(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0084705
(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 10-2015-0090658(분할)
(22) 출원일자 2015년06월25일
심사청구일자 2015년06월25일
(62) 원출원 특허 10-2013-0137234
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)
석지수
서울특별시 강남구 테헤란로4길 46, 101동 704호 (역삼동, 쌍용플래티넘밸류)
(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
Y02E 10/549 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2008-2000091
부처명 교육과학기술부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 원천기술개발사업-미래유망융합기술파이오니어사업
연구과제명 초고효율 광전변환 신기술 개발
기 여 율 1/2
주관기관 이화여자대학교 산학협력단
연구기간 2013.03.01 ~ 2014.02.28이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2011-0031567
부처명 교육과학기술부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 글로벌프론티어연구개발사업
연구과제명 삼차원 멀티스케일 광에너지 기술
기 여 율 1/2
주관기관 서울대학교
연구기간 2012.09.01 ~ 2013.08.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

기재 상에 투명 전극을 형성하는 단계;

상기 투명 전극 상에 정공 수송층을 형성하는 단계;

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

상기 전자 공여체 층 상에 제 2 첨가제, 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 제 1 첨가제는 상기 제 1 용매보다 높은 비점을 가지는 것이며,

상기 제 2 첨가제는 상기 제 2 용매보다 상기 전자 공여체에 대한 용해도가 낮고 상기 전자 수용체에 대한 용해도는 높은 것이고,

상기 제 1 첨가제 및 상기 제 2 첨가제는 디아이오도메탄, 1,8-디아이오도옥탄, 3-메틸티오펜, 3-헥실티오펜, 1,8-옥탄디티올, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것이며,

상기 제 1 용매는 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것이고,

상기 제 2 용매는 디클로로메탄, 3-클로로톨루엔, 테트라하이드로나프탈렌, α-메틸스타이렌, 퀴놀론, 2-클로로페놀, 사이클로헥사논, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인,

복층 유기광전소자의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 전자 공여체는 폴리{[9-(1-옥틸노닐)-9H-카르바졸-2,7-다이일]-2,5-티오펜다이일-2,1,3-벤조티아다이아졸-4,7-다이일-2,5-티오펜다이일}, 폴리-3-헥실티오펜, 폴리-에틸헥실-다이타이에노-벤조티아다이아졸, 폴리[2,6-(4,4-비스-(2,에틸헥실)-4H-사이클로펜타[2,1-b;3,4-b']다이티오펜)-알트-4,7-(2,1,3-벤조티아다이아졸)], 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]}, 폴리[2-메톡시-5-(2-에틸헥실옥시)-1,4-페닐렌비닐렌], 폴리[2-메톡시-5-(3',7'-다이메틸옥틸옥시)-1,4-페닐렌비닐렌], 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], 폴리[9,9-비스(3'-N,N-다이메틸아미노)프로필]-2,7-플루오렌)-알트-2,7-(9,9-다이옥틸플루오렌)], 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}, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 복층 유기광전소자의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

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

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 전자 수용체는 (6,6)-페닐-C_{71}-부티릭에시드 메틸에스테르, (6,6)-페닐-C_{61}-부티릭에시드 메틸에스테르, (6,6)-페닐-C_{77}-부티릭에시드 메틸에스테르, (6,6)-페닐-C_{79}-부티릭에시드 메틸에스테르, (6,6)-페닐-C_{81}-부티릭에시드 메틸에스테르, (6,6)-페닐-C_{83}-부티릭에시드 메틸에스테르, (6,6)-페닐-C_{85}-부티릭에시드 메틸에스테르, 인덴-C_{60}-비스어덕트, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 복층 유기광전소자의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 첨가제는 상기 제 2 용액에 대하여 10 부피% 이하로서 첨가되는 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] 유기태양전지는 저비용 생산, 용이한 공정성, 및 기계적 유연성에 기인하여 강력한 주목을 받고 있다. 그 중에서 유기태양전지는 대부분 벌크 이중접합(bulk heterojunction, BHJ) 구조의 광활성 층을 이용하는데, 이것은 전자 공여체 및 전자 수용체가 하나의 층으로 혼합되어 벌크 필름 내에 이중접합을 형성한 것을 의미한다. 이러한 벌크 이중접합 구조는 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.

[0003] 한편, 전자 공여체 및 전자 수용체의 복층(이중층) 이중접합(bilayer -heterojunction, BL-HJ)은 대부분 무기태양전지에 사용되지만 유기태양전지로서도 이용될 수 있다. BL-HJ는 BHJ에 비해 좀 더 단순하여 최적의 조건을 찾기가 용이하다. 유기태양전지에 있어 복층 이중접합의 적용을 위하여, 두 개의 중요한 구성 요소가 충족되어야만 한다. 첫 번째, 전자 수용 유도체층(n 층)의 용매가 전자 공여 고분자층(p 층)을 파괴하지 않아야 한다. 고분자층의 두께가 50 nm 미만일 수 있기 때문에, 상부층 재료의 용매에 대한 고분자층(p 층)의 용해도 변수는

매우 중요하다. 두 번째, 전자 공여 고분자/전자 수용 유도체의 이중층은 효율적인 엑시톤 분리를 위하여 큰 계면적을 가져야 한다.

[0004] 한편, 대한민국 공개특허 제10-2012-0013731호는 비정질 실리콘 태양전지와 유기 태양전지를 이용한 탠덤형 태양전지를 개시하고 있으나, 유기태양전지로서 벌크 이중접합 구조를 포함하여, 여전히 상기한 단점을 지니고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본원은, 복층 유기광전소자의 제조 방법 및 상기 방법에 의해 제조된 복층 유기광전소자를 제공하고자 한다.

[0006] 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

[0007] 본원의 제 1 측면은, 기재 상에 투명 전극을 형성하는 단계; 상기 투명 전극 상에 정공 수송층을 형성하는 단계; 상기 정공 수송층 상에 제 1 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 제 2 첨가제, 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 제 1 첨가제는 상기 제 1 용매보다 높은 비점을 가지는 것이며, 상기 제 2 첨가제는 상기 제 2 용매보다 상기 전자 공여체에 대한 용해도가 낮고 상기 전자 수용체에 대한 용해도는 높은 것인, 복층 유기광전소자의 제조 방법을 제공한다.

[0008] 본원의 제 2 측면은, 상기 본원의 제 1 측면에 따라 제조되는, 복층 유기광전소자를 제공한다.

발명의 효과

[0009] 본원에 따른 p 형 유기반도체 소재와 n 형 유기반도체 소재가 각각 독립적인 층을 형성하여 구성된 복층 유기광전소자는 제조시 전자 공여체 층(p 층)과 전자 수용체 층(n 층)을 각각 형성시키므로 광활성층의 최적화가 용이하며 그 효과가 더 크고 공정조건에 덜 민감한 장점이 있다. 특히, 본원은 상기 p 층에 첨가제를 추가하여 상기 p 층의 결정성을 증가시키고, 상기 n 층에도 또 다른 첨가제를 추가하여 전자 수용체가 함유된 용액이 상기 p 층을 용해시키지 않고 상기 p 층 위에 잘 도포되도록 함으로써 엑시톤 확산에 유리한 계면을 형성하여, 결과적으로 상기 p 층 및 상기 n 층 간(p/n)의 계면적을 증가시킬 수 있는 효과가 있다. 이에 따라, 종래 복층 유기광전소자 보다 효율이 우수한 복층 유기광전소자를 제공할 수 있으며, 이는 태양전지, 포토다이오드, 이미지 센서 등의 용도로서 다양하게 응용될 수 있다.

[0010] 일반적으로 유기광전소자를 제조함에 있어서 p 층과 n 층이 분리된 박막을 포함하는 경우 벌크 이종접합구조와 같은 계면적을 갖도록 하는 것은 매우 힘들다. 이를 위해 종래 연구에서는 열처리 등과 같은 부가적인 과정을 통해 p 층 및 n 층 간(p/n)의 계면적의 증가를 이루어냈다. 그러나 본 발명에서는 이러한 부가적인 과정 없이도 증가된 p/n 계면적을 형성함에 따라 고온의 어닐링 없이도 고효율 특성을 나타내는 광전소자를 제조할 수 있으므로, 이러한 광전소자를 유연한 박막 태양전지, 포토다이오드, 이미지 센서 등에 응용이 가능할 것이며, 후처리 공정을 생략할 수 있어 공정 시간 및 단가를 낮출 수 있을 것으로 기대할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0011] 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 실시예에 따라 제조된 복층 유기태양전지들의 전류-전압 특성을 나타내는 그래프이다.

도 4는, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 복층 유기태양전지들의 전류-전압 특성을 나타내는 그래프이다.

도 5는, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 복층 유기태양전지들의 외부양자효율(EQE) 특성을 나타내는 그래프이다.

도 6은, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 복층 유기태양전지들의 전류-전압 특성을 나타내는 그래프이다.

도 7은, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 복층 유기태양전지들의 외부양자효율(EQE) 특성 나타내는 그래프이다.

도 8은, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 복층 유기태양전지들의 전류-전압 특성을 나타내는 그래프이다.

도 9는, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 복층 유기태양전지들의 전류-전압 특성을 나타내는 그래프이다.

도 10은, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 복층 유기태양전지들의 전류-전압 특성을 나타내는 그래프이다.

도 11은, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 복층 유기태양전지들의 외부양자효율(EQE) 특성을 나타내는 그래프이다.

도 12는, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 복층 유기태양전지들의 전류-전압 특성을 나타내는 그래프이다.

도 13은, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 복층 유기태양전지들의 외부양자효율(EQE) 특성을 나타내는 그래프이다.

도 14는, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 복층 유기태양전지들의 전류-전압 특성을 나타내는 그래프이다.

도 15는, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 복층 유기태양전지들의 외부양자효율(EQE) 특성을 나타내는 그래프이다.

도 16 내지 도 20은, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 복층 유기태양전지들의 p 층의 AFM 이미지이다.

도 21의 (a) 내지 (d)는, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 복층 유기태양전지들의 n 층의 AFM 이미지이다.

도 22 내지 도 24는, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 복층 유기태양전지들의 p 층 단면의 AFM 높이 프로파일이다.

도 25는, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 복층 유기태양전지들의 전류-전압 특성을 나타내는 그래프이다.

도 26은, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 복층 유기태양전지들의 외부양자효율(EQE) 특성을 나타내는 그래프이다.

도 27은, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 복층 유기태양전지들의 UV/vis 흡수 스펙트럼을 나타낸다.

도 28은, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 복층 유기태양전지들의 p 층의 GIXRD 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 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.

[0013] 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.

[0014] 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.

[0015] 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.

[0016] 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.

[0017] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[0018] 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 요소들

로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0019] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.

[0020] 본원 명세서 전체에서, "오쏘고날(orthogonal) 용액"은 특정물질을 용해시키고 다른 물질은 용해시키지 않거나 손상을 입히지 않는 용액을 의미하며, 예를 들어, 본원에서는 용액 공정을 통하여 이미 형성된 하부층에 손상을 입히지 않고 상부층을 상기 하부층 상에 형성시킬 수 있는 용액을 의미한다.

[0021] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0022] 본원의 제 1 측면은, 기재 상에 투명 전극을 형성하는 단계; 상기 투명 전극 상에 정공 수송층을 형성하는 단계; 상기 정공 수송층 상에 제 1 첨가제, 전자 공여체(p 형 유기반도체 소재), 및 제 1 용매를 함유하는 제 1 용액을 이용하여 전자 공여체 층(p 층)을 형성하는 단계; 상기 전자 공여체 층 상에 제 2 첨가제, 전자 수용체(n 형 유기반도체 소재), 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 제 1 첨가제는 상기 제 1 용매보다 높은 비점을 가지는 것이며, 상기 제 2 첨가제는 상기 제 2 용매보다 상기 전자 공여체에 대한 용해도가 낮고 상기 전자 수용체에 대한 용해도는 높은 것인, 복층 유기광전소자의 제조 방법을 제공한다. 본원의 일 구현예에 따른 상기 제 1 첨가제는 상기 제 1 용매보다 약 70℃ 이상의 높은 비점을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0023] 본원의 일 구현예에 있어서, 기재 상에 투명 전극을 형성하는 단계; 상기 투명 전극 상에 정공 수송층을 형성하는 단계; 상기 정공 수송층 상에 제 1 첨가제, 전자 공여체, 및 제 1 용매를 함유하는 제 1 용액을 이용하여 전자 공여체 층을 형성하는 단계; 상기 전자 공여체 층 상에 제 2 첨가제, 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 단계를 포함하며, 상기 제 1 첨가제는 상기 제 1 용매보다 높은 비점을 가지는 것이며, 상기 제 2 첨가제는 상기 제 2 용매보다 상기 전자 공여체에 대한 용해도가 낮고 상기 전자 수용체에 대한 용해도는 높은 것이고, 상기 제 1 첨가제 및 상기 제 2 첨가제는 디아이오도메탄(DIM), 1,8-디아이오도옥탄(DIO), 3-메틸티오펜(3MT), 3-헥실티오펜(3HT), 1,8-옥탄디티올(ODT), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것이며, 상기 제 1 용매는 클로로벤젠(CB), 디클로로벤젠(DCB), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것이고, 상기 제 2 용매는 디클로로메탄(DCM), 3-클로로톨루엔, 테트라하이드로나프탈렌, α-메틸스타이렌, 퀴놀론, 2-클로로페놀, 사이클로헥사논, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0024] 본원에 따른 상기 제 2 첨가제가 상기 제 2 용매보다 전자 공여체에 대한 용해도가 충분히 낮지 않은 경우에는 상기 제 2 용액이 오쏘고날(orthogonal) 용액으로서의 역할을 수행하지 못하며, 전자 공여체 층을 녹이기 때문에 유기광전소자의 성능을 향상시키기 어렵다. 그러므로, 예를 들면, 상기 전자 공여체로서 폴리{[9-(1-옥틸노닐)-9H-카르바졸-2,7-다이일]-2,5-티오펜다이일-2,1,3-벤조티아다이아졸-4,7-다이일-2,5-티오펜다이일}(PCDTBT)에 대한 용해도가 약 0.54 mg/mL인 디클로로메탄(DCM)을 제 2 용매로서 사용할 경우, 상기 PCDTBT에 대한 용해도가 하는 매우 높은 1-클로로나프탈렌(1-chloronaphthalene, 1-CN)(약 2.1 mg/mL를 훨씬 초과)을 제 2 첨가제로 사용하는 것보다, 상기 PCDTBT을 용해시키지 않는 DIM이나 PCDTBT에 대한 용해도가 매우 낮은(약 0.18 mg/mL) DIO를 제 2 첨가제로서 선택하는 것이 적절하다.

[0025] 본원에 따른 상기 복층 유기광전소자의 제조 방법 중, 상기 전자 공여체 층(p 층)을 형성하기 위하여 상기 제 1 용액에 상기 제 1 용매보다 높은 비점을 가지는 제 1 첨가제를 추가하는 것은 상기 p 층을 천천히 건조시키는 과정을 통해 상기 p 층의 결정성을 증가시키기 위함이다.

