

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2018-0131112 (43) 공개일자 2018년12월10일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/42 (2006.01) (52) CPC특허분류 H01L 51/0034 (2013.01) H01L 51/0059 (2013.01) (21) 출원번호 10-2017-0067708 (22) 출원일자 2017년05월31일 심사청구일자 2017년05월31일		(71) 출원인 부경대학교 산학협력단 부산광역시 남구 신선로 365 (용당동, 부경대학교) (72) 발명자 김주현 부산광역시 북구 화명신도시로 39, 707동 1104호 (화명동, 대림쌍용강변타운) (74) 대리인 김정수

전체 청구항 수 : 총 6 항

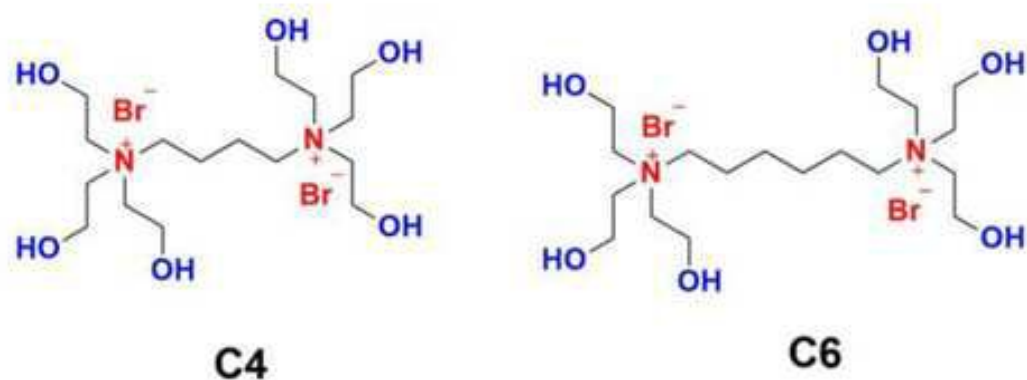
(54) 발명의 명칭 신규 저분자 전해질을 포함하는 음극 버퍼층을 가지는 고분자 태양전지

(57) 요약

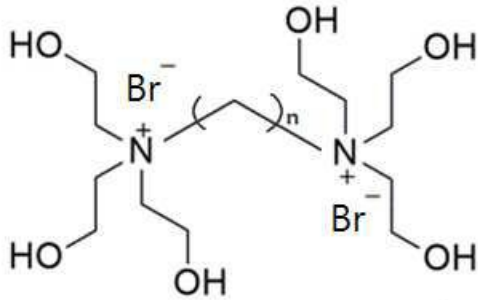
본 발명은 하기 화학식으로 표시되는 화합물을 포함하는 버퍼층(buffer layer)을 음극(cathode) 및 활성층(active layer) 사이에 구비하는 고분자 태양전지에 대한 것으로서, 본 발명에 따른 고분자 태양전지는, 다수의 수산화기(OH-)가 첨가된 4급 암모늄 브롬화물(quaternary ammonium bromide)로 이루어진 음극 버퍼층이 전자 수

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



집 장벽을 감소시키는 계면 쌍극자를 형성시켜 단락 전류(J_{sc})를 향상시킴으로써 크게 개선된 효율을 나타내며, 또한, 상기 신규 버퍼층 소재는 유기태양전지의 성능을 향상시킬 뿐만 아니라, 한 단계의 합성에 의해 대량생산이 가능하고 정제과정이 매우 간단해 경제적으로 고성능 유기태양전지를 구현할 수 있게끔 한다:



(단, 상기 화학식에서 n 은 3 내지 8임).

(52) CPC특허분류

H01L 51/4213 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20153010140030

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 에너지기술평가원

연구사업명 에너지기술개발사업

연구과제명 유연 유기태양전지 모듈 및 이를 적용한 off-grid 지능형 광고 미디어 제품 개발

기 여 율 1/1

주관기관 부경대학교

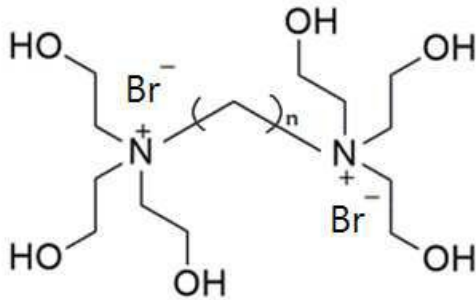
연구기간 2016.09.01 ~ 2017.08.30

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식으로 표시되는 화합물을 포함하는 버퍼층(buffer layer)을 음극(cathode) 및 활성층(active layer) 사이에 구비하는 고분자 태양전지:



(단, 상기 화학식에서 n은 3 내지 8임).

