



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0141600
(43) 공개일자 2016년12월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/42 (2006.01) H01L 31/0256 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/4266 (2013.01)
H01L 2031/0344 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0077528
(22) 출원일자 2015년06월01일
심사청구일자 2015년06월01일
기술이전 희망 : 기술양도, 실시권허여, 기술지도

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
서관용
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과
학기술대학교, 402동 701호
서지훈
울산광역시 울주군 범서읍 대동길 50 극동아파트,
103동 802호
(74) 대리인
특허법인충정

전체 청구항 수 : 총 10 항

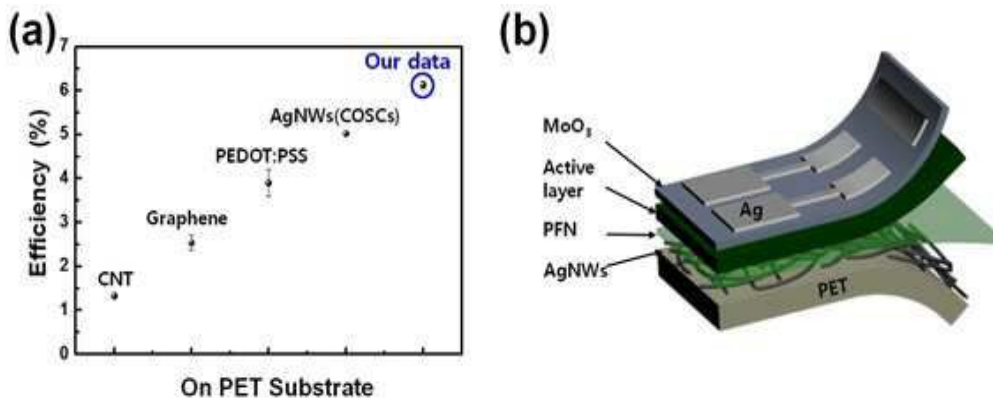
(54) 발명의 명칭 은 나노 와이어와 PFN을 포함하는 유연 역구조 유기 태양 전지 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 폴리[(9,9-비스(3'-(N,N-디메틸아미노) 프로필)-2,7-플루오렌)-alt-2,7-(9,9-디옥티플루오렌)](PFN) 및 은 나노 와이어(Ag nanowire; AgNW)를 포함하는 것을 특징으로 하는 유연 역구조 유기 태양전지(Flexible inverted organic solar cells; IOSCs)에 관한 것이다.

본 발명에 따르면 유연성 및 장치 효율이 향상됨과 동시에 생산 비용을 절감할 수 있는 역구조 유기 태양전지를 제조할 수 있음이 확인되었다. 구체적으로 PFN를 포함하여 별도의 어닐링 공정을 거치지 않아 저가의 고분자를 기판으로 사용할 수 있고, 음극으로 AgNW를 포함하여 유연성이 뛰어나며, 동시에 극한의 곡률 환경에서도 전지적 안정성이 뛰어나고 효율이 우수한 역구조 태양 전지를 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

Y02E 10/549 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	NRF-2014R1A1A1004885
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	신진연구지원사업
연구과제명	초박막 결정질 실리콘 마이크로선 기반 고효율 · 플렉시블 태양전지
기 여 율	1/2
주관기관	울산과학기술대학교
연구기간	2014.05.01 ~ 2015.04.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	1.140013.01
부처명	교육과학기술부
연구관리전문기관	울산과학기술대학교
연구사업명	UMI미래전략과제
연구과제명	마이크로선 기반 고효율 · 플렉시블 태양전지 개발
기 여 율	1/2
주관기관	울산과학기술대학교
연구기간	2014.03.01 ~ 2015.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

기관, 음극, 전자 전달층, 광 활성층, 정공 수송층 및 양극으로 구성된 유기 태양전지에 있어서;

상기 전자 전달층은 폴리[(9,9-비스(3'-(N,N-디메틸아미노) 프로필)-2,7-플루오렌)-alt-2,7-(9,9-디옥티플루오렌)](PFN)을 포함하고, 상기 음극은 은 나노 와이어(AgNW) 필름을 포함하는 것을 특징으로 하는 유연 역구조 유기 태양전지(Flexible inverted organic solar cells; IOSCs).

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 기관은 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate; PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylene naphthalate; PEN), 폴리에테르이미드(polyetherimide; PEI), 폴리에테르술폰(polyethersulphone; PES), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherktone; PEEK) 및 폴리이미드 (polyimide; Kapton)로 구성된 군에서 선택된 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 유연 역구조 유기 태양전지.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 광 활성층은 전자 억셉터로서 폴리[4,8-비스[(2-에틸헥실)옥시]벤조[1,2-b:4,5-b']다이사이오펜-2,6-다이일][3-플루오로-2-[(2-에틸헥실)카보닐]싸이아노[3,4-b]싸이오페네다이일](PTB7)과 전자 도너로서 [6,6]-페닐 C71-부티르산 메틸 에스터(PC₇₁BM)의 블렌드를 포함하는 것을 특징으로 하는 유연 역구조 유기 태양전지.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 정공 수송층은 산화몰리브덴(MoO₃), 폴리-(3,4-에틸렌다이옥시사이오펜/폴리스티렌 설포네이트)(PEDOT:PSS) 및 산화니켈 (NiO_x)로 구성된 군에서 선택된 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 유연 역구조 유기 태양전지.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 양극은 은 필름(Ag film)을 포함하는 것을 특징으로 하는 유연 역구조 유기 태양전지.

