



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0126956
(43) 공개일자 2016년11월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/42 (2006.01) H01L 31/0256 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/426 (2013.01)
H01L 51/0038 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0138620(분할)
(22) 출원일자 2016년10월24일
심사청구일자 2016년10월24일
(62) 원출원 특허 10-2015-0105672
원출원일자 2015년07월27일
심사청구일자 2015년07월27일

(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

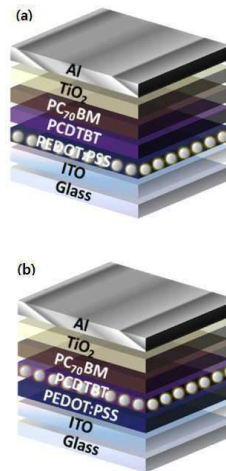
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 금속 나노입자-함유 복층 유기광전소자 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본원은, 금속 나노입자-함유 복층 유기광전소자 및 상기 금속 나노입자-함유 복층 유기광전소자의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 51/4206 (2013.01)

H01L 2031/0344 (2013.01)

Y02E 10/549 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011-0031567

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 글로벌프론티어연구개발사업

연구과제명 삼차원 멀티스케일 광에너지 기술

기 여 율 1/2

주관기관 서울대학교 산학협력단

연구기간 2012.09.01 ~ 2013.08.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2008-2000091

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 원천기술개발사업-미래융합기술파이오니어사업

연구과제명 초고효율 광전변환 신기술 개발

기 여 율 1/2

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2012.03.01 ~ 2014.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

기재 상에 투명 전극을 형성하는 단계;

상기 투명 전극 상에 전도성 고분자를 함유하는 제 1 용액을 이용하여 정공 수송층을 형성하는 단계;

상기 정공 수송층 상에 전자 공여체를 함유하는 제 2 용액을 이용하여 전자 공여체 층을 형성하는 단계;

상기 전자 공여체 층 상에 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 2 용액에 금속 나노입자-함유 용액을 첨가시킴으로써 상기 전자 공여체 층이 금속 나노입자를 함유하고,

상기 금속 나노입자-함유 용액은 유기용매를 용매로서 포함하는 것이고,

상기 금속 나노입자는 Ag, Pt, Pd, Ru, Au, Ni, Cu, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하고, 및

상기 금속 나노입자는 부도체인 폴리비닐피롤리딘-코팅된 금속 나노입자, 또는 부도체인 실리카-코팅된 금속 나노입자를 포함하는 것인,

금속 나노입자-함유 복층 유기광전소자의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 전도성 고분자는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스타이렌 설퍼네이트)(PEDOT:PSS), 폴리아세틸렌, 폴리파이프, 폴리티오펜, 폴리(p-페닐렌마일렌), 및 이들의 조합들로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 금속 나노입자-함유 복층 유기광전소자의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

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

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 용액은 용매로서 클로로벤젠(CB), 디클로로벤젠(DCB), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 금속 나노입자-함유 복층 유기광전소자의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 전자 수용체는 (6,6)-페닐-C₇₁-부티릭에시드 메틸에스테르(PC₇₀BM, 또는 PC₇₁BM), (6,6)-페닐-C₆₁-부티릭에시드 메틸에스테르(PC₆₀BM 또는 PC₆₁BM), (6,6)-페닐-C₇₇-부티릭에시드 메틸에스테르(PC₇₆BM), (6,6)-페닐-C₇₉-부티릭에시드 메틸에스테르(PC₇₈BM), (6,6)-페닐-C₈₁-부티릭에시드 메틸에스테르(PC₈₀BM), (6,6)-페닐-C₈₃-부티릭에시드 메틸에스테르(PC₈₂BM), (6,6)-페닐-C₈₅-부티릭에시드 메틸에스테르(PC₈₄BM), 인텐-C₆₀-비스어덕트(ICBA), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 금속 나노입자-함유 복층 유기광전소자의 제조 방법.

청구항 6

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

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 금속 나노입자-함유 복층 유기광전소자는 태양전지, 포토 다이오드, 또는 이미지 센서를 포함하는 것인, 금속 나노입자-함유 복층 유기광전소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 금속 나노입자-함유 복층 유기광전소자 및 상기 금속 나노입자-함유 복층 유기광전소자의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

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

[0003] 일반적인 유기태양전지의 구조는 양극/광활성층/음극으로 이루어진다. 광활성층에서는 유기태양전지에서 가장 중요한 태양빛을 받아 정공과 전자를 발생시키고 생성된 정공과 전자를 각각 양극과 음극으로 전달시키는 역할을 하며, 이러한 광활성층은 p 형 및 n 형 유기반도체 물질로 이루어져 있다. 태양광(photon)이 광활성층에 의

해 흡수되면 광활성층 물질(주로 p 형 물질) 내에 짝을 이루고 있던 전자들이 여기되면서 정공과 전자가 형성된다. 이 때 정공과 전자가 서로 쿨롱힘에 의해 전기적으로 묶인 상태인 엑시톤(exciton, hole-electron pair)이 형성되는데, 이 엑시톤은 임의의 방향으로 확산하다가 계면을 만나면 전자와 정공으로 분리된다. 즉, 전자 친화도가 큰 n 형 물질은 전자를 급속히 잡아당겨 전하 분리를 유도하며, p 형 물질에 남아 있는 정공은 양쪽 전극의 일함수 차이로 형성된 내부 전기장과 쌓여진 전하의 농도차에 의해 양극으로 이동하고, 전자 역시 n 형 물질 내부를 따라 음극으로 이동하여 수집된다. 수집된 전하는 최종적으로 외부 회로를 통해 전류의 형태로 흐르게 된다.