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식으로 표시되는 화합물은,

N,N,N,N,N,N,N-헥사키스(2-하이드록시에틸)헥산-1,4-디아미늄 브로마이드(N,N,N,N,N,N-hexakis(2-hydroxyethyl)butane-1,4-diaminium bromide) 및

N,N,N,N,N-헥사키스(2-하이드록시에틸)헥산-1,6-디아미늄 브로마이드(N,N,N,N,N-hexakis(2-hydroxyethyl)hexane-1,6-diaminium bromide)로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 고분자 태양전지.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 N,N,N,N,N,N,N-헥사키스(2-하이드록시에틸)헥산-1,4-디아미늄 브로마이드(N,N,N,N,N,N-hexakis(2-hydroxyethyl)butane-1,4-diaminium bromide) 또는

N,N,N,N,N-헥사키스(2-하이드록시에틸)헥산-1,6-디아미늄 브로마이드(N,N,N,N,N-hexakis(2-hydroxyethyl)hexane-1,6-diaminium bromide)은,

아세토니트릴 중에서 1,4-디브로모부탄 및 트리에탄올아민의 혼합하여 제조하는 것을 특징으로 하는 고분자 태양전지.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 버퍼층은 두께가 2 내지 10 nm 인 것을 특징으로 하는 고분자 태양전지.

청구항 5

제1항에 있어서,

ITO 기판;

상기 화학식으로 표시되는 화합물을 포함하는 버퍼층;

폴리

[[4,8-비스[(2-에틸헥실)옥시]벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜-2,6-디일][3-플루오로-2-[(2-에틸헥실)카르보닐]티에노[3,4-b]티오펜디일][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] 및 [6,6]-페닐-C71-부틸산 메틸 에스테르([6,6]-Phenyl C71 butyric acid methyl ester, PC₇₁BM))를 포함하는 활성층;

산화몰리브덴(MoO₃)를 포함하는 금속산화물층; 및

은(Ag) 전극층;이 순차적으로 적층된 인버티드(inverted) 구조인 것을 특징으로 하는 고분자 태양전지.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 ITO 기판 및 버퍼층 사이에 형성된 산화 아연층(ZnO layer)을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 태양전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 광활성층 및 음극(cathode) 사이에 개재(介在)되며, 신규 저분자 전해질을 포함하는 음극 버퍼층을 포함하는 고분자 태양전지에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근에, 벌크-헤테로접합(BHJ) 고분자 태양 전지(PSC)는 가볍고 유연하며 대면적 제조가 가능한 청정 에너지원으로 응용 가능성이 높기 때문에 주목을 받고 있다.

[0003] 새로운 공액형 고분자/올리고머의 합성 및 계면 공학(interface engineering) 등을 통해, PSC의 전력 변환 효율(power conversion efficiency, PCE)은 10%를 상회하는 할 정도로 빠르게 향상되었다.

[0004] 양측 전극 계면에서의 전하 수송 및 수집 특성은 PSC의 효율을 향상시키는 중요한 요소이다. 계면 특성을 향상시키기 위한 알콜가용성/수용해성 공액형 고분자 전해질(CPE), 비공액형 고분자, 알콜가용성/수용해성 공액형 또는 비공액형 저분자(SM), 및 극성 용매 처리(polar solvent treatment) 같은 중요한 연구가 수행되었다.

[0005] 이들 재료는 처리 용매에서의 직교 용해(orthogonal solubility)에 의해 미리 코팅된 유기 반도체 층을 파괴하지 않고 다층 소자의 제조를 가능하게 하고, 음극 계면에 중간층(interlayer, IL)으로서 상기 물질들로 이루어진 박막을 구비한 PSC는 이와 같은 중간층이 결여된 소자보다 현저히 향상된 성능을 나타낸다.

[0006] 이러한 중간층 구비 PSC 성능 향상과 관련해, 공액형 고분자는 그 골격상의 측쇄 말단의 이온성 작용기가 바람직한 계면 쌍극자(interface dipole)의 형성을 유도하여, 음극의 일함수를 감소시키는 것으로 알려져 있으며, 비공액형 고분자 또는 SM도 계면 쌍극자의 형성으로 인해 음극의 일함수를 감소시킬 수 있다.

[0007] 나아가, SM은 고분자 재료와 비교하여 합성 및 정제가 용이하다는 장점을 가지며, 고분자 재료와 달리 용매에 대한 용해도가 달라지는 batch-to-batch 문제 또는 넓은 분자량 분포를 갖지 않는다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2006-0090002호 (공개일 2006.08.10)

(특허문헌 0002) 한국공개특허 제10-2015-0089689호 (공개일 2015.08.05)

(특허문헌 0003) 미국공개특허 US2006/0209382호 (공개일 2006.09.21)

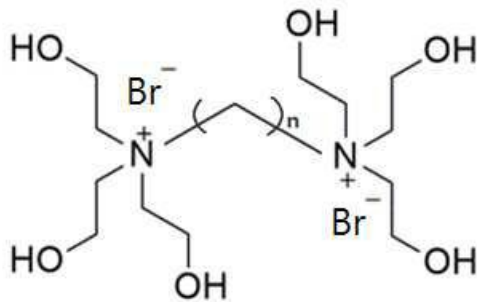
발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 복잡한 합성 과정이 필요치 않고 간단한 제법을 통해 제조 가능한 신규한 저분자 전해질을 포함하는 음극 버퍼층을 가지는 고분자 태양전지의 제공을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 하기 화학식으로 표시되는 화합물을 포함하는 버퍼층(buffer layer)을 음극(cathode) 및 활성층(active layer) 사이에 구비하는 고분자 태양전지를 제공한다.



[0011]

[0012] (단, 상기 화학식에서 n은 3 내지 8임).

