

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-4022

(P2010-4022A)

(43) 公開日 平成22年1月7日(2010.1.7)

(51) Int.Cl.
H01L 51/42 (2006.01)F1
H01L 31/04テーマコード (参考)
5F051

審査請求 有 請求項の数 20 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2009-112018 (P2009-112018)
 (22) 出願日 平成21年5月1日 (2009.5.1)
 (31) 優先権主張番号 10-2008-0057357
 (32) 優先日 平成20年6月18日 (2008.6.18)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 509126324
 コリア アドバンスド インスティテュー
 ト オブ サイエンス アンド テクノロ
 ジー
 KOREA ADVANCED INST
 ITUTE OF SCIENCE AN
 D TECHNOLOGY
 大韓民国 305-701 テジョン ユ
 ソングーク グァハンノ 335
 335 Gwahangno Yuseo
 ng-gu, Daejeon 305-
 701, Republic of Kor
 ea

(74) 代理人 110000796
 特許業務法人三枝国際特許事務所
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機太陽電池及びその製造方法

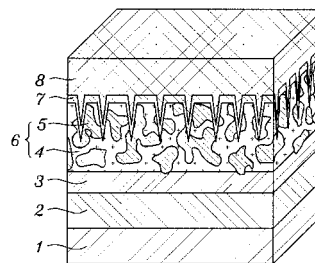
(57) 【要約】

【課題】有機太陽電池及びその製造方法を提供する。

【解決手段】ナノイムプリント方法を使用して有機太陽電池の光活性層に微細パターンを形成させて、微細なパターンが形成された前記光活性層にカソード電極物質を塗布することで、カソード電極物質を光活性層の微細パターン内部に挿入して、電子の伝導度を向上させ、効率的な電子の移動経路を提供する有機太陽電池を製造する方法、及び、前記方法によって製造される有機太陽電池を提供する。

本発明による有機太陽電池の製造方法は、電子受容体物質の凝固による光電流の損失を減らすことができ、ナノイムプリント過程で電子供与体の分子配向性を向上させて高効率有機太陽電池を提供することのみならず、製造方法が簡単で、手頃な費用で高い効率を有する太陽電池を提供することによって環境親和的で、再生可能なエネルギー源を活用することができる有機太陽電池製造に応用できる。

【選択図】図4



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の工程を含む有機太陽電池の製造方法；

- (a) 基板上に透明電極物質を塗布して透明電極を形成する工程と、
- (b) 該形成された透明電極上部に電子供与体物質及び電子受容体物質を溶媒で溶解させた混合物を塗布して光活性層を形成した後、該形成された光活性層上部にナノイムプリント方式によってパターンを形成する工程、及び
- (c) 前記パターン化された光活性層上部にカソード電極物質を塗布してカソード電極を形成する工程。

