(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0091275
(43) 공개일자 2015년08월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/42 (2006.01) *H01L 31/0256* (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01) *H01L 51/44* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/424 (2013.01)
H01L 51/0037 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0101636(분할)
(22) 출원일자 2015년07월17일
심사청구일자 2015년07월17일
(62) 원출원 특허 10-2013-0137117
원출원일자 2013년11월12일
심사청구일자 2013년11월12일

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(72) 발명자
김경곤
서울특별시 성북구 월곡로14길 26, 107동 104호 (하월곡동, 월곡래미안루나밸리아파트)
장윤희
인천광역시 강화군 강화읍 강화대로 191-14, 101동 202호 (현대아파트)
김경진
인천광역시 서구 비지니스로 10, 537동 2703호 (경서동, 청라반도유보라2.0)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **복층 유기광전소자 및 그의 제조 방법**

(57) 요 약

본원은, 복층 유기광전소자의 제조 방법 및 상기 방법에 의해 제조된 복층 유기광전소자에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01L 51/0038 (2013.01)
H01L 51/0074 (2013.01)
H01L 51/44 (2013.01)
H01L 2031/0344 (2013.01)
Y02E 10/549 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2011-0031567
부처명 교육과학기술부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 글로벌프론티어연구개발사업
연구과제명 삼차원 멀티스케일 광에너지 기술
기 여 율 40/100
주관기관 서울대학교
연구기간 2012.09.01 ~ 2013.08.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415126426
부처명 지식경제부
연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
연구사업명 지식경제 기술혁신사업
연구과제명 40㎠의 면적에서 효율 7% 이상을 갖는 유기 태양전지 서브 모듈 및 이를 위한 소재, 장비, 생산 공정기술 개발
기 여 율 30/100
주관기관 LG화학
연구기간 2012.11.01 ~ 2015.10.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2008-2000091
부처명 교육과학기술부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 원천기술개발사업-미래유망융합기술파이오니어사업
연구과제명 초고효율 광전변환 신기술 개발
기 여 율 30/100
주관기관 이화여자대학교 산학협력단
연구기간 2013.03.01 ~ 2014.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

기재 상에 투명 전극을 형성하는 단계;

상기 투명 전극 상에 정공 수송층을 형성하는 단계;

상기 정공 수송층 상에 첨가제, 전자 공여체, 및 제 1 용매를 함유하는 제 1 용액을 이용하여 전자 공여체 층을 형성하는 단계;

상기 전자 공여체 층 상에 전자 수용체 및 제 2 용매를 함유하는 제 2 용액을 이용하여 전자 수용체 층을 형성하는 단계;

상기 전자 수용체 층 상에 전자 수송층을 형성하는 단계; 및,

상기 전자 수송층 상에 금속 전극을 형성하는 단계

를 포함하며,

상기 첨가제는 상기 제 1 용매보다 휘발성이 낮으며,

상기 제 2 용매는 상기 전자 공여체에 대하여 오쏘고날 용매인 것이고,

상기 첨가제는 1,8-다이아이오도옥테인(DIO), 폴리(옥시에틸렌 트리데실 에테르)(PTE), 1,8-옥테인디티올(ODT), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것이고,

상기 제 1 용매는 클로로벤젠(CB), 디클로로벤젠(DCB), 클로로포름(CF), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것이고,

상기 제 2 용매는 메틸렌클로라이드(MC), 퀴놀린, 2-클로로페놀, 사이클로헥사놀, 벤질알콜, 사이클로헥사논, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것이며,

상기 첨가제는 상기 전자 공여체 층의 건조 시 상기 첨가제가 증발되어 상기 첨가제를 추가하기 전보다 상기 전자 공여체 층의 결정성 또는 거칠기를 증가시키는 것인,