[0013] 또한, 상기 화학식으로 표시되는 화합물은, N,N,N,N,N,N,N-헥사키스(2-하이드록시에틸)헥산-1,4-디아미늄 브로마이드(N,N,N,N,N,N,N-hexakis(2-hydroxyethyl)butane-1,4-diaminium bromide, C4) 및 N,N,N,N,N-헥사키스(2-하이드록시에틸)헥산-1,6-디아미늄 브로마이드(N,N,N,N,N,N-hexakis(2-hydroxyethyl)hexane-1,6-diaminium bromide, C6)로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 한다.

[0014] 또한, 상기 N,N,N,N,N,N,N-헥사키스(2-하이드록시에틸)헥산-1,4-디아미늄 브로마이드(N,N,N,N,N,N,N-hexakis(2-hydroxyethyl)butane-1,4-diaminium bromide) 또는 N,N,N,N,N-헥사키스(2-하이드록시에틸)헥산-1,6-디아미늄 브로마이드(N,N,N,N,N,N-hexakis(2-hydroxyethyl)hexane-1,6-diaminium bromide)은 아세토니트릴 중에서 1,4-디브로모부탄 및 트리에탄올아민의 혼합하여 제조하는 것을 특징으로 한다.

[0015] 또한, 상기 버퍼층은 두께가 2 내지 10 nm 인 것을 특징으로 한다.

[0016] 한편, 본 발명에 따른 고분자 태양전지는 음극과 광활성층 사이에 상기 버퍼층을 포함하지만 하면 적층 구조 및 각 층의 소재는 특별히 제한되지 않는다.

[0017] 일례로, 투명 기판 위에 형성된 음극; 상기 화학식으로 표시되는 화합물을 포함하는 버퍼층; 전자수용체와 전자 공여체를 갖는 광활성층; 및 양극을 포함하는 역구조태양전지(inverted type polymer solar cell, iPSC) 일 수 있다.

[0018] 보다 상세히 설명하면, 상기 기판은 광투과율이 높은 투명한 소재로 이루어진 것을 사용할 수 있고, 유리(glass), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리아미드(polyamide), 폴리테트라설파이드(polyethersulfone) 등을 대표적인 예로 들 수 있다.

[0019] 또한, 상기 광활성층은 광반응이 우수해 엑시톤을 쉽게 만들 수 있는 전자공여체 및 전자친화도가 높은 전자수용체를 포함하는 혼합물이 이중층으로 형성되거나, 헤테로접합 구조로 형성된 것일 수 있다.

[0020] 상기 전자공여체로는 폴리티오펜(polythiophene), 카바졸(carbazole), 벤조티아디아졸(benzothiadiazole), 시클로펜타디티오펜(cyclopentadithiophene), 디케토피롤로피롤(diketopyrrolopyrrole) 등의 공액형 고분자

사용할 수 있다.

- [0021] 또한, 상기 전자수용체로는 전자 친화도가 큰 C60, C70, C76, C78, C82, C90, C94, C96, C720, C860 등의 풀러렌 유도체를 사용할 수 있고, PC₆₁BM, PC₇₁BM, C84-PCBM, bis-PCBM 등을 대표적인 예로 들 수 있다.
- [0022] 상기 양극 및 음극은 ITO(Indium Tin Oxide), SnO₂, IZO(In₂O₃-ZnO), AZO(aluminum doped ZnO), GZO(gallium doped ZnO) 등의 금속 산화물, 알루미늄(Al); 은(Ag), 금(Au), 백금(Pt) 등의 전이금속, 희토류 금속, 셀렌(Se) 등의 반금속을 사용할 수 있으며, 일함수를 고려하여 형성시키는 것이 바람직하다.
- [0023] 상기 본 발명에 따른 역구조 고분자 태양전지의 구체적인 예로는, ITO 기판; 상기 화학식으로 표시되는 화합물을 포함하는 버퍼층; 폴리 [[4,8-비스[(2-에틸헥실)옥시]벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜-2,6-디일][3-플루오로-2-[(2-에틸헥실)카르보닐]티에노[3,4-b]티오펜디일[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] 및 [6,6]-페닐-C71-부틸산 메틸 에스테르([6,6]-Phenyl C71 butyric acid methyl ester, PC₇₁BM)를 포함하는 활성층; 산화몰리브덴(MoO₃)를 포함하는 금속산화물층; 및 은(Ag) 전극층;이 순차적으로 적층된 고분자 태양전지를 들 수 있으며, 이때, 상기 ITO 기판 및 상기 버퍼층 사이에 산화아연층(ZnO layer)을 추가로 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명에 따른 고분자 태양전지는, 다수의 수산화기(OH-)가 첨가된 4급 암모늄 브롬화물(quaternary ammonium bromide)로 이루어진 음극 버퍼층이 전자 수집 장벽을 감소시키는 계면 쌍극자를 형성시켜 단락 전류(J_{sc})를 향상시킴으로써 크게 개선된 효율을 나타낸다.
- [0025] 또한, 상기 신규 버퍼층 소재는 유기태양전지의 성능을 향상시킬 뿐만 아니라, 한 단계의 합성에 의해 대량생산이 가능하고 정제과정이 매우 간단해 경제적으로 고성능 유기태양전지를 구현할 수 있게끔 한다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 본원 실시예에서 음극 버퍼층을 이루는 화합물(C4 및 C6)의 화학 구조식이다.
- 도 2는 C4 및 C6의 합성에 대한 반응식이다.
- 도 3은 C4의 ¹H 및 ¹³C NMR 스펙트럼이다.
- 도 4는 C6의 ¹H 및 ¹³C NMR 스펙트럼이다.
- 도 5는 (a) ITO/ZnO 및 ITO/C4 또는 C6 기반 소자 구조, (b) 본 발명에서 사용한 재료의 에너지 준위도, (c) 100 mW/cm²의 강도를 갖는 AM 1.5 G 모의 조명하에서 iPSC의 전류 밀도-전압 곡선 (삽입도 : 암(dark) 상태; 사각형 : ITO/ZnO 포함 소자, 원형 : ITO/C4 포함 소자, 삼각형 : ITO /C6 포함 소자)이다.
- 도 6은 (a) ZnO 및 ZnO / C4 또는 C6 기반의 소자 구조, (b) 본 발명에서 사용한 재료의 에너지 준위도, (c) 100mW/cm²의 강도를 갖는 AM 1.5 G 모의 조명하에서 iPSC의 전류-전압 곡선 (삽입도 : 암(dark) 상태; 사각형 : ITO/ZnO/MeOH 포함 소자, 원형 : ITO/ZnO/C4 포함 소자, 삼각형 : ITO/ZnO/C6 포함 소자)이다.
- 도 7은 ZnO/MeOH, ZnO/C4 및 ZnO/C6을 기반으로 하는 소자의 IPCE 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다.
- [0028] 본 발명의 개념에 따른 실시예는 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있으므로 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본 명세서 또는 출원에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명의 개념에 따른 실시예를 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0029] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도

