



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년06월29일
(11) 등록번호 10-1873150
(24) 등록일자 2018년06월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 23/047 (2006.01) H01L 51/42 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01G 23/047 (2013.01)
H01L 51/4226 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0028138
(22) 출원일자 2017년03월06일
심사청구일자 2017년03월06일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020090020516 A*
JP2007269601 A*
JP2003252626 A
KR1020110011973 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 신선로 365 (용당동,
부경대학교)
재단법인 하이브리드 인터페이스기반 미래소재 연구단
부산광역시 금정구 부산대학로 63번길 2(장전동)
(부산대학교효원산학협동관6층)
(72) 발명자
박성흠
부산광역시 남구 용소로 45 부경대학교 대연캠퍼스 B15관 5114호
김승민
부산광역시 남구 용소로 45 부경대학교 대연캠퍼스 B15관 5126b호
김광호
부산광역시 금정구 부산대학로63번길 2 효원산학협동관 6층
(74) 대리인
남건필, 박종수, 차상윤

전체 청구항 수 : 총 19 항

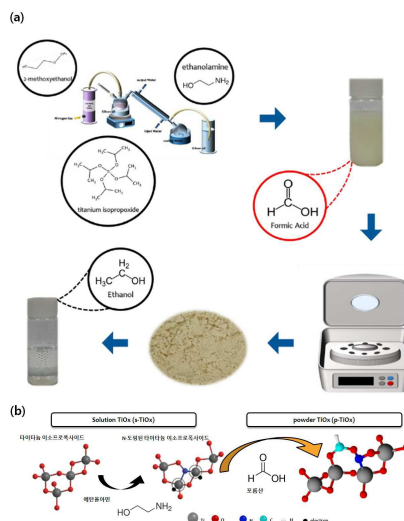
심사관 : 강민구

(54) 발명의 명칭 비정질 금속 산화물 분말의 제조 방법 및 비정질 금속 산화물 분말을 이용한 광전자 소자

(57) 요약

본 발명의 비정질 금속 산화물 분말(amorphous metal oxide powder)의 제조 방법 및 비정질 금속 산화물 분말을 이용한 광전자 소자에서, 비정질 금속 산화물 분말의 제조 방법 금속 알콕시드(metal alkoxide) 및 용매가 혼합된 용액과 알코올아민류(alcoholamines) 화합물을 혼합하여, 금속 산화물 용액을 준비하는 단계; 상기 금속 산화물 용액에 카르복실산(carboxylic acid)을 첨가하는 단계; 카르복실산이 첨가된 금속 산화물 용액을 원심분리하여, 침전물을 수득하는 단계; 및 침전물을 건조하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01P 2002/02 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711040932

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 글로벌프론티어지원

연구과제명 하이브리드 인터페이스 원천기반공정 및 신기능 소재 · 부품 개발

기 여 율 1/1

주관기관 (재) 하이브리드 인터페이스 기반미래소재연구단

연구기간 2016.07.01 ~ 2017.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

금속 알콕시드(metal alkoxide) 및 알코올류 용매가 혼합된 용액과 알코올아민류(alcoholamines) 화합물을 혼합하고 교반하여, 용액 내에 분산된 비정질 금속 산화물을 형성하는 단계;

상기 용액에 포름산(formic acid)을 첨가하여, 비정질 금속 산화물을 침전시키는 단계; 및

비정질 금속 산화물 침전물을 상기 용액으로부터 분리하는 단계를 포함하는,

비정질 금속 산화물 분말(amorphous metal oxide powder)의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속 알콕시드의 금속은 타이타늄(Ti), 아연(Zn), 스트론튬(Sr), 인듐(In), 바륨(Ba), 칼륨(K), 니오븀(Nb), 철(Fe), 탄탈(럼)(Ta), 텅스텐(W), 사마륨(Sa), 비스무스(Bi), 니켈(Ni), 구리(Cu), 몰리브덴(Mo), 세륨(Ce), 바나듐(V), 백금(Pt), 은(Ag), 로듐(Rh), 루테튬(Ru) 및 크롬(Cr) 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는,

비정질 금속 산화물 분말의 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 금속 알콕시드는 타이타늄 이소프로폭사이드(Titanium isopropoxide)인 것을 특징으로 하는,

비정질 금속 산화물 분말의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 비정질 금속 산화물 침전물을 분리하는 단계는,

비정질 금속 산화물 침전물을 포함하는 용액을 원심분리(centrifugation)하여 수행하는 것을 특징으로 하는,

비정질 금속 산화물 분말의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 알코올류 용매는 2-메톡시에탄올(2-methoxyethanol)을 포함하는 것을 특징으로 하는,

비정질 금속 산화물 분말의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 알코올아민류 화합물은 에탄올아민(ethanolamine)을 포함하는 것을 특징으로 하는,

비정질 금속 산화물 분말의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 비정질 금속 산화물을 침전시키는 단계 이전에,

분산액을 더 첨가하는 것을 특징으로 하는,

비정질 금속 산화물 분말의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 분산액은 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 부틸알코올, 아밀알코올, 클로로포름, 클로로벤젠, 다이클로로벤젠, 트리클로로벤젠, 테트라하이드로퓨란(THF), 자일렌, 다이메틸포름아마이드(DMF), 다이메틸설폭사이드(DMSO), 및 톨루엔 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는,

비정질 금속 산화물 분말의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 비정질 금속 산화물을 형성하는 단계는,

무습도 및 무산소 조건에서 수행하는 것을 특징으로 하는,

비정질 산화물 분말의 제조 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 비정질 금속 산화물을 형성하는 단계는,

80 ℃ 내지 120 ℃의 온도에서 교반하여 수행하는 것을 특징으로 하는,

비정질 금속 산화물 분말의 제조 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 비정질 금속 산화물 분말의 제조 방법으로 제조되고, 대기 중 수분에 안정한 것을 특징으로 하는, 비정질 금속 산화물 분말을 포함하고,

알코올류 용매에 용해하여 용액 공정에 의해 광전자 소자의 기능 층으로서 형성 가능한,

광전자 소자용 전구체.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 광전자 소자의 기능 층은 계면 일함수 제어 층, 소자 수명 연장 층, 광학 스페이서(optical spacer), 전자 수송 층(electron transport layer), 및 정공 차단 층(hole blocking layer) 중 적어도 어느 하나를 포함하는, 광전자 소자용 전구체.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 비정질 금속 산화물 분말은 비정질 타이타늄 산화물 분말인 것을 특징으로 하는, 광전자 소자용 전구체.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 알코올류 용매는 에탄올 및 메탄올 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는, 광전자 소자용 전구체.

청구항 15

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따라 제조된 비정질 금속 산화물 분말을 포함하는 광전자 소자용 전구체를 알코올류 용매에 용해하여, 광전자 소자용 전구체 용액을 제조하는 단계;

상기 광전자 소자용 전구체 용액을 기판 상에 도포하는 단계; 및

상기 광전자 소자용 전구체 용액이 도포된 기판을 건조하는 단계를 포함하고,

광전자 소자의 기능 층을 형성하는 방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 광전자 소자의 기능 층은 계면 일함수 제어 층, 소자 수명 연장 층, 광학 스페이서, 전자 수송 층, 및 정공 차단 층 중 적어도 어느 하나를 포함하는,

광전자 소자의 기능 층을 형성하는 방법.

청구항 17

제15항에 있어서,

상기 비정질 금속 산화물 분말은 비정질 타이타늄 산화물 분말인 것을 특징으로 하는,

광전자 소자의 기능 층을 형성하는 방법.

청구항 18

제15항에 있어서,

상기 알코올류 용매는 에탄올 및 메탄올 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는,

광전자 소자의 기능 층을 형성하는 방법.

청구항 19

제15항에 따라 형성된 기능 층을 포함하고,

상기 기능 층은 계면 일함수 제어 층, 소자 수명 연장 층, 광학 스페이서, 전자 수송 층, 및 정공 차단 층 중 적어도 어느 하나의 기능을 하는 층인 것을 특징으로 하는,

광전자 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 비정질 금속 산화물 분말의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 비정질 금속 산화물 분말의 제조 방법과 이에 따라 제조된 비정질 금속 산화물 분말을 이용한 광전자 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기물을 이용한 광전자 소자는 경제성, 유연성, 용액공정 등의 이점을 가지는 차세대 에너지 소자로 각광받고 있다. 그러나, 유기물을 이용한 에너지 소자는 유기물이 산소와 수분에 매우 취약하기 때문에 소자의 수명이 짧고, 낮은 소자 성능으로 인해 상용화에 어려움을 겪고 있다. 유기 광전자 소자의 수명 개선을 위해서, 유기 광전자 소자 내에 존재하는 산소와 수분을 제거하고 외부에서 침투하는 산소와 수분을 차단하는 동시에, 전자 전달이 용이한 습식공정이 가능한 금속 산화물을 기존의 소자 구조의 기능 층으로써 도입하여 소자의 성능과 소자 수명을 개선시키기 위한 연구가 진행되고 있다.

[0003] 그러나, 현재까지 개발된 금속 산화물, 특히, 타이타늄 산화물의 경우, 제조 시 가수분해 되어 불투명한 색상을 띄며, 분말 상으로 필름의 제조가 어렵고, 고온에서 소결 과정을 거치므로 고열에 의해 변질이 되기 때문에, 고분자 에너지 소자에 적용하기 어렵다는 단점이 있다.

[0004] 이를 해결하고자, 산소와 수분 제거 효과와 전자전달 능력을 가지고, 코팅의 용이함과 별도의 열처리가 필요치 않은 습식공정이 가능한 타이타늄 산화물에 대한 연구가 진행되었지만, 아직까지는 이러한 습식공정이 가능한 타이타늄 산화물은 용액 상태로 대기 중에 장시간 보관하는 경우, 가수분해 되어 본래의 기능을 상실하게 된다는 문제점이 있다.

[0005] 때문에, 습식공정이 가능한 타이타늄 산화물의 상용화를 위해서 대기 중에 안정하며 기존의 타이타늄 산화물의 기능을 모두 갖는 새로운 물질의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 일 목적은 습식공정이 가능하고, 보관이 용이한 비정질 금속 산화물 분말의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은 상기 비정질 금속 산화물 분말을 포함하는 광전자 소자용 전구체를 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 비정질 금속 산화물 분말을 이용하여 광전자 소자의 기능 층을 형성하는 방법을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 상기 계면 일함수 제어 층, 소자 수명 연장 층, 광학 스페이서, 전자 수송 층, 및 정공 차단 층 중 적어도 어느 하나의 기능을 하는 기능 층을 포함하는 광전자 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명의 일 목적을 위한 비정질 금속 산화물 분말의 제조 방법은 금속 알콕사이드(metal alkoxide) 및 용매가 혼합된 용액과 알코올아민류(alcoholamines) 화합물을 혼합하여, 금속 산화물 용액을 준비하는 단계; 상기 금속 산화물 용액에 카르복실산(carboxylic acid)을 첨가하는 단계; 카르복실산이 첨가된 금속 산화물 용액을 원심분리(centrifugation)하여, 침전물을 수득하는 단계; 및 침전물을 건조하는 단계를 포함한다.
- [0011] 일 실시예에서, 상기 금속 알콕사이드의 금속은 타이타늄(Ti), 아연(Zn), 스트론튬(Sr), 인듐(In), 바륨(Ba), 칼륨(K), 니오븀(Nb), 철(Fe), 탄탈(럼)(Ta), 텅스텐(W), 사마륨(Sa), 비스무스(Bi), 니켈(Ni), 구리(Cu), 몰리브덴(Mo), 세륨(Ce), 바나듐(V), 백금(Pt), 은(Ag), 로듐(Rh), 루테튬(Ru) 및 크롬(Cr) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0012] 이때, 상기 금속 알콕사이드는 타이타늄 이소프로폭사이드(Titanium isopropoxide)일 수 있다.
- [0013] 일 실시예에서, 상기 용매는 알코올류 용매일 수 있다.
- [0014] 이때, 상기 알코올류 용매는 2-메톡시에탄올(2-methoxyethanol)을 포함할 수 있다.
- [0015] 일 실시예에서, 상기 알코올아민류 화합물은 에탄올아민(ethanolamine)을 포함할 수 있다.
- [0016] 일 실시예에서, 상기 카르복실산을 첨가하는 단계 이전에, 분산액을 더 첨가할 수 있다.
- [0017] 이때, 상기 분산액은 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 부틸알코올, 아밀알코올, 클로로포름, 클로로벤젠, 다이클로로벤젠, 트리클로로벤젠, 테트라하이드로퓨란(THF), 자일렌, 다이메틸포름아마이드(DMF), 다이메틸설폭사이드(DMSO), 및 톨루엔 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0018] 일 실시예에서, 상기 금속 산화물 용액을 준비하는 단계는, 무습도 및 무산소 조건에서 수행할 수 있다.
- [0019] 일 실시예에서, 상기 금속 산화물 용액을 준비하는 단계는, 80 ℃ 내지 120 ℃의 온도에서 교반하여 수행할 수 있다.
- [0020] 본 발명의 다른 목적을 위한 광전자 소자용 전구체는 상기에서 설명한 본 발명이 비정질 금속 산화물 분말을 포함하고, 알코올류 용매에 용해하여, 용액 공정에 의해 광전자 소자의 기능 층으로서 형성 가능하다.
- [0021] 일 실시예에서, 상기 광전자 소자의 기능 층은 계면 일함수 제어 층, 소자 수명 연장 층, 광학 스페이서(optical spacer), 전자 수송 층(electron transport layer), 및 정공 차단 층(hole blocking layer) 중 적어도 어느 하나를 포함한다.
- [0022] 일 실시예에서, 상기 비정질 금속 산화물 분말은 비정질 타이타늄 산화물 분말일 수 있다.
- [0023] 이때, 상기 알코올류 용매는 에탄올 및 메탄올 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 또 다른 목적을 위한 광전자 소자의 기능 층을 형성하는 방법은 상기에서 설명한 본 발명의 비정질 금속 산화물 분말의 제조 방법 중 어느 하나에 따라 제조된 비정질 금속 산화물 분말을 포함하는 광전자 소자용 전구체를 알코올류 용매에 용해하여, 광전자 소자용 전구체 용액을 제조하는 단계; 상기 광전자 소자용 전구체 용액을 기판 상에 도포하는 단계; 및 상기 광전자 소자용 전구체 용액이 도포된 기판을 건조하는 단계를 포함한다.
- [0025] 일 실시예에서, 상기 광전자 소자의 기능 층은 계면 일함수 제어 층, 소자 수명 연장 층, 광학 스페이서, 전자 수송 층, 및 정공 차단 층 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0026] 일 실시예에서, 상기 비정질 금속 산화물 분말은 비정질 타이타늄 산화물 분말일 수 있다.
- [0027] 일 실시예에서, 상기 알코올류 용매는 에탄올 및 메탄올 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0028] 본 발명의 다른 목적을 위한 광전자 소자는 상기에서 설명한 광전자 소자의 기능 층을 형성하는 방법 중 어느 하나에 따라 형성된 계면 일함수 제어 층, 소자 수명 연장 층, 광학 스페이서, 전자 수송 층, 및 정공 차단 층 중 적어도 어느 하나의 층으로서의 기능 층을 포함한다.

