



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0052398
 (43) 공개일자 2017년05월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/44 (2006.01) *C08L 101/12* (2006.01)
H01L 21/02 (2006.01) *H01L 31/0256* (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01) *H01L 51/52* (2006.01)

(71) 출원인
부경대학교 산학협력단
 부산광역시 남구 신선로 365 (용당동,
 부경대학교)

(52) CPC특허분류
H01L 51/442 (2013.01)
C08L 101/12 (2013.01)

(72) 발명자
김용현
 부산광역시 해운대구 해운대로 284, 107동 1901
 호(우동, 센텀센시빌아파트)

(21) 출원번호 10-2015-0154778
 (22) 출원일자 2015년11월04일
 심사청구일자 2015년11월04일

(74) 대리인
특허법인다나

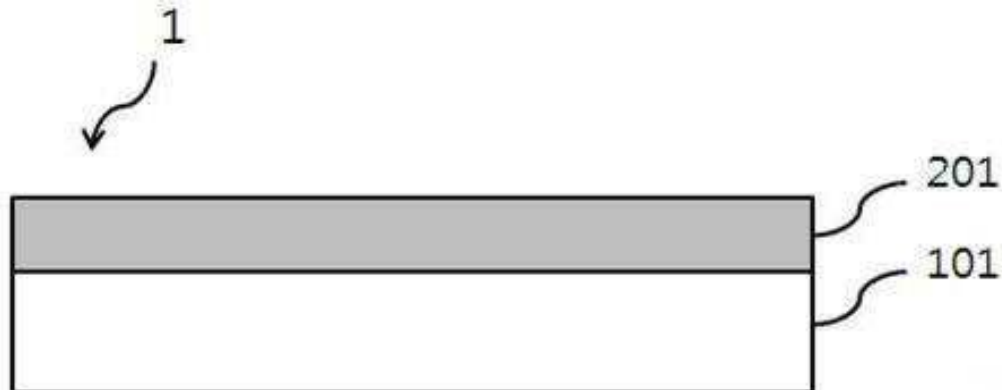
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **투명 전극, 투명 전극의 제조 방법 및 이를 포함하는 유기 광전자 소자**

(57) 요약

본 출원은, 투명 전극, 상기 투명 전극의 제조 방법 및 상기 투명 전극을 포함하는 유기 광전자 소자에 관한 것이며, 본 출원에 의하면, 얇은 두께를 가져 우수한 광투과도를 가짐과 동시에, 낮은 저항 값을 갖고, 이에 따라, 우수한 광전 효율을 가지므로 대면적 유기 광전자 소자에 적용이 가능한 투명 전극을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

- H01L 21/02172 (2013.01)
- H01L 51/0021 (2013.01)
- H01L 51/5215 (2013.01)
- H01L 51/5234 (2013.01)
- H01L 2031/0344 (2013.01)
- H01L 2924/12044 (2013.01)
- Y02E 10/549 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10052923
부처명	산업통상자원부
연구관리전문기관	한국산업기술평가관리원
연구사업명	산업핵심기술개발사업
연구과제명	곡면형 OLED 조명용 자연광추출 복합 기관 기술 개발
기 여 율	1/1
주관기관	(재)철원플라즈마산업기술연구원
연구기간	2015.06.01 ~ 2018.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

기재층; 및

상기 기재층의 일면에 형성된 전도성 고분자층을 포함하고,

상기 전도성 고분자층은 하기 일반식 1을 만족하는 투명 전극:

[일반식 1]

$$T_{\min}/T_{\max} \times 100 > 93 (\%)$$

상기 일반식 1에서 T_{\min} 및 T_{\max} 은 각각 400 내지 800 nm의 파장에서 측정된 상기 전도성 고분자층의 투과도의 최소값 및 최대값을 나타낸다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

기재층은 유리, 사파이어, 실리콘, 실리콘 산화물, 금속 호일(metal foil), 스틸, 금속 산화물 및 고분자 기판 (polymer substrate)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 투명 전극.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

전도성 고분자는 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리스티렌, 폴리스티렌설포네이트, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜), 셀프-도핑 전도성 고분자, 이들의 유도체 또는 이들의 조합을 포함하는 투명 전극.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

전도성 고분자층은 두께가 100 nm 이하인 투명 전극.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

하기 일반식 2를 만족하는 투명 전극:

[일반식 2]

$$T_c/T_s \times 100 > 97(\%)$$

상기 일반식 2에서 T_c 및 T_s 는 각각 400 nm 내지 800 nm의 파장에서 전도성 고분자층 및 기재층의 평균 투과도를 나타낸다.

청구항 6

기재층; 및

상기 기재층의 일면에 형성된 전도성 고분자층; 및

상기 전도성 고분자층의 일면에 형성되어 있는 저항 조절층을 포함하고, 하기 일반식 3을 만족하는 투명 전극:

[일반식 3]

$$5 (\%) < Sr/Sc \times 100 < 30 (\%)$$

상기 일반식 3에서 Sr 및 Sc은 각각 상기 저항 조절층 및 전도성 고분자층의 투영 면적을 나타낸다.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

기재층은 유리, 사파이어, 실리콘, 실리콘 산화물, 금속 호일(metal foil), 스틸, 금속 산화물 및 고분자 기판 (polymer substrate)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 투명 전극.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

전도성 고분자층은 하기 일반식 1을 만족하는 투명 전극:

[일반식 1]

$$T_{\min}/T_{\max} \times 100 > 93 (\%)$$

상기 일반식 1에서 T_{\min} 및 T_{\max} 은 각각 400 nm 내지 800 nm의 파장에서 측정된 상기 전도성 고분자층의 투과도의 최소값 및 최대값을 나타낸다.

청구항 9

제 6 항에 있어서,

전도성 고분자는 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리스티렌, 폴리스티렌설포네이트, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜), 셀프-도핑 전도성 고분자, 이들의 유도체 또는 이들의 조합을 포함하는 투명 전극.

청구항 10

제 6 항에 있어서,

전도성 고분자층은 두께가 100 nm 이하인 투명 전극.

청구항 11

제 6 항에 있어서,

하기 일반식 2를 만족하는 투명 전극:

[일반식 2]

$$Tc/Ts \times 100 > 97(\%)$$

상기 일반식 2에서 Tc 및 Ts는 각각 400 nm 내지 800 nm의 파장에서 전도성 고분자층 및 기재층의 평균 투과도

를 나타낸다.

청구항 12

제 6 항에 있어서,

저항 조절층은 시트(sheet), 입자(particle), 와이어(wire), 리본(ribbon), 튜브(tube) 및 그리드(grid)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 투명 전극.

청구항 13

제 6 항에 있어서,

저항 조절층은 탄소나노튜브 또는 그래핀을 포함하는 탄소동위체; Ag, Au, Cu, Al, Ni 및 Pt로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속; 또는 ZnO 및 ITO로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속 산화물을 포함하는 투명 전극.

청구항 14

제 12 항에 있어서,

그리드는 0.1 mm 내지 2 mm의 일정 간격으로 형성되는 투명 전극.

청구항 15

기재층의 일면에 전도성 고분자층을 형성하는 단계; 및

상기 전도성 고분자층의 표면을 플라즈마 처리하는 단계를 포함하는 투명 전극의 제조 방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

플라즈마 처리는 1 분 초과 내지 14 분 동안 산소의 존재 하에 에칭하여 수행되는 투명 전극의 제조 방법.

청구항 17

제 15 항에 있어서,

전도성 고분자층 상에 저항 조절층을 형성하는 단계를 추가로 포함하는 투명 전극의 제조 방법.

청구항 18

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항의 투명 전극을 포함하는 유기 광전자 소자.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

투명 전극은 개방 회로 전압이 0.6 V 내지 0.8 V이고, 단락 전류 밀도가 7 mA/cm^2 초과 내지 11 mA/cm^2 이며, 층

전율이 30% 내지 50%이고, 전력 변환 효율이 1% 초과 내지 4%인 유기 광전자 소자.

청구항 20

제 18 항에 있어서,

투명 전극은 하기 일반식 4를 만족하는 유기 광전자 소자.