【請求項 2】

前記基板が、ガラス基板または折り曲げ可能な高分子基板であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記透明電極物質が、透明酸化物、伝導性高分子、炭素ナノチューブ薄膜、グラフェン (graphene) 薄膜、グラフェン酸化物薄膜、金属が結合された炭素ナノチューブ薄膜及びそれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記電子供与体物質が、ポリ - 3 - ヘキシルチオフェン [poly - 3 - hexyl thiophene、P3HT]、ポリ - 3 - ポリ - 3 - オクチルチオフェン [poly - 3 - octyl thiophene、P3OT]、ポリパラフェニレンビニレン [poly - p - phenylene vinylene、PPV]、ポリ (ジオクチルフルオレン) [poly (9, 9' - dioctyl fluorene)]、ポリ (2 - メトキシ, 5 - (2 - エチル - ヘキシルオキシ) - 1, 4 - フェニレンビニレン) [poly (2 - methoxy, 5 - (2 - ethyl - hexyloxy) - 1, 4 - phenylene vinylene、MEH - PPV]、ポリ (2 - メチル, 5 - (3', 7' - ジメチルオクチルオキシ) - 1, 4 - フェニレンビニレン [poly (2 - methyl, 5 - (3', 7' - dimethyloctyloxy) - 1, 4 - phenylene vinylene、MDMO - PPV] 及びこれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記電子受容体物質が、(6, 6) - フェニル - C₆₁ - ブチル酸メチルエステル [(6, 6) - phenyl - C₆₁ - butyric acid methyl ester; PCBM]、(6, 6) - フェニル - C₇₁ - ブチル酸メチルエステル [(6, 6) - phenyl - C₇₁ - butyric acid methyl ester; C70 - PCBM]、フラーレン (fullerene, C₆₀)、(6, 6) - チエニル - C₆₁ - ブチル酸メチルエステル [(6, 6) - thienyl - C₆₁ - butyric acid methyl ester; ThCBM]、炭素ナノチューブ及びこれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記カソード電極物質が、カルシウム、リチウム、アルミニウム、リチウムフロライドとリチウムの合金、アルカリ金属塩、伝導性高分子及びこれらの混合物からなる群から選択することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記溶媒が、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン及びこれらの混合物からなる群から選択されることを特徴する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記光活性層が、電子供与体物質と電子受容体物質のバルクヘテロ接合 (bulk heterojunction) 構造になっていることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

10

20

30

40

50

前記ナノイムプリント方式が、パターン周期が $0.01\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ のパターン構造を有するモールドを使用することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記モールドの材質が、金属、金属酸化物、セラミックス、半導体、熱硬化性高分子及びこれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記ナノイムプリント方式が、基板下部に熱を加えて光活性層を流動させて、パターン構造を有するモールドを光活性層上部に位置させた後、前記モールドの上部に圧力をかけて光活性層上部にパターンを形成させることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

前記ナノイムプリント方式が、光活性層混合物の溶媒が蒸発する前にパターン構造を有するモールドを光活性層上部に乗せて毛細管現象を使用して光活性層の表面にパターンを形成させることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

前記 (c) 工程が、パターン化された光活性層上部にカソード電極を形成させた後、熱処理を行なう工程をさらに含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

前記 (a) 工程が、基板上に透明電極を形成させた後、該透明電極上部に正孔伝達物質を塗布して正孔伝達層を形成する工程をさらに含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 15】

前記正孔伝達物質が、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリスチレンスルホネート[poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-polystyrenesulfonate]、ポリアニリン(polyaniline)、銅フタロシアニン(copper phthalocyanine, CuPC)、ポリチオフェニレンビニレン(polythiophenylenevinylene)、ポリビニルカルバゾール(polyvinylcarbazole)、ポリパラフェニレンビニレン(poly-p-phenylenevinylene)、ポリメチルフェニルシラン[poly(methyl phenyl silane)]及びこれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

前記 (b) 工程が、ナノイムプリント方式によって光活性層上部にパターンを形成させた後、該パターン化された光活性層上部に電子伝達物質を塗布して電子伝達層を形成する工程をさらに含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 17】

前記電子伝達物質が、リチウムフロライド(LiF)、カルシウム、リチウム、チタン酸化物及びこれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

請求項 1 の方法によって製造され、電子供与体と電子受容体のバルクヘテロ接合構造を有する光活性層を含み、該光活性層内部にカソード電極物質が挿入されていることを特徴とする有機太陽電池。

【請求項 19】

下記の工程を含む有機太陽電池の製造方法；

- (a) ガラス基板上にインジウムスズ酸化物を塗布して透明電極を形成する工程と、
- (b) 該形成された透明電極上にポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリスチレンスルホネートを塗布して正孔伝達層を形成する工程と、
- (c) 前記形成された正孔伝達層上部にポリ-3-ヘキシルチオフェン及び(6,6)-フェニル-C₆₀-ブチル酸メチルエステルをジクロロベンゼンで溶解させた混合物を塗布して光活性層を形成した後、該形成された光活性層上部にナノイムプリント方式によ