청구항 6

하기 단계를 포함하는 유연 역구조 유기 태양 전지의 제조방법:

- 플라즈마 세척된 기관에 AgNW 액체형 분산액을 스핀 코팅 하여 음극을 형성시키는 단계;
- 상기 a)단계의 스핀 코팅 된 AgNW음극 상부에 PFN 용액을 스핀 코팅하여 전자 전달층을 형성시키는 단계;
- 상기 b)단계의 스핀 코팅된 PFN 전자 전달층 상부에 광 활성층을 스핀 코팅하여 형성시키는 단계; 및
- 상기 c)단계의 스핀 코팅 된 광 활성층 상부에 정공 수송층 및 양극을 증착시키는 단계.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 a) 단계 또는 b) 단계의 스핀 코팅은 500-1500 rpm으로 30-50초 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 b) 단계의 PFN 용액은 PFN을 메탄올에 용해시킨 후 아세트산이 첨가된 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서, 상기 c) 단계의 광 활성층은 PTB7 및 PC₇₁BM을 클로로 벤젠에 용해시켜 제조한 용액을 500-1500 rpm으로 30-50초 동안 스핀 코팅 시키는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서, 상기 d) 단계의 정공 수송층은 5-10nm의 두께로 증착되고, 양극은 50-150nm의 두께로 증착되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 은 나노 와이어와 PFN을 포함하는 유연 유기 태양 전지 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로 PFN 및 은 나노 와이어를 포함함으로써 저온 공정이 가능하고 유연성 및 전지 효율이 우수한 역구조 유기 태양전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유연 유기 태양 전지(Flexible organic solar cells; OSCs)는 재료의 가벼움 및 저비용, 뿐만 아니라 간단한 제조 공정으로 인한 장점 때문에 태양 에너지 연구 분야에서 믿을 만한 장치 중 하나이다(H. Jin *et al.*, *Adv. Mater.* 24 (2012) 2572-2577; G. Yu, J. *et al.*, *Science* 270 (1995) 1789-1791; S. R. Forrest, *Nature* 428 (2004) 911-918.).

[0003] 유연 유기 태양 전지(Flexible organic solar cells; OSCs)는 태양 에너지 연구 분야에서 가장 주목 받는 연구 중의 하나로 대두되고 있는데, 그 이유는 소재의 가벼움, 저비용과 함께 간단한 제작 공정 방식 때문이다(H. Jin *et al.*, *Adv. Mater.* 24 (2012) 2572-2577; G. Yu, J. *et al.*, *Science* 270 (1995) 1789-1791; S. R. Forrest, *Nature* 428 (2004) 911-918). 또한, 롤투롤 공정(roll to roll process)과 같은 프린팅 기법을 적용하여 대량생산이 가능할 뿐만 아니라, 곡선형 표면에 부착 가능한 웨어러블 장치의 제작이 가능하다(J. Z. Zhang *et al.*, *Angew. Chem.* 126 (2014) 11755-11758; F. Machui *et al.*, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 2792-2802). 특히, 역구조 유기 태양 전지(Inverted organic solar cells; IOSCs)는 은을 양극으로 사용하기 때문에, 종래의 유기 태양 전지(Conventional organic solar cells; COSCs)의 알루미늄 전극보다 폴리-(3,4-에틸렌다이옥시사이오펜/폴리스티렌 설퍼네이트)(poly-(3,4-ethylenedioxythiophene/polystyrene sulphonate; PEDOT:PSS)에 의한 화학적 산화에 상대적으로 안정하고 더 우수한 장기적 안정성을 보여 준다(S. K. Hau *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 253301). 게다가, 광활성층(photoactive layer) 내부의 2-상 분리 메커니즘(two-phase separation mechanism)에 의한 효율적인 전하 수집(charge collection)을 위한 관점에서 종래의 구조보다 역구조가 더 적합한 것으로 보고되고 있다(X. Guo *et al.*, *Nat. Photonics* 7 (2013) 825-833).