복층 유기광전소자의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 전자 공여체는 폴리-3-헥실티오펜(P3HT), 폴리(2-메톡시-5-(2-에틸헥실옥시)-1,4-페닐렌비닐렌(MEH-PPV), 폴리[2,6-(4,4-비스-(2-에틸헥실)-4H-사이클로펜타(2,1-b;3,4-b')디티오펜)-알트-4,7(2,1,3-벤조티아디아졸)](PCPDTBT), 구리 프탈로시아닌(CuPc), 폴리-에틸헥실-다이타이에노-벤조타이다이아졸(Si-PCPDTBT), 폴리{[4,8-비스[(2-에틸헥실)옥시]벤조[1,2-b:4,5-b']다이티오펜-2,6-다이일][3-플루오로-2-[(2-에틸헥실)카르보닐]티에노[3,4-b]티오펜다이일]}(PTB7}, 폴리[2-메톡시-5-(3',7'-다이메틸옥틸옥시)-1,4-페닐렌비닐렌](MDMO-PPV), 폴리[4,8-비스(2-에틸헥실옥시)-벤조[1,2-b:4,5-b']다이티오펜-2,6-다이일-알트-(4-옥타노일-5-플루오로-티에노[3,4-b]티오펜-2-카르복실레이트)-2,6-다이일](PBDTTT-CF), 폴리[9,9-비스(3'-N,N-다이메틸아미노)프로필]-2,7-플루오렌)-알트-2,7-(9,9-다이옥틸플루오렌)](PFN), 폴리{2,6'-4,8-디(5-에틸헥실티에닐)벤조-[1,2-b;3,4-b]다이티오펜-알트-5-다이부틸옥틸-3,6-비스(5-브로모티오펜-2-일)파이롤로[3,4-c]파이롤-1,4-다이원}(PBDTT-DPP), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 복층 유기광전소자의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 첨가제는 상기 제 1 용매에 대하여 10 부피% 이하로서 첨가되는 것인, 복층 유기광전소자의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 전자 수용체는 (6,6)-페닐-C_{61}-부티릭에시드 메틸에스테르($PC_{60}BM$), (6,6)-페닐-C_{71}-부티릭에시드 메틸에스테르($PC_{70}BM$), (6,6)-페닐-C_{77}-부티릭에시드 메틸에스테르($PC_{76}BM$), (6,6)-페닐-C_{79}-부티릭에시드 메틸에스테르($PC_{78}BM$), (6,6)-페닐-C_{81}-부티릭에시드 메틸에스테르($PC_{80}BM$), (6,6)-페닐-C_{83}-부티릭에시드 메틸에스테르($PC_{82}BM$), (6,6)-페닐-C_{85}-부티릭에시드 메틸에스테르($PC_{84}BM$), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 복층 유기광전소자의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 전자 공여체는 상기 제 2 용매에 대하여 불용성인 것인, 복층 유기광전소자의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항의 방법에 따라 제조되는, 복층 유기광전소자.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 복층 유기광전소자는 태양전지, 포토 다이오드, 또는 이미지 센서를 포함하는 것인, 복층 유기광전소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본원은, 복층 유기광전소자의 제조 방법 및 상기 방법에 의해 제조된 복층 유기광전소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 태양전지는 반도체 원리를 기반으로 하는 소자로서, 태양광 에너지를 전기에너지로 변환시킬 수 있는 특성을 가지고 있다. 사용된 물질에 따라 실리콘 태양전지와 유기태양전지로 분류가 가능하며, 실리콘 태양전지는 제작 및 공정 단가가 고가이기 때문에 거대 장치산업으로 알려져 있으며, 실리콘의 매장량 또한 제한적이기 때문에 장차 일반적인 응용에 제약을 받고 있다. 반면, 유기태양전지는 소자 제작 시 사용되는 비용이 실리콘 태양전지에 비해 현저히 낮을 뿐 아니라, 고가의 특별한 진공 장비 등이 필요하지 않아 제작공정의 용이성, 대면적화, 및 상온 공정이 가능하기 때문에 굽힘이나 휨이 가능한 소자 제작이 가능하게 된다. 위와 같은 장점 및 장래성 때문에 현재 전 세계적으로 수많은 연구소, 학교, 기업체 등에서 유기태양전지에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0003] 일반적인 유기태양전지의 구조는 양극/광활성층/음극으로 이루어진다. 광활성층에서는 유기태양전지에서 가장 중요한 태양빛을 받아 정공과 전자를 발생시키고 이렇게 생성된 정공과 전자를 각각 양극과 음극으로 전달시키는 역할을 하며, p 형 및 n 형 유기반도체 물질로 이루어져 있다. 이 때 태양광(photon)이 광활성층에 의해 흡수되면 광활성층 물질(주로 p 형 물질) 내에 짝을 이루고 있던 전자들이 여기되면서 정공과 전자가 형성된다. 이 때 정공과 전자가 서로 쿨롱힘에 의해 전기적으로 묶인 상태인 엑시톤(exciton, hole-electron pair)이 형성

되는데, 이 엑시톤은 임의의 방향으로 확산하다가 계면을 만나면 전자와 정공으로 분리된다. 즉, 전자 친화도가 큰 n 형 물질은 전자를 급속히 잡아당겨 전하 분리를 유도하며, p 층에 남아 있는 정공은 양쪽 전극의 일함수 차이로 형성된 내부 전기장과 쌓여진 전하의 농도 차에 의해 양극으로 이동하고, 전자 역시 n 층 내부를 따라 음극으로 이동하여 수집된다. 수집된 전하는 최종적으로 외부 회로를 통해 전류의 형태로 흐르게 된다.

[0004] 현재 사용되는 대부분의 유기태양전지는 p 형 및 n 형 유기반도체가 하나의 광활성층에 섞여있는 벌크 이종접합구조(bulk heterojunction, BHJ)로 이루어져 있으며, 이러한 벌크 이종접합구조는 광활성층 내의 계면적이 향상되어 전자와 정공의 쌍인 엑시톤(exciton)의 분리를 도와 전류 생산을 극대화하는 장점이 있는 반면, 공정온도, 용매조건, 혼합비율 등에 의하여 유기태양전지의 효율이 매우 큰 영향을 받는다는 단점이 있다.

[0005] 이에 비해, p 형 유기반도체와 n 형 유기반도체가 독립적인 층을 형성하여 구성된 복층(bilayer) 유기태양전지는 벌크 이종접합구조의 유기태양전지와는 달리 p 층 또는 n 층의 조건이 각각 고정 및 변화가 가능해 최적화가 용이하며, 그 효과가 더 크고 공정과정에 덜 민감하다는 장점이 있다. 그러나, 복층 유기태양전지는 p 층과 n 층의 계면적이 벌크 이종접합구조에 비해 작아서 엑시톤의 분리가 효율적으로 이루어지지 않는 단점이 있다. 이를 극복하기 위해 복층 유기태양전지 또는 이를 포함하는 광전소자는 부가적인 과정을 통해 광활성층의 계면적을 증가시키는 것이 앞으로의 과제이다.