10

20

30

40

50

てパターンを形成する工程と、

(d) 前記パターン化された光活性層上部にリチウムフロライドを塗布して電子伝達層を形成する工程、及び

(e) 前記形成された電子伝達層上部にアルミニウムを塗布してカソード電極を形成する工程。

【請求項 20】

請求項 19 の方法によって製造され、ポリ - 3 - ヘキシルチオフェンと (6, 6) - フェニル - C₆₀ - ブチル酸メチルエステルのバルクヘテロ接合構造を有する光活性層を含み、前記光活性層内部にカソード電極物質が挿入されていることを特徴とする有機太陽電池。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機太陽電池及びその製造方法に関するもので、より詳細には、ナノイムプリント方法を使用して有機太陽電池の光活性層に微細パターンを形成させて、微細なパターンが形成された前記光活性層にカソード電極物質を塗布することで、カソード電極物質が光活性層の微細パターン内部に挿入して電子の伝導度を向上させ、効率的な電子の移動経路を提供する有機太陽電池を製造する方法及び前記方法によって製造される有機太陽電池に関するものである。

【背景技術】

20

【0002】

太陽電池は、太陽光エネルギーを直接電気に変換する半導体素子で、使用される材料によって大きく分けられ、シリコン基盤太陽電池、有機太陽電池に分類することができる。シリコン基盤太陽電池は、高価であり、埋蔵量に制限があって本格的な太陽エネルギー応用に制限を受けているのに比べて、有機太陽電池は、手頃な費用と特別な真空設備を要しない製造工程上の容易性と低温工程による折り曲げ可能な素子製作の可能性などの長所を基に、最近関心が集中している。特に、真空蒸着を必要とせず、スピンコーティングやディップコーティング (dip-coating)、ドクターブレードイング (doctor blading) などのような溶液工程で製作可能な有機太陽電池の場合には、製作費用や工程の容易性の面で大きな長所を有している。

30

【0003】

このような、有機太陽電池は、現在まで太陽電池の効率を高めるために、多くの物質や構造などが研究されてきているが、その中で、電子供与体 (electron donor) と電子受容体 (electron acceptor) の混合物を使用したバルクヘテロ接合 (bulk heterojunction) 構造が、最も高い効率を示すことが知られている。

【0004】

しかし、バルクヘテロ接合構造は、太陽光によって伝導性高分子などのような電子供与体で形成された電子と正孔の対である励起子 (exciton) の拡散距離が、高分子内で 10 nm 程度にしかないので、この距離以内に電子供与体と電子受容体の界面に到達することができない場合、再び再結合して消滅する問題がある。また、このような電子供与体 / 電子受容体構造は、外部で人為的に決定されるのではなく、溶媒、混合物の組成、スピンコーティング条件、乾燥条件、熱処理条件、その他の後処理条件などによって決定され、伝導性高分子の自己整列特性に依存する場合が大部分なので、理想的な電子受容体 / 電子供与体の構造を製造するのに困難がある。

40

【0005】

さらに、電子供与体と電子受容体の界面で電子と正孔に分離した後、電子と正孔各々は、陽電極である金属電極と陰電極である透明電極の方に移動する。そのためには、同時連続的 (co-continuous) な構造を有しながらすべての電子供与体が連結されて陰電極と相接していなければならない、すべての電子受容体が連結して陽電極と相接して

50

いなければならないが、電子供与体と電子受容体の構造は、人為的に決定することができるものではなく、物質の混合後の相分離特性に依存していて、このような理想的な構造を得ることができない。