가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

이하, 본 발명을 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다.

<실시예>

본 실시예에서는 다수의 수산화기를 포함하는 4급 암모늄 브롬화물(quaternary ammonium bromide)로서 도 1에 도시된 화학 구조식으로 표시되는 C4 및 C6을 합성한 후, 이를 음극 버퍼층 소재로 사용해 고분자 태양전지를 제조하고 그 전지특성에 대해 살펴보았다.

참고로, 계면 특성에 대한 소수성(hydrophobicity)의 영향을 살펴보기 위해, C4 및 C6는 서로 다른 길이의 알킬 사슬을 가지도록 설계되었다.

1. 음극 버퍼층용 수산화기(OH-) 포함 4급 암모늄 브롬화물(quaternary ammonium bromide)의 합성

(1) N,N,N,N,N-헥사키스(2-히드록시에틸)부탄-1,4-디아미늄 브로마이드(C4)의 합성

도 2에 도시한 바와 같이, 아세트니트릴 중에서 1,4-디브로모부탄 (0.432 g, 2.00 mmol) 및 트리에탄올아민 (0.627 g, 4.20 mmol)의 혼합물을 12 시간 동안 환류시켰다. 실온으로 냉각시킨 후, 백색 침전물을 여과하고 다량의 아세트니트릴 및 디에틸에테르로 세척하였다.

백색 고체의 수율은 74.8 % (0.769 g)이었다. 융점 : 110 °C이다.

¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD, ppm): δ 4.04 ~ 3.96 (m, 12H), 3.87 (br, 6H), 3.73 ~ 3.66 (m, 12H), 3.67 ~ 3.60 (m, 4H), 1.94 ~ 1.86 (m, 4H). ¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD, ppm): δ 62.86, 61.5, 56.65, 20.45. Anal. Calcd. For C₁₆H₃₈Br₂N₂O₆: C, 37.37; H, 7.45; N, 5.45. Found: C, 37.47; H, 7.35; N, 5.39.(도 3 참조)

(2) N,N,N,N,N-헥사키스(2-히드록시에틸)헥산-1,6-디아미늄 브로마이드(C6)의 합성

도 2에 도시한 바와 같이, 아세트니트릴 중에서 1,4-디브로모부탄(0.488 g, 2.00 mmol) 및 트리에탄올아민 (0.627 g, 4.10 mmol)의 혼합물을 12 시간 동안 환류시켰다. 실온으로 냉각시킨 후, 백색 침전물을 여과하고 다량의 아세트니트릴 및 에테르로 세척하였다.

백색 고체의 수율은 65.8 % (0.713 g)이었다. 융점 : 119 °C이다.

¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD, ppm) : δ 4.04 ~ 3.96 (m, 12H), 3.87 (br, 6H), 3.71 ~ 3.64 (m, 12H), 3.60 ~ 3.50 (m, 4H), 1.90 ~ 1.81 (m, 4H), 1.49 ~ 1.41 (m, 4H). ¹³C NMR (100 MHz CD₃OD, ppm) : δ 62.71, 62.32, 56.67 25.56, 22.88. Anal. Calcd. For C₁₈H₄₂Br₂N₂O₆: C, 39.86; H, 7.81; N, 5.17. Found: C, 39.79; H, 7.87; N, 5.29.(도 4 참조)

2. 고분자 태양전지(PSC) 제작

ZnO층과 활성층 사이에 IL을 포함 또는 미포함하는 2종의 역구조형 고분자 태양전지를 제작하였다.

구체적으로, ITO / ZnO(40nm) / IL(~5nm) 포함 또는 미포함 / 활성층(PTB7:PC₇₁BM)(100 nm) / MoO₃(10nm) / Ag(100nm)의 순서로 적층된 역구조형 고분자 태양전지를 제작하였다.