발명의 효과

- [0029] 본 발명의 비정질 금속 산화물 분말의 제조 방법 및 비정질 금속 산화물 분말을 이용한 광전자 소자에 따르면, 보관이 용이한 분말 상태의 비정질 금속 산화물을 제공할 수 있다. 구체적으로, 본 발명에 따르면, 분말 상태의 비정질 금속 산화물을 제공함으로써, 용액 상태에서의 비정질 상의 취약한 안정성을 향상시킬 수 있고, 이를 간

단히 알코올류 용매에 용해함으로써 용액 공정을 통해 필름(층)을 형성할 수 있다. 또한, 본 발명의 비정질 금속 산화물 분말을 이용하여 용액 공정을 통해 필름을 형성할 수 있으며, 상기 필름은 효과적으로 수분 및 산소를 제거 및 차단할 수 있고, 우수한 전자 전달 특성을 가질 수 있으며, 이러한 특성에 기인하여 광전자 소자 등의 계면 일함수 제어 층, 소자 수명 연장 층, 광학 스페이서, 전자 수송 층, 정공 차단 층 등의 기능 층으로서 적용할 수 있다. 또한, 상기 필름을 포함하는 유기 광전자 소자, 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 광전자 소자와 같은 광전자 소자를 제공할 수 있고, 본 발명의 광전자 소자는 상기와 같은 특성에 기인하여, 광전자 소자의 성능 및 수명이 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0030]

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 비정질 금속 산화물 분말의 제조 방법을 설명하기 위한 도면이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 비정질 타이타늄 산화물 분말을 설명하기 위한 도면이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 비정질 타이타늄 산화물 분말을 설명하기 위한 도면이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 p-TiO_x의 안정성을 확인하기 위한 도면이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 비정질 타이타늄 산화물 분말의 XRD 패턴을 설명하기 위한 도면이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 비정질 타이타늄 산화물 분말의 XPS 스펙트럼을 설명하기 위한 도면이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 비정질 타이타늄 산화물 분말의 열중량 분석 결과를 설명하기 위한 도면이다.

도 8은 본 발명의 다른 실시예에 따른 비정질 타이타늄 산화물 필름의 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 설명하기 위한 도면이다.

도 9는 비정질 타이타늄 산화물 층의 순환전압전류법 (CV) 분석을 설명하기 위한 도면이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기태양전지의 HOMO 및 LUMO를 설명하기 위한 도면이다.

도 11은 비정질 타이타늄 산화물 층을 포함하는 AI 전극의 일함수의 변화를 설명하기 위한 도면이다.

도 12은 비정질 타이타늄 산화물 층을 포함하는 AI 전극의 일함수 변화 원리 및 변화된 일함수 값을 설명하기 위한 도면이다.

도 13은 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기태양전지의 반사율 스펙트럼을 설명하기 위한 도면이다.

도 14는 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기태양전지의 입사 광자-전류 수집 효율 스펙트럼을 설명하기 위한 도면이다.

도 15는 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기태양전지의 전류 밀도 대 전압 특성을 설명하기 위한 도면이다.

도 16은 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 태양전지를 설명하기 위한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031]

이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0032]

본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로서 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0033]

다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이

속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

- [0034] 본 발명의 비정질 금속 산화물 분말(amorphous metal oxide powder)을 제조하기 위한 방법은, 먼저, 금속 알콕시드(metal alkoxide) 및 용매가 혼합된 용액과 알코올아민류(alcoholamines) 화합물을 혼합하여, 금속 산화물 용액을 준비하는 단계를 포함한다.
- [0035] 상기 금속 알콕시드는 금속과 알코올기가 결합된 화합물을 의미하고, 상기 금속 알콕시드의 금속은 타이타늄(Ti), 아연(Zn), 스트론튬(Sr), 인듐(In), 바륨(Ba), 칼륨(K), 니오븀(Nb), 철(Fe), 탄탈(람)(Ta), 텅스텐(W), 사마륨(Sa), 비스무스(Bi), 니켈(Ni), 구리(Cu), 몰리브덴(Mo), 세륨(Ce), 바나듐(V), 백금(Pt), 은(Ag), 로듐(Rh), 루테튬(Ru) 및 크롬(Cr) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 일례로, 상기 금속 알콕시드는 금속이 타이타늄인, 타이타늄 이소프로폭시드(Titanium isopropoxide)일 수 있다. 타이타늄 이소프로폭시드를 이용하는 경우, 본 발명의 비정질 타이타늄 산화물은 우수한 전자 전달 능력을 가질 수 있다.
- [0036] 상기 용매는 에탄올, 메탄올 등의 알코올류 용매일 수 있다. 본 발명에서 상기 용매는 바람직하게는 에탄올류 용매를 포함할 수 있고, 일례로, 상기 에탄올류 용매는 2-메톡시에탄올(2-methoxyethanol)일 수 있다.
- [0037] 상기 알코올아민류 화합물은 질소에 결합된 유기 기가 알코올기인 아민을 의미할 수 있고, 에탄올아민(ethanolamine), 메탄올아민, 프로판올아민 등을 포함할 수 있다.
- [0038] 상기 금속 산화물 용액을 준비하는 단계는, 상기 금속 알콕시드, 용매, 및 알코올아민류 화합물이 균일하게 혼합되도록 교반하여 준비할 수 있다. 즉, 금속 알콕시드, 용매 및 알코올아민류 화합물이 균일하게 혼합된 금속 산화물 용액을 형성할 수 있다. 일례로, 상기 혼합 용액은 80 ℃에서 일정 시간 동안 교반하고, 이를 다시 120 ℃에서 일정 시간 동안 교반하여 준비할 수 있다. 이때, 80 ℃ 및 120 ℃에서의 교반 공정은 2회 반복하는 것이 바람직할 수 있고, 각 교반 공정은 1시간 동안 수행하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0039] 또한, 상기 금속 산화물 용액을 제조하는 단계는 무수도 및 무산소 조건에서 수행하는 것이 바람직할 수 있고, 일례로, 아르곤 가스, 질소 가스와 같은 불활성 가스 하에서 수행할 수 있다.
- [0040] 이어서, 금속 산화물 용액에 카르복실산(carboxylic acid)을 첨가하는 단계를 포함한다.
- [0041] 이때, 카르복실산을 첨가하는 단계 이전에, 분산액을 더 첨가할 수 있다. 분산액은 상기 금속 산화물 용액의 겔화 과정을 제어하기 위한 분산 용액으로서 첨가될 수 있다. 즉, 상기 분산액은 상기 금속 산화물 용액이 이후 카르복실산에 의해 고체화 되도록 겔 상태로 변화하는 것을 의도적으로 제어할 수 있다. 상기 분산액은 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 부틸알코올, 아밀알코올 등의 알코올류, 클로로포름, 클로로벤젠, 다이클로로벤젠, 트리클로로벤젠, 테트라하이드로퓨란(THF), 자일렌, 다이메틸포름아마이드(DMF), 다이메틸설폭사이드(DMSO), 및 톨루엔 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0042] 상기 금속 산화물 용액에 포름산과 같은 카르복실산을 첨가하면, 상기 금속 산화물 용액 내의 알코올아민류 화합물과 금속 알콕시드가 반응하여 형성된 금속 산화물이 카르복실산과 반응하여 고체화 될 수 있다. 즉, 고상의 비정질 금속 산화물을 형성할 수 있다.
- [0043] 구체적으로, 금속 산화물 용액에 분산액을 첨가하면, 금속 산화물 용액이 분산액에 분산되어 겔화가 제어되어, 투명한 용액 상태로 존재하게 되고, 이때, 상기 금속 산화물 용액에 카르복실산을 첨가하면, 카르복실산의 카르복실기가 금속 산화물 용액 내의 금속 산화물에 도핑된 질소에 치환되고, 이에 따라, 금속 산화물의 극성이 증가된다. 증가된 금속 산화물의 극성은 분산액으로부터 금속 산화물이 석출되도록 할 수 있다. 구체적인 예를 들어 설명하면, 일례로, 분산액으로서 이소프로필 알코올을 이용하는 경우, 물의 극성을 1로 보았을 때, 이소프로필 알코올의 상대 극성 값은 0.546으로, 카르복실산의 첨가에 따라 금속 산화물의 극성이 증가되면, 이소프로필 알코올로부터 금속 산화물이 석출될 수 있다.
- [0044] 즉, 금속 산화물 용액에 카르복실산의 첨가함에 따라, 금속 산화물 용액 내의 금속 산화물의 극성을 증가시킬 수 있고, 이에 따라, 용해도 차이에 의해 금속 산화물 용액으로부터 금속 산화물을 석출할 수 있다.
- [0045] 그 다음, 상기 카르복실산이 첨가된 금속 산화물 용액을 원심분리(centrifugation)하여, 침전물을 수득하는 단계 및 침전물을 건조하는 단계를 포함한다.