[0004] 많은 장점에도 불구하고, IOSCs 구조의 유연성 적용은 공정상의 어려움으로 인해 활발한 연구가 진행되지 못하고 있는데, 대표적인 문제로는 전자 전달 물질로 사용되는 졸-겔 기반의 산화 아연(zinc oxide; ZnO)을 뽑을 수 있다(Z. Liang *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 2194-2201). 효율적인 전자 전달 층(electron transport layer; ETL)을 형성하기 위해서는 졸-겔 형태의 ZnO를 나노입자 형태로 만들어야 하는데, 이를 위해서는 고온(>200 °C)의 어닐링 처리가 필수적이다. 따라서 70 ~ 120 °C 정도의 낮은 유리 전이 온도(glass transition temperature; Tg)를 갖는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate; PET)와 같은 저가형 유연 고분자 기판은 ZnO의 공정온도를 견딜 수 없다(A. Nathan *et al.*, *Proc. IEEE* 100 (2012) 1486-1517). 이러한 문제점을 극복하고자 연구자들은 폴리에테르설퍼론(polyethersulfone; PES)나 폴리이미드와 같은 Tg가 높은 특별한 플라스틱 기판 위에 ZnO 층을 코팅한 IOSCs를 개발하여 왔다(M. Song *et al.*, *Nano Res.* 7 (2014) 1370-1379). 그러나 이와 같은 고분자 기판은 고비용, 높은 열 팽창 계수(coefficient of thermal expansion; CTE), 높은 수분흡수 및 낮은 용매 저항성의 단점을 지니고 있기에, 장치의 저가 대량생산에 큰 문제점으로 인식되고 있다. 특히, AgNWs를 투명전극(transparent conducting electrode; TCE)으로 사용하는 IOSCs는 열처리 과정에서 플라스틱 기판의 뒤틀림 현상이 발생하여, 이는 AgNWs가 장치의 양극과 직접적으로 닿아 장치 내부의 합선

(short circuit)을 일으킬 가능성이 있다(L. Yang, T. Zhang *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 3 (2011) 4075-4048).

- [0005] 이에 본 발명자들은 어닐링 처리가 필요 없는 간단한 공정으로 제조하여 저가의 PET등을 기판으로 사용할 수 있어 비용 절감이 가능하고, PCE가 향상될 뿐만 아니라 우수한 유연 특성을 갖는 IOSCs를 개발하고자 실험을 거듭한 끝에 본 발명을 완성하게 되었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 한국등록특허 KR 1364018 B1
(특허문헌 0002) 한국공개특허 KR 2015-0002055 A

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 따라서 본 발명은 별도의 열 처리가 필요 없고 유연성을 가지며 극한의 곡률 환경에서도 우수한 효율성을 갖는 은 나노 와이어 및 PFN을 포함하는 유연 역구조 유기 태양 전지 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 기판, 음극, 전자 전달층, 광 활성층, 정공 수송층 및 양극으로 구성된 유기 태양전지에 있어서; 상기 전자 전달층은 폴리[(9,9-비스(3'-(N,N-디메틸아미노) 프로필)-2,7-플루오렌)-alt-2,7-(9,9-디옥티플루오렌)](PFN)을 포함하고, 상기 음극은 은 나노 와이어(Ag nanowire; AgNW) 필름을 포함하는 것을 특징으로 하는 유연 역구조 유기 태양전지(Flexible Inverted organic solar cells; IOSCs)를 제공한다.
- [0009] 본 발명에 있어서, 상기 역구조 유기 태양전지는 일반적인 정구조 유기태양전지의 소자 구조에서 투명전극으로부터 정공이 주입되는 것과 대조적으로, 투명전극으로부터 전자가 주입되어 음극 역할을 하며, 양극으로 금(Au) 또는 은(Ag)과 같은 금속이 사용되는 전지를 나타내는 것으로, 공기 중에서의 안정성과 투명도 등이 우수하다. 역구조 유기태양전지의 소자 구조는 일반적인 정구조 유기태양전지 소자에서 사용하는 반응성이 높은 전자 주입 전극(음극)인 Ca, Ba 및 Li 등의 금속을 사용하지 않을 수 있으며, 양극과 음극 모두 일함수(work-function)가 높아 공기나 수분에 반응성이 없는 물질들을 사용할 수 있다는 장점이 있다. 따라서 역구조 유기 태양전지는 종래의 태양전지와 비교하여 화학적 산화에 상대적으로 안정하고 더 우수한 안정성을 나타낸다(S. K. Hau *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 253301).
- [0010] 본 발명에 있어서, 상기 은 나노 와이어는 도 1 (b)에서와 같이 나노 크기의 여러 개의 긴 와이어 형태 은이 기판에 성장되어 있는 것을 나타내는 것으로, 본 발명에서는 AgNWs의 액체형 분산액(Nanopyxis Lnc.)을 기판 위에 스핀코팅 하는 방식으로 제조하였다. AgNW를 적용할 경우 단일 금속 또는 ITO 등과 달리 구부러도 전도성에 영향을 미치지 않으며, 나노선과 나노선 사이의 빈 공간들을 통해 빛이 투과할 수 있다는 장점이 있다. 다만 AgNWs를 투명전극으로 사용할 경우 열처리 과정 중 플라스틱 기질의 뒤틀림 현상으로 인하여 AgNW가 장치의 양극과 닿아 합선을 일으킬 수 있다(L. Yang, T. Zhang *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 3 (2011) 4075-4048). 따라서 본 발명에서는 이러한 문제점을 방지하기 위하여 전자 전달층으로 추가의 어닐링 과정이 필요 없는 PFN을 사용하였다.
- [0011] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 기판은 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate; PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylene naphthalate; PEN), 폴리에테르이미드(polyetherimide; PEI), 폴리에테르술폰(polyethersulphone; PES), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherktone; PEEK) 및 폴리이미드 (polyimide; Kapton)로 구성된 군에서 선택된 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0012] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 광 활성층은 전자 역셉터로서 폴리[4,8-비스[(2-에틸헥실)옥시]벤조[1,2-b:4,5-b']다이사이오펜-2,6-다이일][3-플루오로-2-[(2-에틸헥실)카보닐]싸이아노[3,4-b]싸이오페네다이일](PTB

7)과 전자 도너로서 [6,6]-페닐 C71-부티르산 메틸 에스터(PC₇₁BM)의 블렌드를 포함할 수 있다.