먼저, ZnO 층은 ITO 상에서 졸-겔 공정을 이용하여 증착되었다. 졸-겔 용액은 아연아세테이트탈수화물(0.164 g) 및 메톡시에탄올(1ml)에 용해된 에탄올아민(0.05 ml)으로 제조하였다. 박막 증착을 수행하기 전에 혼합물을 밤새 60 °C에서 교반하였다. ZnO 전구체의 박막은 200 °C에서 10 분동안 경화되어 ZnO 막을 부분적으로 결정화시켰다. ITO 또는 ZnO 위에 5000 rpm에서 60 초 동안 MeOH(1 mg/mL) 중에서 상응하는 용액으로 스핀 코팅함으로써 IL을 제조하였다. 음극 버퍼층의 통상적인 두께는 실온에서 5 nm 미만이었다. 그런 다음, 1,8-디요도옥탄(1,8-diiodooctane, DIO) 3 % (부피비)가 포함된 클로로벤젠 1 mL에 1800 rpm로 120 초간 PTB7 10 mg과 PC₇₁BM

15 mg을 용해시켜 얻어진 PTB7 및 PC₇₁BM의 블렌드 용액을 스핀-캐스팅(spin-casting)해서 활성층을 형성시켰다. 스핀 코팅 전에, 활성 용액을 0.2 μm 멤브레인 필터로 여과했다. MoO₃ 층 및 Ag 층을 2×10^{-6} Torr에서 0.13 cm²의 소자 면적을 갖는 새도우 마스크를 통해 연속적으로 열 증착시켰다.

[0048] 3. 단일 전자소자(electron-only device) 제작

[0049] ZnO층과 PC₇₁BM층 사이에 IL을 포함 또는 미포함하는 2종의 단일 전자소자(electron-only device)를 제작하였다.

[0050] 구체적으로, ITO / ZnO(40nm) / IL(~5nm) 포함 또는 미포함 / PC₇₁BM(80 nm) / Al(100nm)의 순서로 적층된 단일 전자소자를 제작하였다.

[0051] 우선, PC₇₁BM층은 IL이 형성 또는 미형성된 ITO/ZnO 기판 상에 클로로포름을 용매로 하는 PC₇₁BM 용액으로부터 스핀-캐스팅(spin-casting)을 통해 형성되었다. 스핀 코팅 전에 PC₇₁BM 용액을 0.20 μm 멤브레인 필터로 여과하였다. Al 층은 0.13 cm²의 소자 면적을 갖는 새도우 마스크를 통해 증착되었다. 전류 밀도 대 전계 곡선은 케이틀리 모델 2400 소스-측정 유닛 (KEITHLEY Model 2400 source-measure unit)을 사용하여 기록하였다.

[0052] <실험예>

[0053] 광전지 특성에 대한 중간층(IL)의 영향을 살펴보기 위해, ITO/ZnO 또는 IL/PTB7:PC₇₁BM/MoO₃/Ag 구조를 갖는 iPSC가 제조되었다(도 5(a)). 강도 100 mW/cm²의 AM 1.5 G 모의 조명 하에서와 암(dark) 상태에서의 iPSC의 전류 밀도 대 전압 곡선을 도 5(c)에 나타내었다. 측정된 소자 성능은 아래 표 1에 요약되어 있다. ITO/C4 및 ITO/C6 기반 소자의 V_{oc} 및 FF는 ITO/ZnO 기반 소자보다 작았고, 반면 ITO/C4 및 ITO/C6 기반 소자의 J_{sc}는 14.65 mA/cm²에서 14.95 및 15.33 mA/cm²로 조금 증가했다. 따라서, ITO/C4 및 ITO/C6 기반 소자의 PCE는 각각 6.03 및 6.65 %로 ITO/ZnO 기반 소자(7.35 %)보다 낮았다.

[0054] IL로서 C4 박막 또는 C6 박막이 코팅된 ITO와 ITO/ZnO 표면의 유효 일함수를 조사하고, 기판 표면에서 계면 쌍극자의 형성을 증명하기 위해 켈빈 탐침 현미경(KPM) 측정을 수행했다. IL로서의 C4와 C6의 얇은 층을 갖춘 C4와 C6로 코팅된 ITO의 일함수는 ITO의 일함수인 5.0 eV에서 각각 4.76과 4.86 eV로 감소하였다. 이 값은 ITO/ZnO(4.4 eV)의 값보다 크다. IL로서 C4 박막 또는 C6 박막이 코팅된 ITO의 일함수와 PC₇₁BM의 LUMO 준위 사이의 에너지 장벽 높이는 ITO/ZnO의 에너지 장벽 높이보다 크다(도 5(b) 참조). 따라서, IL로서 C4 박막 또는 C6 박막이 코팅된 ITO를 기반으로 하는 소자의 성능은 ITO/ZnO를 기반으로 하는 소자의 성능보다 낮다. KPM 측정 일함수 데이터는 IL로서 C4 박막 또는 C6 박막을 구비한 소자의 성능이 ITO/ZnO를 기반으로 하는 소자의 성능보다 낮다는 결과를 뒷받침한다. IL로서 C4 박막 또는 C6 박막이 코팅된 ITO 기반 소자의 직렬 저항(R_s) 값은 ITO/ZnO 기반 소자의 직렬 저항(R_s) 값보다 낮다. IL로서 C4 박막 또는 C6 박막이 코팅된 ITO를 사용한 누설 전류(도 5(c)의 삽입도 참조)는 ITO/ZnO 기반 소자의 누설 전류보다 현저히 높다. 이는 IL로서 C4 박막 또는 C6 박막이 코팅된 ITO 기반의 소자의 셉트 저항(R_{sh})이 ITO/ZnO 기반 소자의 셉트 저항(R_{sh})보다 현저히 낮기 때문이다. 또한, 더 작은 R_{sh} 값 및 큰 누설 전류는 IL로서의 C4와 C6의 얇은 층이 코팅된 ITO 기반 소자가 ITO/ZnO 기반 소자보다 낮은 PCE를 나타내는 가능한 이유이다.