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

[0005] 이에 비해, p 형 유기반도체와 n 형 유기반도체가 독립적인 층을 형성하여 구성된 복층(bilayer) 광전소자는 벌크 이종접합구조의 유기광전소자와는 달리 p 형 물질(p 층) 또는 n 형 물질(n 층)의 조건이 각각 고정 및/또는 변화가 가능하여 광활성층의 최적화가 용이하며 그 효과가 더 크고 공정과정에 덜 민감한 장점이 있다.

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

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본원은, 금속 나노입자-함유 복층 유기광전소자 및 상기 금속 나노입자-함유 복층 유기광전소자의 제조 방법을 제공하고자 한다.

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

과제의 해결 수단

[0009] 본원의 제 1 측면은, 기재 상에 투명 전극을 형성하는 단계; 상기 투명 전극 상에 전도성 고분자를 함유하는 제 1 용액을 이용하여 정공 수송층을 형성하는 단계; 상기 정공 수송층 상에 전자 공여체를 함유하는 제 2 용액을 이용하여 전자 공여체 층을 형성하는 단계; 상기 전자 공여체 층 상에 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 용액 또는 상기 제 2 용액에 금속 나노입자-함유 용액을 첨가시킴으로써 상기 정공 수송층 또는 상기 전자 공여체 층이 금속 나노입자를 함유하는 것인, 금속 나노입자-함유 복층 유기광전소자의 제조 방법을 제공한다.

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

발명의 효과

[0011] 본원에 따른 금속 나노입자-함유 복층 유기광전소자는 전자 공여체 층(p 층)과 n 층을 각각 최적화 할 수 있어 유기광전소자에 포함된 광활성층의 최적화가 용이하며 유기광전소자의 제조시 공정조건에 덜 민감한 장점이 있다. 특히, 본원은 정공 수송층 또는 전자 공여체 층을 형성시키기 위한 단계에서 각각의 용액에 금속 나노입자를 분산시킴으로써, 상기 금속 나노입자에 의한 광산란 및 표면 플라즈몬 효과를 유도하여 본원의 유기광전소자의 광활성층의 광흡수를 향상시키는 효과가 있다. 이에 따라, 종래 복층 유기광전소자보다 효율이 우수한 복층 유기광전소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

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

- 도 2는, 본원의 일 실시예 및 비교예에 따른 복층 유기태양전지의 전류-전압 특성 비교 그래프이다.
- 도 3은, 본원의 일 실시예 및 비교예에 따른 복층 유기태양전지의 전류-전압 특성 비교 그래프이다.
- 도 4는, 본원의 일 실시예 및 비교예에 따른 복층 유기태양전지의 외부 양자 효율 특성 비교 그래프이다.
- 도 5는, 본원의 일 실시예 및 비교예에 따른 복층 유기태양전지의 외부 양자 효율 특성 비교 그래프이다.
- 도 6은, 본원의 일 실시예에 따른 금속 나노입자의 흡광도 스펙트럼이다.
- 도 7은, 본원의 일 실시예 따른 금속 나노입자의 FE-SEM 사진이다.
- 도 8은, 본원의 일 실시예 따른 금속 나노입자의 FE-SEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0014] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0015] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0016] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0017] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용 오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [0018] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0019] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0020] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0022] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0024] 본원의 제 1 측면은, 기재 상에 투명 전극을 형성하는 단계; 상기 투명 전극 상에 전도성 고분자를 함유하는 제 1 용액을 이용하여 정공 수송층을 형성하는 단계; 상기 정공 수송층 상에 전자 공여체를 함유하는 제 2 용액을 이용하여 전자 공여체 층을 형성하는 단계; 상기 전자 공여체 층 상에 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 용액 또는 상기 제 2 용액에 금속 나노입자-함유 용액을 첨가시킴으로써 상기 정공 수송층 또는 상기 전자 공여체 층이 금속 나노입자를 함유하는 것인, 금속 나노입자-함유 복층 유기광전소자의 제조 방법을 제공한다.
- [0025] 본원에 따른 상기 제 1 용액은 물 또는 알코올을 용매로서 사용하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0026] 본원에 따른 상기 제 1 용액 또는 상기 제 2 용액에 상기 금속 나노입자-함유 용액을 첨가하여 혼합 시, 상기 제 1 용액 또는 상기 제 2 용액과 상기 금속 나노입자-함유 용액은 약 1 : 약 0.5 내지 약 2의 부피비로서 혼합