[0013] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 정공 수송층은 산화몰리브덴(MoO₃), 폴리-(3,4-에틸렌다이옥시사이오펜/폴리스티렌 설프네이트)(poly-(3,4-ethylenedioxythiophene/polystyrene sulphonate; PEDOT:PSS) 및 산화니켈(nikel oxide; NiO_x)로 구성된 군에서 선택된 어느하나를 포함할 수 있다.

[0014] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 양극은 은 필름(Ag film)을 포함할 수 있다.

[0015] 또한, 본 발명은 a) 플라즈마 세척된 기판에 AgNW 액체형 분산액을 스핀 코팅 하여 음극을 형성시키는 단계; b) 상기 a)단계의 스핀 코팅 된 AgNW음극 상부에 PFN 용액을 스핀 코팅하여 전자 전달층을 형성시키는 단계; c) 상기 b)단계의 스핀 코팅된 PFN 전자 전달층 상부에 광 활성층을 스핀 코팅하여 형성시키는 단계; 및 d) 상기 c) 단계의 스핀 코팅 된 광 활성층 상부에 정공 수송층 및 양극을 증착시키는 단계를 포함하는 유연 역구조 유기 태양 전지의 제조방법을 제공한다.

[0016] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 a) 단계 또는 b) 단계의 스핀 코팅은 500-1500 rpm으로 30-50초 동안 이루어질 수 있으나 바람직하게는 1000rpm을 40초 동안 이루어질 수 있다.

[0017] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 c) 단계의 광 활성층은 PTB7 및 PC₇₁BM을 클로로벤젠에 용해시켜 제조한 용액을 500-1500 rpm으로 30-50초 동안 스핀 코팅 시킬 수 있으나 바람직하게는 1000rpm으로 40초 동안 이루어질 수 있다.

[0018] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 b) 단계의 PFN 용액은 PFN을 메탄올에 용해시킨 후 아세트산이 첨가될 수 있다.

[0019] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 c) 단계의 광 활성층은 PTB7 및 PC₇₁BM을 클로로벤젠에 용해시켜 제조한 용액을 500-1500 rpm으로 30-50초 동안 스핀 코팅 시킬 수 있으나 바람직하게는 1000rpm으로 40초 동안 이루어질 수 있다.

[0020] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 d) 단계의 정공 수송층은 5-10nm의 두께로 증착되고, 양극은 50-150nm의 두께로 증착될 수 있다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 따르면 유연성 및 장치 효율이 향상됨과 동시에 생산 비용을 절감할 수 있는 역구조 유기 태양전지를 제조할 수 있음이 확인되었다. 구체적으로 PFN를 포함하여 별도의 어닐링 공정을 거치지 않아 저가의 고분자를 기판으로 사용할 수 있고, 음극으로 AgNW를 포함하여 유연성이 뛰어나며, 동시에 극한의 곡률 환경에서도 전지적 안정성이 뛰어나고 효율이 우수한 역구조 태양 전지를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1 (a)는 다양한 투명 전도성 전극을 사용한 유연 태양 전지와 본 발명에 따른 장치의 전환 효율을 비교한 결과이다.

도 1 (b)는 광 활성층이 PFN/AgNWs 음극과 상부의 Ag 필름 양극 사이에 끼워져 있는 유연 IOSCs의 개략도 이다.

도 2는 PET/ITO 필름 기반의 유연 COSCs(검정색 점) 및 PET/AgNWs/PFN기반의 IOSCs(파란색 점)의 압축 굽힘 시험 동안 곡률 반경에 따른 효율 값의 측정 결과이다.

도 3은 필름 양극의 굽힘 전(a) 및 굽힘 후(b)의 SEM 이미지이다.

도 4 (a)는 PFN/AgNWs-코팅된 기판의 개략도이다. SEM 이미지는 AgNWs 음극의 PFN 층이 있을 때(오른쪽 위) 및 없을 때(오른쪽 아래)를 나타낸다.

도 4 (b)는 AgNWs(검정색 선), ZnO/AgNWs(붉은색 선) 및 PFN/AgNWs(파란색 선)의 PET 기판 위에 코팅 되었을 때 총 투과 스펙트럼이다.

도 5 (a)는 유리/ITO/PFN위에(검정색 점과 선) 또는 AM 1.5G 조명(100mW/cm²)아래에서 PTB7:PC₇₁BM 광 활성층을 가진 PET/AgNWs/PFN(파란색 점과 선)위의 IOSCs의 J-V 곡선이다.