[일반식 4]

$$P_{F-R-P-Loss}/Se < 0.024$$

상기 일반식 4에서 $P_{F-R-P-Loss}$ 는 상기 투명 전극의 단편 저항 전력 손실(fractional resistive power loss)을 나타낸 것이고, Se 는 상기 투명 전극의 면적을 나타낸다.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은, 투명 전극, 상기 투명 전극의 제조 방법 및 상기 투명 전극을 포함하는 유기 광전자 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 태양 전지는 비용 효율성, 유연성, 적은 무게, 반투명 가능성 및 롤투롤(roll to roll) 양산의 적합성 때문에 유망한 동력 발생원으로서 많은 관심을 받고 있다. 또한, 유기 발광 다이오드(OLED)는 저소비 전력, 빠른 응답속도, 넓은 시야각 등의 장점을 가지고 있다. 이러한 OLED는 기본구조가 간단하고 제작이 용이하므로, 두께 1mm 이하의 초박형, 초경량 디스플레이 장치에 사용된다. 나아가 OLED는 유리 기판 대신 플라스틱과 같은 플렉서블 기판 위에 형성될 수 있으며, 더 얇고, 더 가벼우며, 깨지지 않는 플렉서블 디스플레이(flexible display) 장치에 사용되기도 한다. 인듐 주석 산화물(ITO)은 높은 투과도(T), 높은 전기 전도도를 가지며, 신뢰성이 입증되었기 때문에 유기 태양 전지와 OLED와 같은 유기 광전자 소자에 가장 일반적으로 사용되는 투명 전극이다. 그러나, ITO의 높은 비용 및 고유의 취성은 유기 광전자 소자의 가능성을 크게 제한하였다. 따라서, ITO의 대체는 저비용 및 유연한 유기 광전자 소자를 실현하는 주요 관심사이고 중요한 목표이며, 유기 광전자 장치용 ITO의 대체를 위하여 ZnO가 도핑된 도전성 폴리머, 은 나노와이어, 카본 나노튜브, 박막 금속층 및 그래핀 등이 널리 연구되고 있다.

[0003] 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌술포산)(PEDOT:PSS)는 우수한 전기 및 광학 물성뿐만 아니라 우수한 기계적 유연성으로 인해, 종래의 ITO 전극을 대체하는 유망한 대안 전극이다. PEDOT:PSS 기반의 유기 태양 전지 및 OLED의 효율은 이미 ITO 기반 장치의 효율에 가까이 도달하고 있다. 효율성 이외에, PEDOT:PSS 기반 장치의 화학적 안정성은 용매 후처리 및 최적화된 디바이스 기하학적 구조에 의해 크게 향상되었다. 다만, PEDOT:PSS의 큰 광학 흡수 계수 때문에, 순수 PEDOT:PSS 기반 디바이스의 응용 가능성을 제한하는 전극의 시트 저항을 상당히 올리기 위해 100 nm 이하의 두께를 가지는 PEDOT:PSS 필름을 제조할 필요가 있다. 또한, 대면적, 예를 들어, 하나로 통합된 모듈과 같은 대면적의 유기 태양 전지 및 대면적 조명용 OLED의 경우, 전류 손실을 줄이기 위해 금속 그리드가 도입될 필요가 있다. 유기 태양 전지 및 OLED의 그리드 증착은 리소그래피(lithography), 증착(evaporation), 스크린 프린팅(screen printing) 및 잉크젯 프린팅(inkjet printing) 방법에 의해 수행될 수 있다. 그러나, 대규모 그리드 구조는 소프트 유기 장치에서 장치의 높은 누설 전류 및 실버 잉크 내의 흡수층으로의 용매 이동과 같은 몇 가지 문제를 유발할 수 있다. 전형적인 프린트된 그리드 구조는, 유기 광전자 소자의 전기적 단락을 방지하기 위하여 매우 두꺼운 PEDOT:PSS 층을 필요로 한다. 하지만, 두꺼운 PEDOT:PSS는, 유기 태양 전지의 광흡수를 제한하고, OLED의 발광효율을 떨어뜨리게 된다. 또한, PEDOT:PSS 박막의 투과도 및 전도성의 균형은 PEDOT:PSS 전극 기반의 유기 태양 전지 및 OLED의 높은 성능을 달성하기 위하여 중요한 문제이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 특허 문헌: 대한민국 공개특허 제2014-0133317호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 출원은, 우수한 광투과도, 전기전도도 및 유연성을 가지며, 대면적에 적용이 가능한 투명 전극, 상기 투명 전극의 제조 방법 및 상기 투명 전극을 포함하는 유기 광전자 소자를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 출원은 투명 전극에 관한 것이다. 예시적인 본 출원의 투명 전극에 의하면, 얇은 두께를 가져 우수한 광투과도를 가짐과 동시에, 낮은 저항 값을 갖고, 이에 따라, 우수한 광전 효율을 가지므로 대면적에 적용이 가능한 투명 전극을 제공할 수 있다. 또한, 본 출원은, 산소 플라즈마 공정으로 제조된 우수한 광투과도를 가지는 얇은 두께의 전도성 고분자층 포함하는 투명 전극을 제공하며, 상기 투명 전극의 전기 저항을 효율적으로 제어하기 위해 저항 조절층의 최적화된 설계 구조를 제공한다.

[0007] 이하, 첨부된 도면을 참조로 본 출원의 투명 전극을 설명하며, 첨부된 도면은 예시적인 것으로, 본 출원의 투명 전극이 도면에 한정되는 것은 아니다.

[0008] 도 1은 본 출원의 일 구현예에 따른 투명 전극(1)의 구조를 예시적으로 나타낸다. 도 1에 나타낸 바와 같이, 투명 전극(1)은 기재층(101); 및 상기 기재층(101)의 일면에 형성된 전도성 고분자층(201)을 포함한다.

[0009] 상기 기재층(101)의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 통상적인 반도체 공정에서 사용되는 기재가 본 출원의 투명 전극(1)의 기재층(101)의 재료로서 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 기재층(101)은 유리; 사파이어; 실리콘; 실리콘 산화물; 구리 호일 및 알루미늄 호일 등의 금속 호일(metal foil); 스테인레스 스틸(stainless steel) 등의 스틸; 금속 산화물 및 고분자 기판(polymer substrate)으로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 산화물로는 알루미늄 산화물, 몰리브덴 산화물, 인듐 산화물, 주석 산화물 또는 인듐주석 산화물 등을 사용할 수 있다. 상기 고분자 기판으로는 캡톤 호일, 폴리에테르술폰(PES, polyethersulfone), 폴리아크릴레이트(PAR, polyacrylate), 폴리에테르 이미드(PEI, polyetherimide), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN, polyethylene naphthalate), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET, polyethyleneterephthalate), 폴리페닐렌 설파이드(polyphenylene sulfide: PPS), 폴리아릴레이트(polyallylate), 폴리이미드(polyimide), 폴리카보네이트(PC), 셀룰로오스 트리 아세테이트(TAC), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(cellulose acetate propionate: CAP) 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0010] 하나의 예시에서, 상기 기재층(101)은 우수한 투과도를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 기재층(101)의 평균 투과도는 400 nm 내지 800 nm의 파장에서 98% 이상일 수 있으며, 99% 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 기재층(101)이 전술한 범위의 투과도를 가짐에 따라, 본 출원의 투명 전극(1)이 우수한 광투과도를 가질 수 있으며, 이에 따라, 우수한 광학 특성을 가지는 투명 전극(1)을 제공할 수 있다.

[0011] 예시적인 본 출원의 투명 전극(1)에서, 상기 전도성 고분자층(201)은 하기 일반식 1을 만족한다.

[0012] [일반식 1]

[0013] $T_{min}/T_{max} \times 100 > 93 (\%)$

[0014] 상기 일반식 1에서 T_{min} 및 T_{max} 은 각각 400 내지 800nm의 파장에서 측정된 상기 전도성 고분자층(201)의 투과도의 최소값 및 최대값을 나타낸다.

[0015] 하나의 예시에서, 상기 전도성 고분자층(201)의 투과도의 최대값에 대한 최소값의 비 T_{min}/T_{max} 는 93% 초과일 수 있으며, 예를 들어, 95% 이상, 97% 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 전도성 고분자층(201)이 전술한 범위 내의 투과도의 최대값에 대한 최소값의 비를 가짐으로써 전도성 고분자층(201)이 높은 투과도를 가질 수 있다.

[0016] 본 출원의 전도성 고분자층(201)은, 산소 플라즈마 에칭될 수 있으며, 상기 전도성 고분자층(201)의 표면은 친

수성기, 예를 들면, 산소 또는 히드록시기로 개질되어 있을 수 있다. 이에 따라, 상기 전도성 고분자층(201) 표면의 친수성기는, 유리 등의 기재층(101) 표면에 존재하는 히드록시기와 수소 결합을 형성하여 우수한 접착성을 나타내며, 또한, 친수성기로 표면 개질된 상기 전도성 고분자층(201)의 표면은 우수한 젖음성을 나타낼 수 있다. 또한, 상기 표면 개질된 전도성 고분자층(201)은 상기 일반식 1을 만족하여 우수한 투과도를 가질 수 있다.

[0017] 상기 산소 플라즈마 에칭된 상기 전도성 고분자층(201)의 두께는 100 nm 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 전도성 고분자층(201)의 두께는 90 nm 이하, 80 nm 이하, 70 nm 이하, 60 nm 이하, 50 nm 이하 또는 40 nm 이하일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 전도성 고분자층(201)이 전술한 범위 내의 두께를 가질 경우 우수한 광투과도, 전기 전도도 및 유연성을 가질 수 있다.