되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 제 1 용액 또는 상기 제 2 용액과 상기 금속 나노입자-함유 용액은 약 1:0.5, 약 1:1, 약 1:1.5, 또는 약 1:2의 부피비로써 혼합될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0027] 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), 인듐 아연산화물(indium zinc oxide, IZO), SnO_2 , $\text{ZnO-Ga}_2\text{O}_3$, 또는 $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 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 기재(indium tin oxide glass substrate) 또는 FTO 유리 기재(fluorine-doped tin oxide glass substrate)를 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전도성 고분자는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스타이렌 설펜네이트)(PEDOT:PSS), 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리파이롤(polypyrrole), 폴리티오펜(polythiophene), 폴리(p-페닐렌비닐렌)[poly(p-phenylenevinylene)], 및 이들의 조합들로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0029] 본원에 따른 상기 정공 수송층은 상기 전도성 고분자가 분산된 용액(상기 제 1 용액)을 이용하여 스핀코팅, 딥코팅, 랭미어-블로징, 스크린프린팅, 또는 잉크젯프린팅 등을 이용하여 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 정공 수송층의 다른 재료로서, 당업계에 알려진 물질들을 특별히 제한 없이 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전자 공여체는 폴리[{9-(1-옥틸노닐)-9H-카르바졸-2,7-다이일}-2,5-티오펜다이일-2,1,3-벤조티아다리아졸-4,7-다이일-2,5-티오펜다이일](PCDTBT), 폴리-3-헥실티오펜(P3HT), 폴리(2-메톡시-5-(2-에틸헥실옥시)-1,4-페닐렌비닐렌(MEH-PPV), 구리 프탈로시아닌(CuPc), 폴리-에틸헥실-다이타이에노-벤조타이다리아졸(Si-PCPDTBT), 폴리[{4,8-비스[(2-에틸헥실)옥시]벤조[1,2-b:4,5-b']다이티오펜-2,6-다이일}][3-플루오로-2-[(2-에틸헥실)카르보닐]티에노[3,4-b]티오펜다이일](PTB7), 폴리[2-메톡시-5-(3',7'-다이메틸옥틸옥시)-1,4-페닐렌비닐렌](MDMOPPV), 폴리[4,8-비스(2-에틸헥실옥시)-벤조[1,2-b:4,5-b']다이티오펜-2,6-다이일-알트-(4-옥타노일-5-플루오로-티에노[3,4-b]티오펜-2-카르복실레이트)-2,6-다이일](PBDTTT-CF), 폴리[9,9-비스(3'-N,N-다이메틸아미노)프로필]-2,7-플루오렌]-알트-2,7-(9,9-다이옥틸플루오렌)](PFN), 폴리{2,6'-4,8-디(5-에틸헥실티에닐)벤조-[1,2-b:3,4-b]다이티오펜-알트-5-다이부틸옥틸-3,6-비스(5-브로모티오펜-2-일)파이롤로[3,4-c]파이롤-1,4-다이온}(PBDTT-DPP), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원에 따른 상기 전자 공여체를 포함하는 전자 공여체 층(p 층)의 제조시, 첨가제를 소량 첨가시킴으로써 상기 p 층의 결정성을 증가시킬 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 2 용액은 용매로서 클로로벤젠(CB), 디클로로벤젠(DCB), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0032] 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. 본원에 따른 상기 전자 수용체는 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 용매에 용해시켜 상기 전자 수용체 층의 형성시 사용하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원에 따른 상기 전자 수용체를 포함하는 전자 수용체 층(n 층)의 제조시, 첨가제를 소량 첨가시킴으로써 상기 n 층 제조시 사용되는 용매에 의해 먼저 형성된 p 층이 용해되는 것을 방지할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [0033] 상기 전자 수송층은 금속 전구체 졸(또는 용액)을 이용하여 스핀코팅, 딥코팅, 스크린프린팅, 잉크젯프린팅, 또는 스프레이 등의 방법으로 형성할 수 있으나 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 전자 수송층은 티타늄 옥사이드(TiO_x), 텅스텐 옥사이드(WO_x), 산화 아연(ZnO_x), 산화 철(FeO_x), 산화 구리(CuO_x), 산화 지르코늄(ZrO_x), 산화 크롬(CrO_x), 산화 바나듐(VO_x), 산화 망간(MnO_x), 산화 코발트(CoO_x), 산화 니켈(NiO_x), 산화 주석(SnO_x), 산화 이리듐(IrO_x), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0034] 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 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 나노입자는 유기소재 및/또는 실리카가 코팅된 금속 나노입자를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 나노입자는 유기소재-코팅된 금속 나노입자, 실리카-코팅된 금속 나노입자, 또는 유기소재/실리카-코팅된 금속 나노입자를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 금속 나노입자는 부도체인 유기소재 및/또는 실리카를 상기 금속 나노입자 표면에 코팅시킴으로써 전하가 금속 나노입자에서 트랩(trap) 또는 재결합(recombination)되는 것을 방지할 수 있다.
- [0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 나노입자는 Ag, Pt, Pd, Ru, Au, Ni, Cu, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기소재는 폴리비닐피롤리딘(PVP), 탄소수 6 이상의 아민류, 탄소수 6 이상의 티오펜류, 폴리비닐알콜(PVA), 보빈 세럼 알부민(bovine serum albumin, BSA), 시트르산염, 셀룰로오스, 테트라옥틸암모늄브로마이드(tetraoctylammonium bromide, TOAB), 암모니아, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 탄소수 6 이상의 아민류는, 예를 들어, 헥실아민, 옥틸아민, 데실아민, 도데실아민 등인 것일 수 있으며, 상기 탄소수 6 이상의 티오펜류는, 예를 들어, 헥실티오펜일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 나노입자-함유 용액은 유기용매를 용매로 사용하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 유기용매는 알코올 또는 클로로벤젠을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0039] 본원에 따른 상기 금속 나노입자-함유 복층 유기광전소자의 제조 방법 중, 상기 정공 수송층 또는 상기 전자 공여체 층에 상기 금속 나노입자를 함유시킴으로써, 상기 금속 나노입자에 의한 광산란 및 표면 플라즈몬 효과를 유도하여 본원의 유기광전소자의 광흡수율이 향상되는 효과가 있다. 또한, 전자 공여체 층(p 층)에 상기 금속 나노입자를 도입시키는 것은, p 층에서 전자들이 재결합하는 것을 방지하는 효과가 있으며, 전체적으로 본원에 따른 복층 유기광전소자의 빛의 활용성을 극대화할 수 있고, 종래 유기광전소자보다 향상된 효율을 가지는 금속 나노입자-함유 복층 유기광전소자를 제공할 수 있다.
- [0041] 본원의 제 2 측면은, 상기 제 1 측면에 따른 방법에 의해 제조되는 금속 나노입자-함유 복층 유기광전소자를 제공한다. 본 측면에 따른 금속 나노입자-함유 복층 유기광전소자에 대하여 상기 본원의 제 1 측면에 대하여 기재된 내용이 모두 적용될 수 있다.
- [0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 나노입자-함유 복층 유기광전소자는 태양전지, 포토 다이오드, 또는 이미지 센서를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원에 따른 상기 금속 나노입자-함유 복층 유기광전소자는 금속 나노입자-함유 복층 유기태양전지일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0044] 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.