[0006] 한편, 대한민국 공개특허 제10-2011-0134728호는 고효율 유기 태양전지 및 그 제조방법을 개시하고 있으나, 유기태양전지로서 벌크 이종접합구조를 포함하여, 여전히 상기한 단점을 지니고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본원은, 복층 유기광전소자의 제조 방법 및 상기 방법에 의해 제조된 복층 유기광전소자를 제공하고자 한다.

[0008] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본원의 제 1 측면은, 기재 상에 투명 전극을 형성하는 단계; 상기 투명 전극 상에 정공 수송층을 형성하는 단계; 상기 정공 수송층 상에 첨가제, 전자 공여체, 및 제 1 용매를 함유하는 제 1 용액을 이용하여 전자 공여체 층(p 층)을 형성하는 단계; 상기 전자 공여체 층 상에 전자 수용체 및 제 2 용매를 함유하는 제 2 용액을 이용하여 전자 수용체 층(n 층)을 형성하는 단계; 상기 전자 수용체 층 상에 전자 수송층을 형성하는 단계; 및, 상기 전자 수송층 상에 금속 전극을 형성하는 단계를 포함하며, 상기 첨가제는 상기 제 1 용매보다 휘발성이 낮으며, 상기 제 2 용매는 상기 전자 공여체에 대하여 오쏘고날(orthogonal) 용매인 것인, 복층 유기광전소자의 제조 방법을 제공한다.

[0010] 본원의 제 2 측면은, 상기 본원의 제 1 측면에 따라 제조되는, 복층 유기광전소자를 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본원에 따른 p 형 유기반도체 소재와 n 형 유기반도체 소재가 각각 독립적인 층을 형성하여 제조되는 복층 유기광전소자는 p 층과 n 층을 각각 형성시키므로 광활성층의 최적화가 용이하며 공정조건에 덜 민감한 장점이 있다. 특히, 본원은 p 층에 첨가제를 추가하여 p 층의 결정성을 증가시킴으로써 p 층 및 n 층 간의 계면적을 증가시킬 수 있는 효과가 있다. 이에 따라, 종래 복층 유기광전소자보다 효율이 우수한 복층 유기광전소자를 제공할 수 있다. 일반적으로 유기광전소자를 제조함에 있어서 p 층과 n 층이 분리된 박막을 형성하는 경우 벌크 이종접합구조와 같은 계면적을 갖도록 하는 것은 매우 힘들다. 이를 위해 종래 연구에서는 열처리 등과 같은 부가적인 과정을 통해 p/n 계면적의 증가를 달성했다. 그러나 본원에서는 이러한 부가적인 과정 없이도 첨가제를 소량 넣어 p 층을 형성시키고 이의 건조 과정에서 첨가제가 증발함에 따라 표면의 거칠기 또는 결정성이 증가된 p 층을 형성하여 고온의 어닐링 없이도 광전소자 특성을 나타내는 소자를 제조할 수 있다. 이에, 본원에 따른 복층 유기광전소자는 태양전지, 포토 다이오드, 또는 이미지 센서 등의 분야에 응용될 수 있으며, 특히 유연한 박막 태양전지의 제조에 응용이 가능할 것이다. 또한 후처리 공정을 생략할 수 있어 공정 시간 및 단가를 낮출 수 있을 것으로 기대할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은, 본원의 일 실시예에 따른 복층 유기태양전지의 구조를 나타내는 그림이다.

도 2는, 본원의 일 실시예에 따른 복층 유기태양전지에 사용되는 전자 공여체 및 전자 수용체의 화학 구조식이다.

도 3은, 본원의 일 실시예 및 비교예에 따라 제조된 복층 유기태양전지의 p 층의 AFM 이미지이다.

도 4는, 본원의 일 실시예 및 비교예에 따라 제조된 복층 유기태양전지의 전류-전압 특성을 나타내는 그래프이다.

도 5는, 본원의 일 실시예 및 비교예에 따라 제조된 복층 유기태양전지의 파장에 따른 외부 양자 효율 특성을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0014] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[0015] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0016] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 상대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0017] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용 오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[0018] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[0019] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0020] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.

[0021] 본원 명세서 전체에서, "오쏘고날(orthogonal) 용매"는 특정물질을 용해시키고 다른 물질은 용해시키지 않거나 손상을 입히지 않는 용매를 의미하며, 예를 들어, 본원에서는 용액 공정을 통하여 이미 형성된 하부층에 손상을 입히지 않고 상부층을 상기 하부층 상에 형성시킬 수 있는 용매를 의미한다.

[0022] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0023] 본원의 제 1 측면은, 기재 상에 투명 전극을 형성하는 단계; 상기 투명 전극 상에 정공 수송층을 형성하는 단계; 상기 정공 수송층 상에 첨가제, 전자 공여체, 및 제 1 용매를 함유하는 제 1 용액을 이용하여 전자 공여체 층(p 층)을 형성하는 단계; 상기 전자 공여체 층 상에 전자 수용체 및 제 2 용매를 함유하는 제 2 용액을 이용하여 전자 수용체 층(n 층)을 형성하는 단계; 상기 전자 수용체 층 상에 전자 수송층을 형성하는 단계; 및, 상기 전자 수송층 상에 금속 전극을 형성하는 단계를 포함하며, 상기 첨가제는 상기 제 1 용매보다 휘발성이 낮으며, 상기 제 2 용매는 상기 전자 공여체에 대하여 오쏘고날(orthogonal) 용매인 것인, 복층 유기광전소자의 제조 방법을 제공한다.