[0018] 상기 전도성 고분자의 종류는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 전도성 고분자는 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리스티렌, 폴리스티렌설포네이트, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜), 셀프-도핑 전도성 고분자, 이들의 유도체 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 전도성 고분자는 Pani:DBSA (Polyaniline:Dodecylbenzenesulfonic acid), PEDOT:PSS(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(4-styrenesulfonate)), Pani:CSA(Polyaniline:Camphorsulfonic acid) 또는 PANI:PSS((Polyaniline):Poly(4-styrenesulfonate)) 등을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0019] 하나의 예시에서, 상기 본 출원의 투명 전극(1)은 하기 일반식 2를 만족한다.

[0020] [일반식 2]

[0021] $Tc/Ts \times 100 > 97 (\%)$

[0022] 상기 일반식 2에서 Tc 및 Ts는 각각 400 nm 내지 800 nm의 파장에서 상기 전도성 고분자층(201) 및 기재층(101)의 평균 투과도를 나타낸다.

[0023] 상기 전도성 고분자층(201) 및 기재층(101)의 평균 투과도의 비 Tc/Ts는 97% 초과, 예를 들어, 98% 이상 또는 99% 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 투명 전극(1)이 전술한 범위 내의 전도성 고분자층(201) 및 기재층(101)의 평균 투과도 비를 가짐으로써 우수한 투과도를 가지는 투명 전극(1)을 제공할 수 있다.

[0024] 도 2는 본 출원의 또 하나의 구현예에 따른 투명 전극(2)의 구조를 예시적으로 나타낸다. 도 2에 나타난 바와 같이, 본 출원의 투명 전극(2)은 기재층(102); 및 상기 기재층(102)의 일면에 형성된 전도성 고분자층(202) 및 상기 전도성 고분자층(202)의 일면에 형성되어 있는 저항 조절층(302)을 포함한다.

[0025] 상기 기재층(102) 및 전도성 고분자층(202)에 관한 구체적인 설명은 전술한 바와 동일하므로 생략하기로 한다.

[0026] 상기 저항 조절층(302)은 기재층(102)의 일면에 형성된 전도성 고분자층(202) 상에 형성될 수 있다. 예를 들어, 상기 투명 전극(2)은, 순차로 형성된 기재층(102), 전도성 고분자층(202) 및 저항 조절층(302)을 포함할 수 있다.

[0027] 하나의 예시에서, 상기 저항 조절층(302)은, 상기 전도성 고분자층(202) 표면의 일부에만 형성되어 있을 수 있으며, 일 구현예에서, 상기 투명 전극(2)은 하기 일반식 3을 만족한다.

[0028] [일반식 3]

[0029] $5 (\%) < Sr/Sc \times 100 < 30 (\%)$

[0030] 상기 일반식 3에서 Sr 및 Sc은 각각 저항 조절층(302) 및 전도성 고분자층(202)의 투영 면적을 나타낸다.

[0031] 본 출원에서, 용어 「투영 면적」은, 대상물, 예를 들면, 상기 저항 조절층(302) 및 전도성 고분자층(202)을 상기 대상물 표면에 수직한 방향의 상부 또는 하부에서 관찰하였을 때에 인지되는 그 대상물의 투영된 면적을 의미하거나 또는, 상기 대상물 표면에 수직한 방향으로부터 상기 대상물 표면을 향해 광선을 투사했을 때, 상기 대상물 배후의 평면 상에 생기는 그림자의 면적을 의미한다.

[0032] 하나의 예시에서, 상기 저항 조절층(302) 및 전도성 고분자층(202)의 투영 면적에 대한 저항 조절층(302)의 투영 면적의 비 Sr/Sc는 5% 초과 내지 30%, 예를 들어, 6% 이상 내지 28%, 7% 이상 내지 26%, 8% 내지 24%, 9% 내지 23%, 9% 내지 13%, 14% 내지 17%, 14% 내지 16%, 20% 내지 23% 또는 20% 내지 22%일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 저항 조절층(302)이 전술한 범위 내의 투영 면적의 비를 가질 경우, 얇은 두께 및 우수한 투과도를 가지는 전도성 고분자층(202)의 저항 변화를 효율적으로 조절할 수 있다.

- [0033] 상기 저항 조절층(302)은 시트(sheet), 입자(particle), 와이어(wire), 리본(ribbon), 튜브(tube) 및 그리드(grid)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있으며, 하나의 예시에서 상기 저항 조절층(302)은 금속 그리드 형태를 가지는 것일 수 있다.
- [0034] 하나의 예시에서, 상기 그리드는 전도성 고분자층(202) 상에 0.1 mm 내지 2 mm의 일정 간격으로 형성될 수 있다. 예를 들어, 상기 그리드의 간격은 0.2 mm 내지 1.9 mm, 0.4 mm 내지 1.7 mm, 0.6 mm 내지 1.5 mm, 0.8 mm 내지 1.3 mm 또는 1.0 내지 1.1 mm일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 그리드가 전술한 범위 내의 일정한 간격을 가질 경우 본 출원의 투명 전극(2)이 최소 전력 손실 값을 가질 수 있으며, 이에 따라, 상기 투명 전극(2)을 대면적에 적용 가능하다.
- [0035] 상기 그리드의 폭은 50 μm 내지 90 μm 일 수 있다. 예를 들어, 상기 그리드의 폭은 55 μm 내지 85 μm , 60 μm 내지 80 μm 또는 65 μm 내지 75 μm 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 그리드가 전술한 범위 내의 폭을 가질 경우 본 출원의 투명 전극(2)이 최소 전력 손실 값을 가질 수 있으며, 이에 따라, 상기 투명 전극(2)을 대면적에 적용 가능하다.
- [0036] 상기 저항 조절층(302)은 탄소나노튜브 또는 그래핀을 포함하는 탄소동위체; Ag, Au, Cu, Al, Ni 및 Pt로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속; 또는 ZnO 및 ITO로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속 산화물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 탄소나노튜브는 정제된 탄소나노튜브 그 자체 물질이거나 탄소나노튜브의 내벽 및/또는 외벽에 금속 입자, 예를 들면, Ag, Au, Cu, Al, Ni 및 Pt 입자 등이 부착되어 있는 탄소나노튜브일 수 있다. 또한, 상기 그래핀은 단일층, 2 내지 10개의 그래핀 단일층이 적층된 구조를 갖는 수층 그래핀(a few layer graphene) 또는 상기 수층 그래핀보다 많은 수의 그래핀 단일층이 적층된 구조를 갖는 그래핀 다중층 구조를 가질 수 있다.
- [0037] 상기 저항 조절층(302)의 두께는 25 nm 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 저항 조절층(302)의 두께는 20 nm 이하, 15 nm 이하, 10 nm 이하 또는 5 nm 이하일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 저항 조절층(302)이 전술한 범위의 두께를 가질 경우 우수한 광투과도, 전기전도도 및 유연성을 가지는 투명 전극(2)을 제공할 수 있다.
- [0038] 본 출원은 또한, 투명 전극의 제조 방법에 관한 것이다. 상기 제조 방법은 예를 들어, 전술한 투명 전극을 제조하는 방법에 관한 것이다. 따라서, 후술하는 투명 전극에 대한 구체적인 사항은 투명 전극에 기술한 내용이 동일하게 적용될 수 있다.
- [0039] 예시적인 본 출원의 투명 전극의 제조 방법은 기재층의 일면에 전도성 고분자층을 형성하는 단계 및 상기 전도성 고분자층의 표면을 플라즈마 처리하는 단계를 포함한다.
- [0040] 하나의 예시에서, 상기 기재층의 일면에 전도성 고분자층을 형성하는 단계에서, 상기 전도성 고분자층은 스펀 코팅법, 캐스트법, 랑뮤어-블로젯법(LB, Langmuir-Blodgett), 잉크젯 프린팅법(ink-jet printing), 노즐 프린팅법(nozzle printing), 슬롯 다이 코팅법(slot-die coating), 닥터 블레이드 코팅법(doctor blade coating), 스크린 프린팅법(screen printing), 딥 코팅법(dip coating), 그라비아 프린팅법(gravure printing), 리버스 오프셋 프린팅법(reverse-offset printing), 물리적 전사법(physical transfer method), 스프레이 코팅법(spray coating), 화학기상증착법(chemical vapor deposition), 열증착법(thermal evaporation method) 등의 방법을 이용하여, 상기 기재층 상에 형성될 수 있다.
- [0041] 상기 전도성 고분자층의 표면을 플라즈마 처리하는 단계에서, 상기 플라즈마 처리는 1 분 초과 내지 14 분 동안 산소의 존재 하에 예칭하여 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 플라즈마 처리는 1 분 내지 13 분, 1 분 내지 12 분, 1 분 내지 11 분, 2 분 내지 13 분, 2 분 내지 12 분, 2 분 내지 11 분, 2 분 내지 7 분, 3 분 내지 6 분, 5 분 내지 12 분, 6 분 내지 14 분, 6 분 내지 10 분, 7 분 내지 13 분, 8 분 내지 12 분 또는 9 분 내지 11 분 동안 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 전도성 고분자층의 표면을 전술한 범위 내의 시간 동안 플라즈마 처리하는 경우, 충분히 얇은 두께의 전도성 고분자층을 제조할 수 있으며, 이에 따라 우수한 광투과도를 가지는 투명 전극을 제공할 수 있다.
- [0042] 본 출원의 투명 전극의 제조 방법은 전도성 고분자층 상에 저항 조절층을 형성하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 상기 저항 조절층은 스펀 코팅, 스프레이 코팅, 슬롯 다이 코팅, 그라비아 코팅, 스크린 프린팅 코팅 등의 코팅 방법에 의해 형성될 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0043] 본 출원은 또한, 유기 광전자 소자에 관한 것이다. 상기 유기 광전자 소자는 예를 들어, 유기 태양 전지 또는

OLED와 같은 유기 광전자 소자일 수 있다. 상기 유기 광전자 소자는 전술한 투명 전극을 포함하는 유기 광전자 소자이다.