[0026] 또한, 본원의 일 구현예에 따른 상기 제 2 용액에 전자 수용체에 대한 용해도가 높고 상기 전자 공여체에 대한 용해도가 낮은 제 2 첨가제를 추가함으로써, n 층 형성 시 상기 제 2 용액에 의해 상기 p 층이 녹아나가는 정도를 최소화하여 엑시톤 확산에 유리한 계면을 형성할 수 있으며, 이에 따라 고효율의 복층 유기광전소자를 제조할 수 있다.

[0027] 본원의 일 구현예에 따른 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, 인듐틴산화물(indium tin oxide: ITO), 플루오르틴산화물(fluorine tin oxide: FTO), 인듐아연산화물(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.

[0028] 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.

[0029] 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 정공 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.

[0030] 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.

[0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전자 공여체는 폴리{[9-(1-옥틸노닐)-9H-카르바졸-2,7-다이일]-2,5-티오펜다이일-2,1,3-벤조티아다이아졸-4,7-다이일-2,5-티오펜다이일}(PCDTBT), 폴리-3-헥실티오펜(P3HT), 폴리[(4,4'-비스(2-에틸헥실)다이티에노[3,2-b:2',3'-d]실롤)-2,6-다이일-알트-(4,7-비스(2-티에닐)-2,1,3-벤조티아다이아졸-5,5'-다이일]{poly[(4,4'-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole)-2,6-diyl-alt-(4,7-bis(2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole)-5,5'-diyl], Si-PCPDTBT}, 폴리[2,6-(4,4-비스-(2-에틸헥실)-4H-사이클로펜타[2,1-b;3,4-b']다이티오펜)-알트-4,7-(2,1,3-벤조티아다이아졸)]{poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophene)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)], 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]}{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-메톡시-5-(2-에틸헥실옥시)-1,4-페닐렌비닐렌](MEH-PPV), 폴리[2-메톡시-5-(3',7'-다이메틸옥틸옥시)-1,4-페닐렌비닐렌]{poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene], 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]{poly[4,8-bis(2-ethylhexyloxy)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl-alt-(4-octanoyl-5-fluoro-thieno[3,4-b]thiophene-2-carboxylate)-2,6-diyl], PBDTTT-CF}, 폴리[9,9-비스(3'-(N,N-다이메틸아미노)프로필]-2,7-플루오렌)-알트-2,7-(9,9-다이옥틸플루오렌)][(poly[(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl]-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene), 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}{poly{2,6'-4,8-di(5-ethylhexylthienyl)benzo-[1,2-b;3,4-b]dithiophene-alt-5-dibutyloctyl-3,6-bis(5-bromothiophene-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione], PBDTT-DPP}, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 따른 상기 전자 공여체 층의 두께는 약 100 nm 이하일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 따른 상기 전자 공여체는 헤테로사이클 고리(heterocycle ring) 구조를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 첨가제는 디아이오도메탄 (diiodomethane, DIM), 1,8-디아이오도옥탄

(1,8-diiodooctane, DIO), 1-클로로나프탈렌(1-chloronaphthalene, 1-CN), 3-메틸티오펜(3-methylthiophene, 3MT), 3-헥실티오펜(3-hexylthiophene, 3HT), 1,8-옥탄디티올(1,8-octanedithiol, ODT), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 제 1 첨가제를 상기 제 1 용액에 첨가시킴으로써 상기 p 층의 결정성 또는 거칠기가 증가되는 효과가 있다.

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

[0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 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_{71}-부티릭에시드 메틸에스테르($PC_{70}BM$ 또는 $PC_{71}BM$), (6,6)-페닐-C_{61}-부티릭에시드 메틸에스테르($PC_{60}BM$ 또는 $PC_{61}BM$), (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($PC_{84}BM$), 인덴-C_{60}-비스어덕트(indene-C_{60}-bisadduct, ICBA), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 2 첨가제는 디아이오도메탄(diiodomethane, DIM), 1,8-디아이오도옥탄(1,8-diiodooctane, DIO), 1-클로로나프탈렌(1-chloronaphthalene, 1-CN), 3-메틸티오펜(3-methylthiophene, 3MT), 3-헥실티오펜(3-hexylthiophene, 3HT), 1,8-옥탄디티올(1,8-octanedithiol, ODT), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 제 2 첨가제를 상기 제 2 용액에 추가함으로써 상기 n 층 형성 시 상기 p 층이 녹아나가는 정도를 최소화하여 엑시톤 확산에 유리한 계면을 형성시킬 수 있다.

[0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 2 용매는 디클로로메탄(DCM), 3-클로로톨루엔(3-chlorotoluene), 테트라하이드로나프탈렌(tetrahydronaphthalene), α-메틸스타이렌(α-methylstyrene), 퀴놀론(quinolone), 2-클로로페놀(2-chlorophenol), 사이클로헥사논(cyclohexanone), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0038] 본원에 따른 상기 디클로로메탄(DCM)은 고분자들에 대하여 상이한 용해도를 가지기 때문에 모든 종류의 복층 유기광전소자에 적용될 수 없다. 예를 들어, DCM 용매는 PCDTBT(p 층)을 용해시킨다. DCM 용매 내의 PCDTBT의 용해도가 상당히 낮을지라도(0.54 mg/mL), 상기 용매는 PCDTBT을 용해시킬 수 있다. 복층 유기광전소자의 제조 시, 미리 형성된 p 층의 나노 사이즈의 형태를 파손하지 않고 복층 유기광전소자를 제조하는 것이 중요하므로 상기 조건을 만족시키기 위하여, $PC_{70}BM$(n 층)에 대해 용해도가 높으면서 PCDTBT(p 층)에 대해 용해도가 낮은 오쏘고날(orthogonal) 용액이 선택될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 오쏘고날(orthogonal) 용액을 제조하기 위하여 첨가제를 이용할 수 있다. 예를 들어, DIM 및 DIO는 전자 수용체인 $PC_{70}BM$을 매우 잘 용해시키는 반면, 전자 공여체인 PCDTBT는 잘 용해시키지 못한다. 또한, 상기 DIM 및 DIO는 PCDTBT의 종래 나노 사이즈의 형태 상에 보호막(conformal coating)의 형성을 위해 충분히 높은 비점을 가진다.

[0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 2 첨가제는 상기 제 2 용액에 대하여 약 10 부피% 이하로서 첨가되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 제 2 첨가제는 상기 제 2 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.

[0040] 본원의 제 2 측면은, 상기 본원의 제 1 측면에 따라 제조되는, 복층 유기광전소자를 제공한다. 본 측면에 따른, 상기 복층 유기광전소자에 대하여 본원의 제 1 측면에 대하여 기재된 내용이 모두 적용될 수 있다.

[0041] 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.

[0042] 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.

[0043] **[실시예]**

[0044] **실시예 1: p 층(CB)/ n 층(DCM) 또는 n 층(DCM-다양한 첨가제)의 유기태양전지**

[0045] 패턴 처리된 인듐 주석 산화물(indium tin oxide, ITO)이 코팅된 유리 기재가 초음파 처리에 의하여 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol, IPA), 아세톤, 및 IPA의 순서로 10 분간 세척되었고, 대류 오븐 내 100℃에서 30 분간 건조되었다. 세척된 기재가 UV 오존에 의하여 20 분간 처리되었다. PEDOT:PSS(Clevios™ PVP AI 4083, Germany) 층이 세척된 기재 상에 4,000 rpm으로 35 초간 스핀-코팅 되었고 진공 오븐 내 100℃에서 10 분간 건조되었다. PCDTBT(1-Material, Canada)을 제 1 첨가제 없이 클로로벤젠(chlorobenzene, CB)에 용해시켜 제 1 용액(8 mg/mL)을 제조하였다. PCDTBT 층(p 층)은, 상기 전자 공여체 함유 용액을 PEDOT:PSS 층 상에 2,500 rpm의 속도로 30 초 동안 스핀-코팅한 후 진공 오븐 내 100℃에서 15 분 동안 건조시킴으로써 형성되었다. 디클로로메탄(DCM)에 $PC_{70}BM$(Nano-C, USA)을 혼합한 제 2 용액(6 mg/mL)에 제 2 첨가제를 다양하게 하여, 즉, 제 2 첨가제가 없이, 또는 DIM, 3MT, 3HT, DIO, CN, 또는 ODT를 상기 제 2 용액에 대하여 5 부피% 로서 추가 첨가하여 상기 제 2 용액을 준비하였다. $PC_{70}BM$ 층(n 층)은 상기 제 2 용액을 이용하여 p 층의 상부에 4,000 rpm으로 60 초 동안 스핀-코팅한 후 진공 오븐 내 100℃에서 15 분 동안 건조시킴으로써 형성되었다. TiO_2 나노 입자를 n-부탄올 내에 0.4 중량%로 분산시킨 용액을 이용하여 1,500 rpm으로 30 초 동안 스핀-코팅함으로써 n 층 상에 TiO_2 층을 형성하였으며, 핫플레이트 상의 60℃ 온도에서 30 분 동안 건조되었다. 마지막으로, 100 nm 두께의 알루미늄 금속 전극을 3.0×10^{-6} Torr의 압력 하에서 열적으로 증착시켜 복층 유기태양전지를 제조하였다.

[0046] 상기 실시예 1에 의해 제조된 7 가지 복층 유기태양전지의 다양한 특성을 분석하여 그 결과를 하기 표 1 및 도 3에 나타내었다.

[0047] **[표 1]**

유기태양전지 [p층(용매)/n층(용매-첨가제)]	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm^2)	FF	PCE (%)	Area (cm^2)
PCDTBT(CB)/PCBM(DCM)	0.62	2.03	0.46	0.58	0.120
PCDTBT(CB)/PCBM(DCM-DIM)	0.87	2.98	0.51	1.31	0.200
PCDTBT(CB)/PCBM(DCM-MT)	0.89	4.55	0.53	2.15	0.200
PCDTBT(CB)/PCBM(DCM-HT)	0.78	1.31	0.44	0.45	0.200
PCDTBT(CB)/PCBM(DCM-DIO)	0.83	5.02	0.56	2.35	0.200
PCDTBT(CB)/PCBM(DCM-CN)	0.93	5.30	0.44	2.15	0.120
PCDTBT(CB)/PCBM(DCM-ODT)	0.25	0.89	0.37	0.08	0.120

[0048]

[0049] [V_{OC}: 개방 회로 전압, J_{SC} : 단락 전류 밀도, FF : 곡선인자(fill factor), PCE : 에너지 변환 효율]

[0050] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, n 층 첨가제로서 ODT를 사용한 경우[PCBM(DCM-ODT)]를 제외하고는 모두

PCBM(DCM) 보다 우수한 유기태양전지 특성을 나타내고 있다. 특히, 휘발성이 큰 디클로로메탄(DCM)에 상대적으로 높은 비점을 가지는 첨가제를 첨가하여 균일한 PCBM층을 형성해줌으로써 태양전지 성능의 향상이 있었다.

[0051] 상기 실시예 1에서 제조된 복층 유기태양전지 중 그 특성 분석 결과가 우수한 3 가지(n 층 첨가제로서 DIM, DIO, 및CN를 사용한 경우)를 선정하여 비교예로서 n 층 첨가제가 없는 경우와 함께 추가 실험을 수행하였으며, 그 결과를 하기 표 2, 도 4, 및 도 5에 나타내었다.

[0052] **[표 2]**

[0053]

유기태양전지 [p층(용매)/n층(용매-첨가제)]	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm^2)	FF	PCE (%)	Area (cm^2)
PCDTBT(CB)/PCBM(DCM)	0.84	2.68	0.48	1.09	0.200
PCDTBT(CB)/PCBM(DCM-DIM)	0.88	5.18	0.63	2.88	0.200
PCDTBT(CB)/PCBM(DCM-DIO)	0.82	6.02	0.62	3.09	0.200
PCDTBT(CB)/PCBM(DCM-CN)	0.85	7.41	0.50	3.13	0.200

[0054] **실시예 2: p 층(CB-DIO) /n 층(DCM-첨가제 없음 또는 다양한 첨가제)의 유기태양전지**

[0055] 상기 실시예 1에서 상기 전자 공여체 함유 용액에 제 1 첨가제로서 DIO를 1 부피% 첨가한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 복층 유기태양전지 7 종류를 제조하였다.

[0056] 상기 실시예 2에 의해 제조된 7 가지 복층 유기태양전지의 다양한 특성을 분석하여 그 결과를 하기 표 3, 도 6, 및 도 7에 나타내었다.

[0057] **[표 3]**

[0058]

유기태양전지 [p층(용매-첨가제)/n층(용매-첨가제)]	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm^2)	FF	PCE (%)	Area (cm^2)
PCDTBT(CB-DIO)/PCBM(DCM)	0.92	3.30	0.38	1.16	0.120
PCDTBT(CB-DIO)/PCBM(DCM-DIM)	0.89	11.73	0.65	6.82	0.120
PCDTBT(CB-DIO)/PCBM(DCM-MT)	0.87	11.22	0.55	5.38	0.120
PCDTBT(CB-DIO)/PCBM(DCM-HT)	0.84	10.17	0.59	5.06	0.120
PCDTBT(CB-DIO)/PCBM(DCM-DIO)	0.85	10.14	0.47	4.05	0.120
PCDTBT(CB-DIO)/PCBM(DCM-CN)	0.92	6.24	0.44	2.53	0.120
PCDTBT(CB-DIO)/PCBM(DCM-ODT)	0.85	4.26	0.30	1.10	0.120

[0059] 상기 표 1 및 표 3을 대비하며 보면, 표 1의 PCDTBT 용액에 제 1 첨가제를 넣지 않고 제조된 유기태양전지의의 특성은 PCBM 용액에 들어간 제 2 첨가제의 종류에 상관없이 매우 낮은 J_{SC}값을 가지며, 이는 낮은 결정성을 가지는 PCDTBT 층이 DCM(제 2 용매)에 의해 많이 녹아 나온 결과로서 예측된다. 이에 반해, 상기 표 3의 PCDTBT 용액에 제 1 첨가제를 넣어 제조된 유기태양전지들은 표 1에서의 소자들과는 달리 높은 J_{SC}값을 가지며, 이는 상기

제 1 첨가제의 첨가로 인한 PCDTBT 층의 결정성 증가 및 이로 인한 DCM(제 2 용매)에 대한 용해도 감소로 인한 것으로 보인다. 한편, 상기 표 3의 데이터로만 비교할 경우, PCBM 용액에 첨가된 제 2 첨가제의 종류에 따라 유기태양전지의 특성이 조금씩 다르다. 이는 제 2 첨가제의 PCDTBT에 대한 용해도 및 PCBM에 대한 용해도의 차이에서 비롯된 것으로 예측된다.

[0060] **실시예 3: p 층(CB) 또는 p 층(CB-다양한 첨가제)/n 층(DCM-DIM)의 유기태양전지**

[0061] 상기 실시예 1에서 제 1 용액에 제 1 첨가제를 넣지 않거나 또는 제 1 첨가제로서 DIM, 3MT, 3HT, DIO, 1-CN, 및 ODT를 1 부피% 첨가하여 p 층을 형성시켰고, 제 2 용액에는 제 2 첨가제로서 DIM만을 첨가하여 n 층을 형성하였으며, 그 외 다른 공정은 상기 실시예 1과 동일하게 하여 복층 유기태양전지를 제조하였다.

[0062] 상기 실시예 3에서 p 층 형성에 사용된 첨가제의 물성을 하기 표 4에 나타내었다.