도 5 (b)는 유리/ITO/PFN(검정식 점과 선) 또는 PTB7:PC₇₁BM 광 활성층을 가진 PET/AgNWs/PFN(파란색 점과 선) 위에 합성된 IOSCs의 EQE 스펙트럼이다.

도 5 (c)는 곡률반경이 4.8mm일 때까지 반복했을 때 효율 변화이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명하기로 한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0024] <실시예 1> 역구조 유기 태양 전지의 제조
- [0025] 스핀캐스팅(spin-casting) 장비에서 사용되기 적합한 용액을 얻기 위하여, PFN(1-material Chemsictech)는 우선 메탄올에 1 mg/ml의 농도가 되도록 용해되었고, PFN의 완벽한 용해를 위해서 2 μ l의 아세트산이 첨가되었다. 다음으로, 8 mg의 PTB7 및 12 mg의 PC₇₁BM(1-material Chemsictech 및 Solemme BV)이 각각 전자 억제제 및 전자 토너 물질로서 1ml의 클로로벤젠에 용해되었다. 이 용액은 0.03 ml의 1,8-다이아이도옥탄(1,8-diiodooctane; Sigma Aldrich)과 함께 혼합되었고 12시간 동안 50℃의 질소가 충전된 글로브 박스에서 스테어링되었다.
- [0026] IOSCs를 위한 음극을 제조하기 위해서, PET 기판이 우선 산소 플라즈마로 5분 동안 세척되었고, AgNWs의 액체형 분산액(Nanopyxis Inc.)으로 600-1200rpm으로 40초 동안 스핀 코팅 되었다. 이러한 방식으로 AgNWs 필름이 PET 기판 위에 형성되었고 공기 중 120℃에서 5분 동안 어닐링 되었다. PFN 내막의 스핀코팅은 AgNWs 음극의 제조와 같은 과정으로 수행되었으나, 광 활성층을 제조하기 위하여, 벌크-헤테로접합(bulk-heterojunction) 물질이 1000rpm으로 40초 동안 스핀 코팅 된 후에 박막(150nm)을 제조하기 위하여, 글로브 박스 내부의 045 μ m의 PTFE 주사기 필터를 통하여 거쳐졌다.
- [0027] 정공 수송층(hole transport layer) 및 금속 양극 층을 제조하기 위하여, MoO₃(7nm) 및 Ag(100nm)의 필름이 장치의 상부에 웨도우 마스크를 사용하여 열 증착법(thermal evaporation)으로 형성되었다. 최종 장치의 양극으로 지정된 부분의 넓이는 0.23cm²였다.
- [0028] 상기와 같은 과정에 따라 PET 위에 제작된 PFN/AgNWs 필름 기반의 IOSC 구조는 AgNWs를 음극으로 사용한 종래의 구조와 비교하면 22 % 더 향상된 효율을 보여주고 있고(도 1a), 도 1b와 같이 PET 기판/AgNWs 필름/PFN/광활성층/산화몰리브덴(MoO₃)/Ag 필름으로 구성되어 있다.
- [0029] <실시예 2> 전지 특성 시험
- [0030] 2.1 특성화
- [0031] 암중에서 장치의 전류-전압(I-V) 특성은 반도체 매개 분석기(semiconductor parameter analyzer; 4200-CSC, Keithley)를 사용하여 조사되었다. 태양전지의 광정지성 성질은 AM 4.5G 조명하에서 인공 태양(Class AAA, oriel Sol3A, Newport)을 사용하여 조사되었다. 입사 플럭스(Incident flux)는 눈금 파워미터(calibrated power-meter)를 사용하여 측정되었고, NREL-눈금 태양 전지(PV Measurements, Inc)를 사용하여 이중으로 확인되었다.
- [0032] EQE는 Xe 광원 및 400-1100nm 범위의 파장을 생산하기 위한 단색화 장치를 사용하여 측정되었다.
- [0033] 광학적 반사 측정은 샘플로부터 반사된 총 빛(분산 및 반사)을 처리하기 위한 110 mm의 적분구(integrating sphere)가 갖춰진 UV/Vis/NIR 분광광도계(cary 5000, Agilent)를 사용하여 동일한 파장으로 수행되었다.
- [0034] 2.2 곡률 반경에 따른 효율 변화
- [0035] 상기 실시예 1에 따라 제작된 AgNW 기반의 IOSCs는 ITO 기반의 COSCs와 함께 다양한 곡률 반경(bending radius)에 의한 태양전지 특성변화를 비교하였다.
- [0036] 도 2에서는 곡률 반경 차이에 따른 ITO 기반의 COSCs와 AgNWs/PFN IOSCs의 효율 변화를 확인할 수 있는데, 일반적인 곡률 반경인 R > 5 mm 이하에서 본 발명의 유연 AgNWs/PFN IOSCs는 기준대비 96 %의 효율과 극한의 곡률 반경인 R > 1.5 mm에서 기준대비 90 %의 효율을 보인다. 이러한 PCE의 감소는 AgNW/PFN의 변형보다는 J_{sc}, FF의 주 감소의 원인인 양극 Ag 필름의 금에 의한 저항 증가 및 캐리어 수집불가 영역의 증가 때문이다.