- [0044] 도 3은 본 출원의 일 구현 예에 따른 유기 태양 전지(3)의 구조를 나타낸다. 도 3에 나타나는 바와 같이, 상기 유기 태양 전지(3)는 전술한 기재층(103), 전도성 고분자층(203) 및 저항 조절층(303)을 기본 단위로 포함하고, 필요한 경우 유기 태양 전지(3)의 형성에 통상적으로 적용되는 다른 요소, 예를 들어, 유기층(23) 및 상부 전극(903)을 추가로 포함할 수 있다.
- [0045] 상기 「유기층」은 유기 태양 전지(3) 중 투명 전극(13)과 상부 전극(903) 사이에 개재된 단일 및/또는 복수의 층을 의미한다. 상기 유기층(23)은 순차로 형성된 정공 수송층(403), 도너층(503), 광활성 흡수층(603), 전자 수송층(703) 및 엑시톤 차단층(803)을 포함할 수 있고, 상기 정공 수송층(403)은 저항 조절층(303)의 전도성 고분자층(203)이 형성되지 않은 일면에 형성될 수 있다. 예를 들어, 상기 유기층(23)은 상기 저항 조절층(303)과 일체로 형성될 수 있다. 또한, 상기 유기층(23) 중 일부의 층은 각각 형성되고, 다른 유기층(23) 중 일부는 인접한 층과 일체로 형성될 수도 있으며, 그 다양한 변형이 가능하다
- [0046] 상기 정공 수송층(403)은 정공을 수송하고, 전자를 블러킹(blacking)할 수 있는 물질로 형성된 층을 의미하며, p형 도펀트를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 p형 도펀트로는 테트라사이아노퀴논다이메테인(TCNQ) 및 2,3,5,6-테트라플루오로-테트라사이아노-1,4-벤조퀴논다이메테인(F4TCNQ) 등과 같은 퀴논 유도체; 텅스텐 산화물 및 몰리브덴 산화물 등과 같은 금속 산화물; 또는 (2-(7-디시아노메틸렌-1,3,4,5,6,8,9,10-옥타플루오로-7H-피렌-2-일리덴)-말로노니트릴) (NDP-9), 시아노기-함유 화합물 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0047] 상기 p형 도펀트는 정공 수송층(403) 전체 중량 대비 5 중량% 내지 15 중량%의 함량으로 함유할 수 있다. 예를 들어, 상기 정공 수송층(403)은 p형 도펀트를 정공 수송층(403) 전체 중량 대비 7 중량% 내지 13 중량% 또는 9 중량% 내지 11 중량%의 함량으로 함유할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0048] 상기 정공 수송층(403)의 두께는 75 nm 내지 85 nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 정공 수송층(403)의 두께는 77 nm 내지 83 nm 또는 79 nm 내지 81 nm일 수 있으나, 유기 태양 전지(3)의 장치의 구조 및 크기에 따라 다양한 변형이 가능하므로, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0049] 상기 도너층(503)의 두께는 0.1 nm 내지 10 nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 도너층(503)의 두께는 2 nm 내지 8 nm 또는 4 nm 내지 6 nm일 수 있으나, 유기 태양 전지(3)의 장치의 구조 및 크기에 따라 다양한 변형이 가능하므로, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0050] 상기 광활성 흡수층(603)은 조사된 광으로부터 정공과 전자를 분리시킬 수 있는 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 광활성 흡수층(603)은 전자 공여체 및 정공 수용체를 포함할 수 있다. 하나의 예시에서, 상기 광활성 흡수층(603)은 상기 전자 공여체 및 정공 수용체를 포함한 단일층이거나, 상기 전자 공여체를 포함한 층 및 상기 정공 수용체를 포함한 층을 포함한 복층(multiple layers)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0051] 상기 전자 공여체는 구리 프탈로시아닌(CuPc) 또는 아연 프탈로시아닌(ZnPc) 등의 프탈로시아닌(phthalocyanine) 계열의 물질; 및 전도성 고분자 물질인 폴리티오펜 유도체로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0052] 상기 정공 수용체로는, 예를 들면, C₆₀, C₇₀, C₇₄, C₇₆, C₇₈, C₈₂, C₈₄, C₇₂₀, C₈₆₀ 등의 전자 친화도가 큰 풀러렌; 예를 들면, PCBM([6,6]-phenyl-C61 butyric acid methyl ester), C71-PCBM, C84-PCBM, bis-PCBM 등의 풀러렌 유도체; 페릴렌(perylene); CdS, CdTe, CdSe, ZnO 등과 같은 나노 결정을 포함한 무기 반도체; 탄소나노튜브, 탄소나노로드 폴리벤지이미다졸(PBI), PTCBI(3,4,9,10-perylenetetracarboxylic-bisbenzimidazole) 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 광활성 흡수층(603)은 전자 공여체로서 F4-ZnPc와 정공 수용체로서 풀러렌 C₆₀을 포함하는 단일층일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0053] 상기 전자 공여체 및 정공 수용체는 1:1의 부피비를 가지도록 포함될 수 있다.
- [0054] 상기 광활성 흡수층(603)의 두께는 60 nm 내지 70 nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 광활성 흡수층(603)의 두께는 62 nm 내지 68 nm 또는 64 nm 내지 66 nm일 수 있으나, 유기 태양 전지(3)의 장치의 구조 및 크기에 따라 다양한 변형이 가능하므로, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0055] 상기 전자 수송층(703)은 당해 기술분야에서 통상적으로 사용되는 유기물 또는 무기물, 유기무기합성물을 사용

하여 형성할 수 있다. 예를 들어, 상기 전자 수송층(703)은 C₆₀, C₇₀ 또는 금속이 도핑된 (2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline, BCP) (4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline, BPhen)등을 포함할 수 있다.

[0056] 상기 전자 수송층(703)의 두께는 25 nm 내지 35 nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 전자 수송층(703)의 두께는 27 nm 내지 33 nm 또는 29 nm 내지 31 nm일 수 있으나, 유기 태양 전지(3)의 장치의 구조 및 크기에 따라 다양한 변형이 가능하므로, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0057] 상기 엑시톤 차단층(803)은 바소쿠프로인(BCP), 바소페난트롤린(BPhen), 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실릭비스-벤즈이미다졸(PTCBI), 1,3,5-트리스(N-페닐벤즈이미다졸-2-일)벤젠(TPBi), 트리스(아세틸아세토네이트)루테늄(III)(Ru(acac)₃) 및 알루미늄(III)페놀레이트(Alq2OPH), N,N'-디페닐-N,N'-비스-알파-나프틸벤지딘(NPD), 알루미늄 트리스(8-히드록시퀴놀린)(Alq3) 및 카르바졸 비페닐(CBP)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0058] 상기 엑시톤 차단층(803)의 두께는 1 nm 내지 10 nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 엑시톤 차단층(803)의 두께는 2 nm 내지 9 nm, 3 nm 내지 8 nm 또는 4 nm 내지 7 nm일 수 있으나, 유기 태양 전지(3)의 장치의 구조 및 크기에 따라 다양한 변형이 가능하므로, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0059] 본 출원에서 용어 「상부 전극」은 상기 투명 전극(13)이 하부에 형성될 경우 상부에 형성되는 전극을 의미할 수 있으며, 하나의 예시에서, 상부 전극(903)은 입사광의 수광면 측으로부터 상대적으로 멀게 형성되는 전극을, 하부 전극(13)은 입사광의 수광면 측으로부터 상대적으로 가깝게 형성되는 전극을 의미한다.