[0024] 본원에 따른 상기 첨가제 및 제 1 용매의 휘발성은 각 물질의 증기압을 통하여 비교할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원에 따른 상기 제 1 용매의 증기압은 상기 첨가제의 증기압의 약 10 배 내지 약 100 배, 또는 그 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 첨가제가 1-클로로나프탈렌(1-CN)인 경우 그 증기압은 25℃에서 약 4 Pa이며, 상기 제 1 용매가 클로로벤젠인 경우 그 증기압은 25℃에서 약 15.7 hPa이므로, 상기 첨가제가 제 1 용매의 증기압(휘발성) 보다 매우 낮은 것을 확인할 수 있다.

[0025] 본원에 따른 상기 복층 유기광전소자의 제조 방법 중, 전자 공여체 층(p 층)을 형성하기 위하여 상기 제 1 용액에 제 1 용매보다 휘발성이 낮은 첨가제를 추가하여 p 층을 추가 건조시켜 상기 첨가제가 증발되어 p 층의 결정성 또는 거칠기를 증가시키기 위함이다. 본원의 일 구현예에 있어서, p 층의 결정성이 증가되면 p 층 및 n 층 간의 계면적을 증가시킬 수 있는 효과가 있으며, 이에 따라, 종래 복층 유기광전소자보다 효율이 우수한 복층 유기광전소자를 제공할 수 있다.

[0026] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 투명 전극은 유리 또는 플라스틱 투명 기재 상에 형성된 투명 전도성 금속 산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 투명 전도성 금속 산화물은 낮은 일함수를 가지는 물질을 포함할 수 있으며, 예를 들어, 인듐 틴 산화물(indium tin oxide, ITO), 플루오르 틴 산화물(fluorine tin oxide, FTO), 인듐 아연 산화물(indium zinc oxide, IZO), ZnO-Ga_2O_3, 또는 ZnO-Al_2O_3 등의 투명한 전도성 금속의 산화물을 함유하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 투명 전극 형성물질로서 보다 바람직하게는 전도성, 투명성, 및 내열성이 우수한 SnO_2 또는 비용면에서 저렴한 ITO를 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 투명 전극으로서, ITO 유리 기판(indium tin oxide glass substrate) 또는 FTO 유리 기판(fluorine-doped tin oxide glass substrate)을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0027] 상기 정공 수송층의 재료로서, 당업계에 알려진 물질들을 특별히 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스타이렌 설포네이트)[poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate), PEDOT:PSS]와 같은 고분자 물질을 포함하는 분산액을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 정공 수송층은 상기 전공 수송층의 재료 중에서 선택된 물질을 포함하는 분산액을 이용하여 스핀코팅, 딥코팅, 랭미어-블로짓, 스크린프린팅, 또는 잉크젯프린팅 등을 통해 형성할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0028] 상기 전자 수송층은 금속 전구체 졸(또는 용액)을 이용하여 스핀코팅, 딥코팅, 스크린프린팅, 잉크젯프린팅, 또는 스프레이 등의 방법으로 형성할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 전자 수송층은 티타늄 옥사이드(TiO_x), 텅스텐 옥사이드(WO_x), 산화 아연(ZnO_x), 산화 철(FeO_x), 산화 구리(CuO_x), 산화 지르코늄(ZrO_x), 산화 크롬(CrO_x), 산화 바나듐(VO_x), 산화 망간(MnO_x), 산화 코발트(CoO_x), 산화 니켈(NiO_x), 산화 주석(SnO_x), 산화 이리듐(IrO_x), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하여 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0029] 상기 금속 전극은 열증착, 화학기상증착(chemical vapor deposition), 물리기상증착(physical vapor deposition), 또는 스퍼터링(sputtering) 등을 사용하여 형성할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 또한, 상기 금속 전극은 알루미늄(Al), 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 구리(Cu), 텅스텐(W), 철(Fe), 니켈(Ni), 아연(Zn), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하여 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전자 공여체는 폴리-3-헥실티오펜(P3HT), 폴리(2-메톡시-5-(2-에틸헥실옥시)-1,4-페닐렌비닐렌(MEH-PPV), 폴리[2,6-(4,4-비스-(2-에틸헥실)-4H-사이클로펜타(2,1-b;3,4-b')디티오펜)-알트-4,7(2,1,3-벤조티아디아졸)](PCPDTBT), 구리 프탈로시아닌(CuPc), 폴리-에틸헥실-다이타이에노-벤조타이다이아졸(Si-PCPDTBT), 폴리{[4,8-비스[(2-에틸헥실)옥시]벤조[1,2-b:4,5-b']다이티오펜-2,6-다이일][3-플루오로-2-[(2-에틸헥실)카르보닐]티에노[3,4-b]티오펜다이일]}(PTB7}, 폴리[2-메톡시-5-(3',7'다이메틸옥틸옥시)-1,4-페닐렌비닐렌](MDMO-PPV), 폴리[4,8-비스(2-에틸헥실옥시)-벤조[1,2-b:4,5-b']다이티오펜-2,6-다이일-알트-(4-옥타노일-5-플루오로-티에노[3,4-b]티오펜-2-카르복실레이트)-2,6-다이일](PBDTTT-CF), 폴리[9,9-비스(3'-N,N-다이메틸아미노)프로필]-2,7-플루오렌)-알트-2,7-(9,9-다이옥틸플루오렌)](PFN), 폴리{2,6'-4,8-디(5-에틸헥실티에닐)벤조-[1,2-b;3,4-b]다이티오펜-알트-5-다이부틸옥틸-3,6-비스(5-브로모티오펜-2-일)파이롤로[3,4-c]파이롤-1,4-다이원}(PBDTT-DPP), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원에 따른 상기 전자 공여체 중 P3HT는 결정성 고분자로서 폴리(파라-페닐렌비닐렌)[poly(para-phenylene vinylene), PPV] 계열보다 저밴드갭을 가지는 특성이 있음이 보고된 바 있다[도