[0063] **[표 4]**

[0064]

첨가제	PCDTBT에 대한 용해도 (mg/mL)	비점 (°C)	증기압 (mmHg)
DIM	none	181	0.68 at 20°C
DIO	0.18	363	-
1-CN	2.1 초과	259	0.029 at 25°C
ODT	-	228	0.012 at 25°C
3-MT	-	114	42.4 at 37.7°C
3-HT	-	299	0.128 at 25°C

[0065] 상기 표 4에서, 특히, DIM, DIO, 및 1-CN의 데이터로만 비교하였을 때, 1-CN의 PCDTBT에 대한 용해도는 2.1 mg/mL 이상으로서 이를 n 층에 제 2 첨가제로 사용했을 경우 하부층인 PCDTBT 층을 녹여 나노 구조 형성에 좋지 않은 영향을 미쳐 낮은 광전변환효율을 나타낼 수 있다. 반면, DIM 또는 DIO의 경우 PCDTBT에 대한 용해도가 없거나 낮아 PCDTBT 층을 녹이지 않고 나노 구조 형성에 기여하여 높은 광전변환효율을 보일 수 있다.

[0066] 상기 실시예 3에 의해 제조된 7 가지 복층 유기태양전지의 다양한 특성을 분석하여 그 결과를 하기 표 5 및 도 8에 나타내었다.

[0067] [표 5]

유기태양전지 [p층(용매-첨가제)/n층(용매-첨가제)]	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm^2)	FF	PCE (%)	Area (cm^2)
PCDTBT(CB)/PCBM(DCM-DIM)	0.87	3.30	0.47	1.36	0.200
PCDTBT(CB-DIM)/PCBM(DCM-DIM)	0.88	3.00	0.53	1.38	0.200
PCDTBT(CB-MT)/PCBM(DCM-DIM)	0.86	3.92	0.54	1.82	0.200
PCDTBT(CB-HT)/PCBM(DCM-DIM)	0.88	3.38	0.57	1.69	0.200
PCDTBT(CB-DIO)/PCBM(DCM-DIM)	0.90	11.01	0.65	6.50	0.120
PCDTBT(CB-CN)/PCBM(DCM-DIM)	0.91	10.29	0.64	6.02	0.120
PCDTBT(CB-ODT)/PCBM(DCM-DIM)	0.87	9.58	0.62	5.16	0.120

[0068]

[0069] 상기 표 5 및 도 8을 참조하여 보면, PCDTBT에 첨가하는 제 1 첨가제의 종류에 따른 각각의 유기태양전지가 다른 특성을 나타냄을 알 수 있다. 특히, 전류-전압 특성에 의해 두 분류로 구분됨을 알 수 있다. 이는 제 1 첨가제의 종류에 따라 PCDTBT 결정성의 증가 정도가 달라지기 때문이며, 특히 DIM, 3MT, 및 3HT는 결정성 증가가 거의 없어 제 2 첨가제를 넣지 않은 유기태양전지 특성과 유사한 반면, DIO, CN, 및 ODT의 경우에는 결정성 증가에 기여를 하는 것으로 예측된다.

[0070] **실시예 4: p 층(CB-T)/n 층(DCM) 또는 n 층(DCM-다양한 첨가제)의 유기태양전지**

[0071] 상기 실시예 1과 동일하게 복층 유기태양전지를 제조하되, 첨가제가 포함되지 않은 제 1 용액으로서 p 층을 형성시킨 후 200℃에서 10 분 동안 열처리하고, 제 2 용액에는 첨가제를 넣지 않거나 또는 DIM, DIO, 또는 CN을 첨가제로 넣고 n 층을 형성시켜 복층 유기태양전지를 제조하였다.

[0072] 상기 실시예 4에 의해 제조된 4 가지 복층 유기태양전지의 다양한 특성을 분석하여 그 결과를 하기 표 6 및 도 9에 나타내었다.

[0073] [표 6]

유기태양전지 [p층(용매-열처리)/n층(용매-첨가제)]	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm^2)	FF	PCE (%)	Area (cm^2)
PCDTBT(CB-T)/PCBM(DCM)	0.87	3.02	0.42	1.10	0.120
PCDTBT(CB-T)/PCBM(DCM-DIM)	0.91	7.99	0.51	3.70	0.120
PCDTBT(CB-T)/PCBM(DCM-DIO)	0.90	7.73	0.45	3.11	0.200
PCDTBT(CB-T)/PCBM(DCM-CN)	0.92	9.68	0.47	4.13	0.120

[0074]

[0075] 열처리 과정을 통해 결정성이 크게 향상된 PCDTBT 층 상에 제 2 첨가제의 종류를 달리하여 PCBM층을 형성시킨 유기태양전지의 특성이다. PCBM에 제 2 첨가제를 넣지 않은 경우[PCBM(none)] 매우 낮은 광전 변환 효율(PCE)을 나타낸다. 상기 표 6에서 PCDTBT(CB-T)는 첨가제를 포함하지 않는 CB를 용매로서 사용하여 형성된 p 층을 열처리한 것임을 의미한다.

[0076] **실시예 5: p 층(CB-DIM)/n 층(DCM) 또는 n 층(DCM-다양한 첨가제)의 유기태양전지**

[0077] 상기 실시예 1과 동일하게 복층 유기태양전지를 제조하되, 제 1 첨가제로서 DIM을 포함하는 p 층을 형성시키고, 전자 수용체 함유 용액(n 층)에는 첨가제를 넣지 않거나 또는 DIM, DIO, 또는 CN을 제 2 첨가제로 넣고 n 층을 형성시켜 복층 유기태양전지를 제조하였다.

[0078] 상기 실시예 5에 의해 제조된 4 가지 복층 유기태양전지의 다양한 특성을 분석하여 그 결과를 하기 표 7, 도 10, 및 도 11에 나타내었다.

[0079] **[표 7]**

유기태양전지 [p층(용매-첨가제)/n층(용매-첨가제)]	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm^2)	FF	PCE (%)	Area (cm^2)
PCDTBT(CB-DIM)/PCBM(DCM)	0.60	1.83	0.42	0.46	0.200
PCDTBT(CB-DIM)/PCBM(DCM-DIM)	0.88	4.92	0.56	2.42	0.120
PCDTBT(CB-DIM)/PCBM(DCM-DIO)	0.84	5.17	0.60	2.61	0.200
PCDTBT(CB-DIM)/PCBM(DCM-CN)	0.86	7.62	0.51	3.32	0.200

[0080]

[0081] **실시예 6: p 층(CB-DIO)/n 층(DCM) 또는 n 층(DCM-다양한 첨가제)의 유기태양전지**

[0082] 상기 실시예 1과 동일하게 복층 유기태양전지를 제조하되, 제 1 첨가제로서 DIO를 포함하는 p 층을 형성시키고, 전자 수용체 함유 용액(n 층)에는 첨가제를 넣지 않거나 또는 DIM, DIO, 또는 CN을 제 2 첨가제로 넣고 n 층을 형성시켜 복층 유기태양전지를 제조하였다. 즉, 상기 실시예 2와 동일하지만, 제 2 첨가제의 종류를 축소하여 복층 유기태양전지를 제조하였다. 상기 실시예 6에 의해 제조된 4 가지 복층 유기태양전지의 다양한 특성을 분석하여 그 결과를 하기 표 8, 도 12, 및 도 13에 나타내었다.

[0083] **[표 8]**

유기태양전지 [p층(용매-첨가제)/n층(용매-첨가제)]	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm^2)	FF	PCE (%)	Area (cm^2)
PCDTBT(CB-DIO)/PCBM(DCM)	0.94	4.27	0.45	1.82	0.200
PCDTBT(CB-DIO)/PCBM(DCM-DIM)	0.88	11.60	0.65	6.67	0.120
PCDTBT(CB-DIO)/PCBM(DCM-DIO)	0.82	10.40	0.60	5.09	0.200
PCDTBT(CB-DIO)/PCBM(DCM-CN)	0.85	10.26	0.50	4.40	0.120

[0084]

[0085] **실시예 7: p 층(CB-CN)/n 층(DCM) 또는 n 층(DCM-다양한 첨가제)의 유기태양전지**

[0086] 상기 실시예 1과 동일하게 복층 유기태양전지를 제조하되, 첨가제로서 CN을 포함하는 p 층을 형성시키고, 전자 수용체 함유 용액(n 층)에는 첨가제를 넣지 않거나 또는 DIM, DIO, 또는 CN을 첨가제로 넣고 n 층을 형성시켜 복층 유기태양전지를 제조하였다.

[0087] 상기 실시예 7에 의해 제조된 4 가지 복층 유기태양전지의 다양한 특성을 분석하여 그 결과를 하기 표 9, 도

14, 및 도 15에 나타내었다.

[0088] [표 9]

[0089]

유기태양전지 [p층(용매-첨가제)/n층(용매-첨가제)]	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm^2)	FF	PCE (%)	Area (cm^2)
PCDTBT(CB-CN)/PCBM(DCM)	0.93	3.55	0.42	1.39	0.120
PCDTBT(CB-CN)/PCBM(DCM-DIM)	0.89	10.66	0.66	6.28	0.200
PCDTBT(CB-CN)/PCBM(DCM-DIO)	0.83	10.01	0.61	5.10	0.120
PCDTBT(CB-CN)/PCBM(DCM-CN)	0.82	9.06	0.52	3.86	0.200

[0090] 상기 표 9를 표 2, 표6, 표 7, 및 표 8 과 함께 비교할 수 있다. 각 표에서 보고자 하는 것은 PCDTBT 층의 결정성에 따라 PCBM에 제 2 첨가제를 첨가하지 않거나 여러 종류의 제 2 첨가제를 첨가함으로써 어떤 효과가 나타나는가이다. 상기 표 2의 경우, PCDTBT 용액(제 1 용액)에 제 1 첨가제가 첨가되지 않아 p 층의 결정성이 매우 낮아 DCM에 대한 용해도가 높은 대부분의 고분자가 녹아 나오기 때문에 J_{SC}값이 낮고, 이에 대한 방안으로서 PCBM 층에 제 2 첨가제를 첨가함으로써 효율이 증가하기는 하지만 여전히 낮은 변환 효율을 나타낸다. 상기 표 6의 경우, 열처리를 통해 PCDTBT 층이 매우 높은 결정성을 갖게 되어 DCM에 녹아 나오지 않지만, 너무 큰 결정성으로 인해 모폴로지의 나노 사이즈 형성이 제대로 되지 않아 변환 효율이 낮다. 상기 표 7의 경우, DIM을 제 1 첨가제로서 사용하고 있지만 표 2의 결과와 크게 다르지 않아 p 층 결정성이 낮은 것으로 예측할 수 있다. 상기 표 8 및 표 9의 경우, 제 1 첨가제(DIO, CN)로 인해 PCDTBT 층의 결정성이 높아짐으로써 DCM에 대한 용해도가 낮아졌고, PCBM에 제 2 첨가제를 첨가함으로써, 특히, DIM, DIO를 사용할 경우 적절한 나노 사이즈의 모폴로지를 형성하여 높은 광전 변환 효율을 나타낸다. 각각의 경우에서 PCDTBT 층의 결정성에 상관없이 PCBM에 제 2 첨가제를 첨가하지 않으면 PCBM에 대한 DCM의 낮은 용해도에 의해 PCBM 층이 큰 도메인으로서 형성(엑시톤 확산 거리에 비해 매우 큼)되어 매우 낮은 광전 변환 효율을 나타낸다. 한편, PCBM 층에 제 2 첨가제로서 DIM 또는 DIO를 사용하였을 때, DIM과 DIO는 PCDTBT에 대한 용해도가 낮아 제 2 첨가제로서 적절한 역할을 하는 것으로 예측되며, CN은 PCDTBT에 대한 용해도가 매우 높아 적절한 나노 모폴로지를 형성하지 못 하는 것으로 예측된다. 다만, 결정성이 매우 높은 경우 PCBM 용액에 제 2 첨가제로서 CN을 극소량 혼합시켜줌으로써 도너(donor)와 억셉터(acceptor)가 BHJ 구조처럼 일부 섞이는 층을 형성하여 광전류 향상에 기여할 수 있을 것이다.

[0091] **실험예 1: 원자력현미경(AFM) 분석**

[0092] 원자력현미경(AFM) 분석이 XE-70(Park systems)을 이용하여 수행되었다.

[0093] **(1) p 층 첨가제 유무에 따른 n 층 코팅 전 원자력현미경(AFM) 분석**

[0094] 상기 실시예 1(p 층 첨가제 없음), 실시예 4(p 층 열처리, 첨가제 없음), 실시예 6(p 층 첨가제-DIO), 및 실시예 7(p 층 첨가제-CN)에 따라 복층 유기태양전지를 제조 시 n 층을 아직 형성시키지 않은 단계에서 p 층의 AFM을 측정하여 그 결과로 제시된 거칠기 값을 비교하였다. 상기 실험에 관한 AFM 이미지를 도 16[(a) p 층 첨가제 없음, (b) p 층 열처리, (c) p 층 첨가제 DIO, (d) p 층 첨가제:CN]에 나타내었다.

[0095] **(2) n 층을 형성시킨 후 다시 제거하여 남은 p 층의 원자력현미경(AFM) 분석**

[0096] 상기 실시예 1(p 층 첨가제 없음), 실시예 4(p 층 열처리, 첨가제 없음), 실시예 6(p 층 첨가제: DIO), 및 실시예 7(p 층 첨가제: CN)에 따른 복층 유기태양전지의 제조 시, n 층까지 형성시킨 후 다시 n 층을 제거하고 남은 p 층의 표면을 AFM에 의하여 관찰하였다. 관찰된 이미지를 도 17 내지 도 20에 나타내었다. 구체적으로, 도

17의 (a) 내지 (d)는, 상기 실시예 1(p 층 첨가제 없음)에서 (a) n 층에 첨가제를 넣지 않거나, 또는 첨가제로서 (b) DIO, (c) DIM, 및 (d) CN를 넣어 n 층까지 형성시킨 후 다시 n 층을 제거한 후 남은 p 층의 표면 AFM 이미지이다. 도 18의 (a) 내지 (d)는, 상기 실시예 4(p 층 열처리, 첨가제 없음)에서 n 층에 (a) 첨가제를 넣지 않거나, 또는 첨가제로서 (b) DIO, (c) DIM, 및 (d) CN를 넣어 n 층까지 형성시킨 후 다시 n 층을 제거한 후 남은 p 층의 표면 AFM 이미지이다. 도 19의 (a) 내지 (d)는, 상기 실시예 6(p 층 첨가제: DIO)에서 n 층에 (a) 첨가제를 넣지 않거나, 또는 첨가제로서 (b) DIO, (c) DIM, 및 (d) CN를 넣어 n 층까지 형성시킨 후 다시 n 층을 제거한 후 남은 p 층의 표면 AFM 이미지이다. 도 20의 (a) 내지 (d)는, 상기 실시예 7(p 층 첨가제: CN)에서 n 층에 첨가제를 넣지 않거나(a), 또는 첨가제로서 (b) DIO, (c) DIM, 및 (d) CN를 넣어 n 층까지 형성시킨 후 다시 n 층을 제거한 후 남은 p 층의 표면 AFM 이미지이다.