[0060] 상기 상부 전극(903)의 재료로는 적어도 하나의 금속물질을 포함하는 산화물 계열 또는 질화물 계열의 재료를 선택적으로 이용할 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 물질은 일함수가 3eV 이상인 금속 물질로서, 은, 알루미늄, 금, 비스무트, 탄소, 칼슘, 카드뮴, 구리, 철, 요오드화수소, 수은, 이리듐, 란탄, 몰리브덴, 네오디뮴, 니켈, 납, 백금, 탄탈, 티탄, 토륨, 텅스텐, 아연 및 지르코늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0061] 상기 상부 전극(903)의 두께는 95 nm 내지 105 nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 상부 전극(903)의 두께는 97 nm 내지 103 nm 또는 99 nm 내지 101 nm일 수 있으나, 유기 태양 전지(3)의 장치의 구조 및 크기에 따라 다양한 변형이 가능하므로, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0062] 하나의 예시에서, 본 출원의 유기 태양 전지(3)에서, 상기 투명 전극(13)은 개방회로전압(V_{oc})이 0.6 V 내지 0.8 V이고, 단락전류밀도(J_{sc})가 7 mA/cm² 초과 내지 11 mA/cm²이며, 충전율(Fill Factor, FF)이 30% 내지 60%이고, 전력변환효율이 1% 초과 내지 5%일 수 있다. 바람직하게는, 상기 투명 전극(13)의 개방회로전압(V_{oc})은 0.65 V 내지 0.75 V이고, 단락전류밀도(J_{sc})는 8 mA/cm² 내지 10 mA/cm²이며, 충전율(Fill Factor, FF)은 35% 내지 45%이며, 전력변환효율은 2% 내지 3%일 수 있다. 상기 투명 전극(13)이 전술한 범위 내의 개방회로전압, 단락전류 밀도, 충전율 및 전력변환효율을 가짐으로써 종래 ITO 기반의 투명 전극과 유사한 물리적 특성을 갖는 투명 전극(13)을 제공할 수 있다.

[0063] 하나의 예시에서, 상기 투명 전극(13)은 하기 일반식 4를 만족한다.

[0064] [일반식 4]

[0065] $P_{F-R-P-Loss}/Se < 0.024$

[0066] 상기 일반식 4에서 P_{F-R-P-Loss}는 상기 투명 전극(13)의 단편저항전력손실(fractional resistive power loss)을 나타낸 것이고, Se는 상기 투명 전극(13)의 면적을 나타낸다.

[0067] 상기 투명 전극(13)의 면적에 대한 투명 전극(13)의 단편저항전력손실의 비는 0.024 미만일 수 있다. 예를 들어, 상기 투명 전극(13)의 면적에 대한 투명 전극(13)의 단편저항전력손실의 비는 0.021 이하, 0.018 이하, 0.015 이하, 0.012 이하 또는 0.009 이하일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 투명 전극(13)이 전술한 범위 내의 상기 투명 전극(13)의 면적에 대한 투명 전극(13)의 단편저항전력손실의 비를 가질 경우 우수한 광투과도, 전기전도도 및 유연성을 가지며, 대면적에 적용이 가능할 수 있다.

발명의 효과

[0068] 본 출원에 의하면, 얇은 두께를 가져 우수한 광투과도를 가짐과 동시에, 낮은 저항 값을 갖고, 이에 따라, 우수한 광전 효율을 가지므로 대면적 유기 광전자 소자에 적용이 가능한 투명 전극을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0069] 도 1은 본 출원의 일 구현예에 따른 투명 전극의 모식도이다.
- 도 2는 본 출원의 또 다른 구현예에 따른 투명 전극 상의 모식도이다.
- 도 3은 본 출원의 예시적인 유기 태양 전지의 모식도이다.
- 도 4는 본 출원의 실시예 1, 비교예 2 및 비교예 3의 투명 전극의 파장에 따른 투과도를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 에칭 시간에 따른 투과도의 변화를 나타낸 그래프로써, 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1 내지 비교예 2에 따른 투명 전극 및 유리의 파장에 따른 투과도를 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 실시예 4, 비교예 2 및 비교예 3에 따른 유기 태양 전지의 전형적인 전류-전압(I-V) 특성을 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 실시예 1, 실시예 4 내지 실시예 6에 따른 유기 태양 전지의 전류-전압(I-V) 특성을 나타낸 그래프이다.
- 도 8은 본 출원의 실시예 4, 비교예 2 및 비교예 3의 유기 태양 전지의 단편 저항 전력 손실을 나타낸 그래프이다.
- 도 9는 실시예 4, 비교예 2 및 비교예 3의 유기 태양 전지의 EQE 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.
- 도 10은 실시예 1, 실시예 4 내지 6의 유기 태양 전지의 EQE 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0070] 이하 실시예 및 비교예를 통하여 상기 기술한 내용을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 출원의 범위가 하기 제시된 내용에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0071] 이하 실시예 및 비교예에서의 물성은 하기의 기기를 이용하여 측정하였다.
- [0072] 투명 전극의 두께: 표면 프로파일로미터(Veeco Dektak 150)
- [0073] 투명 전극의 면저항: 4 포인트 프로브(four point probe)
- [0074] 투명 전극의 투과도: 분광 광도계 (Perkin Elmer Lambda 900)
- [0075] 또한, 전류 밀도-전압 특성은 AM 1.5G sun simulator(16S-003-300-AM1.5, Solar Light Co., USA)하에서 눈금이 매겨진 실리콘 포토다이오드(certified from Fraunhofer ISE, Germany)에 의해 관찰되며 측정되었다. J_{sc} 값은 100 mW/cm^2 로 정규화되었다.
- [0076] 외부 양자 효율(external quantum efficiency)은 단색 빔이 구비된 주문 제작한 장치를 이용하여 측정되었고, 장치의 전류 응답은 로크인 증폭기(lock-in amplifier) 7265 DSP(Signal Recovery, UK)를 이용하여 측정되었다.
- [0077] **실시예 1**
- [0078] **투명 전극의 제조**
- [0079] PEDOT:PSS(Clevios PH1000, Heraeus, 독일)를 6 vol%의 에틸렌 글리콜과 혼합하고, 산소 플라즈마로 전처리된 유리 기판 상에 30 초 동안, 10,000 rpm의 회전속도로 스핀 코팅하였다. 이어서, 대기 조건으로 15 분 동안 120°C의 핫플레이트 상에서 어닐링하였다. 상기 어닐링된 필름을 10 분간 산소 플라즈마 에칭 처리 후 높은 투과도를 갖는 투명 전극을 제조하였다.
- [0080] **유기 태양 전지의 제조**
- [0081] 저분자 유기 태양 전지를 약 10^{-8} mbar의 초기 압력으로 진공 챔버(K. J. Lesker, UK)에서 열 증발에 의해 제조하였다.

- [0082] 상기 실시예 1에서 제조된 투명 전극의 잔류물을 제거하기 위해 상기 실시예 1에서 제조된 투명 전극을 유기층의 증착 전에 진공 챔버 내에서 30 분 동안 110°C에서 즉시 어닐링하였다. 유기 태양 전지의 층 순서는 하기와 같다(아래에서 위로): 상기 실시예 1에서 제조된 투명 전극/ 상기 투명 전극 아래에 위치하는 하이브리드 전극용 반투명 금속 격자로서, 25 nm의 Ag 그리드 아래의 1 nm의 알루미늄(Al)(폭: 70 μm, 550 nm의 파장에서 투과도: 13.5%)/ 1 nm의 p형 도펀트 NDP9(NovaIed AG)/ 정공 수송층으로서, N,N'-((디페닐-N,N'-비스)9,9,-디메틸-플루오렌-2-일)-벤지딘 (BF-DPB)이 도핑된 80 nm, 10 wt%의 NDP9/ 5 nm의 불화 아연 프탈로시아닌(F4-ZnPc)/ 광활성 흡수체층으로서 95°C에서 가열된 65 nm의 F4-ZnPc:플러렌 C₆₀ 블렌드(부피비 1:1) / 추가적인 흡수층 및 전자 수송층으로서 30 nm의 C₆₀/ 엑시톤 차단층으로서 6 nm의 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(BPhen)/ 상부 전극으로서 100 nm의 Al 순서로 제조하였다.
- [0083] 증발시킨 후, 모든 장치는 커버 글라스로 캡슐화되었다. 활성 면적은 상기 실시예 1에서 제조된 하부 투명 전극과 Al 상부 전극의 중첩에 의해 정의 되었다(≈ 6.0 mm²). 도펀트를 제외한 모든 유기 물질은 진공 구배 승화에 의하여 정제되었다.
- [0084] **실시예 2**
- [0085] **투명 전극의 제조**
- [0086] 실시예 1에서, 산소 플라즈마 에칭을 3분간 수행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 투명 전극을 제조하였다.
- [0087] **유기 태양 전지의 제조**
- [0088] 실시예 1에 사용된 투명 전극 대신 상기 실시예 2의 투명 전극을 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방식으로 유기 태양 전지를 제조하였다.
- [0089] **실시예 3**
- [0090] **투명 전극의 제조**
- [0091] 실시예 1에서, 산소 플라즈마 에칭을 6분간 수행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 투명 전극을 제조하였다.
- [0092] **유기 태양 전지의 제조**
- [0093] 실시예 1에 사용된 투명 전극 대신 상기 실시예 3의 투명 전극을 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방식으로 유기 태양 전지를 제조하였다.
- [0094] **실시예 4**
- [0095] **투명 전극의 제조**
- [0096] 실시예 1에서, 다음과 같은 방식으로 Ag 그리드를 형성한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 투명 전극을 제조하였다.
- [0097] 제조된 투명 전극을 Nd:YAG 레이저로 레이저 어블레이션법에 의해 패터닝한 후, 웨도우 마스크 공정에 의해 상기 실시예 1에서 제조된 투명 전극 상에 Ag 그리드를 증착하였다. Ag 그리드는 픽셀 당 4개의 선격자를 갖도록 1.1 mm의 일정 간격으로 형성하였으며, 그리드의 폭은 70μm로 형성하였고, Ag 그리드가 PEDOT:PSS 층 표면의 11%를 덮도록 형성하였다.
- [0098] **유기 태양 전지의 제조**
- [0099] 실시예 1에 사용된 투명 전극 대신 상기 실시예 4의 투명 전극을 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방식으로 유기 태양 전지를 제조하였다.
- [0100] **실시예 5**
- [0101] **투명 전극의 제조**
- [0102] 실시예 1에서, Ag 그리드를 픽셀 당 6개의 선격자를 갖도록 일정 간격으로 형성하였으며, 그리드가 PEDOT:PSS 층 표면의 15%를 덮도록 형성한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 투명 전극을 제조하였다.