[0046] [실시예]

[0047] 실시예 1: 은 나노입자의 제조

[0048] (1) PVP-코팅된 은 나노입자의 제조

[0049] 47.9 g의 AgNO_3 을 8 mL의 폴리올에 용해시켜 제조된 AgNO_3 용액과 49 g의 PVP(폴리비닐피롤리돈)를 3 mL의 폴리올에 첨가하여 제조된 PVP 용액을 혼합하였다. 상기 혼합된 용액에 1 mL의 폴리올을 추가 첨가한 후 혼합 용액을 140°C 온도에서 1 시간 동안 교반시켜 PVP-코팅된 은 나노입자를 합성하였다. 상기 합성된 PVP-코팅된 은 나노입자를 침전시키기 위하여 50 mL의 물과 에탄올(1:1, 부피비)을 첨가하였으며, 상기 용액을 100 분 동안 4,400 rpm에서 원심분리하여 PVP-코팅된 은 나노 입자를 수득하였다.

[0050] (2) 실리카-코팅된 은 나노입자의 제조

[0051] 4.7 mg의 은 나노입자를 4.7 mL의 에탄올에 분산시켰다. 26.1 mg의 PVP를 0.25 mL의 에탄올에 용해시킨 PVP 용액을 상기 제조된 은 나노입자 용액에 첨가하였다. 0.2 mL의 암모늄 하이드록사이드 용액과 0.12 mL의 테트라에틸오르소실리카이트(TEOS)가 상기 제조된 용액에 첨가되었다. 상기 제조된 용액을 30 분 동안 실온에서 교반시킨 후, 30 분 동안 4,400 rpm에서 원심분리하여 PVP-코팅된 은 나노입자에 실리카를 추가 코팅시킨 실리카-코팅된 은 나노입자를 수득하였다.