[0097] **(2) n 층을 형성시킨 후 n 층의 원자력현미경(AFM) 분석**

[0098] 실시예 6(p 층 첨가제: DIO)에 따른 복층 유기태양전지의 제조 시, n 층까지 형성시킨 후 n 층의 표면을 AFM에 의하여 관찰하였다. 관찰된 이미지를 도 21의 (a) 내지 (d)에 나타내었다. 구체적으로, 도 21의 (a) 내지 (c)는, 상기 실시예 6(p 층 첨가제: DIO)에서 (a) n 층에 첨가제를 넣지 않거나, 또는 첨가제로서 (b) DIM, (c) DIO, 및 (d) CN를 넣어 n 층까지 형성시킨 후 n 층의 표면 AFM 이미지이다.

[0099] 상기 실험 결과, 실시예 6과 같이, p 층 첨가제로서 DIO를 사용하였을 때, 나노-사이즈의 우수한 도메인이 형성되는 것을 확인할 수 있으며, n 층($PC_{70}BM$)을 형성시키기 전보다, n 층을 형성시킨 후에 더 좋은 도메인이 형성되었다. 이것은 $PC_{70}BM$(DIM 또는 DIO) 용액이 나노-사이즈의 형태를 파손시키지 않고 대신에 상기 $PC_{70}BM$ 코팅 공정 중, 그 전에 형성된(pre-formed) PCDTBT(DIO) 도메인의 나노-사이즈 형태를 추가로 발생시켜 PCDTBT/$PC_{70}BM$ 의 나노-사이즈 이종접합을 발생시키기 때문이다. 한편, CN이 n 층 ($PC_{70}BM$) 첨가제로서 사용될 경우, 그 전에 형성된 PCDTBT(DIO)층의 나노-사이즈 표면 형태가 사라지며 표면적이 현저하게 감소되는 현상을 보인다. 이것은 CN의 PCDTBT에 대한 용해도 때문이며, 이것은 DIM 또는 DIO와는 달리, CN이 PCDTBT에 대한 오쏘고날 용매(orthogonal solvent)가 아니기 때문이다. 즉, 상기 5 부피%의 CN을 포함하는 n 층 용매가 부분적으로 PCDTBT 층을 용해시키기 때문에, 상기 PCDTBT의 미리 형성된 나노-사이즈 도메인이 사라진 것으로 여겨진다.

[0100] **실험예 2: AFM 높이 프로파일 분석**

[0101] 원자력현미경(AFM) 높이 프로파일 분석이 XE-70(Park systems)을 이용하여 수행되었다.

[0102] **(1) p 층 첨가제 유무에 따른 n 층 코팅 전 p 층의 AFM 높이 프로파일**

[0103] 상기 실시예 1, 실시예 4, 실시예 6, 및 실시예 7에서 복층 유기태양전지 제조 시, n 층 코팅 전의 p 층에 대한 단면의 AFM 높이 프로파일을 측정하였으며, 그 결과를 도 22에 나타내었다.

[0104] **(2) n 층을 형성시킨 후 다시 제거하여 남은 p 층의 AFM 높이 프로파일**

[0105] 상기 실시예 1, 실시예 4, 실시예 6, 및 실시예 7에서 복층 유기태양전지 제조 시, n 층($PC_{70}BM$)에 첨가제를 넣지 않거나 또는 첨가제 DIO를 넣었을 경우, p 층(PCDTBT) 또는 두 층간 계면에 미치는 효과를 관찰하기 위하여, n 층까지 형성시킨 후 다시 n 층을 제거하고 남은 p 층의 단면의 AFM 높이 프로파일을 측정하였으며, 그 결과를 도 23(n 층 첨가제 없음) 및 도 24(n 층 첨가제 DIM)에 나타내었다. 상기 실험 결과, 실시예 6(p 층 첨가제: DIO)에서 n 층 첨가제로서 DIM을 첨가하였을 때, p 층 표면 도메인이 가장 잘 형성된 것을 확인할 수 있었으며 이는 태양전지 효율결과와 일치하였다.

[0106] **실험예 3: 전류-전압(I-V) 특성 분석**

[0107] 상기 실시예 1, 실시예 4, 실시예 6, 및 실시예 7에서 각각 n 층에 첨가제를 넣지 않은 경우 및 n 층 첨가제로서 DIM을 넣은 경우에 따른 복층 유기태양전지들의 I-V 특성을 Keithley 2400 소스미터 및 150 W 제논 아크 램프(McScience, AM 1.5 G, 100 mW/cm^2)를 이용하여 측정하였으며, 그 결과를 도 25에 나타내었다. 전체적으로, 첨가제를 넣은 경우에 유기태양전지의 광전류 밀도가 크게 향상되었으며 이는 태양전지의 성능 향상으로 연결되었다. 특히, 실시예 6(p 층 첨가제: DIO)에서 n 층 첨가제로서 DIM을 첨가하였을 때 가장 높은 전류 밀도를 나타낸다.

[0108] **실험예 4: 외부 양자 효율(EQE) 특성 분석**

[0109] 상기 실시예 1, 실시예 4, 실시예 6, 및 실시예 7에서 각각 n 층에 첨가제를 넣지 않은 경우 및 n 층 첨가제로서 DIM을 넣은 경우에 따른 복층 유기태양전지들의 외부 양자 효율(EQE) 특성을 K3100 EQX(McScience, Korea)를 이용하여 300 nm 내지 800 nm의 범위에서 300 W의 제논 램프로부터 생성된 단색광을 이용하여 측정하였으며, 그 결과를 도 26에 나타내었다. 전체적으로, 첨가제를 넣은 경우에 EQE(%)가 더 큰 것을 확인할 수 있으며, 특히, 실시예 6(p 층 첨가제: DIO)에서 n 층 첨가제로서 DIM을 첨가하였을 때 가장 높은 EQE를 나타낸다.

[0110] **실험예 5: 흡광도 측정**

[0111] 상기 실시예 1, 실시예 4, 실시예 6, 및 실시예 7에서 복층 유기태양전지 제조 시, 각 실시예에서 n 층에 첨가제를 넣지 않은 경우 및 n 층에 DIM 첨가제를 넣은 경우에 대하여, p 층 코팅 직후(n 층 코팅 전) 및 n 층 코팅 후 n 층을 제거하여 남은 p 층 샘플들의 UV/vis 흡수 스펙트럼을 측정(SHIMADZU, UV-2450)하였으며, 그 결과를 도 27 에 나타내었다. 구체적으로, 도 27은 상기 4 가지의 실시예에서 n 층에 첨가제를 넣지 않은 경우에 대한 UV/vis 흡수 스펙트럼으로서, 검정색 (a)선은 p 층 형성 직후(n 층 코팅 전)를 나타내고, 붉은색 (b)선은 n 층 코팅 후 n 층을 제거하여 남은 p 층에 대한 흡광도 스펙트럼을 나타낸다. 도 27에 나타난 바와 같이, 첨가제를 포함하여 코팅된 p 층은 결정도가 증가하였고 그 결과 p 층 상에 n 층을 형성시키는 용액공정에도 p 층이 녹아 없어지지 않고 남아있어서 복층 유기태양전지의 형성을 가능하게 한다는 것을 확인할 수 있다.

[0112] **실험예 6: GIXRD 분석**

[0113] 상기 실시예 1, 실시예 4, 실시예 6, 및 실시예 7에 따른 복층 유기태양전지의 p 층에 대한 Grazing Incidence X-선 회절분석(Grazing incidence X-ray diffraction, GIXRD)이 포항 가속기 연구소(Korea)의 PLS-II 9A U-SAXS 빔라인에서 수행되었다. 본 실험에 대한 결과를 하기 표 10 및 도 28에 나타내었다. 구체적으로, 상기 실시예들로부터 제조된 각각의 p 층은 첨가제가 없는 경우, 첨가제 없이 열처리 된 경우, 첨가제로서 DIO를 사용한 경우, 및 첨가제로서 CN을 사용한 경우에 해당된다. 실험으로부터 계산한 결정계수를 하기 표 10에 나타내었다. 하기 표 10에서 간섭성 길이는 필름의 결정성을 나타내는 수치로서 그 값이 크면 결정성이 크다고 할 수 있다. 하기 표 10에 나타난 바와 같이, 첨가제 DIO를 포함하여 형성된 p 층은 열처리한 p 층 보다는 결정성이 작지만 첨가제를 포함하지 않은 p 층 보다는 결정성이 큰 것을 알 수 있다. 첨가제 CN은 p 층 고분자에 대한 용해도를 가지므로, 첨가제로 CN을 사용하는 것은 p 층 고분자 결정성 향상에 도움이 되지 않는다는 것을 보여주고 있다.

[0114] [표 10]

결정 계수 (Crystallographic parameters)		PCDTBT (CB)	PCDTBT (CB-T)	PCDTBT (CB-DIO)	PCDTBT (CB-CN)
q_z 프로파일	q ($Å^{-1}$)	0.355	0.314	0.372	0.406
	d-spacing (Å)	17.7	20.0	16.9	15.5
	FWHM ($Å^{-1}$)	0.175	0.046	0.118	0.178
	간섭성 길이 (Coherence length) (Å)	64.8	244.0	96.1	63.7

[0115]

[0116] 상기 실험예의 결과를 종합하면, 본 실시예에 따른 복층 유기태양전지의 제조 시, p 층 및 n 층에 각각의 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.

[0117] 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.

[0118] 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.

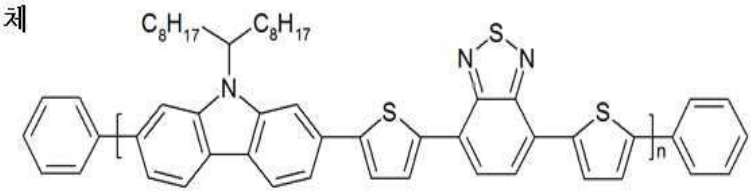
도면

도면1

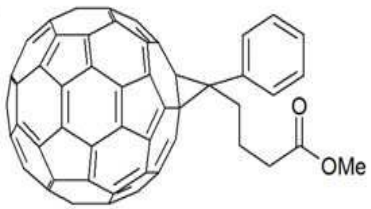


도면2

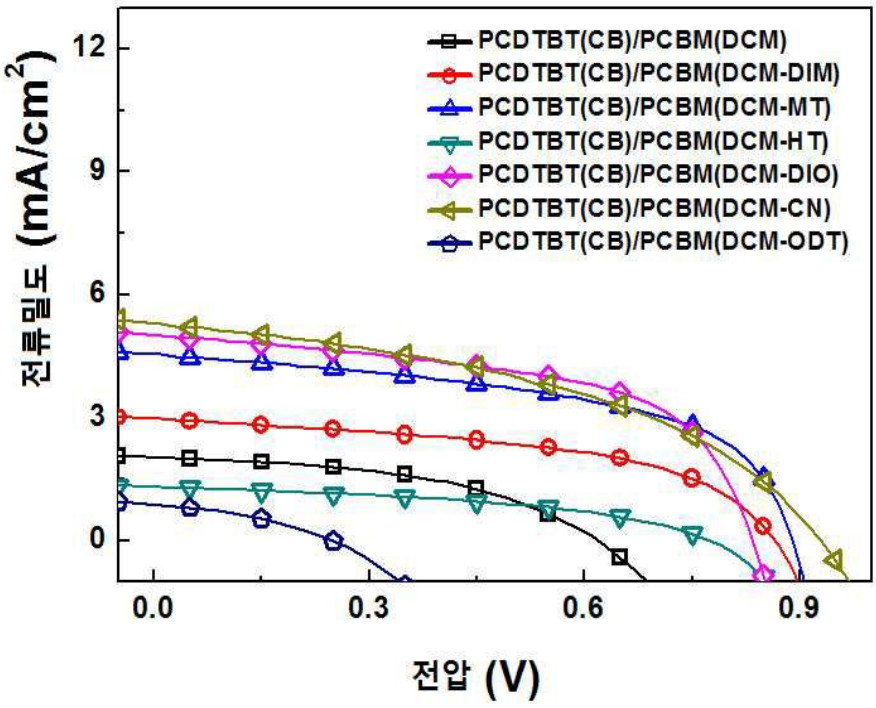
전자 공여체



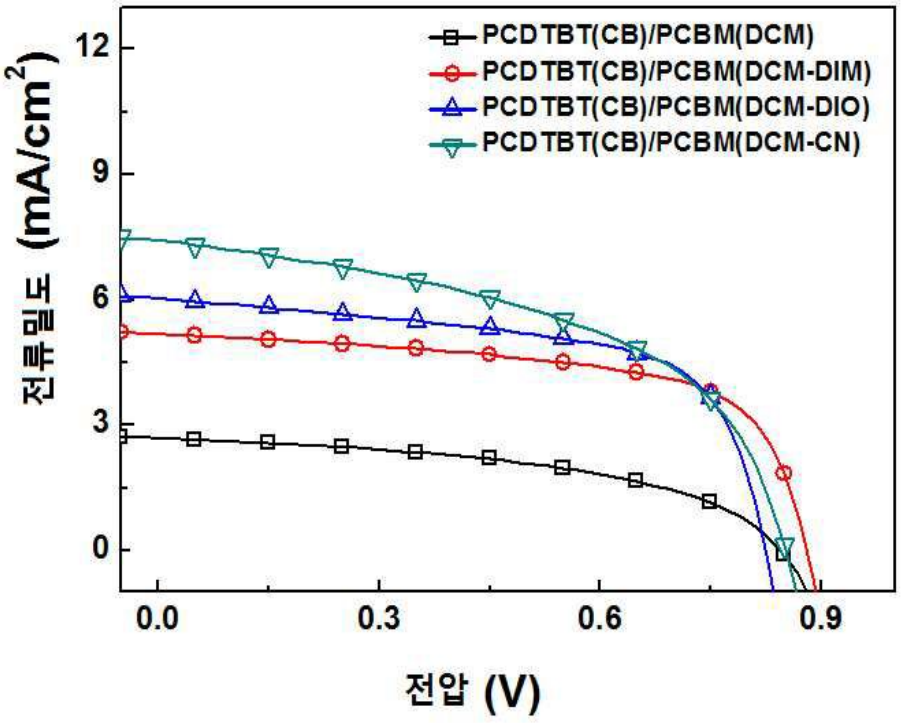
전자 수용체



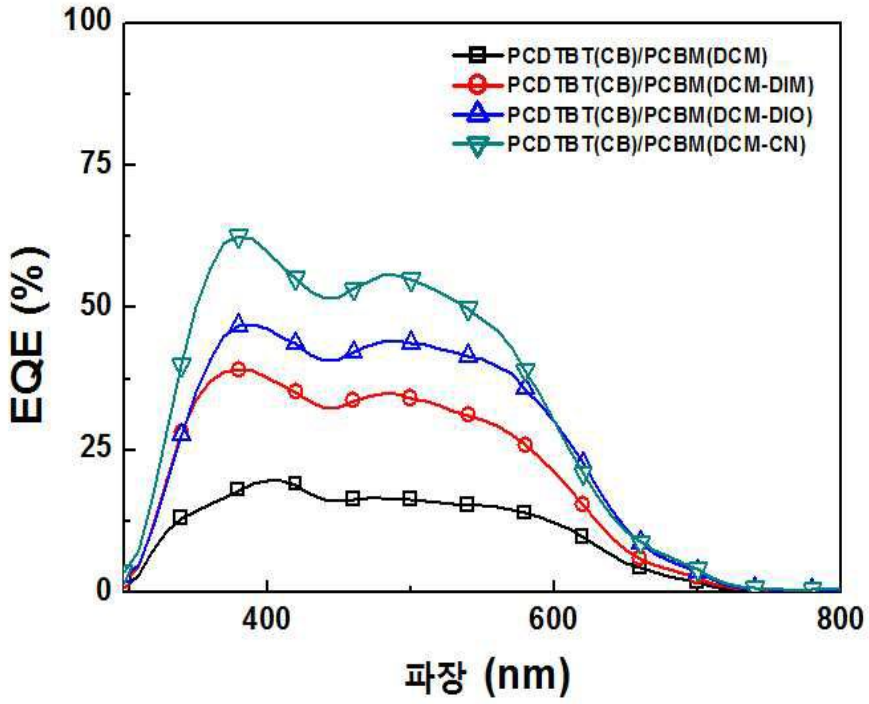
도면3


PCDTBT(CB)/PCBM(DCM)
PCDTBT(CB)/PCBM(DCM-DIM)
PCDTBT(CB)/PCBM(DCM-MT)
PCDTBT(CB)/PCBM(DCM-HT)
PCDTBT(CB)/PCBM(DCM-DIO)
PCDTBT(CB)/PCBM(DCM-CN)
PCDTBT(CB)/PCBM(DCM-ODT)
전류밀도 (mA/cm2)
전압 (V)
0
3
6
9
12
0.0
0.3
0.6
0.9