- [0103] **유기 태양 전지의 제조**
- [0104] 실시예 1에 사용된 투명 전극 대신 상기 실시예 5의 투명 전극을 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방식으로 유기 태양 전지를 제조하였다.
- [0105] **실시예 6**
- [0106] **투명 전극의 제조**
- [0107] 실시예 1에서, Ag 그리드를 픽셀 당 8개의 선격자를 갖도록 일정 간격으로 형성하였으며, 그리드가 PEDOT:PSS 층 표면의 21%를 덮도록 형성한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 투명 전극을 제조하였다.
- [0108] **유기 태양 전지의 제조**
- [0109] 실시예 1에 사용된 투명 전극 대신 상기 실시예 6의 투명 전극을 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방식으로 유기 태양 전지를 제조하였다.
- [0110] **비교예 1**
- [0111] **투명 전극의 제조**
- [0112] 실시예 1에서, 산소 플라즈마 에칭 처리 및 어닐링을 하지 않고, 상기 실시예 1과 동일한 방식으로 투명 전극을 제조하였다.
- [0113] **유기 태양 전지의 제조**
- [0114] 실시예 1에 사용된 투명 전극 대신 상기 비교예 1의 투명 전극을 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방식으로 유기 태양 전지를 제조하였다.
- [0115] **비교예 2**
- [0116] **투명 전극의 제조**
- [0117] 실시예 1에서, 스핀 코팅을 30 초 동안, 1,500 rpm의 회전속도에서 수행하고, 산소 플라즈마 에칭 처리 및 어닐링을 하지 않은 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방식으로 투명 전극을 제조하였다.
- [0118] **유기 태양 전지의 제조**
- [0119] 실시예 1에 사용된 투명 전극 대신 상기 비교예 2의 투명 전극을 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방식으로 유기 태양 전지를 제조하였다.
- [0120] **비교예 3**
- [0121] **투명 전극**
- [0122] 상업적으로 구매 가능한 ITO 투명 전극(Thin Film Devices Inc. 사)을 준비하였다.
- [0123] **유기 태양 전지의 제조**
- [0124] 실시예 1에 사용된 투명 전극 대신 상기 비교예 3의 투명 전극을 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방식으로 유기 태양 전지를 제조하였다.
- [0125] **평가예 1**
- [0126] **투명 전극의 전기 광학 특성 평가**
- [0127] 상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 투명 전극의 특성을 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

구분	두께(nm)	면저항 (Ω/sq)	투과도(%) (400 내지 800 nm 파장에서, 기판상에 형성될 때)	평균 투과도 비(%) ($T_c/T_s \times 100$)	전도성(S/cm)
실시예 1	21	1212.1	91.5	99.1	397
실시예 2	33	447.6	90	97.6	669
실시예 3	29	526	90.5	98.2	651

실시예 4	n/a	8.7	83.1	90.0	n/a
실시예 5	n/a	5.8	78.7	85.2	n/a
실시예 6	n/a	4.4	74.3	80.4	n/a
비교예 1	37	365.0	88.8	96.1	745
비교예 2	127	106.8	84.2	91.2	736
비교예 3	90	27.5	85.5	92.5	4040
n/a: not available(그리드가 형성되어 정확한 두께 및 전도성 측정이 어려움)					

[0129] 도 4는 실시예 1, 비교예 2 및 비교예 3의 투명 전극과 유리의 파장에 따른 투과도를 나타낸 그래프이며, 도 5는 에칭 시간에 따른 투과도의 변화를 나타낸 그래프로서, 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1 내지 비교예 2에 따른 투명 전극 및 유리의 파장에 따른 투과도를 나타낸 그래프이다. 비교예 1에서와 같이, PEDOT:PSS 박막의 초기 두께는 10,000 rpm의 회전 속도에서 36.8 nm로 제조되었다. 0에서 10 분으로 에칭 시간이 증가함에 따라, PEDOT:PSS 박막의 두께는 36.8에서 20.8 nm로 감소되었다. 이에 따라, 도 5에서 나타났듯이, 필름들의 평균 투과도가 400 내지 800 nm의 가시광 영역에서 88.8%에서 91.5%로 증가하였다. PEDOT:PSS의 광흡수가 장파장에서 더 크게 나타나기 때문에, 장파장에서의 에칭 시간에 대한 투과도 증가는 단 파장에서의 에칭 시간에 대한 투과도 증가에 비해 더 우수하게 나타난다. 실시예 1에서, 투과도의 비, 즉, 전도성 고분자층의 투과도/기재층의 투과도($T_c/T_s \times 100$)은 99%를 달성하여 필름은 거의 완전 투명하였다. 대조적으로, 본 출원의 비교예 2 및 비교예 3에 따른 투명 전극은 각각 91.2% 및 92.5%의 투과도 비를 나타내었다. 에칭된 박막의 향상된 투과도는 시트 저항(R_{sheet})의 증가를 수반한다. 비교예 1에 따른 투명 전극은 0에서 10 분까지 에칭될 때, 시트 저항이 365 Ω/sq 에서 1212 Ω/sq 로 증가한다. 이로부터, 표면에 전도성 PEDOT 결정의 부분적인 에칭/손상으로 인해, 전도도 또한 745에서 397 S/cm로 감소하는 것을 알 수 있다.

[0130] **평가예 2**

[0131] **유기 태양 전지의 특성 평가**

[0132] 투명 전극을 대체하기 위해, 실시예 1(두께: 21 nm, T: 91.5%, R_{sheet} : 1212.1 Ω/sq), 실시예 4(T: 83.1%, R_{sheet} : 8.7 Ω/sq), 실시예 5(T: 78.7%, R_{sheet} : 5.8 Ω/sq), 실시예 6(T: 74.3%, R_{sheet} : 4.4 Ω/sq), 비교예 1(두께: 37 nm, T: 88.8%, R_{sheet} : 365.0 Ω/sq), 비교예 2(두께: 127 nm, T: 84.2%, R_{sheet} : 106.8 Ω/sq) 및 비교예 3(두께: 90 nm, T: 85.5%, R_{sheet} : 27.5 Ω/sq)의 다양한 투명 전극을 기반으로 특성을 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0133]

구분	$V_{oc}[V]$	$J_{sc}[mA/cm^2]$	FF[%]	PCE[%]
실시예 1	0.71	8.0	35.1	2.0
실시예 4	0.70	9.2	43.5	2.8
실시예 5	0.70	8.5	42.2	2.5
실시예 6	0.69	8.4	41.6	2.4
비교예 1	0.71	8.0	35.1	2.0
비교예 2	0.69	8.5	42.7	2.5
비교예 3	0.70	9.3	43.6	2.9