- [0046] 고체화된 금속 산화물을 포함하는 상기 금속 산화물 용액을 원심분리하면, 상기 금속 산화물이 침전되고, 이를 용액으로부터 분리하여 상기 용액 내의 고상의 금속 산화물을 수득할 수 있다. 이때, 원심분리 후 침전물, 즉, 고체화된 금속 산화물은 여과 공정을 통해 상기 용액으로부터 분리할 수 있다. 즉, 원심분리 후 침전물을 여과하여, 고상의 비정질 금속 산화물을 수득할 수 있다.
- [0047] 또한, 상기 수득한 고상의 금속 산화물을 건조하여, 분말 형태의 비정질 금속 산화물을 제조할 수 있다. 즉, 본 발명에 따라, 비정질 특성을 갖고, 보관이 용이한 분말 형태로 분말화된 금속 산화물을 형성할 수 있다.
- [0048] 본 발명에 따르면, 본 발명은 금속 산화물을 제조함에 있어, 수분을 첨가하지 않고, 금속 알콕시드, 용매, 및 알코올아민류 화합물을 혼합하여 이들의 반응으로부터 비정질의 금속 산화물을 형성한다. 구체적으로, 금속 알콕시드, 용매, 및 알코올아민류 화합물을 혼합하면, 알코올아민류 화합물 말단의 하이드록시기(hydroxy group)가 금속 알콕시드의 금속 원자와 결합하여 고리를 형성하고, 알킬기를 갖는 중간 생성물들이 응축과정을 통해 서로 결합할 수 있다. 이때, 인접한 중간 생성물들은 알콕시기가 금속 원자들 사이에 결합된 양상을 가질 수 있다. 즉, 본 발명에 따라, 수분의 첨가 없이 금속 알콕시드와 알코올아민류 화합물이 반응하여 결합된 구조의 금속 산화물을 형성할 수 있다.
- [0049] 다시 말하면, 본 발명에 따른 금속 산화물을 포함하는 용액은, 상기 종래의 금속 산화물은 금속 산화물 전구체 용액에 수분을 첨가하여 가수분해를 유도하고, 가수분해를 통해 망상구조를 형성함으로써 불투명해지는 것과 달리, 수분의 첨가 없이 반응이 진행되므로, 가수분해가 진행되지 않고 투명한 상태를 유지할 수 있다.
- [0050] 또한, 본 발명에 따르면, 금속 산화물이 결정화되는 고온의 열처리 없이, 용매를 증발시킬 수 있는 정도의 낮은 온도에서 금속 산화물을 형성하기 때문에, 금속 산화물이 결정화되지 않고 비정질 특성을 갖는다. 즉, 비정질의 금속 산화물을 형성할 수 있다.
- [0051] 즉, 종래의 제조 방법으로는 금속 산화물은 가수분해를 통해 망상구조를 형성하고, 이로 인해 불투명하고 용액(습식)공정이 어렵다는 문제가 있으나, 본 발명에 따르면, 가수분해 없이 투명한 상태로 용액 공정이 가능한 비정질의 금속 산화물을 포함하는 용액을 제조할 수 있다.
- [0052] 그러나, 비정질 금속 산화물을 용액 상태로 보관하는 경우, 외부의 수분 및 산소에 의해 금속 산화물이 가수분해되어 망상 구조를 형성할 수 있다. 때문에, 금속 산화물 용액은 보관이 어렵고, 쉽게 변성되며, 용액이 불투명해진다.
- [0053] 상기에서 설명한 바와 같이, 금속 산화물의 용액 상태는 수분에 의해 쉽게 가수 분해될 수 있기 때문에, 종래에는 상기와 같은 금속 산화물 용액을 결정화 가능한 온도에서 소결하여, 상기 금속 산화물의 망상 조직을 구성하지 않는 나머지 성분들은 증발시켜 제거하고, 망상 구조의 금속 산화물은 결정화, 즉, 금속 산화물을 분말화하여 이용하기도 한다. 그러나, 이러한 방법은 금속 산화물이 고온에서 소결 공정을 통해 결정화됨으로써 분말화되므로, 고온의 열에 의한 금속 산화물의 변성의 우려가 있을 뿐만 아니라, 금속 산화물의 분말 상으로는 상기 금속 산화물 분말을 필름의 형태로 제조하기 어렵다는 단점이 있다.
- [0054] 반면, 본 발명에 따르면, 고온의 열처리 없이, 상기 금속 산화물 용액에 카르복실산을 첨가하여 상기 금속 산화물을 비정질 상태로 분말화함으로써, 비정질 특성을 유지하면서도 분말의 형태로 금속 산화물이 존재할 수 있어 공기 중에서 산소와 수분에 노출시켜도 오랜 기간 그 특성을 유지할 수 있으며 보관이 용이하다는 장점을 갖는다. 즉, 장기간 동안 비정질 금속 산화물 분말의 변성이나 가수분해 없이 보관할 수 있다.
- [0055] 즉, 본 발명에 따르면, 별도의 소결이나 열처리 없이 비정질의 상태를 유지하면서 금속 산화물을 분말상으로 용이하게 제조할 수 있고, 상기에서 설명한 바와 같이, 본 발명의 비정질 금속 산화물 분말은 수분 및 산소로부터 안정하여, 가수분해를 방지할 수 있고 장기간의 보관이 가능하다.
- [0056] 뿐만 아니라, 본 발명의 비정질 금속 산화물 분말은 필요 시, 알코올류 용매에 간단히 용해함으로써 비정질 금속 산화물 분말이 용해된, 비정질 금속 산화물 용액을 형성하여, 용액(습식) 공정에 이용할 수 있다.
- [0057] 구체적으로, 본 발명의 비정질 금속 산화물 분말은 제조 공정에서 상기 비정질 금속 산화물 분말에 도핑된 질소에 카르복실기의 치환에 의해 증가된 극성을 나타내므로, 상대적으로 극성이 높은 알코올류 용매에 완전히 용해될 수 있다. 이때, 바람직하게는 상기 알코올류 용매가 에탄올 및 메탄올 중 적어도 어느 하나일 수 있다. 상기 알코올류 용매에 비정질 금속 산화물 분말이 용해된 용액은 투명한 색상을 나타낼 수 있다.
- [0058] 즉, 상기 비정질 금속 산화물 분말은 알코올류 용매에 용해함으로써, 투명한 비정질 금속 산화물 용액으로 형성할 수 있어 습식공정이 가능하므로, 이러한 특성에 기인하여, 상기 비정질 금속 산화물 분말이 용해된 용액을

가시광 영역에서 광학 소자 등의 기능 층을 형성하는데 이용할 수 있다. 광학 소자는 유기 광전자 소자, 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 광전자 소자와 같은 광전자 소자일 수 있고, 본 발명의 비정질 금속 산화물 분말은 광학 소자뿐만 아니라, 다양한 반도체 소자에서 기능 층을 형성하는데 이용될 수 있다. 일례로, 상기 광학 소자의 기능 층은 계면 일함수 제어 층, 소자 수명 연장 층, 광학 스페이서(optical spacer), 전자 수송 층(electron transport layer), 및 정공 차단 층(hole blocking layer) 중 적어도 어느 하나의 층으로서 역할을 하는 층일 수 있다. 이에 대한 구체적인 내용은 하기에서 보다 상세히 후술하도록 한다.

- [0059] 본 발명의 광전자 소자용 전구체는 상기 본 발명의 비정질 금속 산화물 분말의 제조 방법에 따른 비정질 금속 산화물을 포함한다.
- [0060] 상기 광전자 소자용 전구체는 알코올류 용매에 용해되어 용액 공정에 의해 광전자 소자의 계면 일함수 제어 층, 소자 수명 연장 층, 광학 스페이서, 전자 수송 층, 및 정공 차단 층 중 적어도 어느 하나의 층과 같은 기능 층으로서 형성 가능하다.
- [0061] 이때, 상기 비정질 금속 산화물 분말은 비정질 타이타늄 산화물 분말일 수 있고, 상기 알코올류 용매는 에탄올, 메탄올, 이소프로판올 등을 포함할 수 있다. 바람직하게는 상기 알코올류 용매가 상기에서 설명한 것과 같이 에탄올 및 메탄올 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0062] 상기 광전자 소자의 계면 일함수 제어 층, 소자 수명 연장 층, 광학 스페이서, 전자 수송 층, 및 정공 차단 층 중 적어도 어느 하나의 층과 같은 기능 층은, 상기 본 발명의 비정질 금속 산화물 분말의 제조 방법에 따라 제조된 비정질 금속 산화물 분말을 포함하는 광전자 소자용 전구체를 알코올류 용매에 용해하여, 광전자 소자용 전구체 용액을 제조하고, 이를 기판 상에 도포한 후, 기판을 건조하여 형성한다.
- [0063] 상기 비정질 금속 산화물 분말, 상기 알코올류 용매, 광전자 소자용 전구체는 상기에서 설명한 것과 실질적으로 동일하므로, 이에 중복되는 상세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0064] 상기 기판은 유리, 종이, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에스테르(PES), 폴리카보네이트(PC), 폴리이미드(PI), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 또는 폴리아릴레이트(PAR)이며, 이들의 혼합일 수 있고, 상기 기판은 기판 자체일 수 있거나, 이와 달리 기판 상에 전극, 유기물 층을 포함할 수도 있다. 일례로, 상기 기판 상에 형성되는 유기물 층은 폴리아닐린(polyaniline)계, 폴리피롤(polypyrrole)계, 폴리아세틸렌(polyacetylene)계, 폴리에틸렌다이옥실티오펜(poly(3,4-ethylenedioxythiophene, PEDOT)계, 폴리페닐렌비닐렌(poly(phenylenevinylene), PPV)계, 폴리플루오렌(poly(fluorene))계, 폴리파라페닐렌(poly(paraphenylene), PPP)계, 폴리알킬티오펜(poly(alkylly-thiophene)계 또는 폴리피리딘(poly(pyridine), PPy)계 물질로 형성될 수 있다.
- [0065] 상기 광전자 소자용 전구체 용액의 도포는 스프레이 코팅, 스핀 코팅 등 다양한 도포 방법에 의해 수행될 수 있다. 상기 광전자 소자용 전구체 용액은 용액 내에 친수성 부분과 소수성 부분이 균일하게 분포된 상태로, 양친성 특성을 나타낼 수 있다. 때문에, 이에 기인하여, 상기 광전자 소자용 전구체 용액으로 필름의 형성 시, 수용액 기반의 물질이나, 유기 용매를 기반으로 하는 물질에 관계없이 모두 그 위에 코팅될 수 있고, 따라서, 수용액 기반의 물질 및 유기용액 기반의 물질을 동시에 사용하는 고분자 전자소자에 매우 유리하게 적용될 수 있으며, 서로 다른 표면 특성으로 인해 동시에 층을 형성할 수 없었던 기존의 문제점을 해결할 수 있다.
- [0066] 상기 광전자 소자의 기능 층은 상기에서 설명한 본 발명의 비정질 금속 산화물 분말을 포함하는 광전자 소자용 전구체로부터 형성되므로, 이하에서는 상기 광전자 소자의 계면 일함수 제어 층, 소자 수명 연장 층, 광학 스페이서, 전자 수송 층, 및 정공 차단 층 중 적어도 어느 하나와 같은 기능 층으로서 형성되는 필름(층)을 비정질 금속 산화물 층과 동일한 의미로 설명하기로 한다.
- [0067] 종래의 습식공정을 통한 금속 산화물 용액은 공기 중의 산소와 수분 등에 노출시키면 가수분해를 통해 성능의 저하를 가져온다. 또한, 필름을 형성하는 공정이 복잡하고 많은 시간을 필요로 하여 산소와 수분에 취약한 유기, 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 태양전지소자 등의 광전자 소자에 적용 시, 소자의 수명을 단축시키는 단점을 가진다.
- [0068] 그러나, 본 발명에 따르면, 비정질 금속 산화물 분말을 포함하는 광전자 소자용 전구체 용액을 이용하여 광전자 소자 등의 필름을 형성하는 경우, 소자의 수분 및 산소를 제거하고 이들의 침투를 방지할 수 있어, 이를 포함하는 광전자 소자는 우수한 성능을 나타낼 수 있고 사용 수명이 향상될 수 있다.
- [0069] 구체적으로, 상기 비정질 금속 산화물 분말을 용해하여 형성된 상기 광전자 소자용 전구체 용액으로 필름을 형성하면, 상기 광전자 소자용 전구체 용액은 상기 용액이 도포되는 물질의 수분이나 외부의 수분과 반응하여 가

수분해될 수 있다. 이때, 가수분해 반응에 의해 알코올류가 빠져나오고 상기 용액이 겔화 되며, 이때, 별도의 열처리 공정이 없으면서, 상기 용액이 형성하는 필름에는 금속 산화물이 비정질 상태로 존재하게 된다.

[0070] 따라서, 본 발명에 따르면, 본 발명의 비정질 금속 산화물 분말을 포함하는 광전자 소자용 전구체를 이용하여 용이한 공정으로 유기 광전자 소자나 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 광전자 소자와 같은 광전자 소자들의 기능 층으로서 적용될 수 있는 비정질 금속 산화물의 필름을 형성할 수 있고, 상기 용액은 투명하며, 이에 따라 가시광 영역에서 광학 소자 등의 필름(층)을 형성하는데 적용이 가능할 수 있다. 또한, 상기 비정질 금속 산화물 필름을 형성하는 과정에서, 소자의 수분 및 산소를 제거하고 외부로부터의 수분 및 산소의 침투를 방지할 수 있으며, 별도의 열처리가 필요하지 않은 습식 공정을 이용하여 필름을 형성하므로, 코팅이 용이하고, 열처리에 의한 변성이나 성능 저하를 방지할 수 있다. 따라서, 본 발명의 비정질 금속 산화물 분말을 이용하여 형성된 비정질 금속 산화물 필름은, 광전자 소자의 계면 일함수 제어 층, 소자 수명 연장 층, 광학 스페이서, 전자 수송 층, 및 정공 차단 층 중 적어도 어느 하나의 기능 층으로서 구성될 수 있고, 이에 따라, 이를 포함하는 광전자 소자의 특성을 향상시킬 수 있다.