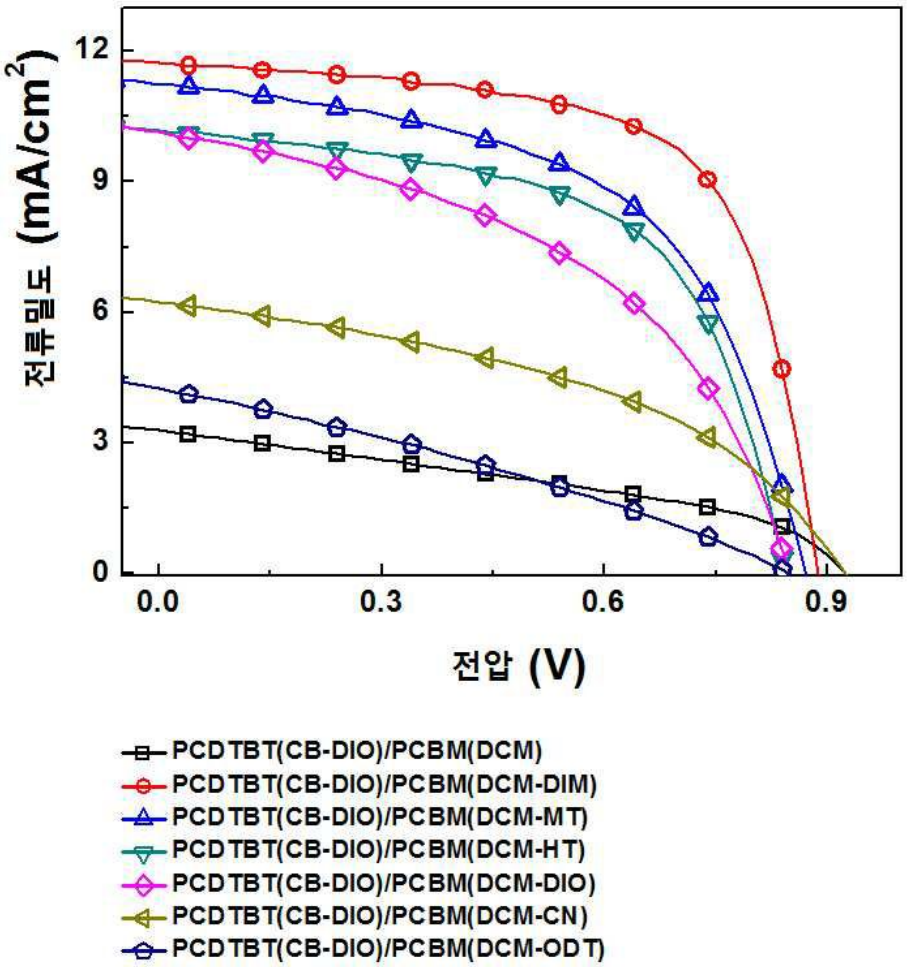
도면4


PCDTBT(CB)/PCBM(DCM)
PCDTBT(CB)/PCBM(DCM-DIM)
PCDTBT(CB)/PCBM(DCM-DIO)
PCDTBT(CB)/PCBM(DCM-CN)
전류밀도 (mA/cm2)
전압 (V)
0
3
6
9
12
0.0
0.3
0.6
0.9

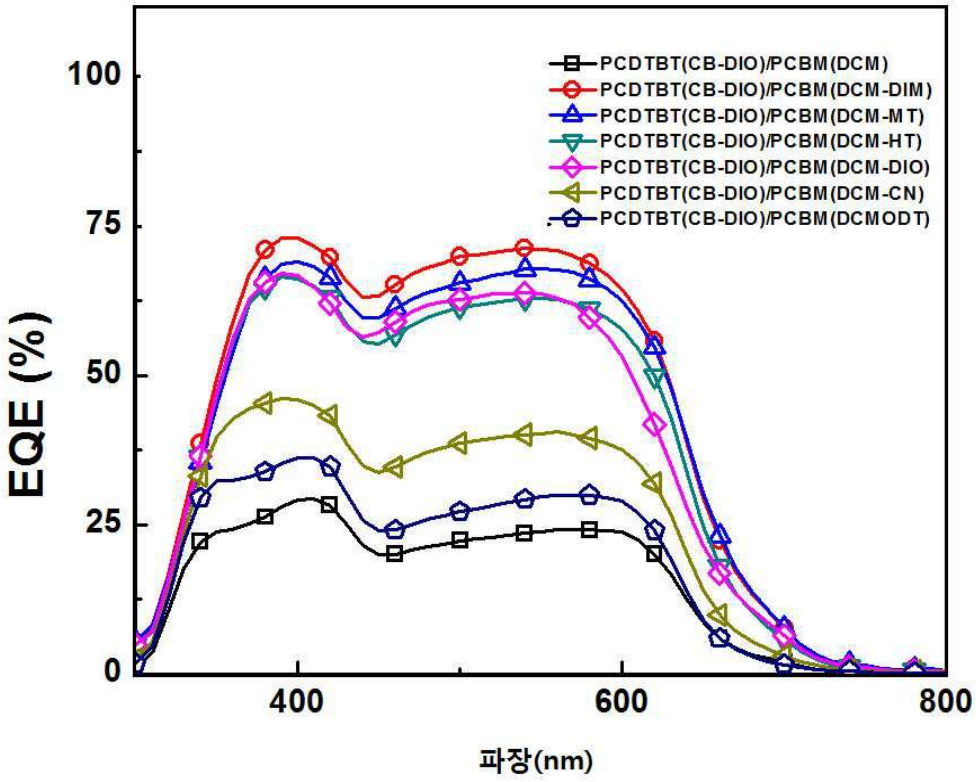
도면5


100
75
50
25
0
EQE (%)
400
600
800
파장 (nm)
PCDTBT(CB)/PCBM(DCM)
PCDTBT(CB)/PCBM(DCM-DIM)
PCDTBT(CB)/PCBM(DCM-DIO)
PCDTBT(CB)/PCBM(DCM-CN)

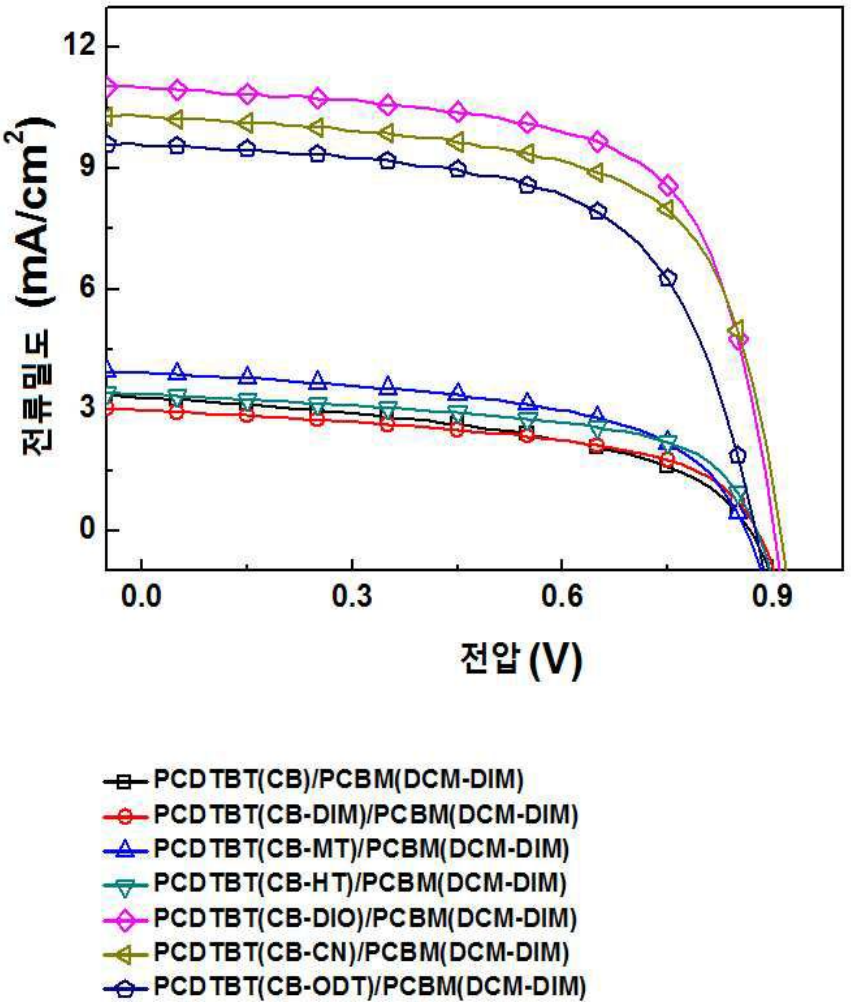
도면6


12
9
6
3
0
0.0
0.3
0.6
0.9
전류밀도 (mA/cm2)
전압 (V)
PCDTBT(CB-DIO)/PCBM(DCM)
PCDTBT(CB-DIO)/PCBM(DCM-DIM)
PCDTBT(CB-DIO)/PCBM(DCM-MT)
PCDTBT(CB-DIO)/PCBM(DCM-HT)
PCDTBT(CB-DIO)/PCBM(DCM-DIO)
PCDTBT(CB-DIO)/PCBM(DCM-CN)
PCDTBT(CB-DIO)/PCBM(DCM-ODT)

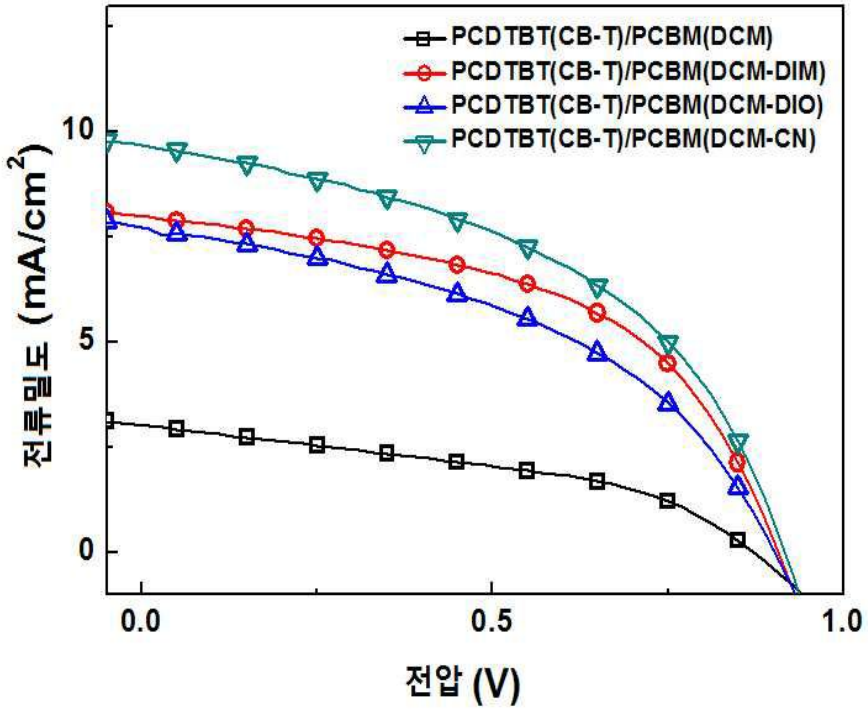
도면7


PCDTBT(CB-DIO)/PCBM(DCM)
PCDTBT(CB-DIO)/PCBM(DCM-DIM)
PCDTBT(CB-DIO)/PCBM(DCM-MT)
PCDTBT(CB-DIO)/PCBM(DCM-HT)
PCDTBT(CB-DIO)/PCBM(DCM-DIO)
PCDTBT(CB-DIO)/PCBM(DCM-CN)
PCDTBT(CB-DIO)/PCBM(DCMODT)
EQE (%)
100
75
50
25
0
400
600
800
파장(nm)

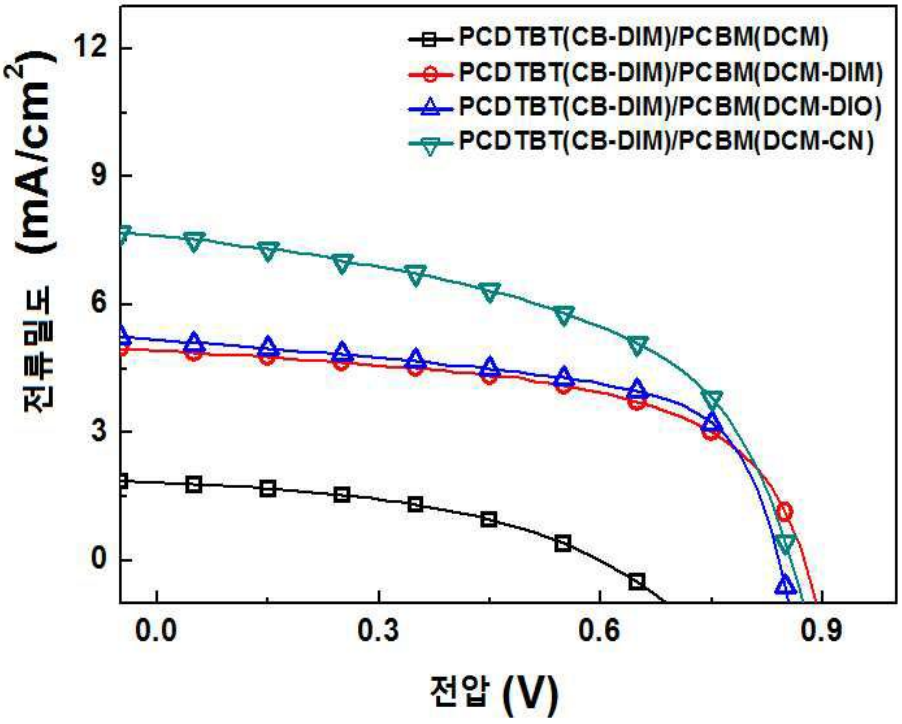
도면8


12
9
6
3
0
0.0
0.3
0.6
0.9
전류밀도 (mA/cm^2)
전압 (V)
PCDTBT(CB)/PCBM(DCM-DIM)
PCDTBT(CB-DIM)/PCBM(DCM-DIM)
PCDTBT(CB-MT)/PCBM(DCM-DIM)
PCDTBT(CB-HT)/PCBM(DCM-DIM)
PCDTBT(CB-DIO)/PCBM(DCM-DIM)
PCDTBT(CB-CN)/PCBM(DCM-DIM)
PCDTBT(CB-ODT)/PCBM(DCM-DIM)

