였다. 이때, 코팅 후 130℃에서 20분 동안 열처리 하였으며, 마지막으로 알루미늄(Al)으로 양극을 열 증착하여 최종 소자를 제작하였다.

[0086] 이때, 빛을 받는 소자의 사이즈는 (가로×세로: 0.2cm×0.2cm)=0.04$cm^2$이다.

[0087] 표 3은 실시예 2와 같이 제조된 소자의 특성을 나타낸 것이다.

*표 3*

[0088]

| Blend Ratio | Voc(V) | Jsc($mA/cm^2$) | FF(%) | PCE(%) |
|---|---|---|---|---|
| Neat PEDOT:PSS | 0.835 | 7.61 | 64.3 | 4.08 |
| PEDOT:PSS:$WO_3$(1:1) | 0.822 | 8.51 | 65.1 | 4.63 |
| PEDOT:PSS:GO(20:1) | 0.830 | 7.94 | 63.0 | 4.15 |
| PEDOT:PSS:CNT(20:1) | 0.827 | 8.36 | 60.0 | 4.15 |
| PEDOT:PSS:$V_2O_5$(10:1) | 0.870 | 7.53 | 64.1 | 4.20 |
| PEDOT:PSS:$MoO_3$(1:1) | 0.839 | 8.77 | 65.2 | 4.80 |
| PEDOT:PSS:$NiO_x$(5:1) | 0.855 | 8.59 | 57.8 | 4.20 |

[0089] 표 3에서와 같이, 텅스텐 옥사이드 외에 다른 물질을 블렌딩 공정으로 PEDOT:PSS와 혼합하여 코팅하는 경우 광변환 효율이 높아짐을 확인할 수 있었다.

[0090] **실시예 3**

[0091] 한편, 텅스텐 옥사이드에 대해 실시예 2와 같이 정공수송층 상에 알루미늄을 열 증착한 이후 150℃에서 10분 동안 추가 열처리를 수행한 후 특성을 실험하였다.

[0092] 표 4에 나타난 바와 같이 추가적인 열처리를 수행하는 경우 소자의 특성이 더욱 개선되는 것을 확인할 수 있다.

*표 4*

[0093]

| Blend Ratio | Voc(V) | Jsc($mA/cm^2$) | FF(%) | PCE(%) |
|---|---|---|---|---|
| PEDOT:PSS:$WO_3$(1:1) | 0.860 | 9.37 | 68.8 | 5.54 |

[0094] 당업자가 본 발명의 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시 예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해되어야 하고, 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타나며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