[0071] 즉, 본 발명의 비정질 금속 산화물 분말을 포함하는 광전자 소자용 전구체 및 이를 용매에 용해한 광전자 소자용 전구체 용액은 코팅이 용이하고, 별도의 열처리가 필요하지 않은 습식 공정이 가능하며, 필름 형성 시 산소와 수분 제거 효과를 가지므로, 단순한 공정으로 유기태양전지와 같은 광전자 소자 등에 적용할 수 있고, 광전자 소자 등의 계면 일함수 제어 층, 소자 수명 연장 층, 광학 스페이서, 전자 수송 층, 및 정공 차단 층 중 적어도 어느 하나와 같은 기능 층으로서 역할을 할 수 있으며, 소자의 효율과 수명을 개선할 수 있다.

[0072] 본 발명의 광전자 소자는 상기에서 설명한 비정질 금속 산화물 분말을 포함하는 광전자 소자용 전구체를 이용한 광전자 소자의 기능 층을 형성하는 방법으로부터 형성된 기능 층을 포함한다.

[0073] 상기 기능 층은 단일 층일 수 있고, 광전자 소자에서 계면 일함수 제어 층, 소자 수명 연장 층, 광학 스페이서, 전자 수송 층, 및 정공 차단 층 중 적어도 어느 하나의 역할을 할 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 광전자 소자는 상기 기능 층을 광학 스페이서, 전자 수송 층 및 정공 차단 층 모두의 역할을 하는 단일의 기능 층으로서 포함할 수 있다.

[0074] 본 발명의 광전자 소자는 유기 광전자 소자, 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 유기 광전자 소자일 수 있고, 일례로, 유기태양전지일 수 있으며, 상기 유기태양전지는 상기 비정질 금속 산화물 층이 광활성층이 형성된 기판 상에 형성될 수 있다. 구체적으로, 전극 코팅된 기판/광활성층/비정질 금속 산화물 층/전극의 구조를 가질 수 있다.

[0075] 상기 전극은 일반적으로 유기태양전지에 사용되는 전극일 수 있고, 상기 기판 및 광활성 층은 각각 상기 기판 및 유기 층에서 설명한 것과 같은 물질로 형성될 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니고, 상기 기판 및 광 활성층 또한 일반적으로 사용되는 물질일 수 있다.

[0076] 이하에서는, 보다 구체적인 실시예를 들어, 본 발명을 더 상세히 설명하기로 한다.

[0077] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 비정질 금속 산화물 분말의 제조 방법을 설명하기 위한 도면이다.

[0078] 도 1의 (a)는 금속 알콕시드로서 타이타늄 이소프로폭시드 용매로서 2-메톡시에탄올, 알코올아민류 화합물로서 에탄올아민, 카르복실산으로서 포름산을 이용하는 구체적인 예를 들어, 본 발명의 비정질 금속 산화물 분말의 제조 방법을 나타내는 모식도이고, 도 1의 (b)는 타이타늄 이소프로폭시드, 에탄올아민, 및 포름산의 반응을 설명하기 위한 모식도이다.

[0079] 도 1에서는 금속 알콕시드, 용매, 알코올아민류 화합물을 특정하여 설명하고 있으나, 금속 알콕시드 중에서 타이타늄 알콕시드, 카르복실산으로서 포름산을 이용하는 구체적인 예를 들어, 이를 중심으로 본 발명을 설명하는 것일 뿐, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0080] 즉, 하기에서는 금속으로서 타이타늄을 중심으로 설명하고, 타이타늄 이외에 상기 금속 원소들은 타이타늄과 동가로 적용된다.

[0081] 도 1을 참조하여, 하기와 같이 본 발명의 일 실시예를 따라 비정질 타이타늄 산화물 분말을 제조하였다.

[0082] **비정질 타이타늄 산화물 분말(p-TiO₂)**

[0083] 삼구 플라스크를 질소(N₂) 분위기 하에서 150 ℃로 2시간 동안 가열 후 실온에 도달할 때까지 기다렸다. 이때,

플라스크는 무습도 및 무산소 조건으로 처리하였다. 이어서, 타이타늄(IV) 이소프로폭시드(Titanium(IV) isopropoxide, $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$) (Sigma Aldrich, 99.999%, 5mL)를 2-메톡시에탄올(2-methoxyethanol, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) (Sigma Aldrich, $\geq 99.8\%$, 20 mL)와 함께 혼합하였다. 그 다음, 에탄올아민(ethanolamine, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) (Sigma Aldrich, $\geq 99.5\%$, 2 mL)을 첨가하고, 실리콘 오일 욕(bath)에서 자기 교반(magnetic stirring)하면서 80 °C로 1시간 동안 가열한 후, 120 °C로 1시간 동안 가열하였다. 이어서, 80 °C 및 120 °C의 두 단계 가열을 반복하였고, 실온까지 냉각한 다음, 10 mL의 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol)을 첨가하고, 30 μL 의 포름산(formic acid)를 첨가하였다. 그 후, 용액을 원심분리하여 침전물을 수득하고, 이를 진공 챔버에서 건조하여, 비정질 타이타늄 산화물 분말(이하, p-TiO_x)을 수득하였다.

- [0084] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 비정질 타이타늄 산화물 분말을 설명하기 위한 도면이다.
- [0085] 도 2의 (a)는 비정질 타이타늄 산화물 용액(이하, s-TiO_x)을 나타내는 사진이고, (b)는 비정질 타이타늄 산화물 분말(p-TiO_x)을 나타내는 사진이며, (c)는 p-TiO_x를 알코올류 용액에 용해한 용액(이하, p-TiO_x sol)을 나타내는 사진이다.
- [0086] 도 2를 참조하면, s-TiO_x는 옥안으로 황색을 나타내는 것을 확인할 수 있고, p-TiO_x는 백색의 분말이며, p-TiO_x를 에탄올에 용해한 p-TiO_x sol은 무색의 투명한 용액인 것을 확인할 수 있다.
- [0087] 즉, 비정질 타이타늄 산화물 용액으로부터 포름산에 의한 침전 반응을 통해, 비정질 타이타늄 산화물 분말, p-TiO_x를 제조하였음을 확인할 수 있고, 제조한 p-TiO_x를 에탄올과 같은 알코올류 용매에 용해한 용액은 투명한 용액임을 확인할 수 있다. 이것은 p-TiO_x sol이 투명한 용액이므로 가시광 영역에서 광학 소자 등의 필름(층)을 형성하는데 적용할 수 있음을 나타낸다.
- [0088] 이어서, 본 발명에 따른 p-TiO_x의 증가된 극성을 확인하기 위해, 용매에 대한 용해도를 확인하였다. p-TiO_x를 각각 이소프로필 알코올(IPA), 에탄올(EtOH), 및 메탄올(MeOH)에 첨가하였고, 그 결과를 도 3에 나타낸다.
- [0089] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 비정질 타이타늄 산화물 분말을 설명하기 위한 도면이다.
- [0090] 도 3은 p-TiO_x를 각각 이소프로필 알코올(IPA), 에탄올(EtOH), 및 메탄올(MeOH)에 첨가한 후의 용액을 나타내는 사진이다.
- [0091] 도 3을 참조하면, 본 발명에 따른 p-TiO_x는 상대적으로 극성이 높은 에탄올 및 메탄올에서는 완전히 용해되어 투명하고 깨끗한 용액이 형성되는 것을 확인할 수 있다. 반면, 상대적으로 극성이 낮은 이소프로필 알코올에서는 완전히 용해되지 못하고 불투명한 색상을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이것은 본 발명에 따른 p-TiO_x의 극성이 s-TiO_x에서 보다 향상되었음을 의미하고, 이는 포름산의 첨가가 p-TiO_x의 극성을 향상시켰음을 나타낸다.
- [0092] 그 다음, 본 발명의 p-TiO_x의 안정성을 확인하였다. 본 발명의 p-TiO_x와 s-TiO_x를 각각 10일 동안 보관 전 및 후를 확인하였고, 이를 도 4에 나타낸다.
- [0093] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 p-TiO_x의 안정성을 확인하기 위한 도면이다.
- [0094] 도 4의 (a)는 s-TiO_x를 10일 동안 보관하기 전 및 후를 나타내는 사진이고, (b)는 p-TiO_x를 10일 동안 보관하기 전 및 후, 그리고 10일 동안 보관 후 p-TiO_x를 에탄올에 용해한 용액을 나타내는 사진이다.
- [0095] 도 4를 참조하면, s-TiO_x은 10일 동안 보관 후 용액이 불투명하게 열화되는 반면, 본 발명에 따른 p-TiO_x은 10일 보관 후에도 분말의 변화가 없었으며, 이를 에탄올에 용해하였을 때 투명한 용액을 형성하는 것을 확인할 수 있다. 즉, s-TiO_x은 보관 시 쉽게 변질되어 용액이 불투명해지는 반면, 본 발명에 따른 p-TiO_x은 분말 상으로서 장기간 보관 시에도 쉽게 변질되지 않고 안정함을 확인할 수 있다.
- [0096] 따라서, 본 발명에 따른 비정질 타이타늄 분말은 대기 중에서 안정하여 장기간 보관할 수 있고, 이를 에탄올과 같은 극성 용매에 용해함으로써 습식 공정이 가능한 타이타늄 산화물 용액을 용이하게 형성할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0097] 이어서, 보다 구체적으로, p-TiO_x의 구조와 고온에서 p-TiO_x의 전환 구조를 확인하기 위해, p-TiO_x의 X-선 분석 회절(XRD) 패턴을 확인하였다. 실온에서의 XRD 패턴과 200 °C 및 500 °C에서 소결한 p-TiO_x의 XRD 패턴을 측정하였고, 일반적인 TiO₂ 아나타제(anatase) 상의 XRD 패턴과 비교하였다. 그 결과를 도 5에 나타낸다.

[0098] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 비정질 타이타늄 산화물 분말의 XRD 패턴을 설명하기 위한 도면이다.

[0099] 도 5를 참조하면, 소결 전 측정 한 s-TiO_x의 XRD 패턴과 p-TiO_x의 XRD 패턴은 거의 유사한 것을 확인할 수 있고, XRD 패턴 상 어떠한 결정상이 나타나지 않는 것을 확인할 수 있다. 반면, 타이타늄 산화물의 아나타제 또는 루틸 상으로의 결정화 온도 450 °C 이상(T_c ≥ 450 °C)의 온도인 500 °C에서 소결한 p-TiO_x의 XRD 패턴은 TiO₂ 아나타제 상과 유사한 것을 확인할 수 있다.

[0100] 다시 말하면, 소결 전 s-TiO_x 및 p-TiO_x은 결정상을 나타내지 않고, 결정화 온도 이상의 온도인 500 °C에서 소결할 때 p-TiO_x이 결정화됨을 확인할 수 있으며, 이것은 소결 전 s-TiO_x 및 p-TiO_x가 결정상의 TiO₂와 달리 비정질임을 의미한다.

[0101] 즉, 본 발명에 따라 s-TiO_x로부터 비정질의 타이타늄 산화물 분말, p-TiO_x를 제조하였음을 확인할 수 있다.

[0102] 이어서, 본 발명의 일 실시예에 따른 p-TiO_x를 설명하기 위해, X-선 광전자 분광학(XPS)을 통해 타이타늄 산화물 결정(TiO₂), s-TiO_x 및 p-TiO_x의 원소분석을 수행하였고, 그 결과를 표 1과 도 6에 나타낸다.

표 1

[0103]

원소	TiO ₂	s-TiO _x	p-TiO _x
O 1s	63.16	37.85	44.22
Ti 2p	16.26	9.08	8.77
N 1s	0	8.03	11.52
C 1s	20.59	45.04	35.48

[0104] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 비정질 타이타늄 산화물 분말의 XPS 스펙트럼을 설명하기 위한 도면이다.

[0105] 도 6은 s-TiO_x 및 p-TiO_x의 N 1s 스펙트럼을 나타내며, TiO₂의 N 1s 스펙트럼을 도 6의 삽도로 나타낸다.