너(Donor) 및 억셉터(Acceptor) 물질의 종류에 따른 유기태양전지 특성 연구, 이선형, 이태우, 한국엔터테인먼트산업학회 2010 춘계학술대회 논문집 참조].

[0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 첨가제는 1-클로로나프탈렌(1-CN), 1,8-다이아이오도옥테인(1,8-diiodooctane, DIO), 폴리(옥시에틸렌 트리데실 에테르)[poly(oxyethylene tridecyl ether), PTE], 1,8-옥테인디티올(1,8-octanedithiol, ODT), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전자 공여체 층의 건조 시 상기 첨가제가 증발되어 상기 전자 공여체 층의 거칠기가 증가하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원에 따른 상기 전자 공여체 층의 건조 시, 진공 오븐을 이용할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원에 따른 상기 전자 공여체 층(p층)의 건조 시, 예를 들어, 첨가제로서 1-클로로나프탈렌을 사용하였을 경우, p 층의 코팅 직후 색깔은 주황색이며 첨가제(1-CN)의 냄새를 맡을 수 있으며, p 층 코팅 후 진공 오븐에 넣어 건조시키면 첨가제(1-CN)가 증발하여 P 층의 색깔이 보라색, 즉 첨가제가 들어가지 않은 순수 전자 공여체 층의 코팅 직후의 색과 동일한 색으로 변한 것을 확인할 수 있다. 이를 통해서 상기 첨가제가 제 1 용매보다 낮은 휘발성을 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 용매는 클로로벤젠(CB), 디클로로벤젠(DCB), 클로로포름(CF), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 첨가제는 상기 제 1 용액에 대하여 약 10 부피% 이하로서 첨가되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 제 1 첨가제는 상기 제 1 용액에 대하여 약 1 부피% 이하, 약 2 부피% 이하, 약 3 부피% 이하, 약 4 부피% 이하, 약 5 부피% 이하, 약 6 부피% 이하, 약 7 부피% 이하, 약 8 부피% 이하, 약 9 부피% 이하, 또는 약 10 부피% 이하가 첨가되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전자 수용체는 (6,6)-페닐-C_{61}-부티릭에시드 메틸에스테르($PC_{60}BM$), (6,6)-페닐-C_{71}-부티릭에시드 메틸에스테르($PC_{70}BM$), (6,6)-페닐-C_{77}-부티릭에시드 메틸에스테르($PC_{76}BM$), (6,6)-페닐-C_{79}-부티릭에시드 메틸에스테르($PC_{78}BM$), (6,6)-페닐-C_{81}-부티릭에시드 메틸에스테르($PC_{80}BM$), (6,6)-페닐-C_{83}-부티릭에시드 메틸에스테르($PC_{82}BM$), (6,6)-페닐-C_{85}-부티릭에시드 메틸에스테르($PC_{84}BM$), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 2 용매는 메틸렌클로라이드(MC), 퀴놀린(quinoline), 2-클로로페놀(2-chlorophenol), 사이클로헥사놀(cyclohexanol), 벤질알콜(benzyl alcohol), 사이클로헥사논(cyclohexanone), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 2 용매는 상기 전자 공여체에 대하여 오쏘고날 용매(orthogonal solvent)일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 오쏘고날 용매는 용액 공정을 통하여 이미 형성된 하부층에 손상을 입히지 않고 그 상부에 고분자 층을 형성시키는데 사용되는 용매이다[Polymer Dielectrics and Orthogonal Solvent Effects for High-Performance Inkjet-Printed Top-Gated P-Channel Polymer Field-Effect Transistors, Kang-Jun Baeg, ETRI Journal, Volume 33, Number 6, December 2011 참조].

[0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전자 공여체는 상기 제 2 용매에 대하여 불용성인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0038] 본원의 제 2 측면은, 상기 제 1 측면에 따른 방법에 의해 제조되는 복층 유기광전소자를 제공한다. 본 측면에 따른 복층 유기광전소자에 대하여 상기 본원의 제 1 측면에 대하여 기재된 내용이 모두 적용될 수 있다.