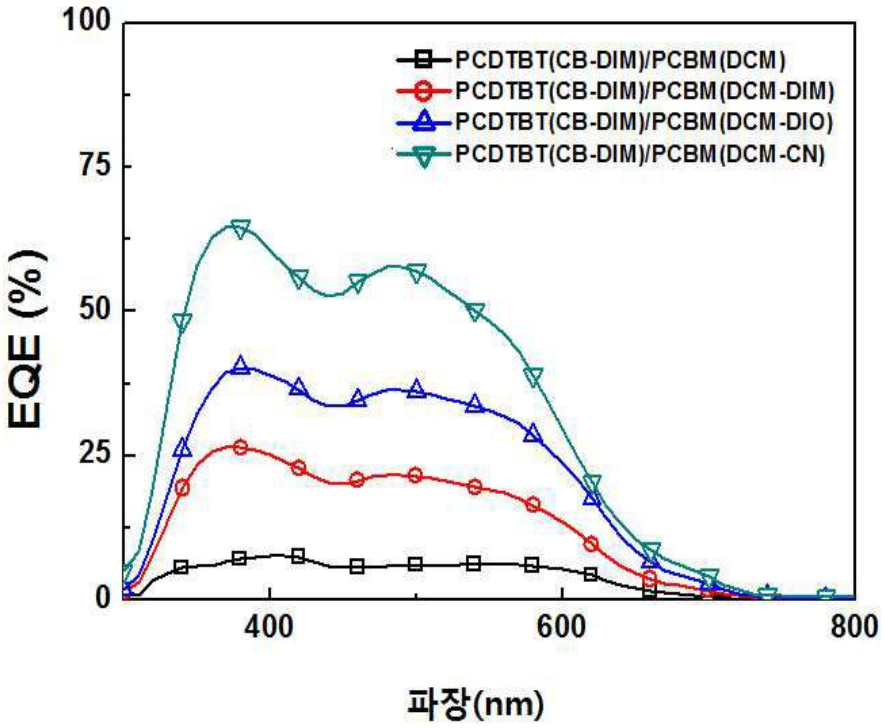
도면9


PCDTBT(CB-T)/PCBM(DCM)
PCDTBT(CB-T)/PCBM(DCM-DIM)
PCDTBT(CB-T)/PCBM(DCM-DIO)
PCDTBT(CB-T)/PCBM(DCM-CN)
전류밀도 (mA/cm2)
10
5
0
0.0
0.5
1.0
전압 (V)

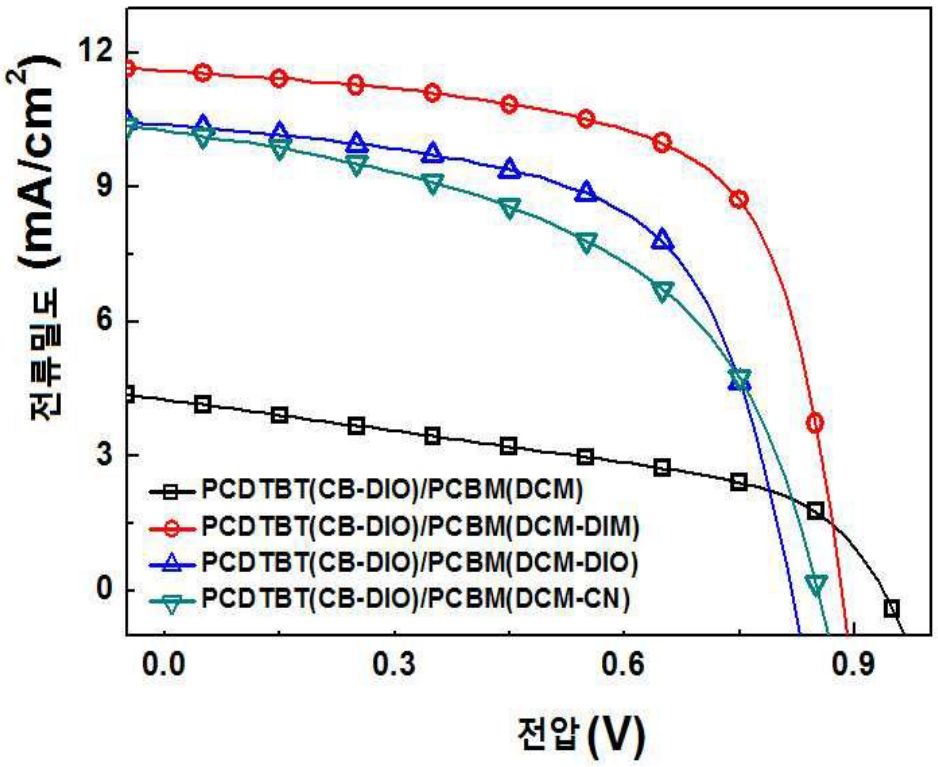
도면10


PCDTBT(CB-DIM)/PCBM(DCM)
PCDTBT(CB-DIM)/PCBM(DCM-DIM)
PCDTBT(CB-DIM)/PCBM(DCM-DIO)
PCDTBT(CB-DIM)/PCBM(DCM-CN)
전류밀도 (mA/cm2)
12
9
6
3
0
0.0
0.3
0.6
0.9
전압 (V)

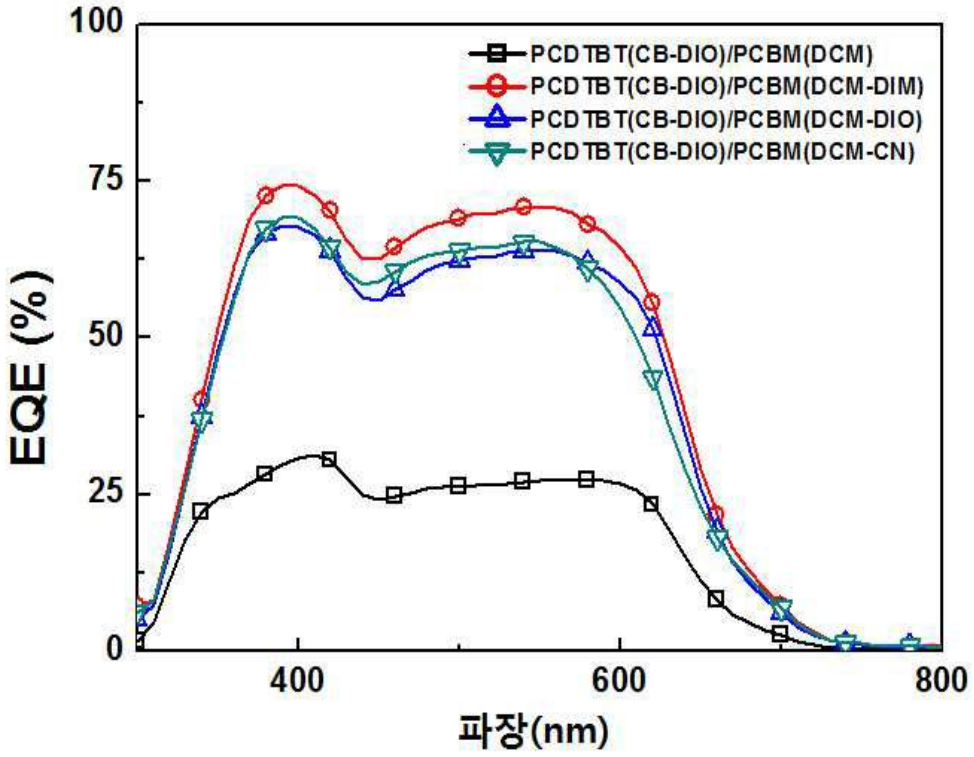
도면11


PCDTBT(CB-DIM)/PCBM(DCM)
PCDTBT(CB-DIM)/PCBM(DCM-DIM)
PCDTBT(CB-DIM)/PCBM(DCM-DIO)
PCDTBT(CB-DIM)/PCBM(DCM-CN)
EQE (%)
100
75
50
25
0
400
600
800
파장(nm)

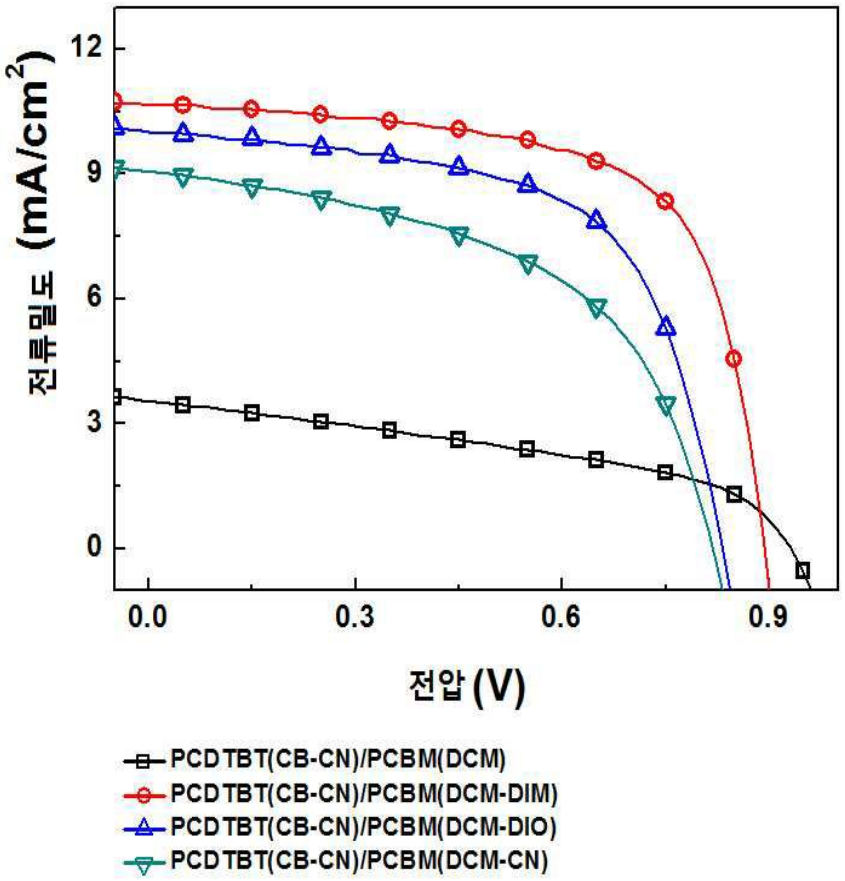
도면12


전류밀도 (mA/cm²)
12
9
6
3
0
PCDTBT(CB-DIO)/PCBM(DCM)
PCDTBT(CB-DIO)/PCBM(DCM-DIM)
PCDTBT(CB-DIO)/PCBM(DCM-DIO)
PCDTBT(CB-DIO)/PCBM(DCM-CN)
0.0
0.3
0.6
0.9
전압 (V)

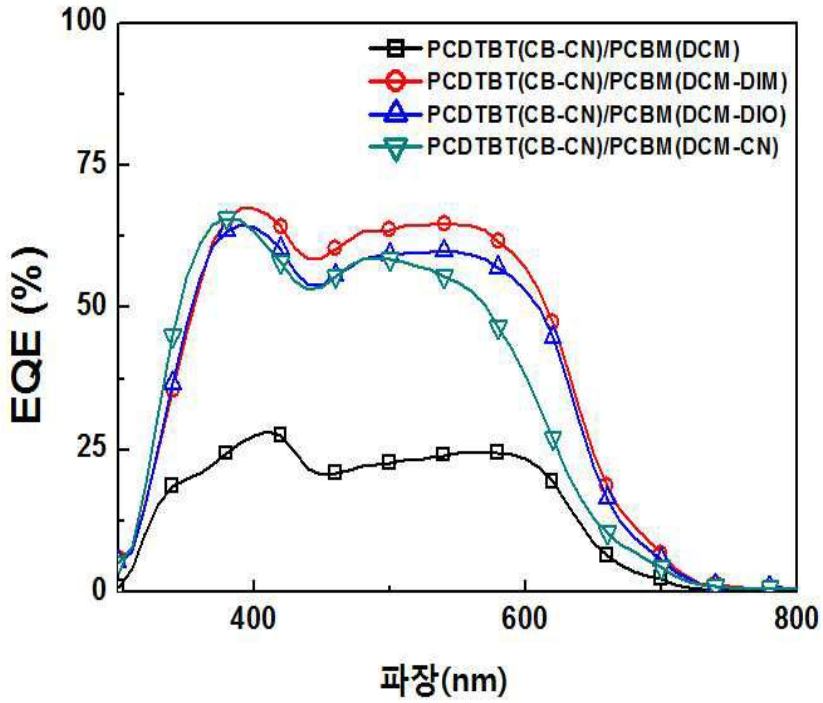
도면13


PCDTBT(CB-DIO)/PCBM(DCM)
PCDTBT(CB-DIO)/PCBM(DCM-DIM)
PCDTBT(CB-DIO)/PCBM(DCM-DIO)
PCDTBT(CB-DIO)/PCBM(DCM-CN)
EQE (%)
100
75
50
25
0
400
600
800
파장(nm)

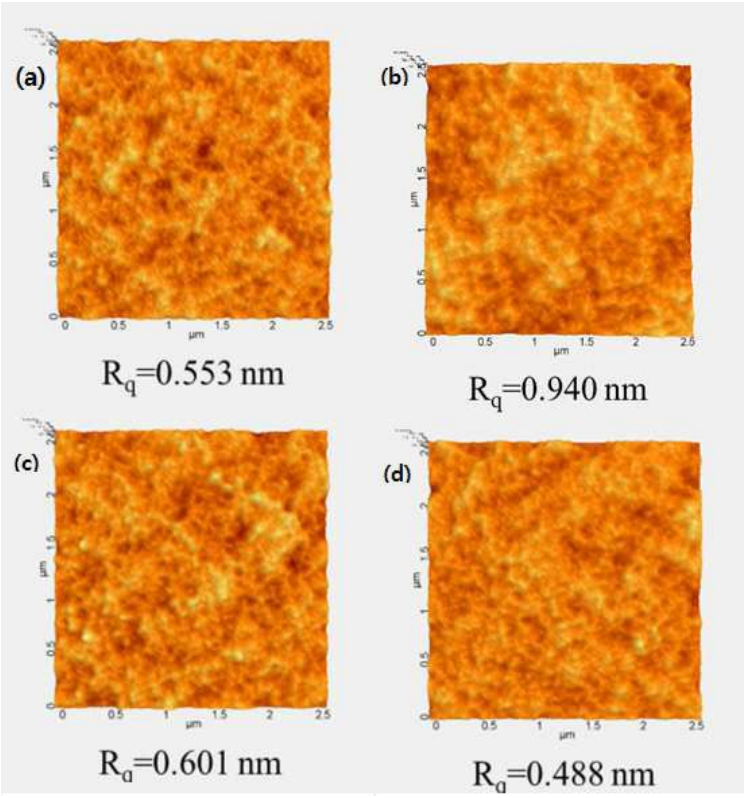
도면14


전류밀도 (mA/cm^2)
12
9
6
3
0
0.0
0.3
0.6
0.9
전압 (V)
PCDTBT(CB-CN)/PCBM(DCM)
PCDTBT(CB-CN)/PCBM(DCM-DIM)
PCDTBT(CB-CN)/PCBM(DCM-DIO)
PCDTBT(CB-CN)/PCBM(DCM-CN)