표 1

[0055] 가장 높은 PCE 값을 갖는 ZnO, ITO/C4 및 ITO/C6을 기반으로 하는 iPSCs의 각종 광전지 물성 측정 결과(각 소자의 광전지 변수 평균(8개 소자 평균)은 괄호 안에 표시함)

Buffer Layer	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)	R _s ^a (Ωcm^2)	R _{sh} ^b (k Ωcm^2)
ZnO	14.48 (14.15)	0.76 (0.76)	66.8 (67.5)	7.35 (7.26)	10.4	0.38
ITO/C4	14.95 (14.98)	0.68 (0.68)	59.3 (58.6)	6.03 (5.94)	4.1	0.035

ITO/C6	15.33 (15.10)	0.71 (0.71)	61.1 (62.0)	6.65 (6.61)	3.5	0.045
--------	------------------	----------------	----------------	----------------	-----	-------

[0056] a) 및 b)는 각각 직렬 및 병렬 저항으로서 가장 뛰어난 PCE를 갖는 소자로부터 측정됨

[0057] V_{oc} 와 FF를 희생시키지 않으면서 소자의 성능을 향상시키기 위해, IL로서 C4 박막 또는 C6 박막이 코팅된 ITO/ZnO를 기반으로 iPSC가 제작되었다. 100 mW/cm^2 의 강도와 어두운 곳에서 AM 1.5 G 모의 조명 하에서의 ITO/ZnO/의 다음 층에 IL/PTB7:PC₇₁BM/MoO₃/Ag (도 6(a))가 구비하거나 구비하지 않은 iPSC의 전류 밀도 - 전압 관계는 도 6(c)에 나타내었다. 소자 성능은 표 2에 요약되어 있다. 기존 PSC의 경우, 음극 계면에서의 극성 용매 처리가 소자의 성능에 긍정적 인 영향을 미치는 것으로 보고되었다. 중간층 처리 용매 (메탄올)의 가능한 시너지 효과를 제거하기 위해, 기존 소자의 ZnO 층을 메탄올로 처리하였다. 메탄올 처리 된 소자의 J_{sc} 는 14.48 mA/cm^2 에서 14.65 mA/cm^2 로 약간 증가한 반면, V_{oc} 및 J_{sc} 는 거의 동일했다. 이는 메탄올이 본 발명에서 iPSC의 성능에 큰 영향을 미치지 않는다는 것을 의미한다. 그러나, 메탄올은 ZnO 표면의 결함을 감소시킬 수 있다.

[0058] IL로서 C4 박막 또는 C6 박막을 갖는 소자의 J_{sc} 값은 각각 17.22 및 16.78 mA/cm^2 이며, 이것은 중간층 (14.65 mA/cm^2)이 없는 소자에 비해 현저한 개선이다. C4와 C6에 기반한 소자의 FF는 각각 66.6 %에서 71.3 %로, 72.4 %에서 증가했다. C4와 C6을 음극 IL로써 사용하는 소자는 각각 9.20 %와 9.11 %의 가장 높은 PCE 값을 나타내며, 이는 C4와 C6 층이 소자의 음극 계면에서 우수한 인터페이스 쌍극자를 유도함을 나타낸다. IL로서 C4 박막 또는 C6 박막을 구비한 소자의 PCE가 가장 많이 증가한 것은 J_{sc} 가 향상되었기 때문이다. KPM 측정으로부터 계산된 C4 및 C6로 코팅된 ZnO 표면의 유효 일함수는 메탄올 처리된 ZnO (4.4 eV)의 일함수에서 감소한 각각 3.98 및 3.99 eV이다. 이는 ZnO 표면상의 C4 박막 또는 C6 박막에 의해 우수한 계면 쌍극자의 형성에 기인한다. J_{sc} 결과는 일함수 데이터와 밀접한 관련이 있다. 높은 J_{sc} 를 얻으려면 계면에서 오믹 접촉이 필요하다. 그러나, 큰 쇼트키 장벽(Schottky barrier) 높이는 음극 계면에서 전하 수집을 방해한다. J_{sc} 개선은, 일함수 변화와의 좋은 상관 관계를 보여주는 PCE 변화와 더불어, 쇼트키에서 오믹 접촉으로의 전형적인 전환을 나타낸다. 흥미롭 게도, IL로서 C4 박막 또는 C6 박막을 구비한 소자의 V_{oc} 는 기존 소자와 거의 동일하다. 중간층이 ZnO 층의 표면 전위를 변형 시키더라도, 소자의 V_{oc} 에는 거의 영향을 미치지 않는다.