[0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 복층 유기광전소자는 태양전지, 포토 다이오드, 또는 이미지 센서를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원에 따른 상기 태양전지는 복층 유기태양전지일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0040] 이하, 본원에 대하여 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0041] **[실시예]**

[0042] **실시예 1: 복층 유기광전소자로서 복층 유기태양전지의 제조**

[0043] ITO가 코팅된 유리 기재를 이소프로필알콜, 아세톤, 이소프로필알콜의 순으로 10 분씩 세척한 후, 100℃ 컨벡션(convection) 오븐에서 30 분 이상 건조시켰다. 세척이 완료된 기재를 코팅할 면을 위로 하여 UVO 클리너(AHTECH LTS)에서 20 분간 UV-오존처리하였다. PEDOT:PSS(Baytron, PVP AI 4083)과 메탄올을 1:1로 섞은 용액을 상기 기재의 ITO층 상에 140 μL를 로딩하여 기재 중심부에 고르게 떨어뜨린 다음 4,000 rpm 의 속도로 35 초 동안 스핀코팅하였다. PEDOT:PSS이 코팅된 기판을 110℃ 진공 오븐에 넣어 건조시켰다. 진공 오븐에서 꺼낸 기재는 상온에 방치하여 식힌 뒤, 클로로벤젠(CB)에 첨가제로서 1-클로로나프탈렌(1-CN)을 4 부피% 넣고 미리 용해시킨 P3HT 용액 140 μL를 로딩하여 1,000 rpm으로 15 초 동안 스핀코팅하였다. 그 후 110℃의 진공 오븐에 넣어 1 시간 동안 건조시켰다. $PC_{60}BM$은 P3HT(p 층)에 대해 오쏘고날(orthogonal) 용매인 메틸렌클로라이드(MC)에 용해시킨 다음 250 μL의 양을 떨어뜨린 후 4,000 rpm으로 10 초 동안 스핀코팅하였다. 리튬플루오라이드(lithium fluoride: LiF)와 알루미늄(Al)은 열적 증발 방법을 통하여 각각 0.5 nm, 100 nm 두께로 증착시켰다. 증착 방법은, 아르곤 분위기인 증착기 내부의 압을 풀어 텅스텐 보트에 LiF와 Al을 적당량 로딩한 후, 코팅된 ITO 기재를 홀더에 놓고 전극이 증착되는 모양으로 생긴 마스크를 씌워 증착기 안에 넣었다. 그리고 증착기 내부 압력을 3 x 10^{-6} Torr까지 내리면서 고진공 상태로 만든 다음 증착이 시작되면 기재를 회전시키면서 고르게 증착될 수 있도록 하였다. LiF는 텅스텐 보트가 가열되어 붉게 될 때까지 볼륨을 높여가다가 적정한 볼륨을 유지시킨 후 LiF가 기화되어 ITO 기재로 증착되는 속도를 0 내지 0.1 Å/s로 맞추어 0.5 nm의 두께로 증착시켰다. Al도 역시 같은 방법으로 3 내지 6 Å/s의 속도로 100 nm의 두께로 증착시켰다. 이와 같이 제조된 복층 유기태양전지의 모형을 도 1에 나타내었다.

[0044] **비교예 1: 비교 유기 태양전지의 제조**

[0045] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 복층 유기태양전지를 제조하되, 상기 실시예 1의 p 층을 형성시키기 위한 용액에 첨가제(1-CN)를 넣지 않고 복층 유기태양전지를 제조하였다.

[0046] **실험예 1: 원자력현미경(AFM) 분석**

[0047] 상기 실시예 1 및 비교예 1에 다른 복층 유기태양전지의 p 층에 대한 원자력현미경(AFM) 분석이 XE-70(Park systems 社)을 사용하여 측정되었다. 측정을 위해서 유리 기재 상에 상기 실시예 1 및 비교예 1과 같은 실험방법으로 p 층(P3HT)만을 코팅하였다. 도 3에 나타난 바와 같이, 첨가제를 넣어준 p 층[P3HT(Add)](b)은 첨가제를 넣지 않은 p 층[P3HT(None)](a)에 비해 Rq값이 61.68% 증가한 값을 나타냈다. 이는 p 층을 건조시킬 때 녹아있던 첨가제가 증발되는 현상에 의해 p 층의 표면이 더 거칠게 형성되면서 이루어진 결과임을 확인할 수 있다. 이와 같이, 표면이 거칠어진 p 층 상에 n 박막을 코팅함으로써 높은 p/n 계면적을 완성할 수 있다.

[0048] **실험예 2: 전류-전압 특성 분석**

[0049] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 복층 유기태양전지의 전류-전압 특성을 Keithley 소스미터 2400 및 150 W 제논 아크 램프(McScience)를 사용하여 측정하였다. 도 4 및 하기 표 1을 참조하여 보면, p 층에 첨가제를 넣지 않은 상기 비교예 1의 복층 유기태양전지(a)의 경우 낮은 p/n 계면적 때문에 엑시톤 분리가 불리하여 낮은 전류밀도 값을 보이는 반면, p 층에 첨가제를 넣은 상기 실시예 1의 복층 유기태양전지(b)의 경우 첨가제로 인한 계면적 증가에 따라서 보다 높은 전류밀도 값을 나타낸다. 이에 따라, 곡선인자(fill factor, FF) 및 에너지 변환 효율(PCE%)도 비교예 1에 비해 실시예 1이 더 향상된 수치를 나타냄을 확인할 수 있다.

[0050] [표 1]

종류	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm^2)	FF	PCE (%)
비교예 1	0.58	7.68	0.60	2.70
실시예 1	0.62	7.89	0.65	3.25

[0051]

[0052] **실험예 3: 외부 양자 효율(EQE) 특성 분석**

[0053] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 복층 유기태양전지의 외부 양자 효율(external quantum efficiency, EQE) 특성을 K3100 EQX(McSience)를 사용하여 측정하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다. 주어진 광파장에 대해서 상기 제조된 복층 유기태양전지에 입사된 광자의 수당 소자에서 엑시톤이 분리된 전하의 비율을 수치화시킨 외부 양자 효율에서 p 층에 첨가제를 넣은 것(b)이 p 층에 첨가제를 넣지 않은 것(a) 보다 더 큰 수치를 나타냄을 확인할 수 있다.