[0037] 이는 음극인 PFN/AgNWs 필름의 불안정성보다는 IOCSs의 양극인 Ag 필름에서 문제가 발생했기 때문으로 추측할 수 있다. 일반적으로, OSCs에서 광활성 물질의 높은 여기 결합 에너지(exciton binding energy)에 의해 전자-정공 쌍 분리가 원활하게 일어나지 않는다(P.W.Blom *et al.*, *Adv. Mater.* 19 (2007) 1551-1566). 즉, 극한의 굽힘으로 Ag 필름이 파괴되면서 전기적으로 독립된 영역이 만들어지고(도 3), 독립된 양극에서 발생된 캐리어들은 최종적인 전류로 수집이 되지 않는다. 결과적으로 이러한 독립된 영역으로부터의 캐리어 수집불가 현상은 J_{sc} 의 저하를 초래하게 된다.

[0038] <실시예 3> 형태학적 분석

[0039] 3.1 SEM 및 AFM 관찰

[0040] PFN/AgNW 및 AgNW의 표면 상태는 필드 방사 주사 전자 현미경(Field emission scanning electron microscopy; FE-SEM, Hitachi S-4800) 및 원자력 현미경(atomic force microscopy; AFM, Veeco microscope)을 사용하여 특성화되었다.

[0041] 제작된 유연 장치 내부의 PFN/AgNWs 필름 역할을 명확히 설명하기 위하여, 도 4에 나타난 다양한 분석을 수행하였다. 용액 상태의 AgNWs는 다양한 회전 속도에 따라 전기적, 광학적 특성이 변화하는데, 그 변화하는 특성을 아래 표 1에서 요약하였다.

표 1

Spin-speed	Thickness	Sheet resistance	Specular transmittance	Total transmittance
[rpm]	[nm]	[$\Omega/\square$]	[% at 550 nm]	[% at 550 nm]
600	70.1	19.3	90.2	94.4
800	45.3	32.8	91.8	95.8
1000	38.5	35.7	95.1	96.7
1200	33.8	44.4	95.1	97.1

[0042]

[0043] AgNWs 필름을 PET 기판 위에 형성하기 위하여 800 rpm으로 스핀 코팅을 진행하였고, 공기 중에서 120 °C 의 어닐링 처리 만으로 $R_{sheet} \approx 32.8 \Omega \cdot sq^{-1}$ 의 전기적 특성을 가진 전극을 형성하였다.

[0044] 도 4a에서의 주사 현미경(scanning electron microscope; SEM) 분석을 통해 PET 위의 AgNWs와 PFN/AgNWs의 대조적인 차이를 확인할 수 있는데, 그 이유는 상대적은 낮은 전도도를 갖는 복합 폴리 전해질(conjugated poly electrolyte; CP)인 PFN 필름이 Ag NWs 필름을 감싸고 있기 때문이다(R. Xia, D. S. Leem, *et al.*, *Adv. Energy Mater.* 3 (2013) 718-723). 즉, 이 결과는 PFN 물질이 AgNWs 필름 위를 덮고 있음을 간접적으로 보이고 있는데, 이러한 PFN 코팅은 AgNWs에 의해 발생한 표면 거칠기를 완화시켜 주는 역할을 한다. 일반적으로 PET 위에 형성된 AgNWs 필름은 큰 표면 거칠기를 갖고 있는데 이러한 상태로 장치가 제작이 된다면 음극과 양극 사이를 AgNWs가 직접적으로 연결하는 확률이 높아져, 전기적 합성 현상이 자주 유발된다. 따라서 높은 제조 수율을 위해서는 AgNWs 필름의 거칠기를 최소화 하여야 한다.

[0045] 3.2 PFN 필름의 광투과율 분석

[0046] 형태적 분석 외에도 PFN 필름의 광투과율을 ZnO 필름과 함께 비교 분석하였다 (도 4b). PFN과 ZnO 필름은 크게 자외선 그리고 가시 영역에서 투과율의 차이를 보인다. PFN/AgNWs 필름은 ZnO/AgNWs 필름보다 UV 영역에서 낮은 투과율을 가지지만, 425 nm부터 가시 및 적외선 근접 영역까지 더 높은 투과율을 가진다. UV 영역에서의 낮은

투과도는 PFN 필름이 288 nm 주변 파장에서 흡수 피크를 가진 ZnO 나노 입자 필름 과 비교하여 400 nm 주변 파장에서 강한 광학적 흡수를 가지기 때문이다.

[0047] 그러나, 광 활성층으로 사용되는 PTB7/PC₇₁BM-블렌드 필름의 주요 흡수 스펙트럼인 400 nm에서부터 700 nm까지의 범위를 고려하였을 때 ZnO/AgNWs 필름 보다 PFN/AgNWs 필름을 사용하는 것이 장치의 J_{sc} 및 효율에 직접적인 기여가 더 클 수가 있다(Y. Liang, *et al.*, *Adv. Mater.* 22 (2010) E135-E138).