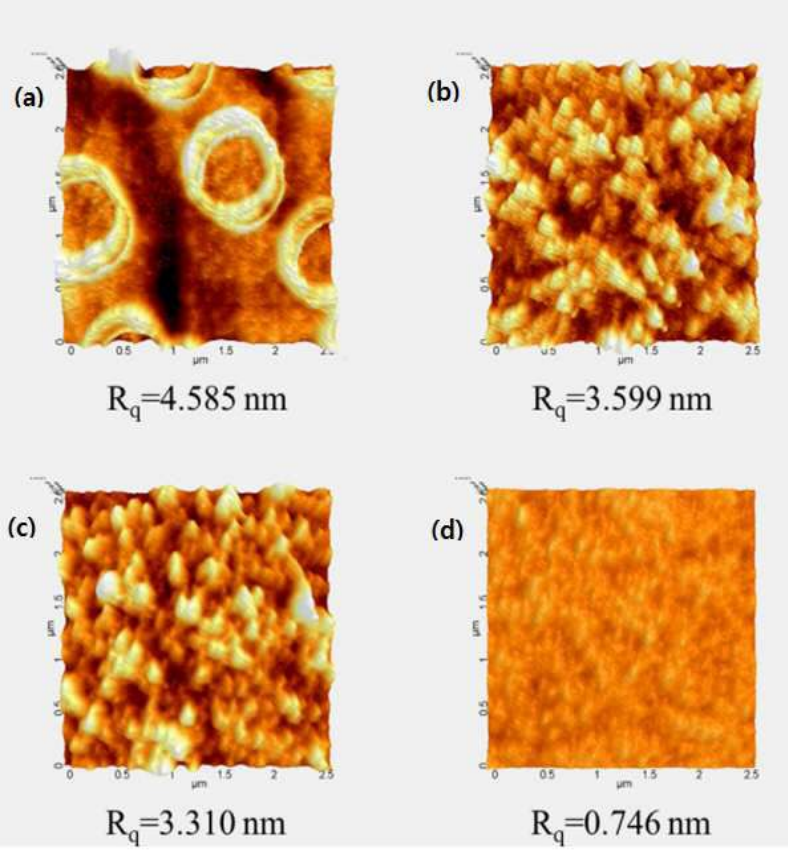
도면15


EQE (%)
100
75
50
25
0
400
600
800
파장(nm)
PCDTBT(CB-CN)/PCBM(DCM)
PCDTBT(CB-CN)/PCBM(DCM-DIM)
PCDTBT(CB-CN)/PCBM(DCM-DIO)
PCDTBT(CB-CN)/PCBM(DCM-CN)