[0106] 도 6을 표 1과 함께 참조하면, TiO₂ 결정은 질소(N)를 포함하지 않지만, s-TiO_x 및 p-TiO_x는 질소(N)를 포함하는 것을 확인할 수 있다. 즉, s-TiO_x 및 p-TiO_x는 동일한 구성 성분들을 나타내나, 타이타늄 산화물 결정인 TiO₂와는 다른 구성 원소 조성을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0107] 또한, s-TiO_x 및 p-TiO_x의 N 1s의 스펙트럼을 비교하면, 399.1 eV의 Ti-N 결합과 400.8 eV의 N-O 결합의 비율(Ti-N bonding counts/N-O bonding counts)이 s-TiO_x에 비해 p-TiO_x가 눈에 띄게 감소함을 확인할 수 있고, 이것은 타이타늄과 질소의 결합이 끊기고 질소에 카르복실기가 치환됨을 의미한다. 즉, s-TiO_x 및 p-TiO_x는 동일한 원소 조성을 나타내나, 본 발명에 따른 p-TiO_x는 포름산의 첨가에 의한 타이타늄 산화물로의 카르복실기의 치환되어, s-TiO_x와 구성 성분의 조성비가 차이가 있음을 의미한다.

[0108] 뿐만 아니라, TiO₂의 N 1s 스펙트럼을 나타내는 도 6의 삽도에서는, TiO₂에서 피크가 관찰되지 않는 반면, s-TiO_x 및 p-TiO_x에서는 넓고 강한 N 1s 스펙트럼이 깨끗하게 관찰됨을 확인할 수 있다. s-TiO_x 및 p-TiO_x의 N 1s의 중심선들을 비교하면, p-TiO_x이 더 강한 N 1s 피크를 나타내는 것을 확인할 수 있으며, 이것은 p-TiO_x의 N-도핑 수준이 s-TiO_x의 N-도핑 수준 보다 더 높은 것을 의미한다. s-TiO_x 및 p-TiO_x에서 N 도펀트의 농도는 각각 약 8.03 atm.% 및 11.52 atm.%이었다.

[0109] 따라서, p-TiO_x 및 s-TiO_x는 결정 TiO₂와는 다른 구성 원소 조성을 나타내고, p-TiO_x 및 s-TiO_x는 동일한 구성 성분을 가지기는 하나, p-TiO_x는 s-TiO_x 보다 더 높은 질소 도핑 수준을 나타내는 것을 확인할 수 있고, p-

TiO_x의 질소에 카르복실기의 치환으로 다른 조성비를 나타냄을 확인할 수 있다. 즉, 이것은 p-TiO_x의 질소에 카르복실기가 치환되었음을 의미하고, 이에 따라, 극성의 변화를 통해 비정질 타이타늄 산화물이 용액으로부터 석출(침전)되었음을 확인할 수 있다.

[0110] 이어서, 제조 공정 분위기에서, p-TiO_x의 상전이 확인 및 p-TiO_x의 중량 감소 측정을 위해, 열중량 분석(TGA)를 주변 환경 분위기에서 10 °C min⁻¹의 승온 속도로 수행하였고, 중량(%) 감소 대 온도의 플롯(plot)은 도 7에 나타낸다.

[0111] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 비정질 타이타늄 산화물 분말의 열중량 분석 결과를 설명하기 위한 도면이다.

[0112] 도 7을 참조하면, TGV 곡선은 p-TiO_x의 케이지(cages)에 트랩된 물분자(12.0%), 이소프로필알코올(IPA) 용매(20.0%)와 같은 모든 게스트 분자들(guest molecules)이 약 250 °C에서 제거될 수 있음을 나타낸다. 또한, TGV 곡선에서 세 번째 중량 변화는 약 300 °C 내지 400 °C에서 18.3% 나타나고, 이것은 p-TiO_x의 유기물 구성 성분이 열 분해됨을 의미한다. 약 500 °C에서 우세한 중량 감소 곡선은 타이타늄 산화물의 결정화에 의한 상전이를 나타내고, 이러한 결과들은 p-TiO_x가 아나타제 또는 루틸 구조들과 다른 결정 구조를 갖는 것을 의미한다.

[0113] 비정질 타이타늄 산화물 필름(p-TiO_x 필름)

[0114] p-TiO_x를 에탄올에 용해한 p-TiO_x 용액을 제조한 후, 이를 석영 기판 위에 스핀 코팅하여, 비정질 타이타늄 산화물 필름(이하, p-TiO_x 필름)을 제조하였다. 제조한 p-TiO_x 필름의 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 측정하였고, PCDTBT 필름의 UV-Vis 흡수 스펙트럼과 비교하였다. 그 결과를 도 8에 나타낸다.

[0115] 도 8은 본 발명의 다른 실시예에 따른 비정질 타이타늄 산화물 필름의 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 설명하기 위한 도면이다.

[0116] 도 8에서 검은 선은 p-TiO_x 필름의 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 나타내고, 붉은 선은 PCDTBT 필름의 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 나타낸다.

[0117] 도 8을 참조하면, PCDTBT 필름의 UV-Vis 흡수 스펙트럼은 700 nm의 파장에서 광자들(photons)을 흡수하기 시작하는 반면, p-TiO_x 필름의 UV-Vis 흡수 스펙트럼은 가시광 범위 내에서 투명한 것을 확인할 수 있다. 구체적으로, PCDTBT 필름의 광 흡수가 약 700 nm 파장부터 300 nm까지 가시광 영역 전반에 걸쳐 높은 흡수를 나타내나, p-TiO_x 필름의 흡수 스펙트럼은 가시광 영역의 흡수를 방해하지 않는 약 300 nm에서부터 시작되므로, p-TiO_x 필름이 PCDTBT의 흡수를 방해하지 않아, p-TiO_x 필름이 기능 층으로 사용되기 적합한 광학적 특징을 갖고 있음을 나타낸다.

[0118] 다시 말하면, 본 발명에 따른 p-TiO_x 필름은 가시광 범위 내에서 투명하므로, PCDTBT와 같은 다양한 물질들의 광 흡수를 방해하지 않아, 기능 층으로서 사용되기 적합한 것을 확인할 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 p-TiO_x 필름을 기능 층으로서 사용할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0119] 유기태양전지의 제조

[0120] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기태양전지를 제조하기 위해, 먼저, 인듐 주석 산화물(ITO)-코팅된 유리 기판에서 제조하였다. 그 다음, ITO-코팅된 유리 기판을 세제로 세척하고, 아세톤 및 이소프로필 알코올에서 초음파 처리하였으며, 그 후 오븐에서 하룻밤 동안 건조하였다. 이어서, ITO-코팅된 기판 상에 폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜)(poly(3,4-ethylenedioxythiophene, PEDOT:PSS) (Baytron PH) 수용액을 스핀-캐스트(spin-cast)하여, 40 nm 두께의 필름을 형성한 후, 150 °C에서 10분 동안 건조하였다. 그 다음, 활성 층을 스핀-캐스트하기 위해 글로브 박스로 이동시킨 후, 35 mg/mL의 총 농도를 갖는 디클로로벤젠(dichlorobenzene) 용매 및 폴리(N-9'-헵타데카닐-2,7-카바졸-알트-5,5(4',5';-디-2-티에닐-2',1',3'-벤조티아디아졸))(/ poly(N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)):[6,6]-페닐-C71-뷰티르산 메틸 에스테르([6,6]-phenyl-C71-butyric acid methyl ester) (PCDTBT:PC₇₁BM) (1:4)의 혼합 용액을 PEDOT:PSS 층 상에 스핀-캐스트하였고, 글로브 박스에서 60분 동안 70 °C에서 건조하였다. 이어서, 상기에서 본 발명에 따라 제조한 비

정질 타이타늄 산화물 분말, p-TiO_x를 에탄올에 2 mg/mL의 농도로 60 °C에서 24시간 동안 용해하였고, 이를 공기 중에서 PCDTBT:PC₇₁BM 층상에 5,000 rpm으로 40초 동안 스핀-캐스트하여, 비정질 타이타늄 산화물 층(이하, p-TiO_x 층)을 형성하였다. 그 다음, 알루미늄(Al, 100 nm) 전극을 약 3×10^{-6} torr의 진공에서 열 증착하여, ITO-코팅된 유리 기판/PEDOT:PSS/PCDTBT:PC₇₁BM/p-TiO_x/Al의 구조를 갖는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기태양 전지를 제조하였다.

[0121] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기태양전지의 p-TiO_x의 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV) 분석을 수행하였고, 그 결과를 도 9에 나타낸다. 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기태양전지의 전도대 바텀(bottom)의 에너지(최저준위 비점유 분자궤도, LUMO)의 에너지 및 가전자대의 탑(top)의 에너지(최고준위 점유 분자궤도, HOMO)를 광학 흡수 및 순환전압전류법 데이터를 사용하여 확인하였고, 그 결과를 도 10에 나타낸다.

[0122] 도 9는 비정질 타이타늄 산화물 층의 순환전압전류법 (CV) 분석을 설명하기 위한 도면이다.

[0123] 도 10의 (a)는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기태양전지의 구조를 나타내는 도면이고, (b)는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기태양전지의 구성 층들의 에너지 준위를 나타낸다.

[0124] 도 10을 도 9와 함께 참조하면, p-TiO_x의 최고준위 점유 및 최저준위 비점유 분자궤도 에너지 준위(HOMO 및 LUMO)는 알려진 방정식: $E_{HOMO} = [-(E_{ox,onset \text{ vs. Ag/AgCl}} - E_{ferrocene \text{ vs. Ag/AgCl}}) - 4.8]$ eV 및 $LUMO = HOMO + E_g$ 을 사용하여 각각 -7.65 eV 및 -3.85 eV임을 확인할 수 있다. 여기서 계산된 p-TiO_x의 개시 산화 전위($E_{ox,onset \text{ vs. Ag/AgCl}}$) 및 페로센(ferrocene) ($E_{ferrocene \text{ vs. Ag/AgCl}}$)는 각각 3.30 V 및 0.45 V이다. 계산된 p-TiO_x의 밴드 갭(E_g)은 p-TiO_x 필름의 흡수 스펙트럼으로부터 3.80 eV이다.

[0125] 또한, 캐소드 층에 통합된 n-형 p-TiO_x 층이 PCDTBT:PC₇₁BM에서 단락전류 밀도(J_{sc}) 및 충전률(FF)을 증가시킴을 확인할 수 있다.

[0126] 즉, 본 발명의 p-TiO_x 중간층이 유기 태양전지와 같은 광전자 소자에서 광학 스페이서 뿐만 아니라 전자 수송 층으로서 제공될 수 있고, 캐소드 계면에서 더 나은 에너지 조정은 광학 스페이서가 광활성 층에서 광 분배를 최적화하도록 하는 동안 효율적인 전하 수송을 증진시킬 수 있음을 확인할 수 있으며, 이것은 p-TiO_x 계면층에 의해 유도된 증가된 J_{sc} 가 광학 및 전자적 효과들 모두로부터의 집합적 기여(collective contributions)로서 기여함을 의미한다.

[0127] 도 10의 에너지 준위 다이어그램은 본 발명의 유기태양전지의 p-TiO_x 층이 전자 수송층(ETL) 및 정공 차단 층(HBL) 모두에 필요조건을 만족시킴을 나타낸다. 구체적으로, p-TiO_x의 LUMO 준위는 3.9 eV이고, Al의 페르미(fermi) 준위 4.3 eV와 일치하지 않는 것을 확인할 수 있다. 이것은 p-TiO_x가 효율적으로 터널링 효과(tunneling effect)에 의해 작용할 수 있음을 나타내고, 이에 따라, PC₇₁BM(LUMO 준위: 3.6 eV)에서 Al로 전자 수송을 가능하게 할 수 있음을 의미한다. 한편, p-TiO_x의 HOMO 준위 7.7 eV는 PCDTBT의 준위 5.5 eV 보다 크고, 이것은 활성층-캐소드(Al) 인터페이스에서 정공 축적의 방식을 가져오며, 전하 재결합을 감소시킬 수 있다.

[0128] 따라서, 상기에서 설명한 바와 같이, 유기태양전지에 구성된 p-TiO_x 층은 광학 스페이서, 전자 수송 층 및 정공 차단 층으로서 작용할 수 있음을 확인할 수 있고, 이에 따라, p-TiO_x 층을 포함하는 유기태양전지의 성능을 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있다. 즉, p-TiO_x 층을 포함하는 본 발명의 유기태양전지는 우수한 성능을 나타낼 수 있음을 확인할 수 있다.