[0059] IL로서 C4 박막 또는 C6 박막을 갖는 소자의 R_{sh} 데이터는 ITO/ZnO 기반 소자의 R_{sh} 데이터보다 낮다. 이것은 역 바이어스 하에서 더 큰 누설 전류를 나타내는 IL (도 6(c)의 삽입도)을 갖는 소자와 관련이 있다. IL로서 C4 박막 또는 C6 박막을 구비한 소자는 보다 작은 R_s 값 및 더 큰 FF 값을 갖는 것으로 추정되며, 이것은 음극 계면에서 오믹 접촉의 형성을 나타낸다. IL로서 C4 박막 또는 C6 박막을 구비한 소자는 누설 전류가 더 크고 R_{sh} 가 작을지라도, PVA를 구비한 소자는 IL로서 C4 박막 또는 C6 박막이 없는 소자보다 J_{sc} 와 FF가 더 우수하다.

표 2

[0060] 가장 높은 PCE 값을 갖는 ZnO/MeOH, ZnO/C4 및 ZnO/C6을 기반으로 하는 iPSCs의 각종 광전지 물성 측정 결과(각 소자의 광전지 변수 평균(8개 소자 평균)은 괄호 안에 표시함)

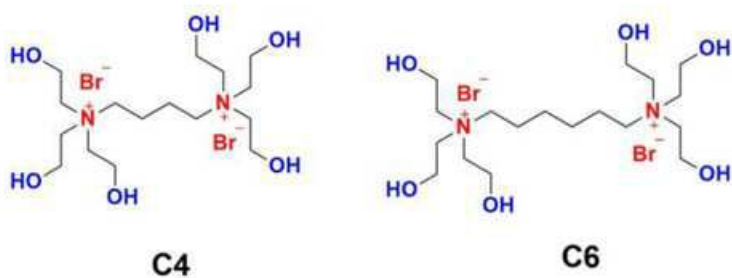
Buffer(완충) Layer(층)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)	R_s^a ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{sh}^b ($k\Omega \text{ cm}^2$)
ZnO/MeOH	14.65 (14.25)	0.76 (0.75)	66.6 (66.2)	7.41 (7.08)	5.91	0.37
ZnO/C4	17.22 (16.97)	0.75 (0.75)	71.3 (71.0)	9.20 (9.10)	3.8	0.30
ZnO/C6	16.78 (15.67)	0.75 (0.75)	72.4 (71.7)	9.11 (9.06)	3.4	0.21

[0061] a) 및 b)는 각각 직렬 및 병렬 저항으로서 가장 뛰어난 PCE를 갖는 소자로부터 측정됨

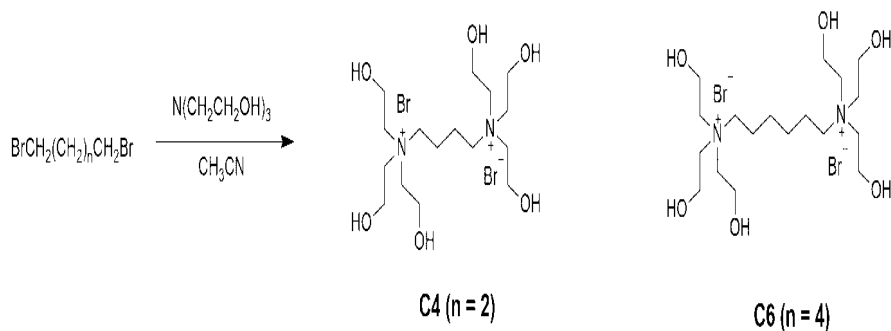
[0062] 한편, 소자의 입사 광전류 효율(IPCE) 곡선은 1.0 태양 조명 하에서 소자의 J_{sc} 데이터의 변화와 매우 잘 일치한다(도 7 참조). 이어서, 소자는 패시베이션 없이 질소 충전된 글로브 박스 내에 보관되었다. IL이 없는 소자는 125 일 후에 초기 PCE의 79 %를 유지했다. 이와 대조적으로, C4 및 C6을 갖는 소자의 PCE는 125 일 후에 각각 초기 PCE 값의 86 % 및 90 %를 유지하면서 보다 양호한 안정성을 나타냈다.