【0006】

実際に、電子供与体と電子受容体を溶媒に溶解して混合した後、スピンコーティング法によって塗布して製造するバルクヘテロ接合では、電子供与体と電子受容体が各々連結しておらず、同時に連続的な構造を有さないで、電子供与体と電子受容体の相対的な量によって二つの中で一つが互いに集まって島を成す形態を有することが示された。また、電子供与体と電子受容体が似た量で混合された場合には、電子受容体の多い領域が島を成して、互いに連結しないで離れている構造を有することになることによって、電子伝導度に悪い影響を与える。このような問題を解決するために、二重層 (b i l a y e r) 構造を使用することができるが、この場合には、電子供与体と電子受容体の界面面積が小さくて効率が低くなる短所がある。

10

【0007】

一方、電子供与体が互いに連結されていて、かつ陰極である透明電極と相接していて、電子供与体と電子受容体の界面面積が非常に広く、電子供与体と電子受容体の界面が電子供与体のどの部分でも 10 nm 以内の距離に位置している理想的な光活性層の電子供与体と電子受容体の構造は、図 1 に示したとおりである。図 1 に示したように、バルクヘテロ接合構造は、光活性によって発生した電子と正孔が移動する距離を最小化するために、電子供与体と電子受容体がともに電極に垂直の方向に整列されていて、電子受容体もやはり

20

【0008】

しかし、実際のバルクヘテロ接合構造は、図 2 に示されたように、電子供与体と電子受容体が海島 (s e a i s l a n d) 構造に相分離されていて、電子受容体の島構造の大きさは、組成比、溶媒種類、乾燥条件などの工程条件によって変わる。

【0009】

それで、電子供与体と電子受容体の構造を人為的に調節するために、電子供与体を塗布した後にナノイムプリントを使用して電子供与体が一定パターンの微細構造を有するようにして、前記電子供与体上に電子受容体を蒸着させる方法が提案された (非特許文献 1)。前記方法は、高分子内での励起子の拡散距離より短い微細パターンを付与することができず、高分子を使用した電子供与体の代りに励起子の拡散距離が相対的に長い低分子有機物質を電子受容体に使用したが、電子受容体を蒸着する時、高価な真空設備と長い工程時間が必要であるという短所があり、太陽電池の効率が非常に低いという問題点がある。

30

【0010】

一方、前記問題点を克服するために、まず、伝導性高分子の電子供与体を塗布した後にナノイムプリントを実施する時、熱を加えて塗布された電子供与体高分子が不溶化するようにして、以後に電子受容体を塗布する時に塗布された電子供与体が溶解しないようにする方法が提案された (非特許文献 2)。しかし、前記方法もナノイムプリントの周期が励起子の拡散距離よりずっと遠い 500 nm ~ 700 nm 程度なので、二重層構造に比較して効率が多少向上したが、バルクヘテロ接合構造と比較すると、むしろ効率が減少する問題があり、電子供与体を不溶化することによって正孔の伝導度が低くなる問題点がある。

40

【0011】

それで、現在まで最高の効率を示しているバルクヘテロ接合構造を使用しながら電子受容体の構造を人為的に調節するためにナノイムプリントと類似のモードを使用して特定有機物質を転写させる方法である微細接触印刷 (m i c r o c o n t a c t p r i n t i n g) 方法を使用する方法が提案された (非特許文献 3)。この方法は、まず自己組織化単分子層 (s e l f - a s s e m b l e d m o n o l a y e r) を製造して、前記自己組織化単分子層上に電子供与体と電子受容体の混合溶液を塗布した後、乾燥する間に自己組織化単分子層との相互作用による定形化された相分離を誘導することで、一般的な相分離と異なり形状が調節された相分離を誘導する方法であるが、ナノイムプリント方法より

50

大きい大きさのパターンのみが可能で、パターンの大きさが小さくなると相分離が自己組織化層に合うように誘導されにくく、光活性層の下に形成された自己組織化単分子層によって抵抗が大きくなり、効率向上に限界がある。

【0012】

一方、ブラシを使用して塗布しようとする光活性有機物を塗布することによって分子配列が誘導されて効率を向上させる方法が開示されたことがあるが（特許文献1）、前記方法は、ロール-ツール-ロール方法による連続工程が可能であるという長所があるが、分子配向の程度に限界があって大きな効率の向上を期待しにくい問題点がある。