[0053] 실시예 2: PEDOT:PSS 층에 금속 나노입자를 함유하는 복층 유기태양전지의 제조

[0054] 패턴 처리된(pre-patterned) ITO가 코팅된 유리기재를 10 분 동안 이소프로필알콜, 아세톤, 이소프로필알콜의 순서로 연속적으로 초음파 처리하여 세척한 후, 30 분 동안 100°C 의 컨벡션(convection) 오븐에서 건조시켰다. 세척된 상기 유기 기재는 20 분 동안 UV-오존 처리되었다. 상기 실시예 1에서 수득된 PVP-코팅된 은 나노입자를 메탄올에 분산시킨 은 나노입자-함유 용액(0.25 mg/mL)과 PEDOT:PSS(Clevios™ PVP AI 4083, 독일) 용액을 1:1 부피비로 혼합시킨 용액(은 나노입자가 0.125 mg/mL의 농도로 혼합용액에 분산됨)을 이용하여 상기 유리 기재 상에 PEDOT:PSS 층을 형성시켰다. 이때 PEDOT:PSS 층은 35 초 동안 4,000 rpm의 속도로 스핀-코팅된 후, 100°C 의 진공 오븐에서 10 분 동안 건조되었다. PCDTBT(1-Material, Canada)을 클로로벤젠에 용해시킨 PCDTBT 용액(8 mg/mL)에 1 부피%(상기 PCDTBT 용액에 대하여)의 1,8-다이아이오도옥탄(DIO)(첨가제)를 추가 용해시켜 PCDTBT 용액을 제조하였다. 상기 형성된 PEDOT:PSS 층 상에 PCDTBT 용액을 이용하여 PCDTBT 층(p 층)이 30 초 동안 2,500 rpm의 속도로 스핀-코팅된 후, 15 분 동안 100°C 의 진공 오븐에서 건조되었다. PC₇₀BM(Nano-C, USA)를 디클로로메탄(DCM)에 용해시킨 용액(6 mg/mL)에 5 부피%의 DIM를 첨가하여 PC₇₀BM 용액을 제조하였다. 상기 제조된 PC₇₀BM 용액을 이용하여 상기 형성된 PCDTBT 층 상에 PC₇₀BM 층이 60 초 동안 4,000 rpm의 속도로 스핀-코팅된 후, 15 분 동안 100°C 의 진공 오븐에서 건조되었다. 0.4 질량%의 TiO_2 나노입자를 n-부탄올에 용해시켰다. TiO_2 층이 상기 형성된 PC₇₀BM 층 상에 30 초 동안 1,500 rpm의 속도로 스핀-코팅된 후, 30 분 동안 60°C 의 핫플레이트에서 건조되었다. 100 nm 두께의 Al 금속 전극이 3.010^{-6} Torr 압력 하에서 열적 증착되었다. 상기 방법에 의해 제조된 유기태양전지의 모형을 도 1의 (a)에 나타내었다.

[0056] 실시예 3: PCDTBT 층에 금속 나노입자를 함유하는 복층 유기태양전지의 제조

[0057] 상기 실시예 2와 동일하게 복층 유기태양전지를 제조하되, 상기 실시예 2와 같이 PEDOT:PSS 층에 은 나노입자를 형성시키지 않고, PCDTBT 층에 PVP-코팅된 은 나노입자를 형성시킨 복층 유기태양전지를 제조하였다. 이를 위해, 클로로벤젠에 상기 실시예 1에서 제조된 은 나노입자를 분산시킨 뒤 상기 PCDTBT 용액(8 mg/mL)에 추가 혼합하여 제조된 용액(PCDTBT를 기준값으로 하여 0.5 중량%의 은 나노입자 함유)을 이용하여 PCDTBT 층을 형성시켰다. 상기 방법에 의해 제조된 유기태양전지의 모형을 도 1의 (b)에 나타내었다.

[0059] 비교예 1

[0060] 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 복층 유기태양전지를 제조하되, PEDOT:PSS 층 및 PCDTBT 층에 은 나노입자가

형성되지 않은 복층 유기태양전지를 제조하였다.

[0062] **실험예 1: 전류-전압 특성 분석**

[0063] 상기 실시예 2, 실시예 3, 및 비교예에서 제조된 복층 유기태양전지의 전류-전압 특성을 2400 소스미터(Keithley) 및 150 W 제논 아크 램프(McScience)를 사용하여 측정하여 도 2 및 도 3에 나타내었다. 구체적으로, 도 2는 상기 실시예 2(은 나노입자를 함유한 PEDOT:PSS 층) 및 비교예 1로부터 제조된 복층 유기태양전지들의 전류-전압 특성 비교 그래프이며, 도 3은 상기 실시예 3(은 나노입자를 함유한 PCDTBT 층) 및 비교예 1로부터 제조된 복층 유기태양전지들의 전류-전압 특성 비교 그래프이다.

[0064] 도 2 및 도 3을 참조하여 보면, PEDOT:PSS 층 또는 PCDTBT 층에 은 나노입자를 함유하는 복층 유기태양전지가 상기 비교예의 유기태양전지에 비해 각각 향상된 광전류(전류밀도 크기) 값을 나타냄을 확인할 수 있다.

[0066] **실험예 2: 외부 양자 효율(EQE) 특성 분석**

[0067] 상기 실시예 2, 실시예 3 및 비교예 1에서 제조된 복층 유기태양전지의 외부 양자 효율(external quantum efficiency, EQE) 특성을 K3100 EQX(McScience)를 사용하여 측정하였으며, 그 결과를 도 4 및 도 5에 나타내었다. 구체적으로, 도 4는 상기 실시예 2(은 나노입자를 함유한 PEDOT:PSS 층) 및 비교예 1로부터 제조된 복층 유기태양전지들의 EQE 비교 그래프이며, 도 5는 상기 실시예 3(은 나노입자를 함유한 PCDTBT 층) 및 비교예 1로부터 제조된 복층 유기태양전지들의 EQE 비교 그래프이다.