[0048] <실시예 4> 종래의 IOSC 장치와의 효과 비교

[0049] PET/AgNWs/PFN 필름 기반의 유연 IOSC의 성능 결과와 비교하기 위한 참고 장치로 유리/ITO/PFN 필름 기반의 IOSC를 제작하였다(도 5).

[0050] 도 5a와 5b는 AM 1.5 G 조명 조건에서 측정된 두 장치의 현재 밀도 전압(J-V) 특성과 외부 양자 효율(external quantum efficiency; EQE) 곡선을 나타낸다. J-V 특성으로부터 J_{sc}, V_{oc}, FF and PCE와 같은 장치 성능을 아래 표 2에서 확인할 수 있는데, PET위에 제작된 PFN/AgNWs 필름 기반의 IOSC는 12.8 mA·cm⁻²의 J_{sc}, 0.740의 V_{oc}, 65.3 %의 FF와 함께 6.13 ± 0.09 %의 PCE를 보인다.

표 2

	J _{sc}	V _{oc}	FF	PCE
	[mA/cm ²]	[V]	[%]	[%]
Glass/ITO/PFN	16.5	0.753	66.6	8.22 ± 0.05 (8.27)
PET/AgNWs/PFN	12.8	0.740	65.3	6.13 ± 0.04 (6.17)

[0051]

[0052] 이 유연장치는 유리 기반의 장치(16.5 mA·cm⁻²의 J_{sc}, 0.753의 V_{oc}, 66.6 %의 FF 그리고 8.22 ± 0.11 %)보다 상대적으로 낮은 J_{sc}를 가지는데 그 이유를 광활성 층의 두께 차이로 설명할 수 있다. 근본적으로 AgNWs에 의한 장치 내부의 흡수를 방지하기 위해 최적화 두께인 ~100 nm 보다 ~50 nm 정도 더 두꺼운 광 활성층을 유연 장치 안에 사용하였다. 유리 기반의 장치와 달리, 비 최적화된 두께를 갖는 광 활성층을 표면이 고르지 않은 PFN/AgNWs 필름 위에 코팅하여, 상대적으로 긴 확산 거리를 필요로 하게 된다. 이로 인해 상대적으로 낮은 J_{sc}를 나타나게 된다. EQE 결과에서도 마찬가지로, PFN/AgNWs 필름 기반의 IOSC의 양자 효율이 전 범위의 스펙트럼에서 유리/ITO/PFN 필름 기반의 IOSC보다 낮은 값을 보이는데, 이는 앞서의 J_{sc}결과와 연관된 경향임을 확인할 수 있다.

[0053] 더 나아가, R ≃ 4.8 mm에서 PET/AgNWs/PFN 기반의 IOSCs의 반복적인 굽힘(bending cycles) 횟수에 따른 효율 변화 추이를 그래프로 나타내었다(도 5c). 1000회 반복 굽힘 후에도 초기 굽힘 결과인 ~96.2%에 준하는 ~93.8%를 구현함으로써, 본 발명에 따른 유연 IOSCs의 뛰어난 구부러짐 특성을 확인할 수 있었다.

[0054] 즉, 본 발명에서는 PFN을 중간층으로 사용하고, PTB7과 PC₇₁BM를 광활성 층으로 사용함으로써 극한의 곡률 반경에서도 안정성이 뛰어난 유연 IOSCs를 제작하였다. PFN층은 AgNWs 필름과 광 활성층 사이에서 계면 쌍극자를 형성하여 원활한 전자 추출을 이루는데, 이는 ZnO를 사용할 때와 달리 어닐링 처리가 필요 없는 간단한 스핀 코팅 공정을 이용하여 손쉽게 형성이 가능하다. 따라서 Tg가 낮은 저가의 기판인 PET위에 PFN/AgNWs 하이브리드 음극을 사용한 유연 IOSCs의 제작이 가능하다(실시예 1 참조). 게다가, 본 발명에 따른 유연 IOSCs는 최고 6.17 %의 높은 효율을 보였고, 일반적인 곡률 반경인 R ≃ 5 mm 이하에서 굽힘 전 효율 대비 단지 약 4 % 효율감소만을

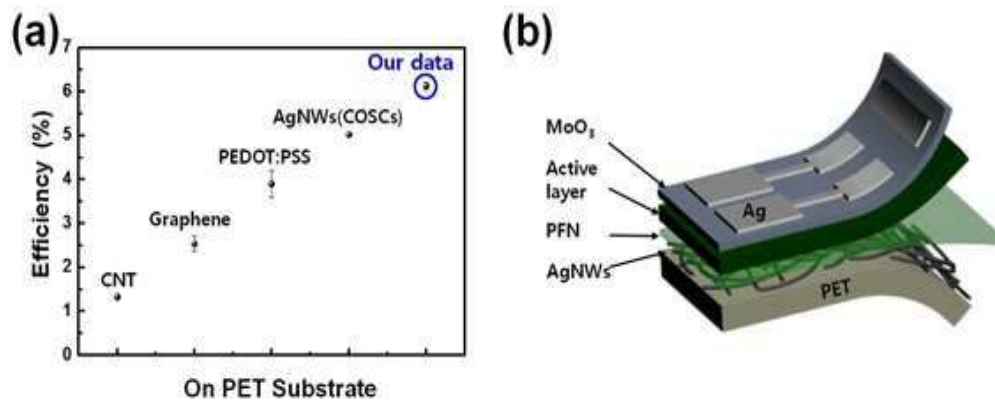
보여주었다. 이러한 효율의 변화는 주로 양극인 Ag 필름의 파괴로 인한 캐리어 수집의 어려움으로 J_{sc} 의 저하가 발생하였기 때문이다(실시예 2 참조).