【0013】

それで、本発明者等は、前記従来技術の問題点を改善しようと鋭意努力した結果、ナノイムプリント方法を使用して有機太陽電池の光活性層に微細パターンを形成させた後、前記光活性層の微細パターン内部にカソード電極が挿入されるように微細なパターンが形成された前記光活性層にカソード電極物質を塗布して有機太陽電池を製造した場合、光活性層の電子受容体物質の電気的連結と電子供与体物質の配向性向上によって電子伝導度と正孔伝導度を向上させ、従来のバルクヘテロ接合光活性層を使用した有機太陽電池と比較して非常に優れた高いエネルギー変換効率を得ることができることを確認して、本発明を完成した。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

20

【特許文献1】韓国公開特許第10-2008-0021413号公報

【非特許文献】

【0015】

【非特許文献1】D. M. N. M. Dissanayake等、Applied Physics Letters, 2007年, 第90巻, 253502頁

【非特許文献2】M. S. Kim等、Applied Physics Letters, 2007年, 第90巻, 123113頁

【非特許文献3】F. C. Chen等、Applied Physics Letters, 2008年, 第93巻, 023307頁

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

本発明の目的は、ナノイムプリント方式を使用して製造される高いエネルギー変換効率を有する有機太陽電池、及びその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0017】

前記目的を達成するために、本発明は、(a)基板上に透明電極物質を塗布して透明電極を形成する工程、(b)前記形成された透明電極上部に電子供与体物質及び電子受容体物質を溶媒で溶解させた混合物を塗布して光活性層を形成した後、前記形成された光活性層上部にナノイムプリント方式によってパターンを形成する工程、及び(c)前記パターン化された光活性層上部にカソード電極物質を塗布してカソード電極を形成する工程を含む、有機太陽電池の製造方法及び前記方法によって製造され、電子供与体と電子受容体のバルクヘテロ接合構造を有する光活性層を含み、前記光活性層内部にカソード電極物質が挿入されていることを特徴とする有機太陽電池を提供する。

40

【0018】

本発明は、また、(a)ガラス基板上にインジウムスズ酸化物を塗布して透明電極を形成する工程と、(b)前記形成された透明電極上にポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリスチレンスルホネートを塗布して正孔伝達層を形成する工程と、(c)前記形成された正孔伝達層上部にポリ-3-ヘキシルチオフェン及び(6,6)-フェニル-C₆₀-ブチル酸メチルエステルをジクロロベンゼンで溶解させた混合物を塗布して光

50

活性層を形成した後、前記形成された光活性層上部にナノイムプリント方式によってパターンを形成する工程と、(d)前記パターン化された光活性層上部にリチウムフロライドを塗布して電子伝達層を形成する工程、及び(e)前記形成された電子伝達層上部にアルミニウムを塗布してカソード電極を形成する工程とを含む、有機太陽電池を製造する方法及び前記方法によって製造され、ポリ-3-ヘキシルチオフェンと(6,6)-フェニル-C₆₀-ブチル酸メチルエステルのバルクヘテロ接合構造を有する光活性層を含み、前記光活性層内部にカソード電極物質が挿入されていることを特徴とする有機太陽電池を提供する。

【発明の効果】

【0019】

本発明による有機太陽電池製造方法は、電気伝導度が優秀な金属電極を光活性層内部に微細なパターンを使用して挿入させることにより電気伝導度を向上させて、電子受容体物質の凝固による光電流損失を減らすことができ、ナノイムプリント過程で電子供与体の分子配向性を向上させて高効率有機太陽電池を提供することのみならず、製造方法が簡単で、手頃な費用で高い効率を有する太陽電池を提供することによって、環境親和的で、再生可能なエネルギー源を活用することができる有機太陽電池製造に応用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】図1は、理想的な有機太陽電池光活性層構造の概路図である。