## *부호의 설명*

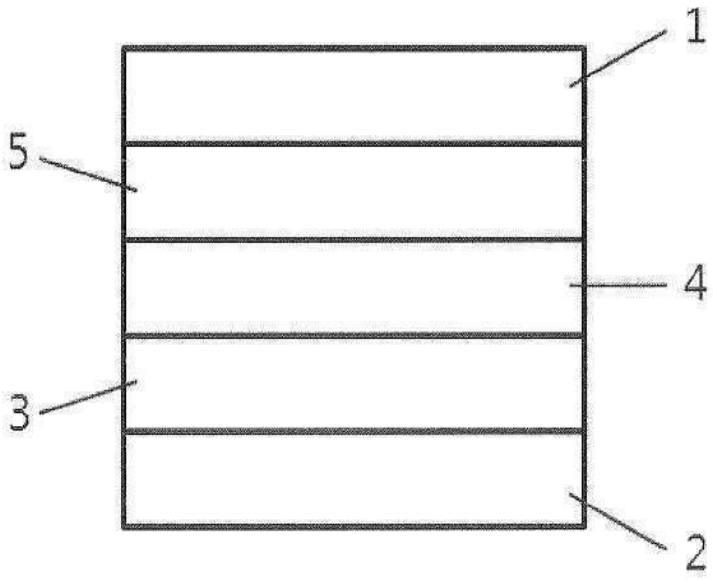
[0095] 1: 양극 2: 음극

3: 전자수송층 4: 광활성층

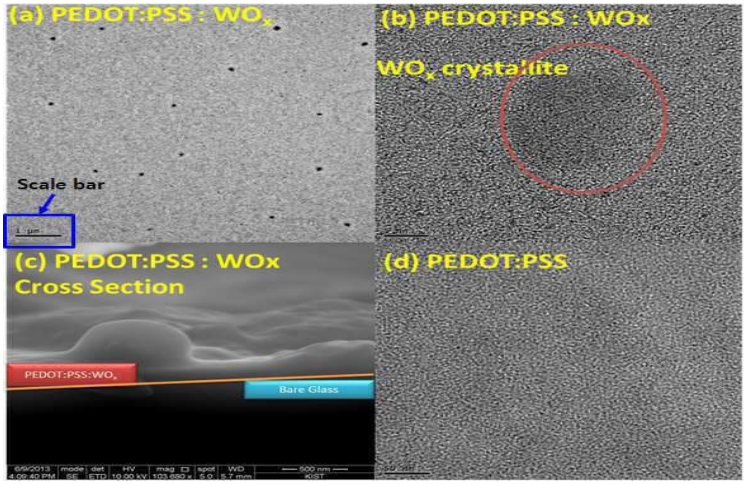
5: 정공수송층

도면

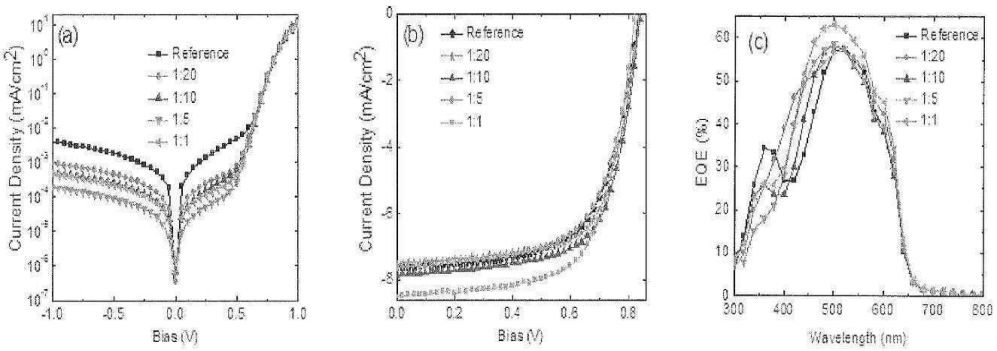
도면1


1
5
4
3
2

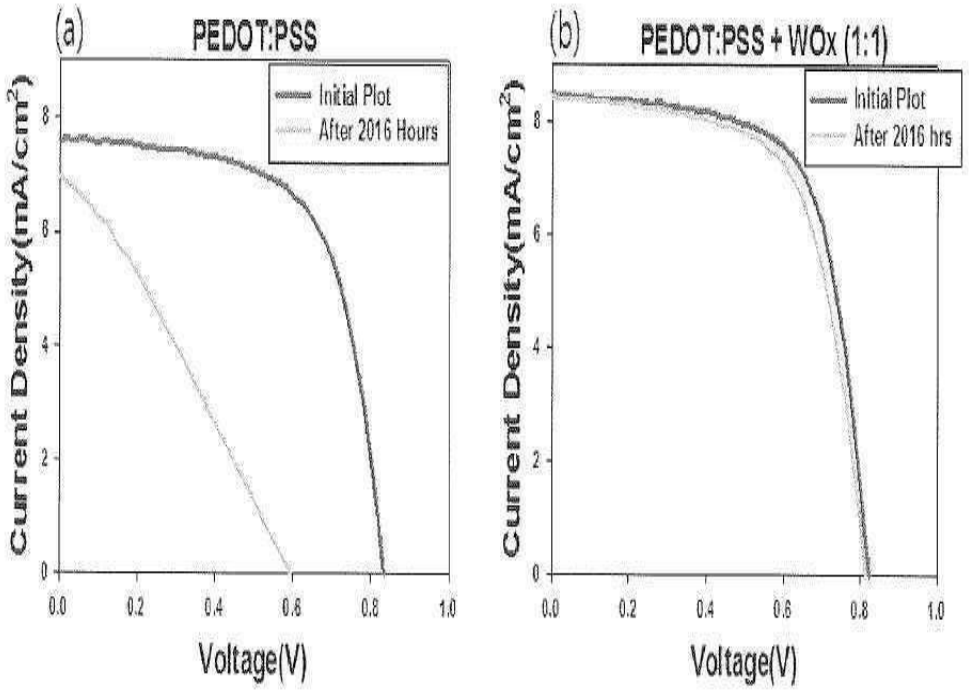
도면2


(a) PEDOT:PSS : WOx
Scale bar
(b) PEDOT:PSS : WOx
WOx crystallite
(c) PEDOT:PSS : WOx
Cross Section
PEDOT:PSS:WOx
Bare Glass
(d) PEDOT:PSS

도면3


(a)
Reference
1:20
1:10
1:5
1:1
Current Density (mA/cm²)
Bias (V)
(b)
Reference
1:20
1:10
1:5
1:1
Current Density (mA/cm²)
Bias (V)
(c)
Reference
1:20
1:10
1:5
1:1
EQE (%)
Wavelength (nm)

도면4


(a)
PEDOT:PSS
Initial Plot
After 2016 Hours
Current Density(mA/cm²)
Voltage(V)
(b)
PEDOT:PSS + WOx (1:1)
Initial Plot
After 2016 hrs
Current Density(mA/cm²)
Voltage(V)