[0129] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기태양전지의 p-TiO_x 층 도입에 의한 전극의 WF 이동을 확인하기 위해, 그라운드(grounding) 기판과 함께, Pt/Ir 코팅된 팁 (SCM-PIT, Bruker)을 사용하는 진폭-변조된 켈빈 탐침력 현미경(kelvin probe force microscopy) (KPFM, Bruker)을 사용하여, p-TiO_x 층을 포함 및 미포함 하는 Al 전극의 WF의 변화를 직접 측정하였다. 접촉 전위 변화(contact potential difference, CPD) 이미지는 0.35 - 0.4 Hz (스캔 속도)에서 10 nm 리프트 높이(lift height)로 측정하였다. CPD의 라인 프로파일(line profile)은 하기와 같다:

$$V_{CPD} (V) = \frac{(W_{sample} - W_{tip})}{e}$$

[0130]

[0131] 여기서, W_{sample} 는 샘플의 일함수이고, W_{tip} 은 팁 일함수이며, 고정렬 열분해 흑연(highly ordered pyrolytic graphite, HOPG)에 의해 눈금을 매겼다. KPFM 방법은 비접촉, 비파괴 및 적은 환경 의존적 방법(less environmentally dependent way)으로 금속 및 반도체의 WF를 조사하는데 유용하다. 탐침 및 샘플이 전기적으로 접촉될 때, 물질들 모두의 페르미 준위는 일치하고, 그 결과, 접촉 전위 차이 (CPD)가 탐침 및 샘플 사이에 발생된다. 그 다음, 제로(zero) 전류($I_{ac}=0$)에서 CPD에 해당하는 외부 전압을 측정하여 샘플의 WF 값을 얻었고, 그 결과를 도 11 및 도 12에 나타낸다.

[0132] 도 11은 비정질 타이타늄 산화물 층을 포함하는 Al 전극의 일함수의 변화를 설명하기 위한 도면이고, 도 12은 비정질 타이타늄 산화물 층을 포함하는 Al 전극의 일함수 변화 원리 및 변화된 일함수 값을 설명하기 위한 도면이다.

[0133] 도 12에서, Δ 는 계면 쌍극자를 갖는 Al/p-TiO_x의 에너지 준위를 나타내고, E_{vac} 는 진공 준위, E_F 는 페르미 준위, 및 Φ 는 일함수를 나타낸다.

[0134] 도 11 및 도 12를 함께 참조하면, Al 전극의 일함수(WF) 값은 ~4.35 eV이고, 이것은 상기에서 설명한 것과 일치하는 것을 확인할 수 있다. 그러나, Al의 탐에 본 발명의 p-TiO_x을 도입하였을 때, WF가 극적으로 증가하였고, Al/p-TiO_x에 대한 포화된 CPD 값이 ~3.85 eV에 도달하였음을 확인할 수 있다. 이것은 p-TiO_x 층이 본래의 유기 태양전지의 구성 성분들의 본래의 밴드 구조를 방해하였고, 대칭성 깨짐 층(symmetry breaking layer, SBL)으로서 제공되었음을 의미한다.

[0135] 즉, 금속 Al 전극 위의 p-TiO_x 층의 도입은 활성 층 및 전극 사이의 강한 계면 쌍극자의 발생으로 인해, 그들의 일함수(WF)를 증가시킬 수 있고, 그 결과, 소자의 극성은 빌트인 계(built-in field)의 재배열에 의해 변화할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0136] 따라서, 본 발명에 따른 p-TiO_x 층이 계면 일함수 제어 층으로서 기능할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0137] 또한, 유기태양전지에서 p-TiO_x 층의 역할을 더 명확히 하기 위해, p-TiO_x 층을 포함하는 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기태양전지(유리/PCDTBT:PC₇₁BM/p-TiO_x/Al) 및 p-TiO_x을 미포함하는 비교태양전지(유리/PCDTBT:PC₇₁BM/Al)을 p-TiO_x 증착 여부를 제외하고는 완전히 동일한 조건 하에서 동일한 방법으로 제조하였고, 이들의 반사율 스펙트럼(reflectance spectrum)을 측정하였다. 각각의 태양전지에서, ITO/PEDOT 층은 도전층으로부터 발생하는 모든 문제를 피하기 위해 생략하였다. 반사율 스펙트럼 결과는 도 13에 나타낸다. 활성 층에 의한 총 흡수는 반사 기하에서 측정되었고, 이는 도 13의 삽도로 나타낸다.

[0138] 도 13은 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기태양전지의 반사율 스펙트럼을 설명하기 위한 도면이다.

[0139] 도 13에서, 붉은 선은 p-TiO_x 층을 포함하는 본 발명의 유기태양전지를 나타내고, 검은 선은 p-TiO_x 층을 미포함하는 비교태양전지를 나타낸다.

[0140] 도 13을 참조하면, p-TiO_x 층을 포함하는 본 발명의 유기태양전지에서 상당한 증가를 나타남을 확인할 수 있다. 구체적으로, 동일한 광활성 층 두께 (~80 nm)를 갖는 두 태양전지들의 스펙트럼은 p-TiO_x 층을 포함하는 본 발명의 유기태양전지에서 흡수의 상당한 증가를 나타내었고, 이것은 더 높은 흡수도가 광학 스페이서로서 p-TiO_x 층의 존재로부터 발생함을 나타낸다. 즉, p-TiO_x 광학 스페이서는 결과적으로 전극들에서 수집된 입사 광자 당 캐리어들의 수를 증가시킬 수 있음을 확인할 수 있다.

[0141] 다시 말하면, p-TiO_x 광학 스페이서의 결과로서, 벌크 헤테로접합 층에서의 흡수를 증가시킬 수 있음을 확인할 수 있고, 증가된 전하 캐리어들의 광-발생은 광 강도의 공간적인 재분배의 결과이다.

[0142] 이어서, p-TiO_x 광학 스페이서를 포함하는 본 발명의 유기태양전지 및 미포함하는 비교태양전지의 입사 광자-전

류 수집 효율(IPCE) 스펙트럼을 비교하였다. IPCE는 입사 광자 당 광전류에 기여하는 광 발생 전하 캐리어들의 수로 정의되고, 태양전지 성능은 Air Mass 1.5 Global (AM 1.5 G) 태양 시뮬레이터를 $1,000 \text{ Wm}^{-2}$ 의 조사 강도로 사용하였다. 결과는 도 14에 나타낸다.

[0143] 도 14는 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기태양전지의 입사 광자-전류 수집 효율 스펙트럼을 설명하기 위한 도면이다.

[0144] 도 14에서, 붉은 선은 p-TiO_x 층을 포함하는 본 발명의 유기태양전지를 나타내고, 검은 선은 p-TiO_x 층을 미포함하는 비교태양전지를 나타낸다.

[0145] 도 14를 참조하면, p-TiO_x 층을 포함하는 본 발명의 유기태양전지는 p-TiO_x 층을 미포함 하는 비교태양전지와 비교하여, 가시광 파장 범위 전반에 걸쳐 더 높은 IPCE 스펙트럼을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0146] 또한, p-TiO_x 층의 역할을 보다 구체적으로 설명하기 위해, p-TiO_x 층을 포함하는 본 발명의 유기태양전지와 p-TiO_x 층을 미포함 하는 비교태양전지의 전류 밀도-전압 (Current density-voltage, J-V) 특성을 Keithley 2400 Source Measure Unit을 사용하여, AM 1.5 G 단일-태양 조명하에서 측정하였다. 그 결과를 도 15에 나타낸다.

[0147] 도 15는 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기태양전지의 전류 밀도 대 전압 특성을 설명하기 위한 도면이다.

[0148] 도 15에서, 붉은 선은 p-TiO_x 층을 포함하는 본 발명의 유기태양전지를 나타내고, 검은 선은 p-TiO_x 층을 미포함하는 비교태양전지를 나타낸다.

[0149] 도 15를 참조하면, p-TiO_x 층을 포함하지 않는 비교태양전지는 이전 연구들에서 보고된 것과 유사한 기기 성능; $J_{sc}=7.12 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=0.75 \text{ V}$, $FF=0.51$, 및 $n_e=2.74\%$ 으로 전형적인 광전 반응을 나타내었다. 반면, p-TiO_x 층을 포함하는 본 발명의 유기태양전지는 $J_{sc}=10.56 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=0.89 \text{ V}$, 및 $FF=0.67$ 의 상당히 향상된 성능을 나타내는 것을 확인할 수 있고, 이에 대응하는 전력 변환 효율은 6.32%이다.

[0150] 즉, J_{sc} 에서 증가 (p-TiO_x 기기에 ~50 % 증가)는 유기태양전지의 효율성 증가에 중요한 기여를 하고, IPCE 측정들 및 단색 조명으로부터 얻어진 결과들에 일관된 결과임을 확인할 수 있다. 다시 말하면, 이것은 IPCE 기기로 각각의 파장에서 측정된 광전류를 계산하였을 때, 전류-전압 곡선에서 측정된 J_{sc} 의 상승폭과 일치하기 때문에, p-TiO_x 층을 갖는 태양전지의 더 높은 단락 전류가 더 높은 IPCE 값들에 일관된 결과임을 확인할 수 있다.

[0151] 따라서, 상기에서 확인한 바와 같은 상이한 측정들 사이의 본 발명의 유기태양전지의 우수한 일관성은 p-TiO_x 광학 스페이서가 벌크 헥세로접합 층에서 더 많은 광 발생된 전하 캐리어들을 생성하여 기기 효율성의 증가에 기여함을 증명하고, 이에 따라 J_{sc} 가 증가함을 의미한다.

[0152] 또한, FF의 향상은 p-TiO_x 층이 ETL 및 HBL로서 기능하는 것으로 예측되고, 이것이 감소된 활성층-캐소드 계면 전하 재결합과 함께 더 효율적인 전하 수집을 유도함을 의미한다.

[0153] 또한, 본 발명의 또 다른 실시예에 따라, 페로브스카이트 층 상에 p-TiO_x 층을 형성하여, 본 발명의 p-TiO_x 층을 포함하는 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 태양전지를 제조하였고, 이의 전류 밀도 대 전압 특성을 일반적인 페로브스카이트 태양전지의 전류 밀도 대 전압 특성과 비교하였다.

[0154] 도 16은 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 태양전지를 설명하기 위한 도면이다.

[0155] 도 16에서, (a)는 페로브스카이트를 설명하기 위한 도면이고, (b)는 페로브스카이트 층 및 p-TiO_x 층을 포함하는 페로브스카이트 층의 전류 밀도 대 전압 특성을 설명하기 위한 도면으로, 도 16의 (b)에서, 붉은 선은 p-TiO_x 층을 포함하는 본 발명의 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 태양전지를 나타내고, 검은 선은 p-TiO_x 층을 미포함하는 비교 페로브스카이트 태양전지를 나타낸다.

[0156] 도 16을 참조하면, 본 발명에 따른 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 태양전지는 본 발명의 비정질 p-TiO_x 층

을 포함하지 않는 비교 페로브스카이트 태양전지와 비교하여 전류 밀도가 상승한 것을 확인할 수 있다. 이것은 상기 도 13을 참조하여 설명한 것과 같이, 본 발명의 비정질 $p\text{-TiO}_x$ 층이 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 태양전지에서 광학 스페이서 층으로서 역할을 하였음을 의미한다.

[0157] 즉, 상기에서 확인한 바와 같이, 본 발명의 $p\text{-TiO}_x$ 층이 유기태양전지, 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 태양전지와 같은 소자에서 기능 층으로서 작용할 수 있음을 확인할 수 있고, 본 발명의 비정질 금속 산화물 분말을 포함하는 소자의 성능 및 사용 수명을 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있다.

[0158] 즉, 상기에서 구체적인 실시예를 들어 본 발명의 비정질 타이타늄 산화물 분말과 이를 이용한 유기태양전지 및 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 태양전지를 설명한 것과 같이, 본 발명에 따라, 고성능 광전자 소자들을 위한 계면 물질로서 단순화된 용해성 비정질 타이타늄 산화물 분말을 제조할 수 있고, 이를 간단히 메탄올 또는 에탄올과 같은 알코올류 화합물에 용해하여, 투명한 $p\text{-TiO}_x$ 용액을 제조할 수 있음을 확인할 수 있다. 또한, $p\text{-TiO}_x$ 층은 어떠한 어닐링 공정 및 공기 중에서 추가적인 가수분해 없이 용이한 합성을 통해 제조할 수 있으며, 이를 광전자 소자의 광 흡수 향상 층으로서 이용할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0159] 뿐만 아니라, 본 발명의 $p\text{-TiO}_x$ 계면 층은 광학 스페이서 층뿐만 아니라, 효율적인 전자 수송 및 정공 차단 층으로서 작용할 수 있다. 단일 태양 모조 AM 1.5 G 조명 하에서, ITO/PEDOT:PSS/PCDTBT:PC₇₁BM/ $p\text{-TiO}_x$ /Al 구조의 유기태양전지에서 6.32%의 PCE를 나타내었고, 이것은 $p\text{-TiO}_x$ 계면층을 포함하지 않는 기기 보다 두 배 이상 높은 결과임을 확인할 수 있고, J_{sc} 는 10.56 mA/cm^2 만큼 높게 향상되었다. 뿐만 아니라, 광전자 소자의 Al 전극 위에 본 발명의 $p\text{-TiO}_x$ 계면 층의 도입은 활성층 및 전극 사이의 강한 계면 쌍극자들을 발생시켜 Al 전극의 일함수를 발생시킬 수 있고, 이것은 기기들의 빌트인 전계의 강화를 유도할 수 있다.