[0054]

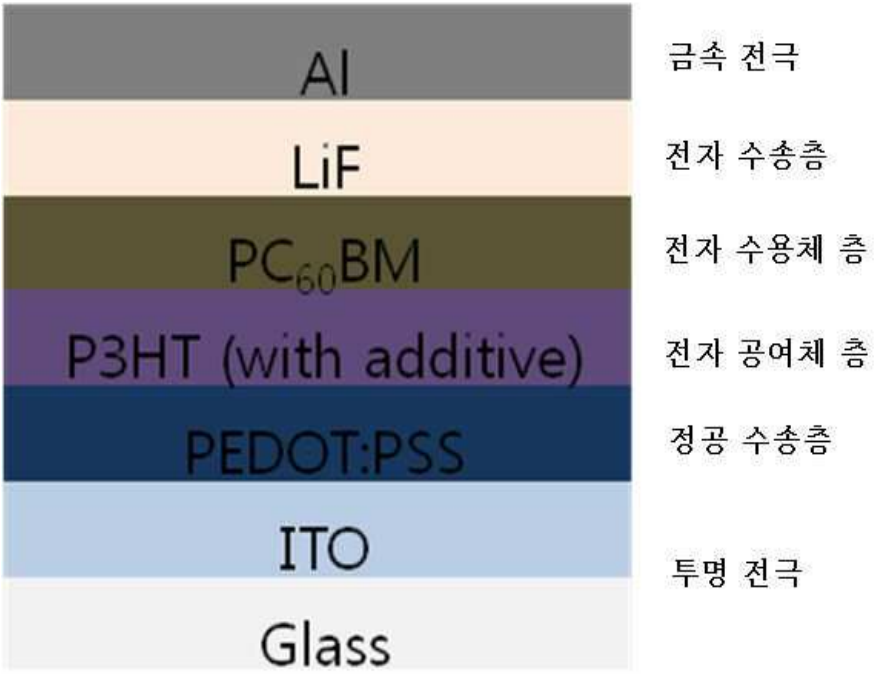
[0055] 상기 실험예의 결과를 종합하면, 본 실시예에 따른 복층 유기태양전지의 제조 시, p 층에 첨가제를 넣음으로써 p 층의 결정성이 증가되고 엑시톤 확산에 있어 유리한 계면이 형성되어 높은 p/n 계면적을 가지는 복층 유기태양전지를 제조할 수 있으며, 이에 따라 고효율을 갖는 복층 유기태양전지를 제조할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0056] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

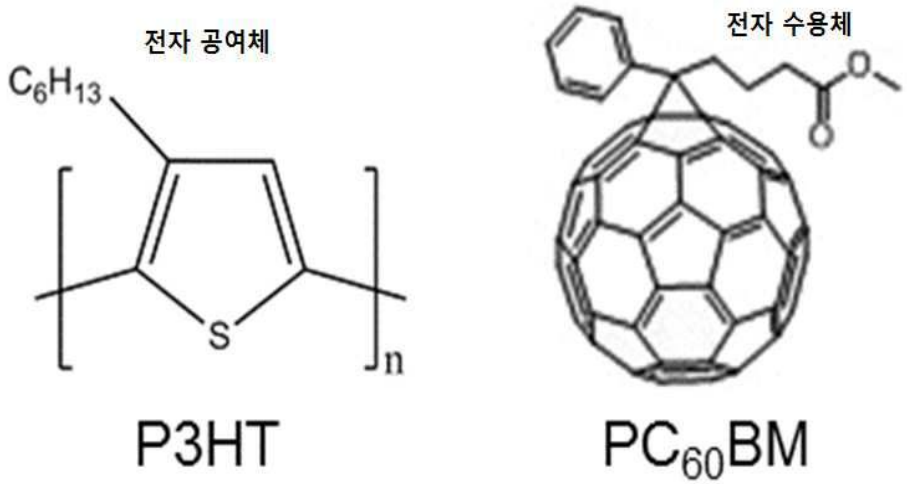
[0057] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