[0068] 도 4 및 도 5를 참조하여 보면, PEDOT:PSS 층 또는 PCDTBT 층에 은 나노입자를 함유하는 복층 유기태양전지가 상기 비교예의 유기태양전지에 비해 각각 전파장대에서 향상된 외부 양자 효율값(%)을 나타냄을 확인할 수 있다. 이는 금속 나노 입자를 복층 유기태양전지에 적용함으로써 복층 유기태양전지 광활성층에서의 빛의 흡수가 전파장대에서 증가하였음을 유추할 수 있다.

[0070] **실험예 3 : 흡광도 측정 분석**

[0071] PVP-코팅된 은 나노입자를 메탄올에 용해시킨 용액을 이용하여 은 나노입자의 흡광도(SHIMADZU, UV-2450)를 측정하였으며, 그 결과를 도 6에 나타내었다. 도 6의 그래프를 참조하여 보면, 실시예에 사용되는 은 나노입자가 전파장대에서 빛을 흡수할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0072]

[0073] **실험예 4 : 전계방출주사전자현미경(FE-SEM) 분석**

[0074] 상기 실시예 1에서 제조된 은 나노입자의 이미지를 전계방출주사전자현미경(JEOL, JSM-6700F)을 이용하여 측정하여 도 7 및 도 8에 나타내었다. 구체적으로, 도 7은 메탄올에 PVP-코팅된 은 나노입자를 분산시킨 용액(0.25 mg/mL)과 PEDOT:PSS 용액을 1:1 부피비로 혼합시킨 용액(PVP-코팅된 은 나노입자가 0.125 mg/mL의 농도로 PEDOT:PSS 용액에 분산됨)을 Si 웨이퍼에 코팅시켜 측정된 PVP-코팅된 은 나노입자의 SEM 사진으로서, PVP-코팅된 은 나노입자들이 균일하게 잘 분산되어 있음을 확인할 수 있다. 또한, 도 8은 실리카-코팅된 은 나노입자의 SEM 사진으로서, 구체적으로, PVP-코팅된 은 나노입자에 실리카를 추가 코팅시킨 실리카-코팅된 은 나노입자를 클로로벤젠(CB)에 분산시킨 후 임의의 농도로 희석하여 Si 웨이퍼 상에 코팅시켜 측정된 SEM 이미지이다.

[0076] 상기 실험예들의 결과를 종합하면, 상기 실시예들에 따른 금속 나노입자-함유 복층 유기태양전지의 제조 시, 상기 PEDOT:PSS 층 또는 상기 PCDTBT 층에 은 나노입자를 도입시킴으로써, 전류-전압 특성 및 외부 양자 효율 특성이 보다 향상된 것을 확인할 수 있었다. 이에 따라, 복층 유기태양전지에 금속 나노입자를 도입시키는 것은, 금속 나노입자에 의한 광산란 및 표면 플라즈몬 효과를 유도하여 유기태양전지의 광흡수율을 향상시키는 효과가 있음을 예측할 수 있다.

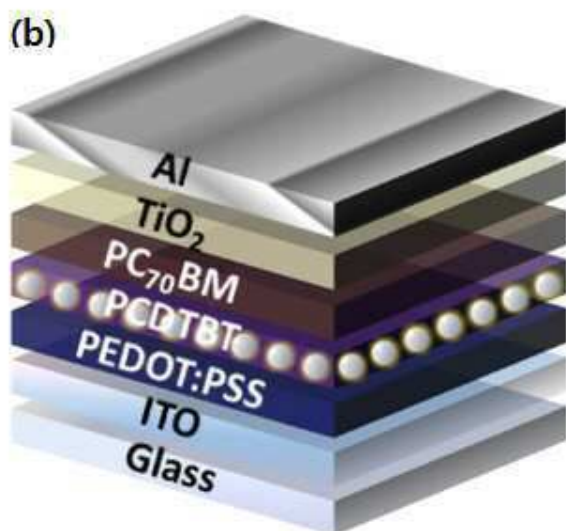
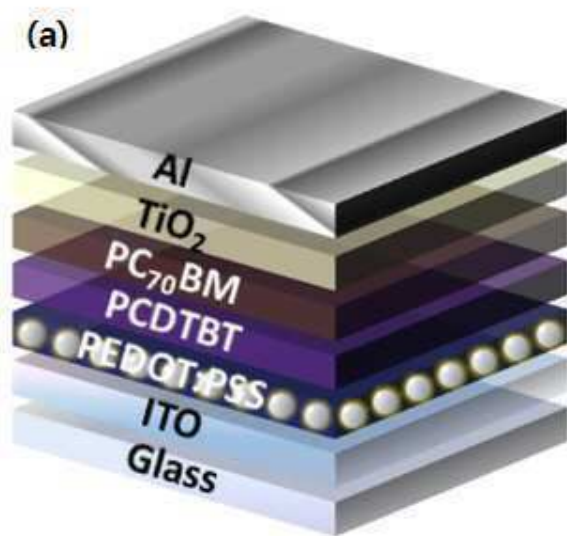
[0077] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만

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.