[0134] 도 6은 실시예 4, 비교예 2 및 비교예 3에 따른 유기 태양 전지의 전형적인 전류-전압(I-V) 특성을 나타낸 그래프이다. 실시예 4, 비교예 2 및 비교예 3에 따른 모든 유기 태양 전지는 약 0.7 V의 거의 같은 개방 회로 전압(V_{oc})을 나타내고, 이는 전하 주입 문제없이 전극과 정공 수송층 사이의 우수한 에너지 수준 배열을 나타낸다. 비교예 3에 따른 유기 태양 전지는 2.9%의 전력 변환 효율(PCE), 9.3 mA/cm^2 의 단락 회로 전류 밀도(short-circuit current density, J_{sc}) 및 43.6%의 충전율(fill factor, FF)을 나타낸다. 비교예 2에 따른 유기 태양 전지는 PEDOT:PSS 투명 전극의 높은 시트 저항 때문에, 비교예 3에 따른 유기 태양 전지에 비해 2.5%의 낮은 PCE, 8.5 mA/cm^2 의 낮은 J_{sc} 및 42.7%의 낮은 FF를 나타낸다. 실시예 4에 따른 유기 태양 전지(4개의 그리드

선, 그리드 커버리지(coverage): 11%)는 비교예 2에 따른 유기 태양 전지에 비해 2.8%의 PCE 및 9.2 mA/cm^2 의 대폭 향상된 J_{sc} 에 나타내었다. 이러한 향상은 투과도와 투명 전극의 전도성 사이를 적당히 조화로부터 기인한다. Ag 그리드의 사용은 높은 전도성을 공급하면서 실시예 1의 투명 전극의 높은 투과도를 유지할 수 있게 하며, 이에 따라, 큰 광흡수 및 투명 전극의 높은 시트 저항으로부터 문제가 있던 비교예 2에 따른 유기 태양 전지에 비해 향상된 광전지적 성능을 가져왔다.

[0135] **평가예 3**

[0136] **Ag 그리드 선의 수에 따른 유기 태양 전지의 전류-전압(I-V) 특성 평가**

[0137] 그리드 간격뿐만 아니라 그리드 선의 수의 최적화는 고효율 유기 태양 전지의 전극의 투과도 및 시트 저항 간의 최적의 조화를 달성하기 위해 중요하다. 도 7은 실시예 1, 실시예 4 내지 실시예 6에 따른 유기 태양 전지의 전류-전압(I-V) 특성을 나타낸 그래프이다. Ag 그리드가 없는 실시예 1의 유기 태양 전지는 전극의 매우 높은 투과도에도 불구하고, 높은 시트 저항에 의해 35.1%의 낮은 FF 및 2.0%의 낮은 PCE를 나타내었다. 실시예 1에 따른 유기 태양 전지에 Ag 그리드를 형성함으로써, PCE들 및 FF들이 강화되는 것을 확인할 수 있다. 그리드 선의 최적의 수는 픽셀 당 4 개의 선(그리드 커버리지(coverage): 11%)으로 관찰되었다. 더 많은 그리드 수(그리드 커버리지: 17% 이상)를 가지는 실시예 5 및 실시예 6의 유기 태양 전지는, 증가된 그림자 영역으로 인하여, 실시예 4의 유기 태양 전지에 비해 낮은 J_{sc} 및 PCE 값을 나타내었다. 광전력 성능에 대한 그리드 간격의 효과는 전기적 및 광학적 손실로부터 기인하는 유기 태양 전지의 단편 전력 손실에 대한 시뮬레이션 결과에 의해 입증된다. 유기 태양 전지의 최소 전력 손실은 1.1 mm의 그리드 간격에서 관찰되었다.

[0138] **평가예 4**

[0139] **유기 태양 전지의 단편 저항 전력 손실(fractional resistive power loss)특성 평가**

[0140] 상기 실시예 4(그리드 간격: 0.65 mm), 비교예 2 및 비교예 3에서 제조된 유기 태양 전지의 단편 저항 전력 손실 특성을 하기 표 3 및 도 8에 나타내었다.

표 3

[0141]

구분	면적(cm^2)				
	2	4	6	8	10
실시예 4	0.016	0.032	0.048	0.064	0.080
비교예 2	0.170	0.340	0.510	0.680	0.850
비교예 3	0.048	0.096	0.144	0.192	0.240

[0142] 디바이스 면적이 증가함에 따라, 모든 유기 태양 전지의 $P_{F-R-P-Loss}$ 손실이 증가하였다. 상기 유기 태양 전지의 디바이스 면적이 10 cm^2 까지 커졌을 때, 실시예 4, 비교예 2, 비교예 3에 따른 유기 태양 전지의 $P_{F-R-P-Loss}$ 값은 각각 0.08, 0.85 및 0.24로 나타났다. 투명 전극의 모든 종류의 유사한 광 손실을 고려할 때, 실시예 4의 유기 태양 전지의 매우 낮은 $P_{F-R-P-Loss}$ 은 장치의 대면적화를 가능하게 함이 명백하다. 나아가 대면적의 ITO계 투명전극을 사용하는 장치에서, 긴 전극 길이 때문에 광전류 흐름은 간섭되고, 저항성의 ITO 평면 상에서 매우 균일하지 못하며, 이는, 상당한 저항성 전력 손실을 유발한다. 반대로, 금속 그리드가 통합된 전극은 효율적으로 핑거 전극(finger electrode) 근처의 광전류를 수집할 수 있어, 하나로 통합된 모듈뿐만 아니라 대면적 장치에 있어서 낮은 저항성 전력 손실을 가져온다. 수행된 전력 손실 계산은 낮은 시트 저항 및 높은 투과도를 가지는 하이브리드 전극이 낮은 비용의 생산, 신뢰할 수 있는 처리량과 함께 효율적인 대면적의 유기 태양 전지를 가능하게 함을 나타낸다.

[0143] **평가예 5**

[0144] **유기 태양 전지의 외부 양자 효율(EQE) 스펙트럼**

[0145] 도 9 및 10은 유기 태양 전지의 외부 양자 효율(EQE) 스펙트럼을 나타낸다. 도 9에 나타낸 바와 같이, C_{60} 흡수 영역에 대응하는 450 nm에서 EQE 값은, 모든 유기 태양 전지에 대하여 거의 동일하였다. 대조적으로, F4-ZnPc 영역에 대응하는 630 nm에서 EQE의 큰 차이가 관찰되었으며, 이는 PEDOT:PSS 필름의 흡수로부터 투명 전극의 투

과도 차이가 단과장에 비해 장과장에서 더욱 현저하기 때문이다. 실시예 4에 따른 유기 태양 전지는 비교예 3에 따른 유기 태양 전지와 비슷한 EQE를 나타낸다. 도 10에 나타나듯이, 그림자 효과 때문에, 그리드 선을 높은 수로 갖는 유기 태양 전지는 실시예 4에 따른 유기 태양 전지와 비교하여, C₆₀ 및 F4-ZnPc 영역에서 낮은 EQE를 나타낸다.

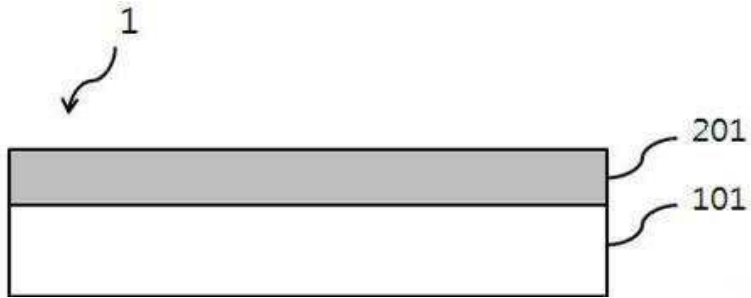
[0146] 산소 플라즈마 에칭 처리에 의해 극도로 투명 PEDOT:PSS 필름은 거의 완전 투명한 박막으로 얻을 수 있었다. 확장형(scalable) 전극 기술을 달성하기 위하여, 상대적으로 낮은 저항의 PEDOT:PSS 투명 전극이 금속 그리드와 결합될 필요가 있다. 하이브리드 전극은 잘 균형된 투과도 및 전도성을 나타내며, 이로 인해 광기전 성능의 향상을 가져온다. 본 출원의 하이브리드 전극 기반 유기 태양 전지는 비교예 2에 따른 유기 태양 전지에 비해 1.12 배만큼 향상된 2.8%의 PCE를 나타낸다. 상기 하이브리드 전극 기반 유기 태양 전지의 PCE는 비교예 3에 따른 유기 태양 전지(2.9%)와 유사한 값을 갖는다. 이러한 결과는 극도로 투명한 PEDOT:PSS의 하이브리드 전극, 대면적용 금속 그리드 및 효율적인 유기 태양 전지의 가능성을 나타낸다.