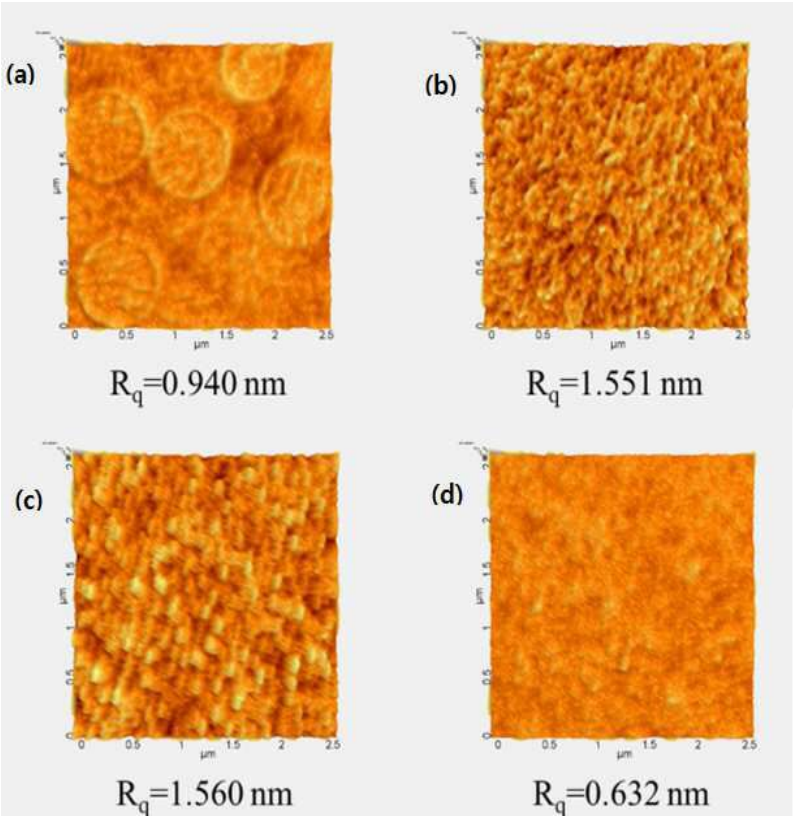
도면16



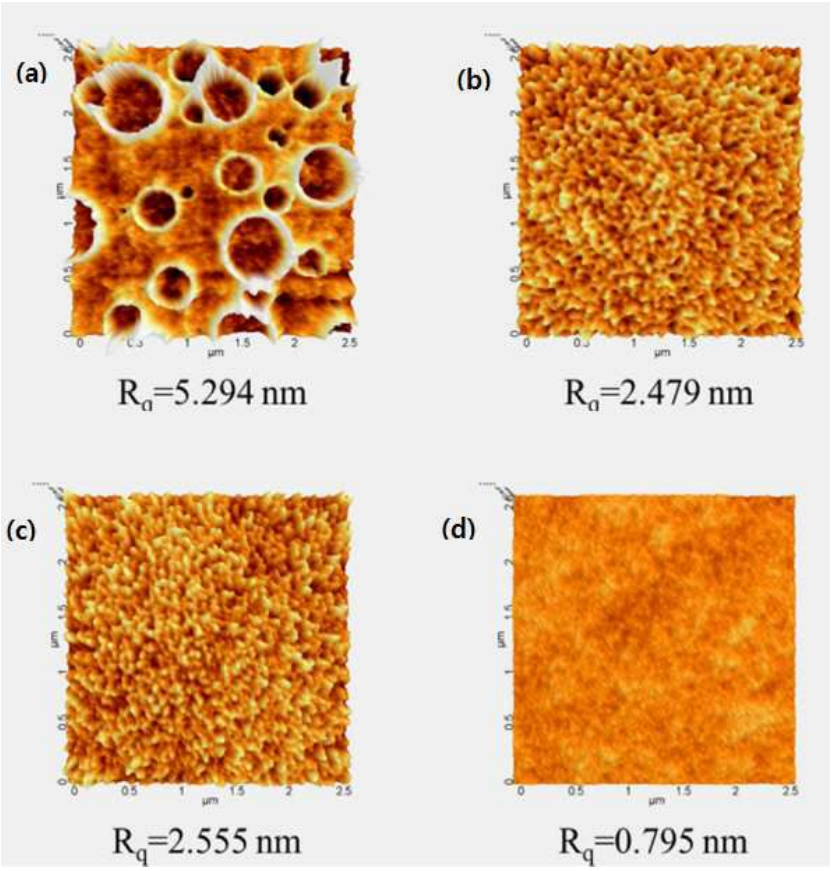
도면17



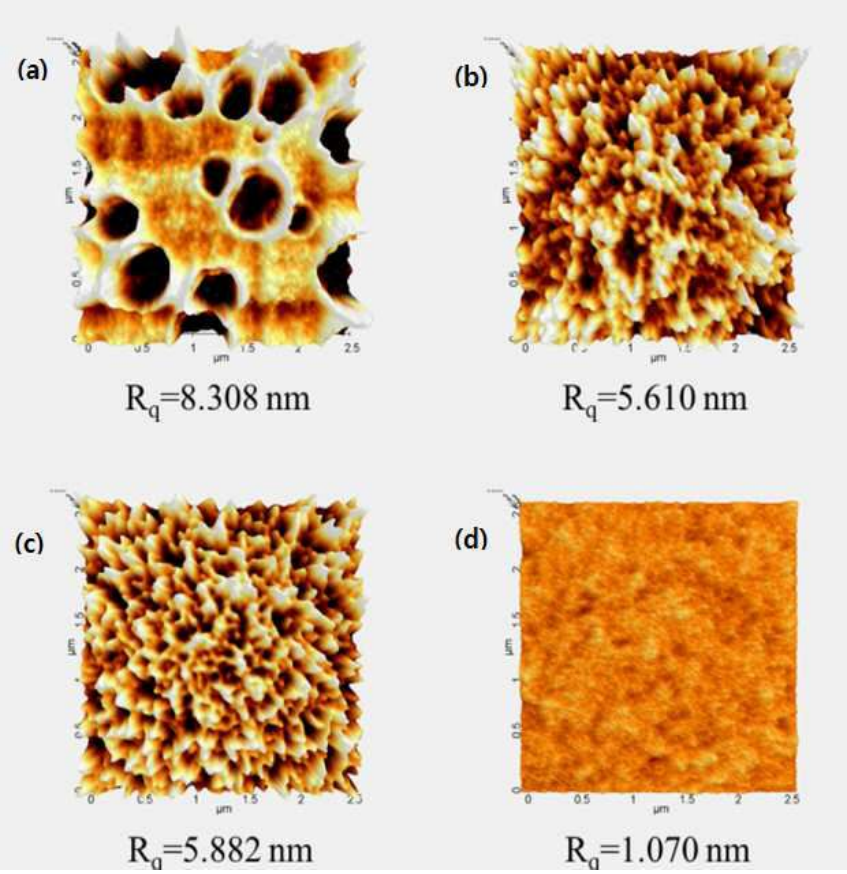
도면18



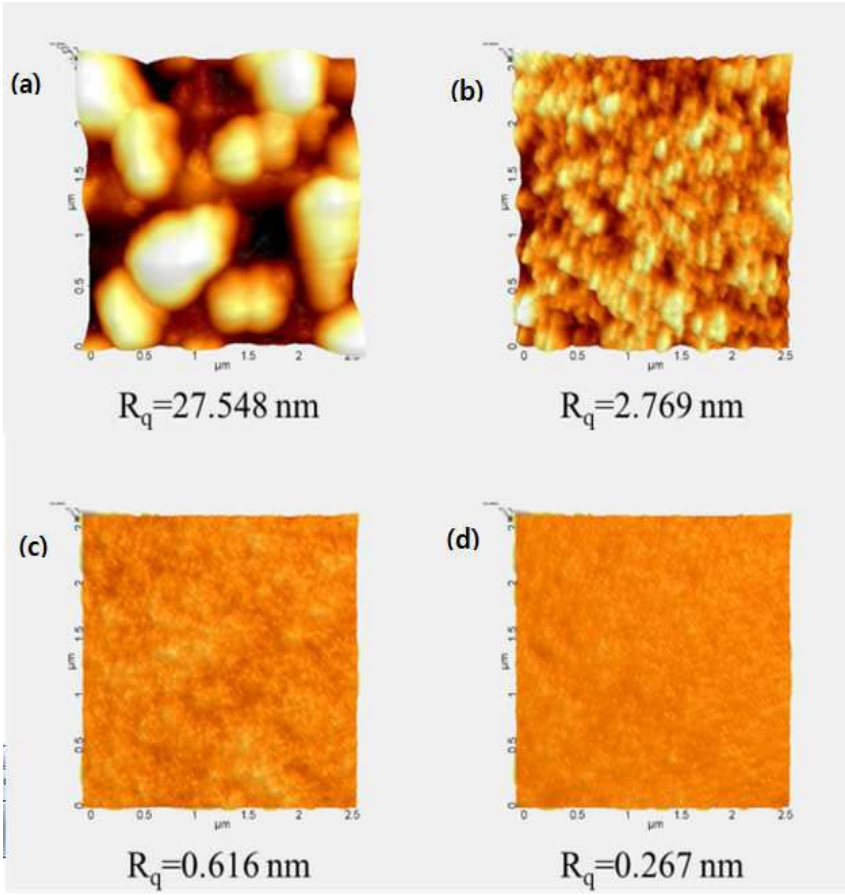
도면19



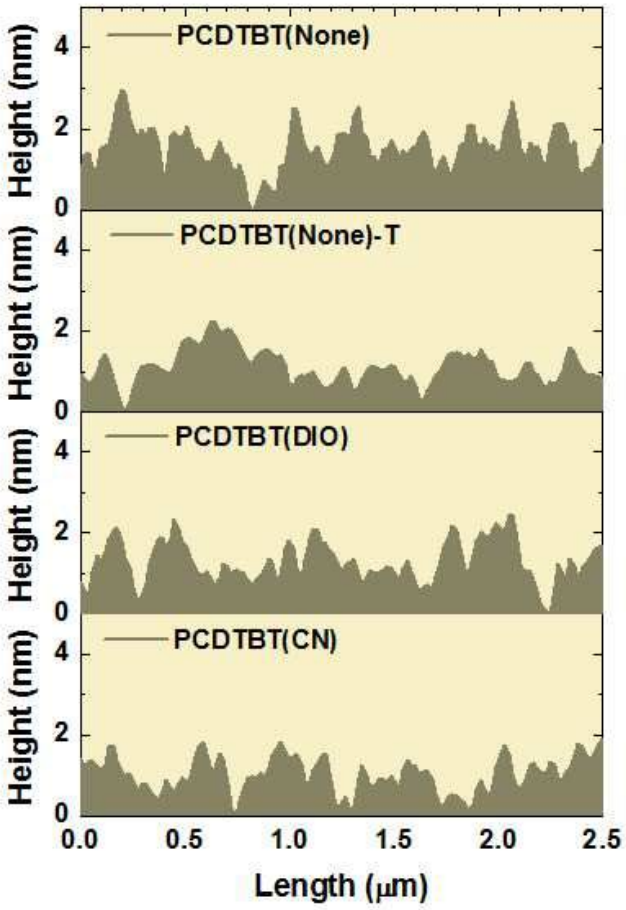
도면20



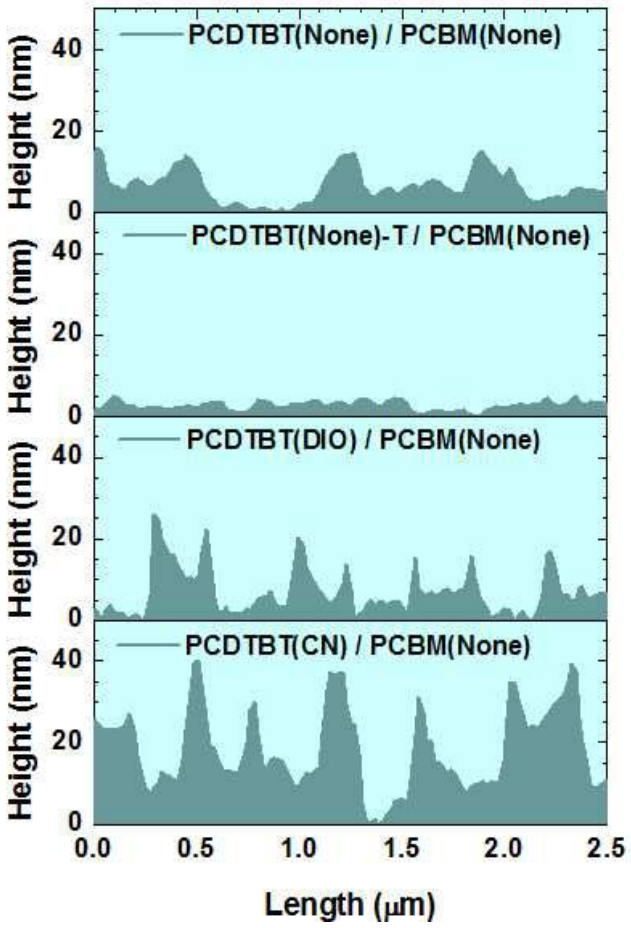
도면21



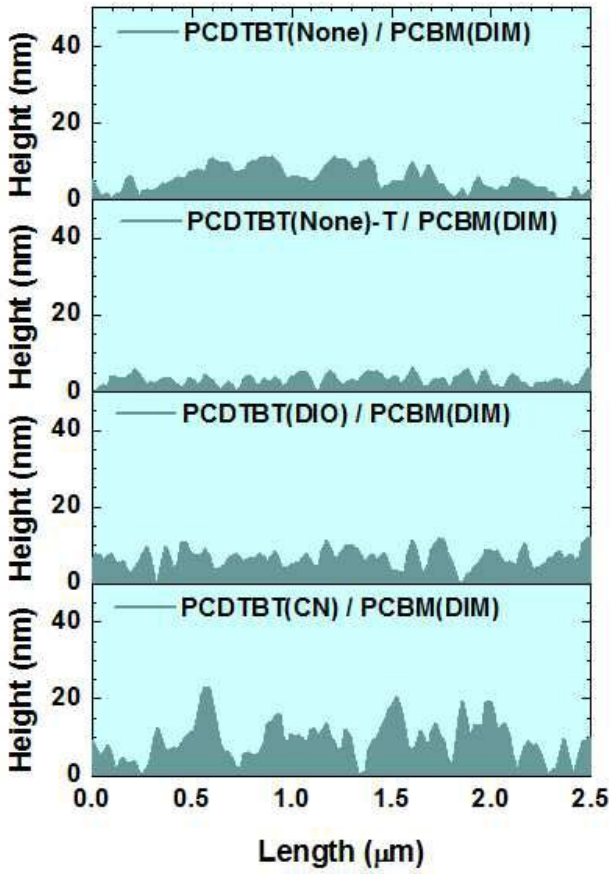
도면22


PCDTBT(None)
PCDTBT(None)-T
PCDTBT(DIO)
PCDTBT(CN)
Height (nm)
0
2
4
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
Length (μm)

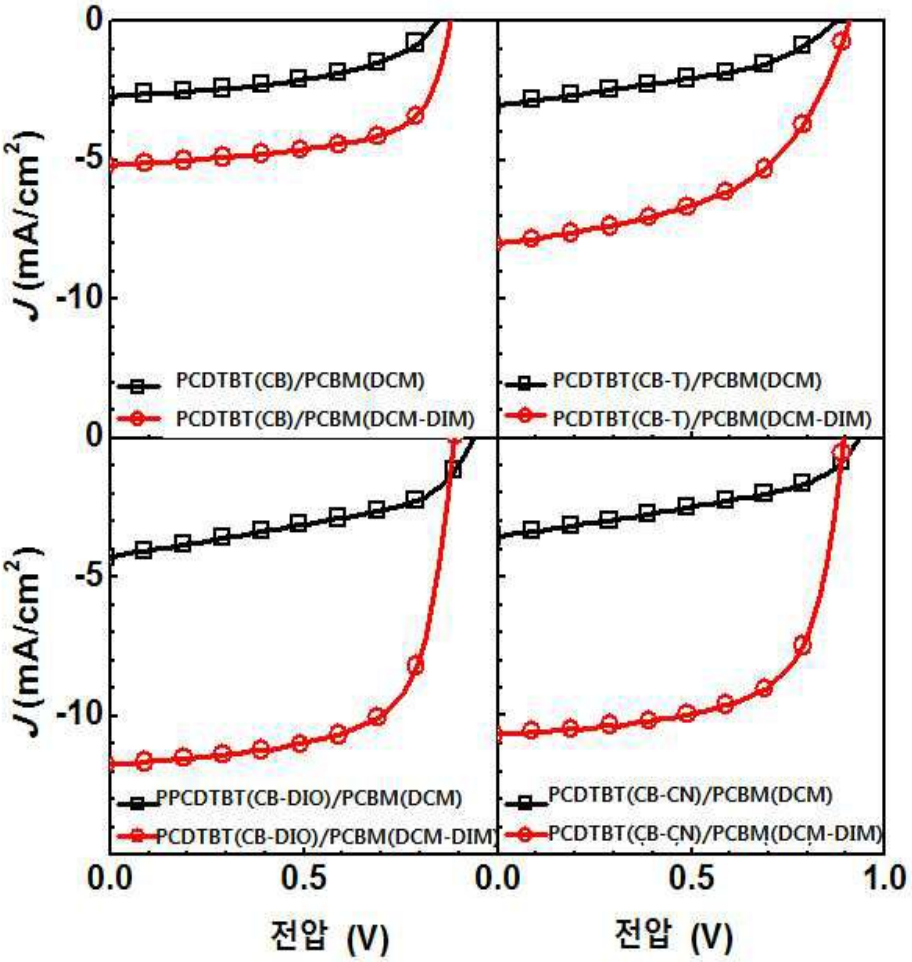
도면23


PCDTBT(None) / PCBM(None)
PCDTBT(None)-T / PCBM(None)
PCDTBT(DIO) / PCBM(None)
PCDTBT(CN) / PCBM(None)
Height (nm)
0
20
40
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
Length (μm)

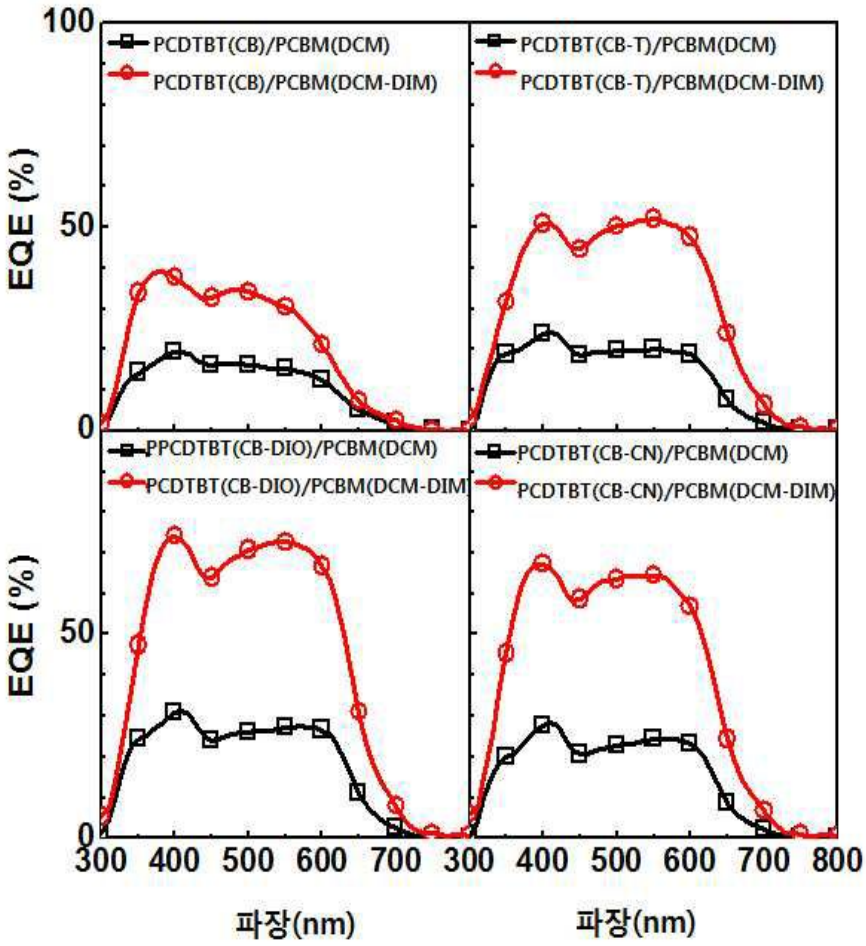
도면24


PCDTBT(None) / PCBM(DIM)
PCDTBT(None)-T / PCBM(DIM)
PCDTBT(DIO) / PCBM(DIM)
PCDTBT(CN) / PCBM(DIM)
Height (nm)
0
20
40
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
Length (μm)

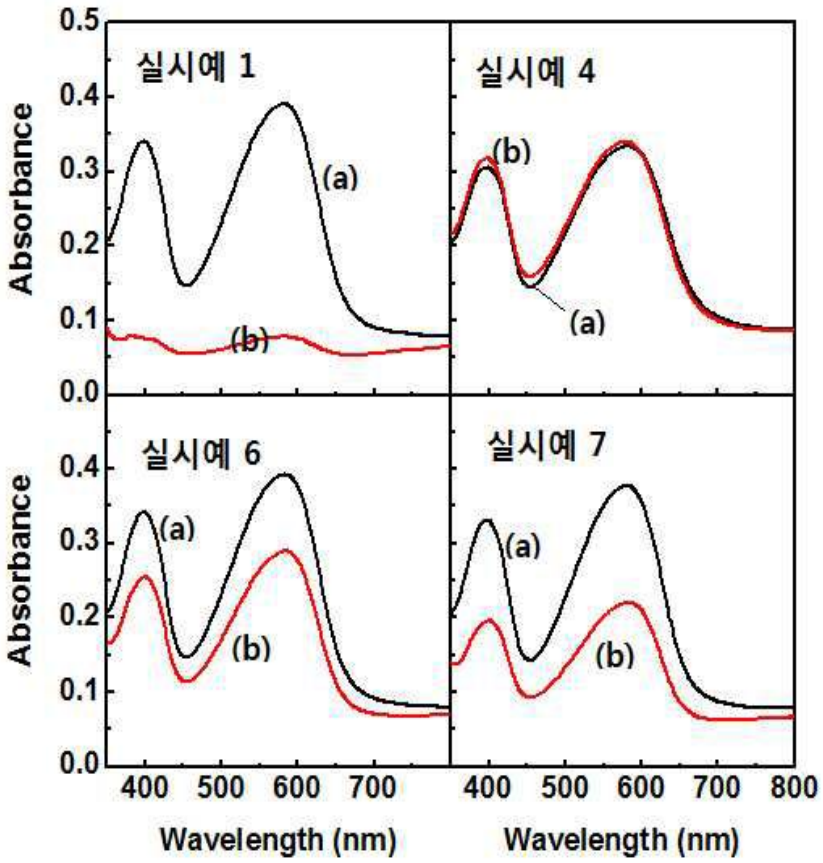
도면25


0
-5
-10
J (mA/cm²)
PCDTBT(CB)/PCBM(DCM)
PCDTBT(CB)/PCBM(DCM-DIM)
PCDTBT(CB-T)/PCBM(DCM)
PCDTBT(CB-T)/PCBM(DCM-DIM)
PPCDTBT(CB-DIO)/PCBM(DCM)
PCDTBT(CB-DIO)/PCBM(DCM-DIM)
PCDTBT(CB-CN)/PCBM(DCM)
PCDTBT(CB-CN)/PCBM(DCM-DIM)
0.0
0.5
1.0
전압 (V)

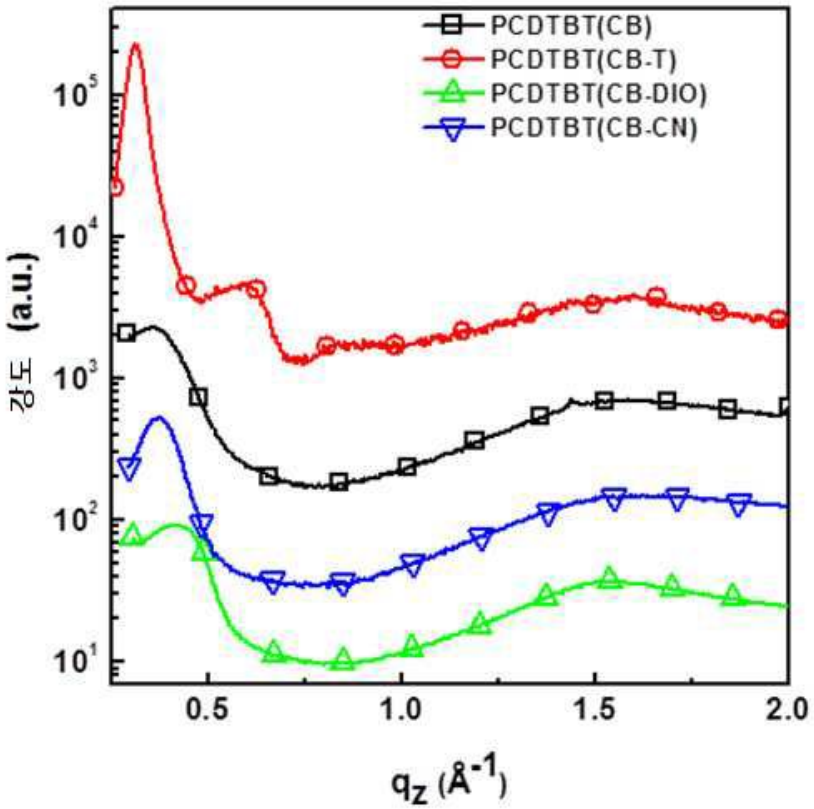
도면26


PCDTBT(CB)/PCBM(DCM)
PCDTBT(CB)/PCBM(DCM-DIM)
PCDTBT(CB-T)/PCBM(DCM)
PCDTBT(CB-T)/PCBM(DCM-DIM)
PPCDTBT(CB-DIO)/PCBM(DCM)
PCDTBT(CB-DIO)/PCBM(DCM-DIM)
PCDTBT(CB-CN)/PCBM(DCM)
PCDTBT(CB-CN)/PCBM(DCM-DIM)
EQE (%)
EQE (%)
100
50
0
50
0
300 400 500 600 700 300 400 500 600 700 800
파장(nm)
파장(nm)

도면27


실시예 1
실시예 4
실시예 6
실시예 7
(a)
(b)
Absorbance
Wavelength (nm)
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
400
500
600
700
800

도면28


PCDTBT(CB)
PCDTBT(CB-T)
PCDTBT(CB-DIO)
PCDTBT(CB-CN)
강도 (a.u.)
10^5
10^4
10^3
10^2
10^1
0.5
1.0
1.5
2.0
q_Z (Å^-1)