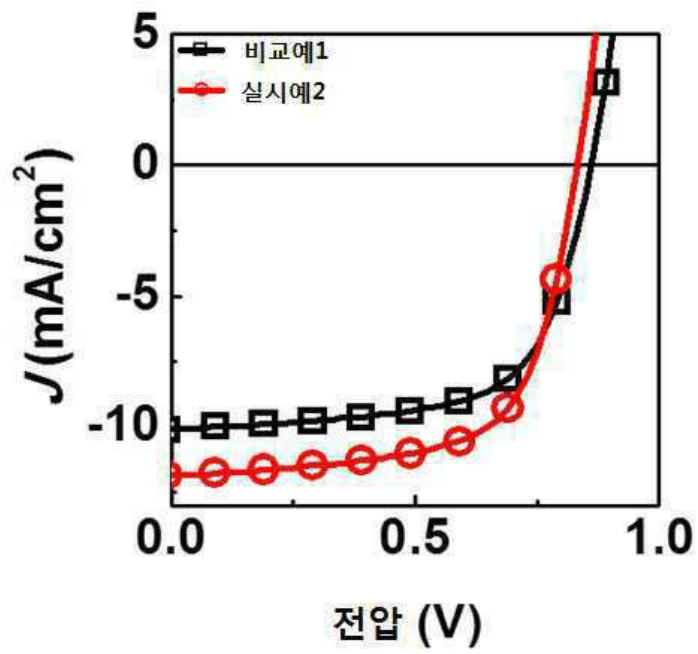
[0078] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