【図2】図2は、従来の有機太陽電池のバルクヘテロ接合構造を有する光活性層を示した概路図である。

【図3】図3は、従来のバルクヘテロ接合構造を有する光活性層が形成された有機太陽電池の概路図である。

【図4】図4は、本発明による有機太陽電池を示した概路図である。

【図5】図5は、本発明による有機太陽電池製造方法の手順を示した概路図である。

【図6】図6は、本発明による実施例1及び2で使用したモールドの走査電子顕微鏡写真である。

【図7】図7は、本発明による有機太陽電池の電流-電圧曲線を示したものである。

【発明を実施するための形態】

【0021】

本発明は、(a)基板上に透明電極物質を塗布して透明電極を形成する工程と、(b)前記形成された透明電極上部に電子供与体物質及び電子受容体物質を溶媒で溶解させた混合物を塗布して光活性層を形成した後、前記形成された光活性層上部にナノイムプリント方式によってパターンを形成する工程、及び(c)前記パターン化された光活性層上部にカソード電極物質を塗布してカソード電極を形成する工程とを含む、有機太陽電池の製造方法を提供する。

【0022】

光活性層がバルクヘテロ接合構造を有する一般的な有機太陽電池は、図3に示したように、透明基板1、透明電極層2、正孔伝達層3、電子供与体4と電子受容体5の混合で構成された光活性層6、電子伝達層7及びカソード電極層8で構成される。このような有機太陽電池の光活性層6は、電子供与体物質と電子受容体物質を同時に溶解させることができる溶媒を使用して混合させた後、前記混合物を正孔伝達層3上に塗布して、正孔伝達層3に塗布された混合物から溶媒が蒸発して自発的かつ任意的に相分離が起きながらバルクヘテロ接合構造が形成される。このように形成されたバルクヘテロ接合構造は、正孔伝達層に塗布された混合物の溶媒が蒸発しながら任意的に相分離が発生するので、電子供与体と電子受容体の相は、同時連続的な構造を有することができず、一部の相は、単独に離れていて、電極まで正孔や電子を伝達する道が遮断される。

【0023】

また、光活性層のバルクヘテロ接合構造を形成する時、電子供与体物質の量が電子受容体物質の量に比べて相対的に多い場合、電子供与体は海を、そして電子受容体は島を形成

10

20

30

40

50

する海島構造を有しやすく、反対に電子供与体物質の量が電子受容体物質の量に比べて相対的に少ない場合には、電子供与体は島を、電子受容体は海を形成する海島構造を形成しやすい。現在、最も多く使陽されているポリ(3-ヘキシルチオフェン)電子供与体とPCBM電子受容体を使用する場合にも、PCBMが島を形成する場合が多く、PCBMを通じて電子の伝達がカソード電極まで成り立たなければならないが、電子の伝達経路が塞がっている場合が多くあって効率減少の原因になっている。

【0024】

また、一般的なバルクヘテロ接合構造を有する有機太陽電池は、電子供与体上の構造も任意に形成されるので、電子供与体の分子整列方向も任意に形成されるようになる。電子供与体において正孔の移動は、電子供与体の分子整列方向によって変わるので、一般的なバルクヘテロ接合構造を有する有機太陽電池の任意の分子整列は、正孔の効率的な伝達において好ましくない。さらに、電子受容体での電子移動もやはり、電子受容体の構造によって変わるので、PCBMのような単分子物質を使用する場合では、電子伝達のために分子間の距離が非常に近くなければならなくて、ホッピング機構(hopping mechanism)によって電子が伝達されることより、電子伝達の速度が非常に遅くなる。

【0025】

それで、本発明では、図4に示したように、バルクヘテロ接合構造を有する光活性層上にナノイムプリント方法を使用して光活性層表面に微細パターンを形成させて、微細パターンが形成された光活性層上部に電子伝達層とカソード伝達層を形成することで、カソード電極層が光活性層の微細パターン内部に挿入される構造を有する有機太陽電池を提供する。