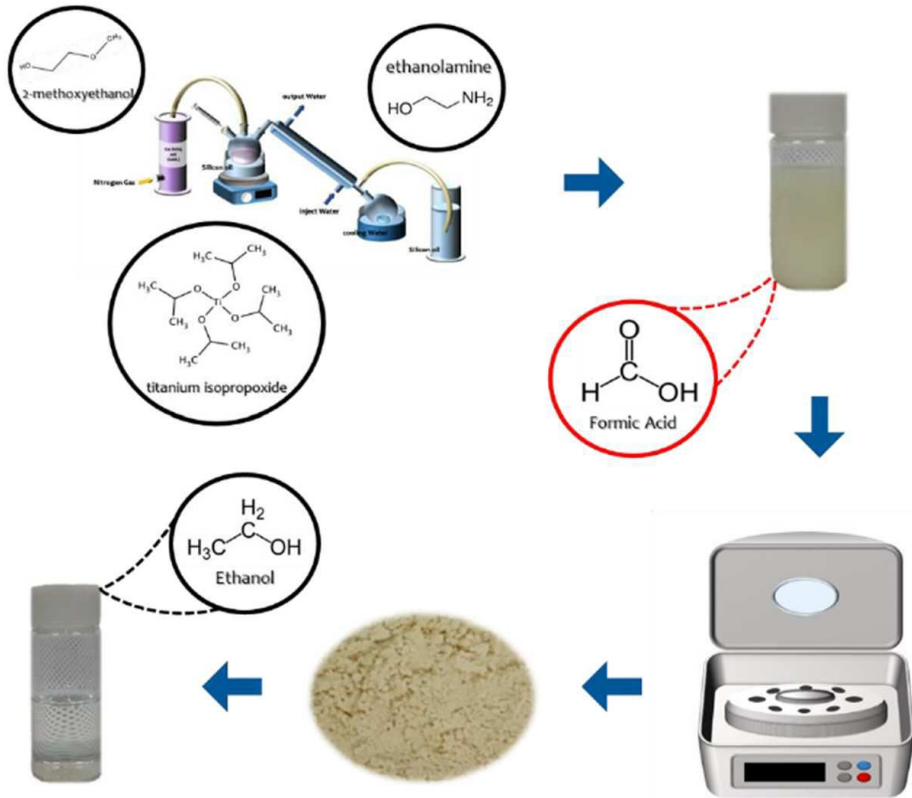
[0160] 즉, 본 발명의 $p\text{-TiO}_x$ 이 광전자 소자, OLED 등과 같은 다양한 소자들에 적용될 수 있고, 이를 포함하는 소자의 성능 및 사용 수명을 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있다.

[0161] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

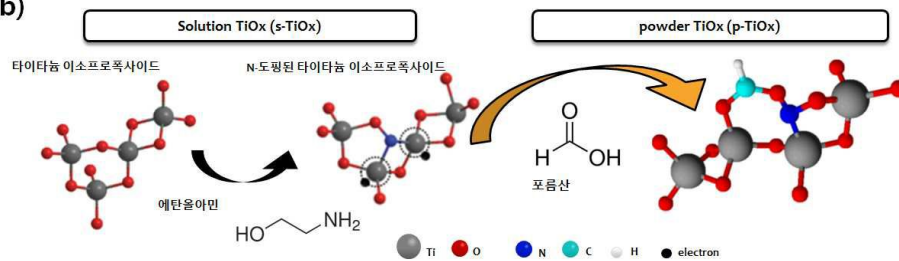
도면

도면1

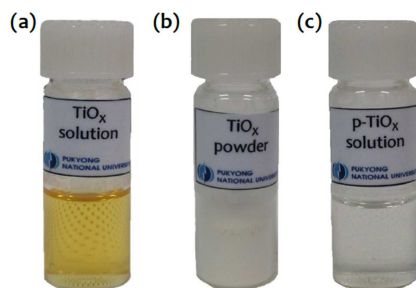
(a)



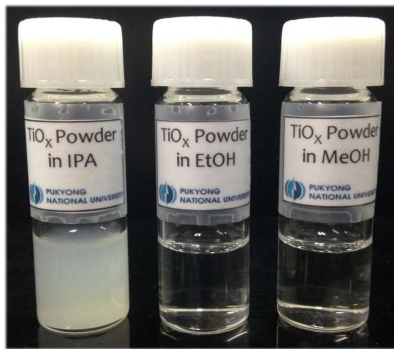
(b)