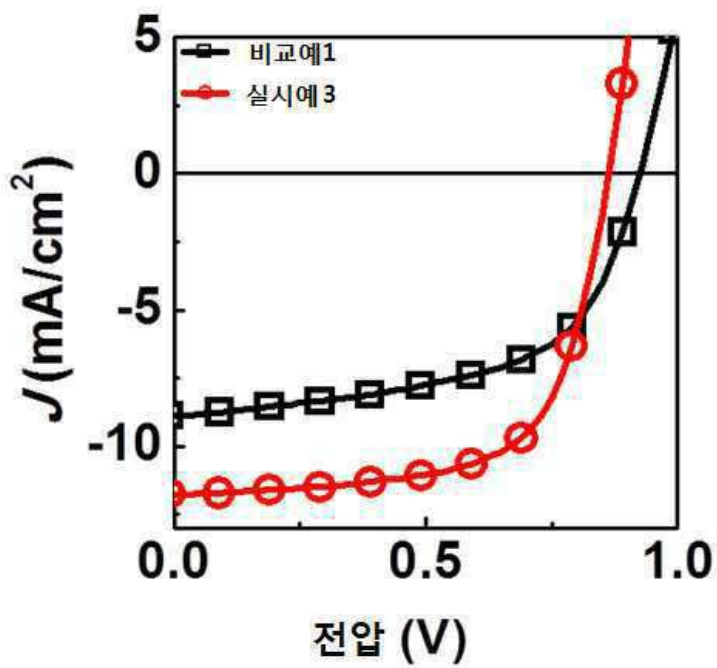
도면1



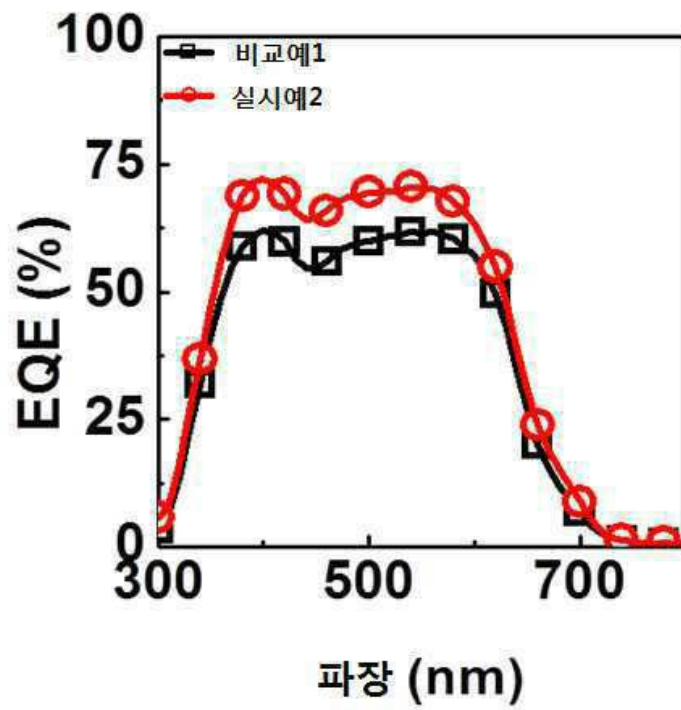
도면2



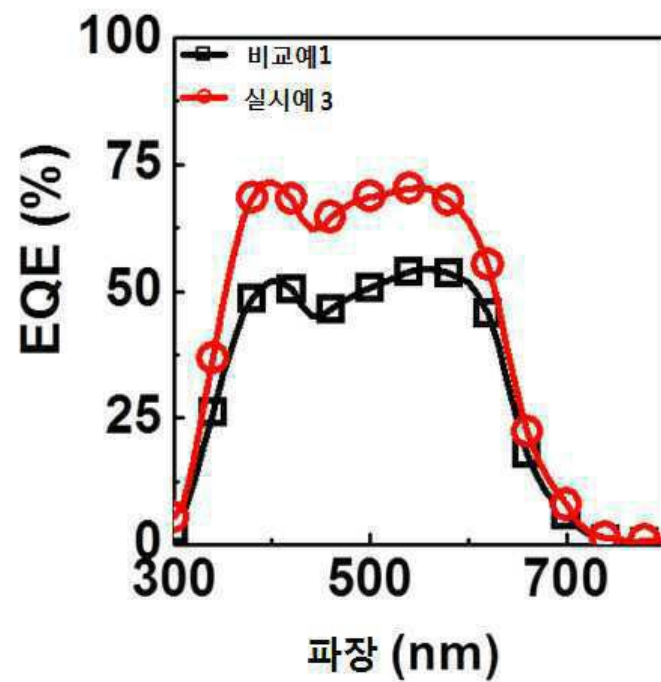
도면3



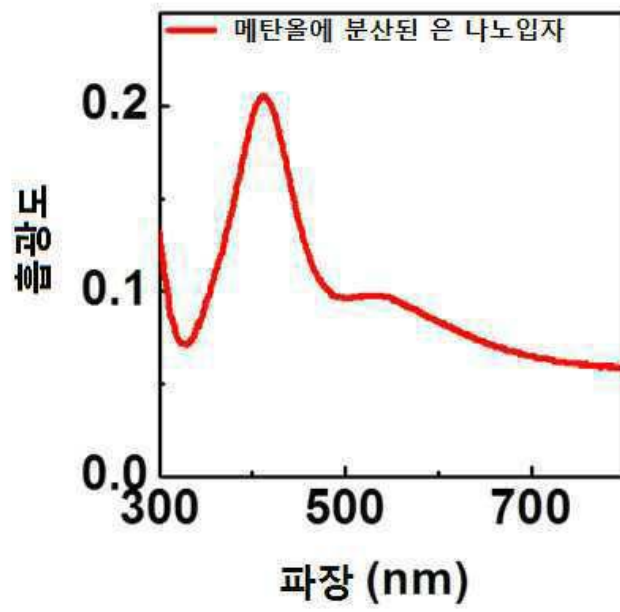
도면4



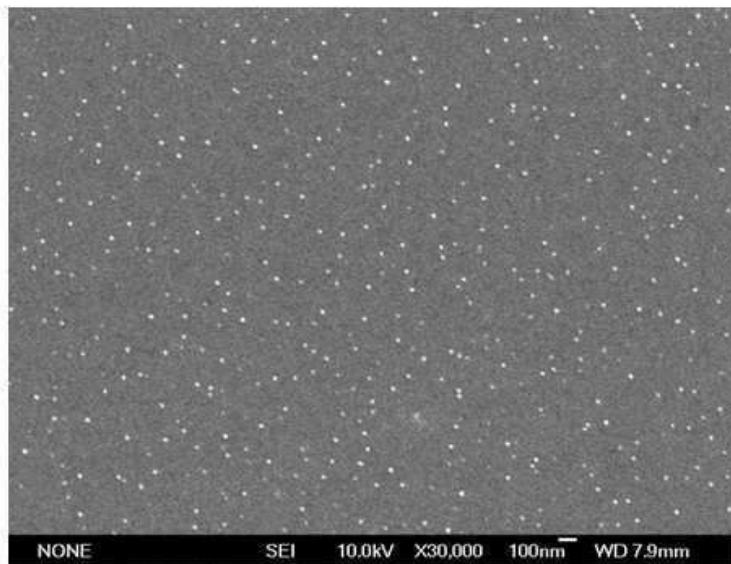
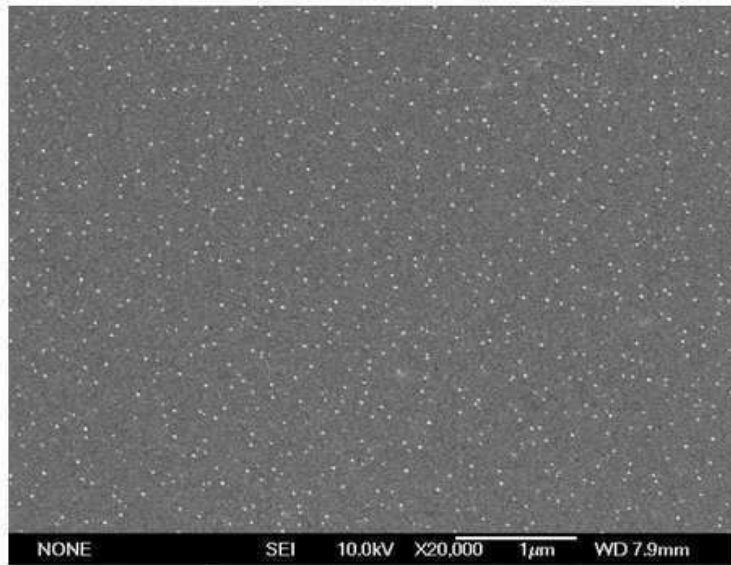
도면5



도면6



도면7



도면8