부호의 설명

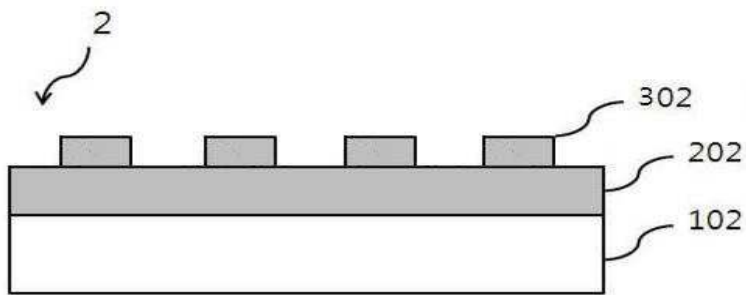
[0147] 1: 투명 전극
 101: 기재층
 201: 전도성 고분자층
 2: 투명 전극
 102: 기재층
 202: 전도성 고분자층
 302: 저항 조절층
 3: 유기 태양 전지
 13: 투명 전극
 23: 유기층
 103: 기재층
 203: 전도성 고분자층
 303: 저항 조절층
 403: 정공 수송층
 503: 도너층
 603: 광활성 흡수층
 703: 전자 수송층
 803: 엑시톤 차단층
 903: 상부 전극

도면

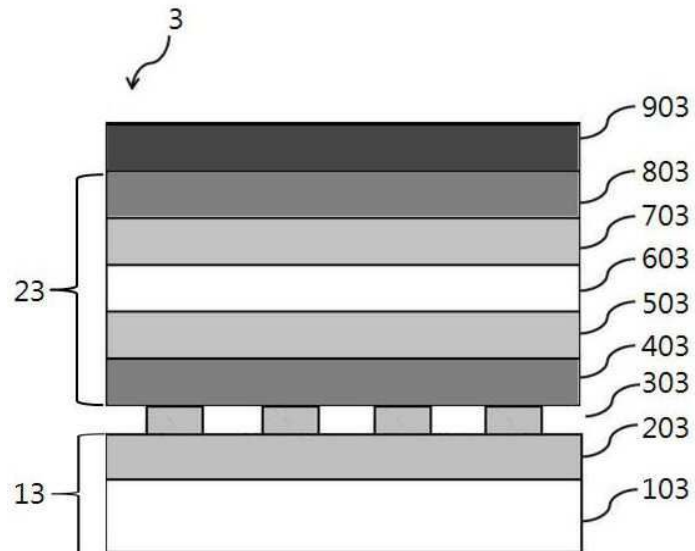
도면1



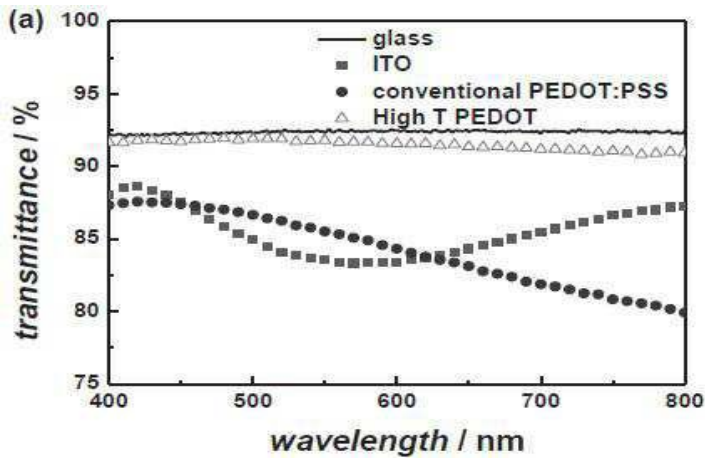
도면2



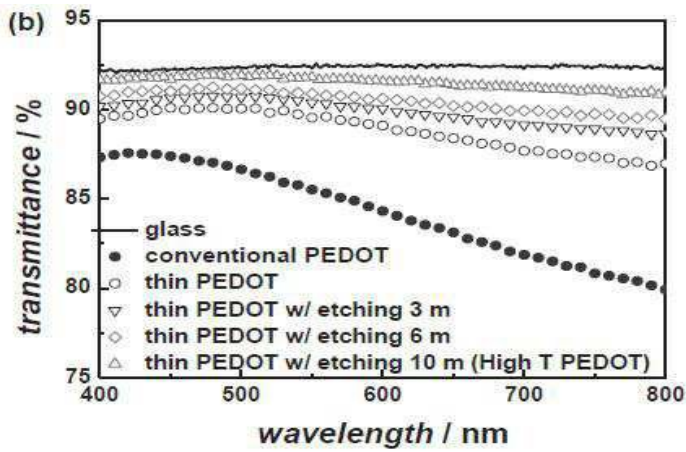
도면3



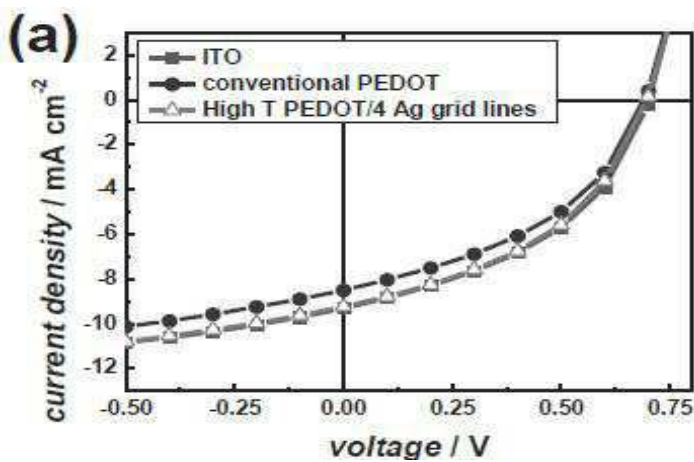
도면4



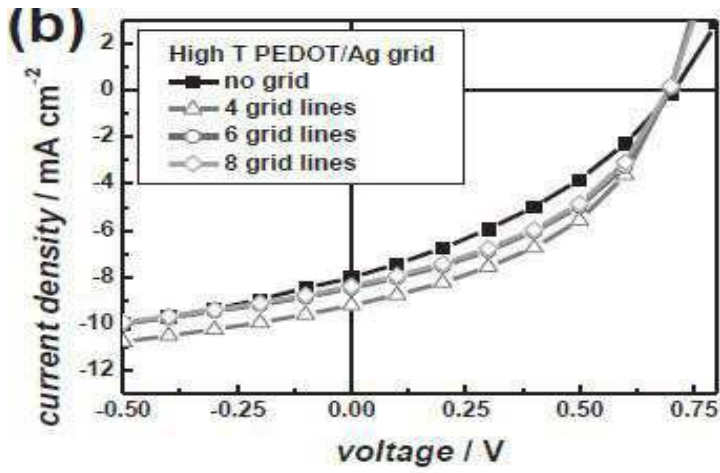
도면5



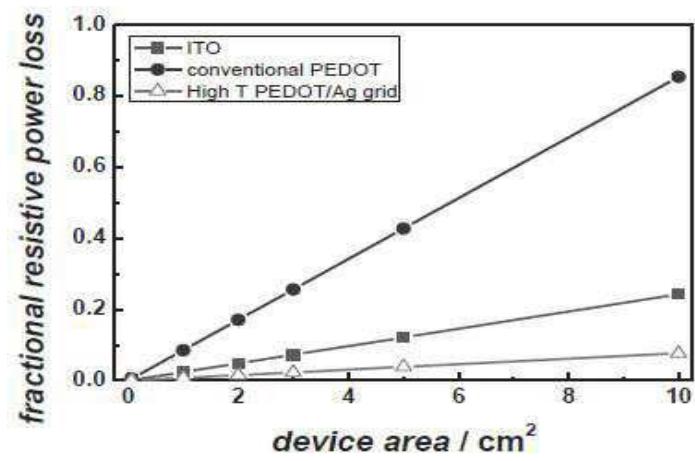
도면6



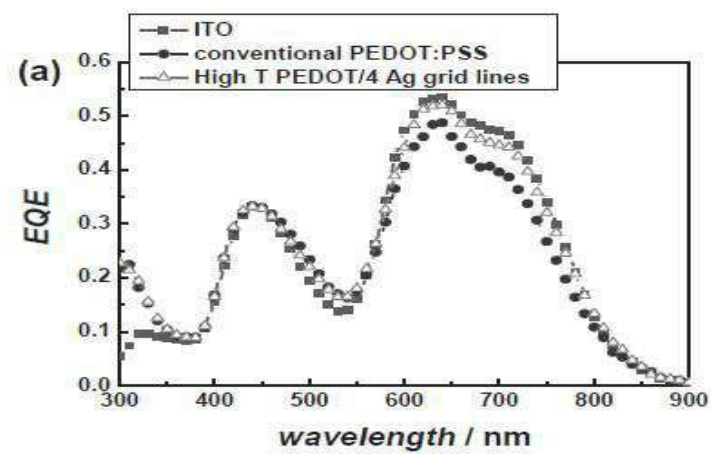
도면7



도면8



도면9



도면10