【0026】

このような、構造を有する本発明の有機太陽電池は、切断された電子伝達経路を繋ぐことで電子の伝達を容易にして、消滅して消える電子を減らして全体的な光電流を高めることができ、電子の伝達方法がホッピング機構によるものではなく、電子伝導性が非常に優秀な金属からなるカソード電極層に伝達されることによって電子伝達速度が早く、電子伝達抵抗を減らす効果があるだけでなく、ナノイムプリント方法によって光活性層表面に微細パターンを形成させる時、電子供与体分子が垂直方向に整列される効果があり、正孔が透明電極に伝達される過程を容易にすることで、電子伝達抵抗を減らして効率を高めることができる。

【0027】

また、本発明の有機太陽電池は、光を反射させるカソード電極の表面が平たくなく、微細パターンの屈曲が形成されることによって入射した光の中で電子供与体で吸収されないで進行して、カソード電極表面で反射して戻っていく現象を減らすことができ、カソード電極表面で多様な方向に反射を起こし、光をより効率的に使用することができる。

【0028】

本発明による有機太陽電池の製造方法は、まず、基板1上に透明電極物質を塗布して透明電極2を形成させて、該形成された透明電極に上部に電子供与体物質及び電子受容体物質を溶媒で溶解させた混合物を塗布して光活性層6を形成させて、該形成された光活性層6上部にナノイムプリントによってパターンを形成させて、前記パターン化された光活性層6上部にカソード電極物質を塗布してカソード電極8を形成させて製造することができる。

【0029】

本発明において、基板1は、当業界で一般的に使用されるもので、ガラス基板や折り曲げ可能な高分子基板を使用することができる。前記、曲げ可能な高分子基板は、高い化学的安定性、機械的強度及び透明度を有することを特徴とし、好ましくは、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリイミド(polyimide)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリエーテルスルホン(PES)及びポリエーテルイミド(PEI)の中から選択することができる。

【0030】

本発明において、透明電極 2 は、基板 1 上に透明電極物質を塗布して形成される。前記透明電極物質は、インジウムスズ酸化物 (indiumtin oxide、ITO) などの透明酸化物、伝導性高分子、グラフェン (graphene) 薄膜、グラフェン酸化物薄膜、炭素ナノチューブ薄膜のような有機透明電極、金属が結合された炭素ナノチューブ薄膜のような有機・無機結合透明電極などを使用することができる。

【0031】

本発明による光活性層 6 は、電子供与体物質と電子受容体物質を溶媒で溶解させて製造された混合物を正孔伝達層 3 の上部に塗布して形成させる。前記電子供与体物質は、電気伝導性高分子または有機低分子半導体物質などのような有機半導体で、ポリチオフェン (polythiophene)、ポリフェニレンビニレン (polyphenylene vinylene)、ポリフルオレン (polyfluorene)、ポリピロール (polypyrrole)、これらの 2 種以上で構成された共重合体などの伝導性高分子、ペンタセン (pentacene)、アントラセン (anthracene)、テトラセン (tetracene)、ペリレン (perylene)、オリゴチオフェン (oligothiophene)、これらの誘導体などの有機低分子半導体物質であって、好ましくは、ポリ - 3 - ヘキシルチオフェン [poly - 3 - hexylthiophene、P3HT]、ポリ - 3 - オクチルチオフェン [poly - 3 - octylthiophene、P3OT]、ポリパラフェニレンビニレン [poly - p - phenylene vinylene、PPV]、ポリ (ジオクチルフルオレン) [poly (9,9' - dioctylfluorene)]、ポリ (2 - メトキシ, 5 - (2 - エチル - ヘキシルオキシ) - 1,4 - フェニレンビニレン) [poly (2 - methoxy, 5 - (2 - ethyle - hexyloxy) - 1,4 - phenylene vinylene、MEH - PPV]、ポリ (2 - メチル, 5 - (3',7' - ジメチルオクチルオキシ) - 1,4 - フェニレンビニレン) [poly (2 - methyl, 5 - (3',7' - dimethyloctyloxy) - 1,4 - phenylene vinylene、MOMO - PPV] 及びこれらの混合物からなる群から選択することを特徴とする。