[0055] 뿐만 아니라, AgNWs 필름 표면 위에 PFN을 형성시켜 표면 거칠기를 감소시킴으로써 제조 수율을 향상시킬 수 있고(실시예 3.1 참조), 광 활성층으로 사용되는 PTB7/PC₇₁BM-블렌드 필름의 흡수 스펙트럼을 고려하여 PFN/AgNWs 필름을 사용함으로써 장치의 효율이 향상됨을 확인할 수 있었다(실시예 3.2 참조).

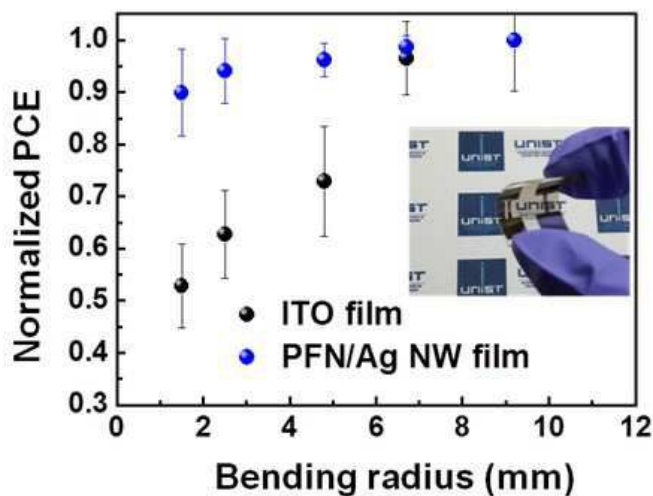
[0056] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

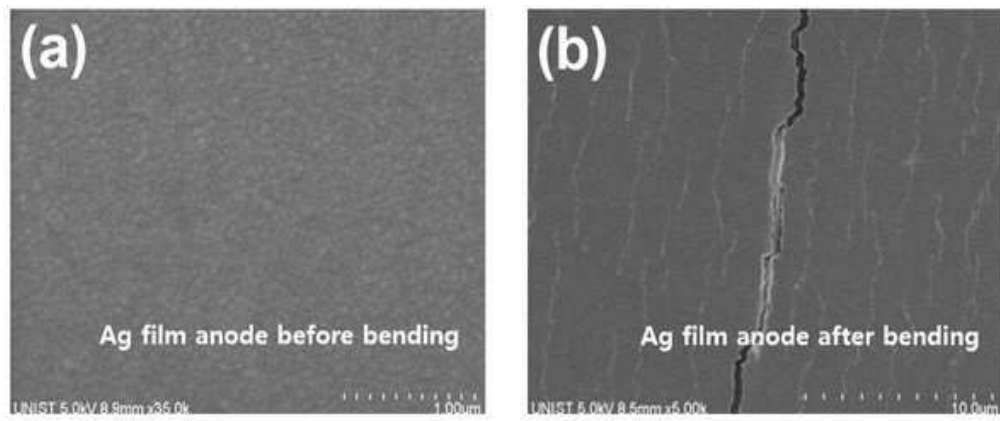
도면1



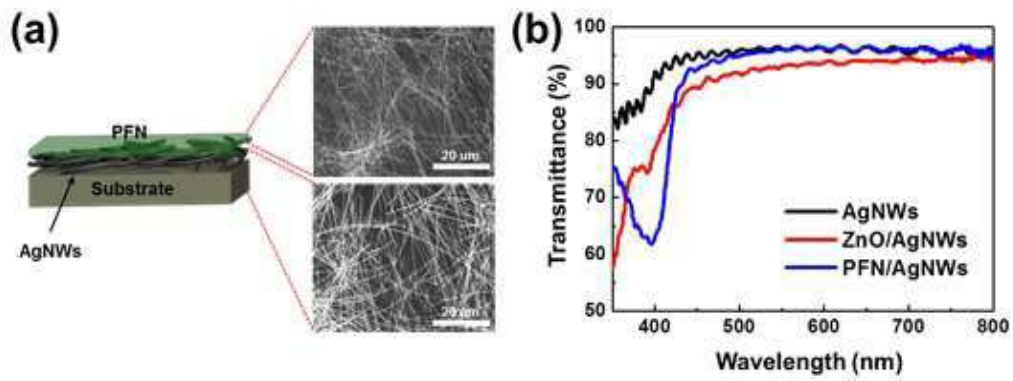
도면2



도면3



도면4



도면5