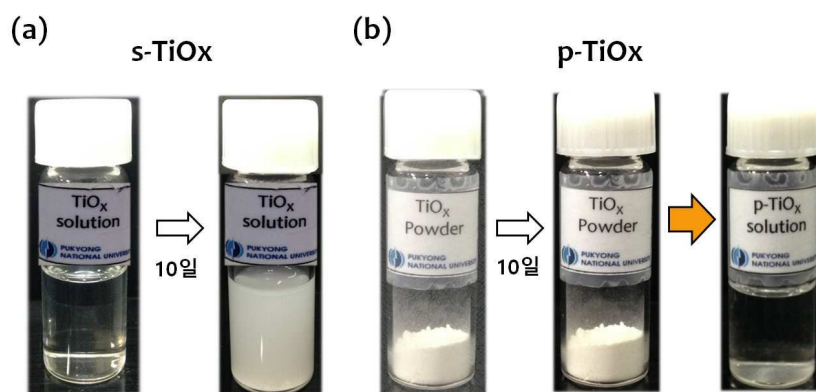
도면2



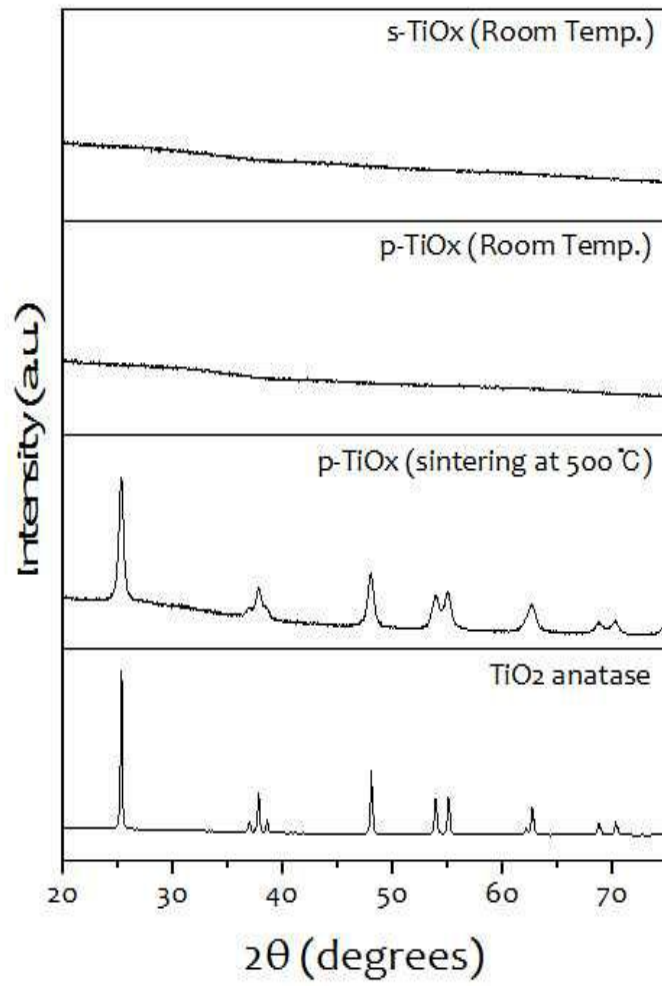
도면3



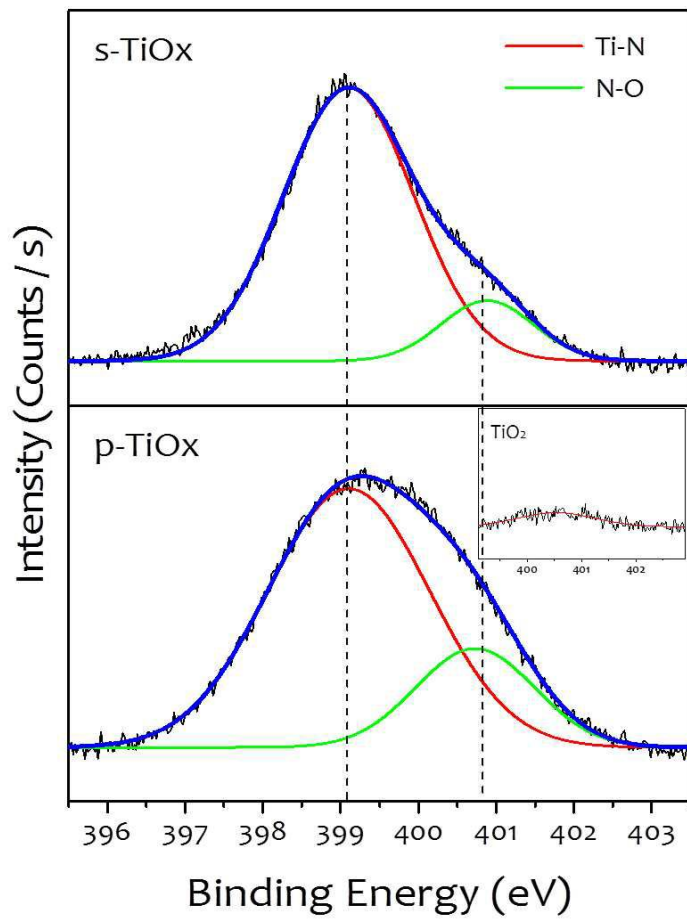
도면4



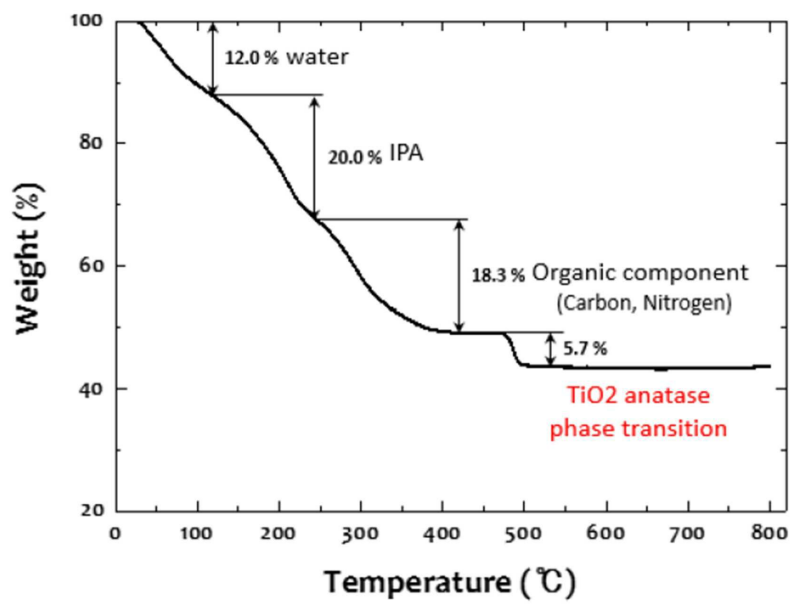
도면5



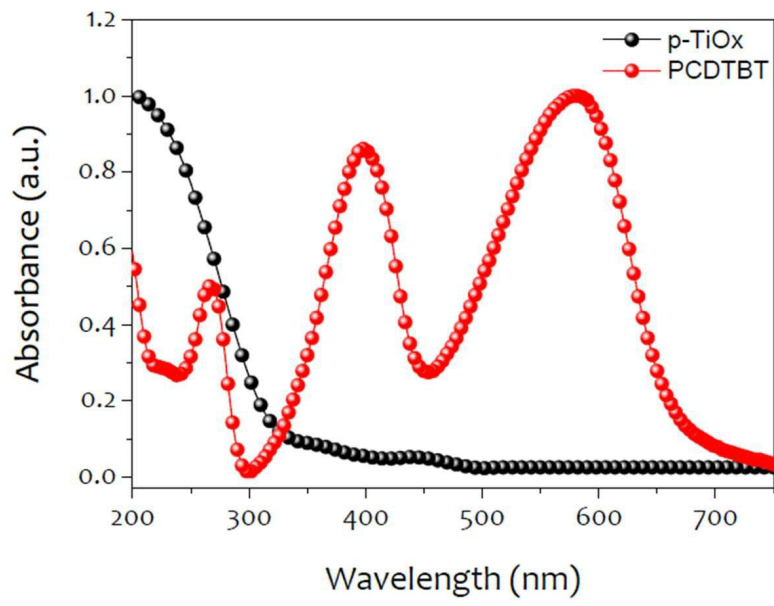
도면6



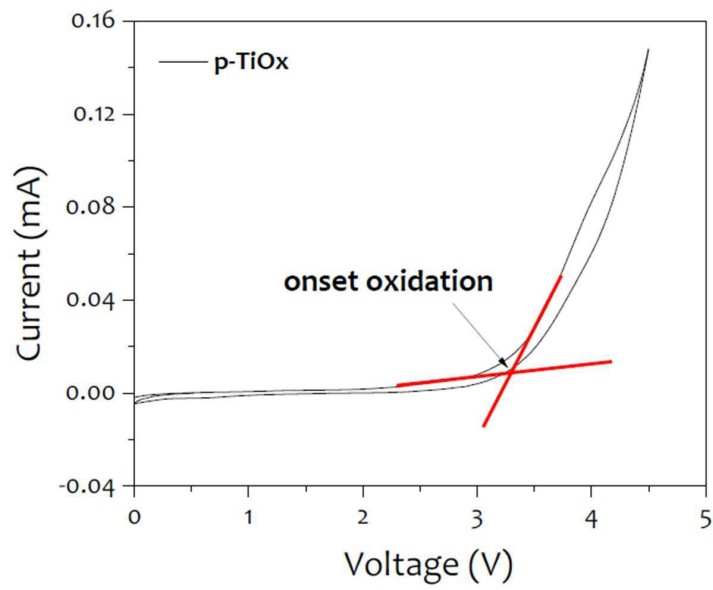
도면7



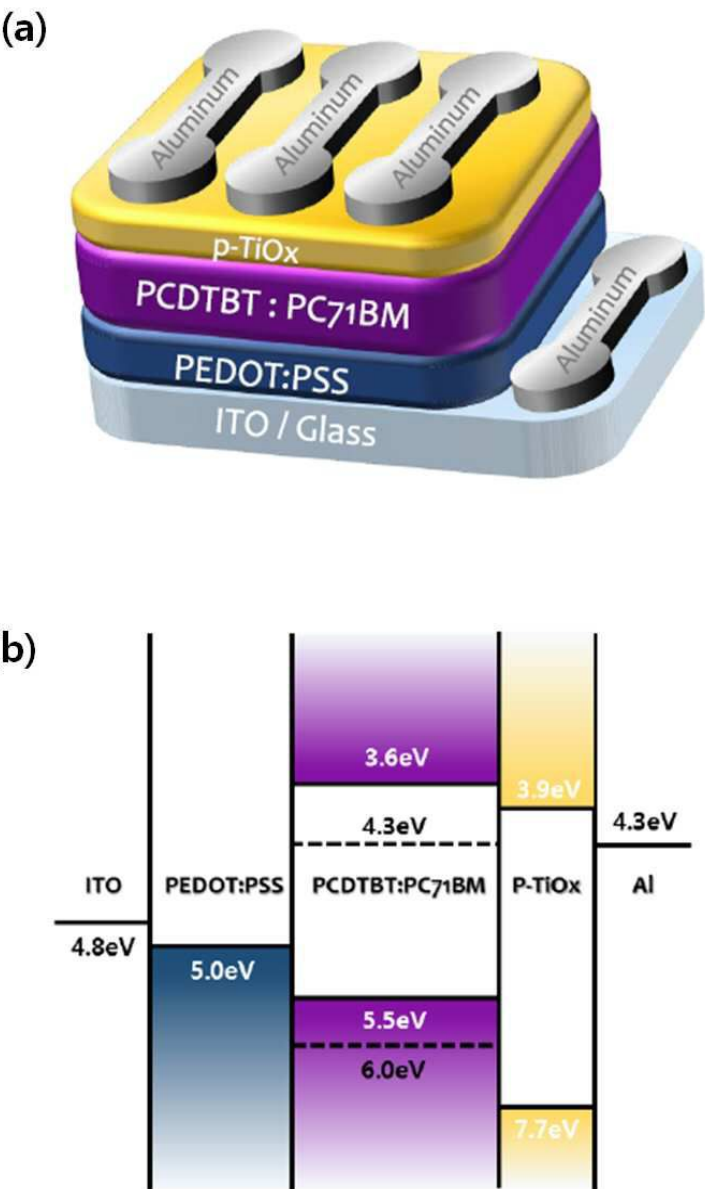
도면8



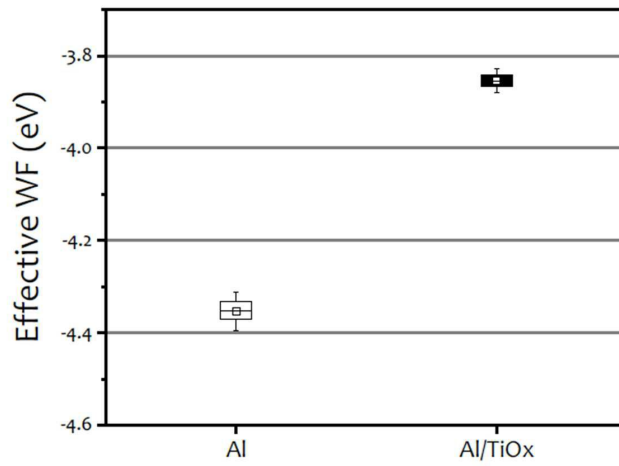
도면9



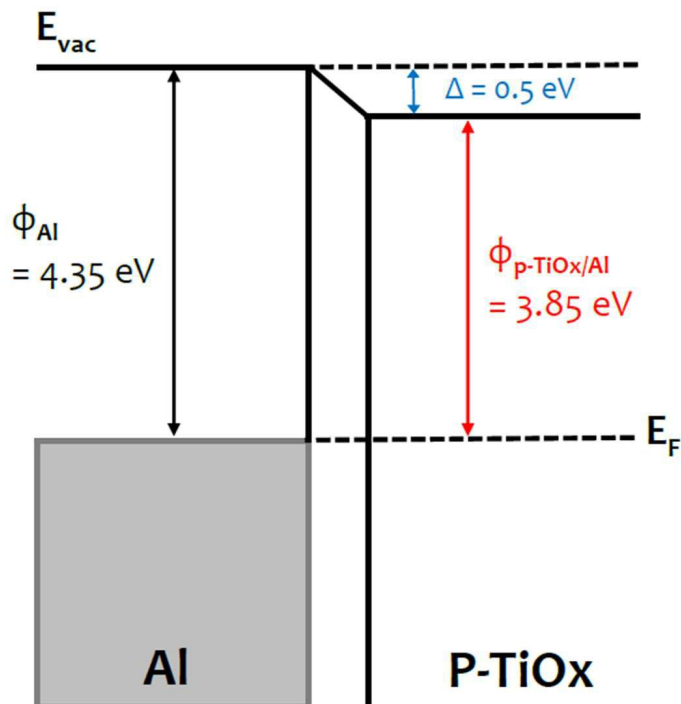
도면10



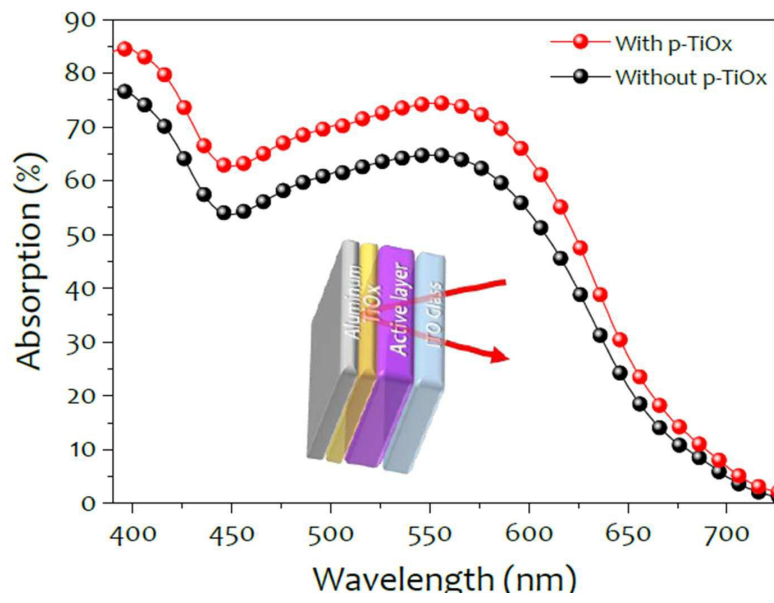
도면11



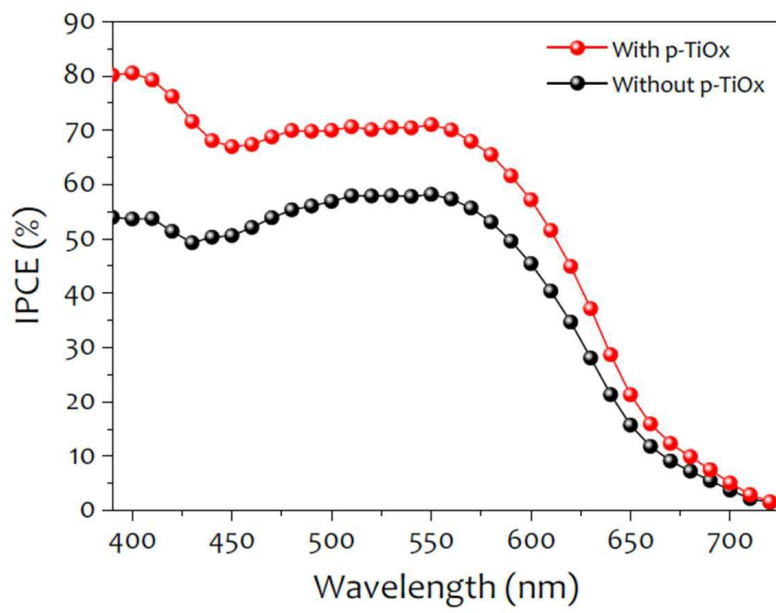
도면12



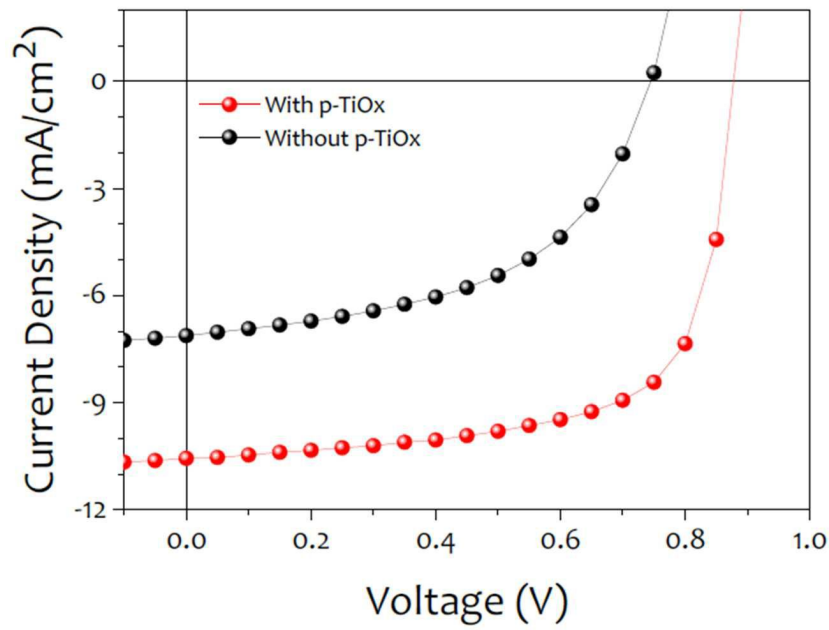
도면13



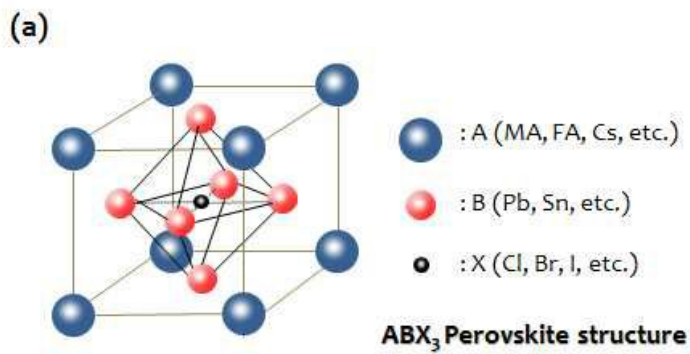
도면14



도면15



도면16



(b)