도면

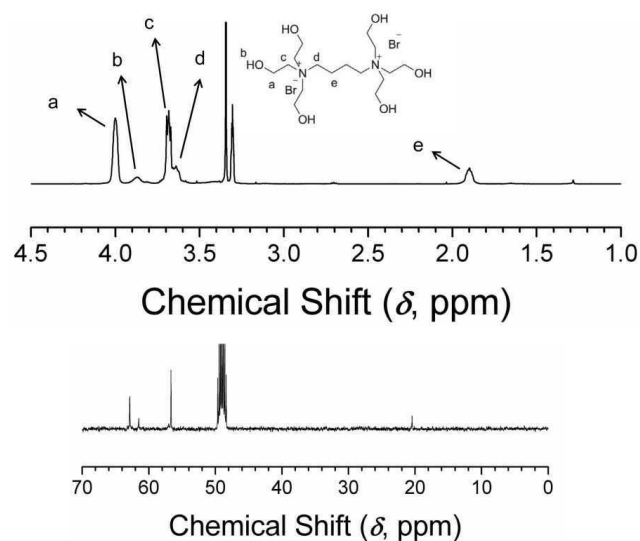
도면1



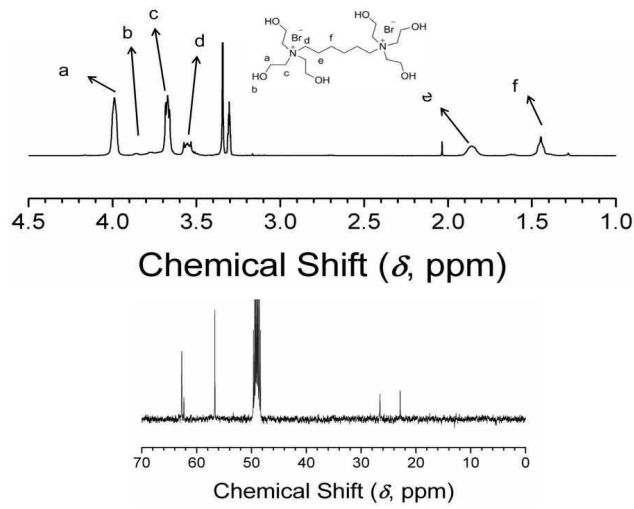
도면2



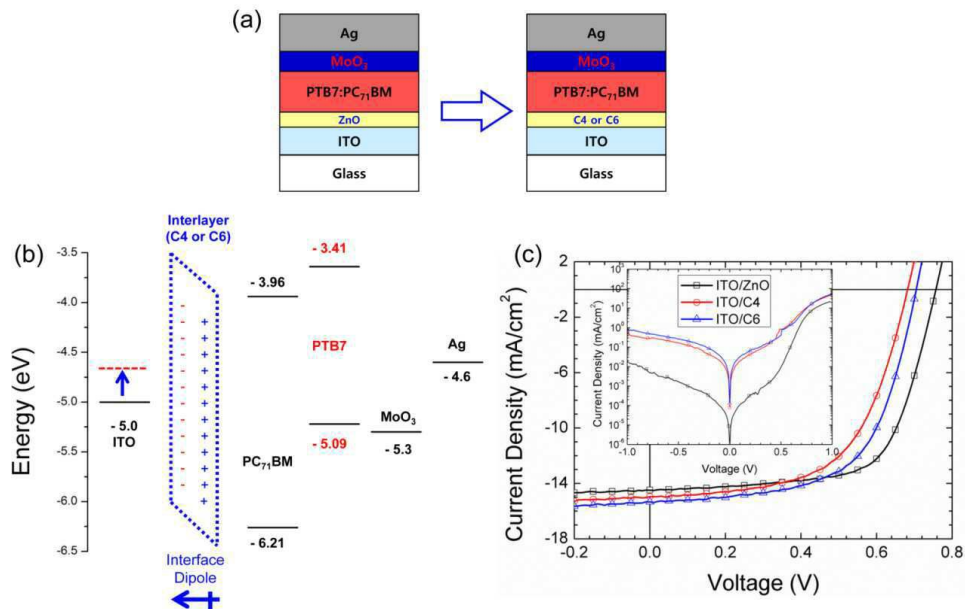
도면3



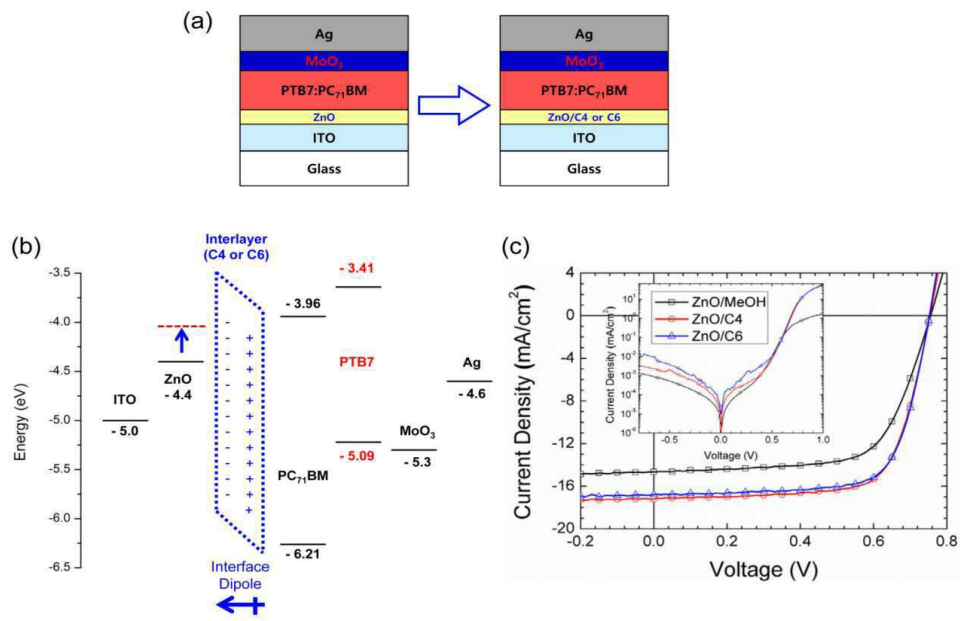
도면4



도면5



도면6



도면7