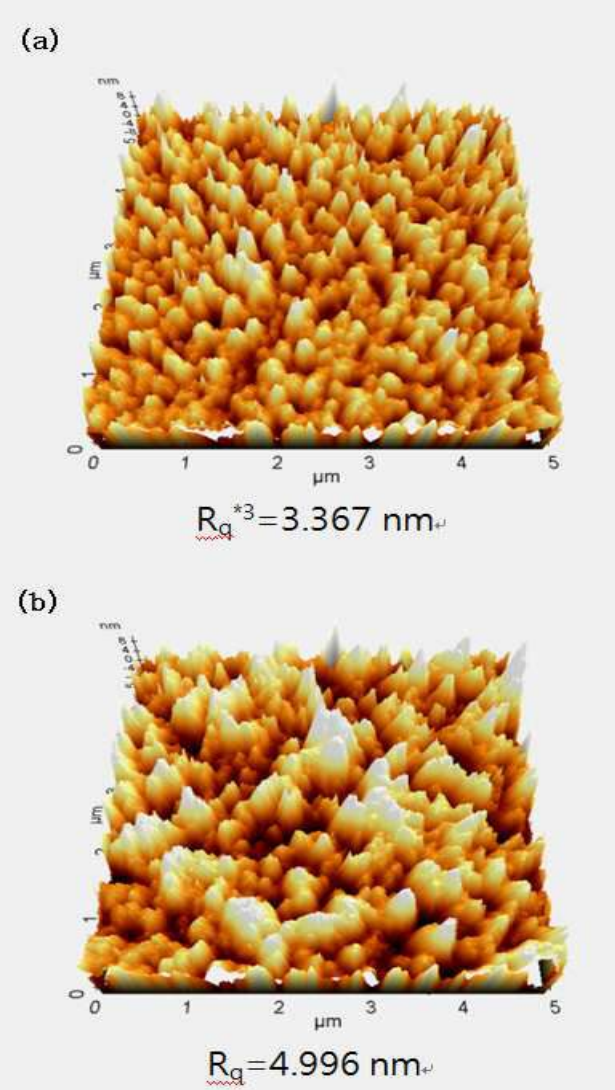
도면1


Al
LiF
PC60BM
P3HT (with additive)
PEDOT:PSS
ITO
Glass
금속 전극
전자 수송층
전자 수용체 층
전자 공여체 층
정공 수송층
투명 전극

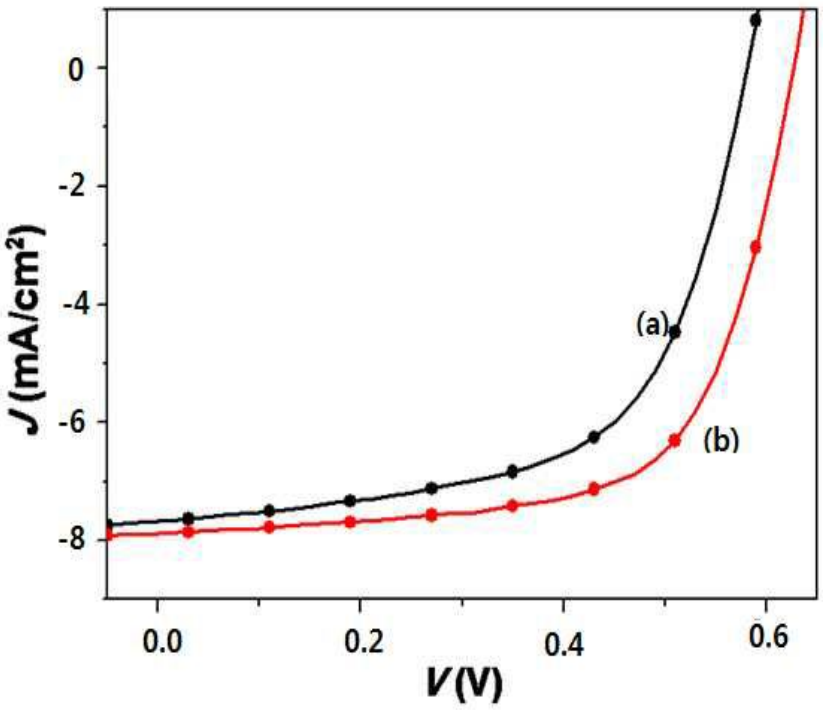
도면2


전자 공여체
C6H13
S
n
P3HT
전자 수용체
O
O
PC60BM

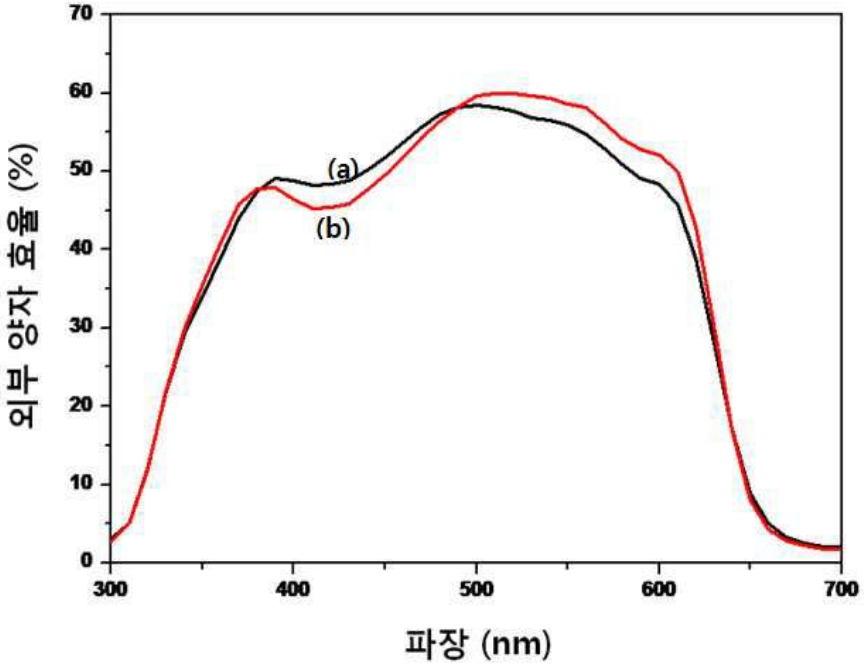
도면3



도면4


0
-2
-4
-6
-8
J (mA/cm²)
(a)
(b)
0.0
0.2
0.4
0.6
V (V)

도면5


70
60
50
40
30
20
10
0
외부 양자 효율 (%)
(a)
(b)
300
400
500
600
700
파장 (nm)