【0032】

また、電子受容体物質は、フラーレン (fullerene) またはフラーレン誘導体を主に使用することができ、好ましくは、(6,6) - フェニル - C₆₁ - ブチル酸メチルエステル [(6,6) - phenyl - C₆₁ - butyric acid methyl ester; PCBM]、(6,6) - フェニル - C₇₁ - ブチル酸メチルエステル [(6,6) - phenyl - C₇₁ - butyric acid methyl ester; C70 - PCBM]、フラーレン (fullerene, C₆₀)、(6,6) - チエニル - C₆₁ - ブチル酸メチルエステル [(6,6) - thienyl - C₆₁ - butyric acid methyl ester; ThCBM]、炭素ナノチューブ及びこれらの混合物からなる群から選択することを特徴とする。

【0033】

一方、光活性層 6 を形成するために電子供与体物質と電子受容体物質を同時に溶解させる溶媒は、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン及びこれらの混合物を使用することができるが、これらに限られず、電子受容体物質と電子供与体物質を溶解させることができる溶媒なら使用可能である。

【0034】

前述の物質で製造された電子供与体物質と電子受容体物質の混合物は、正孔伝達層 3 の上部に塗布して、塗布された前記混合物をナノイムプリント方式によってパターンを形成させる。前記ナノイムプリント方式では、正孔伝達層 3 に塗布された前記混合物の溶媒が完全に蒸発する前にナノメートルサイズの微細なパターン構造を有するモールドで前記光活性層の混合物を覆って、毛細管現象によって混合物が微細なパターンの間に吸い上げられるようにした後、溶媒を蒸発させて光活性層の表面にモールドの逆相構造を形成させることができ、また、他の方法では、正孔伝達層 3 の上部に塗布された前記混合物の溶媒が完全に蒸発した後、基板下部に適当な熱を加えて光活性層の混合物を流動させて、前記モ

10

20

30

40

50

ールドで光活性層の混合物を覆ってモールド上部に圧力をかけて押した後、再び引き離して光活性層の表面にモールドの逆形状の構造を形成させることができる。ここで、光活性層4の電子供与体が伝導性高分子の場合には、ナノイムプリント時、温度が電子供与体高分子のガラス転移温度以上であることが好ましい。

【0035】

本発明において、モールド9の模様は、円錐型、円柱型、正六面体、直方体、半円型、中空円柱型(hollow cylinder)、中空六面体型、ナノ線アレイ(nanowire array)などのような多様な模様が可能で、モールド9の材質は、金属、金属酸化物、セラミックス、半導体、熱硬化性高分子などの材質であり得るが、これらに局限されず、モールドの製造が容易であったり、購入が容易であり、価格が手頃なものなら使用可能である。

10

【0036】

また、モールド9は、シリコンウエハーなどを蝕刻工程によって微細パターンに製造する方法、アルミニウムのような金属を酸化させて微細パターンに製造する方法、電子ビーム蝕刻工程(e-beam lithography)を使用して微細パターンに製造する方法、ナノイムプリントや毛細管蝕刻工程(capillary force lithography)などの軟性蝕刻工程(soft lithography)による方法、または前述した前記方法によって製造されたモールドを複製した複製品を使用する方法など、当業界系で使用される多様な方法で製造することができる。

20

【0037】

本発明において、モールドは、パターン周期が $1\mu\text{m}$ 以下のパターン構造を有することを特徴とし、好ましくは、 $0.01\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ である。これは、モールドのパターン周期が $1\mu\text{m}$ 以上の場合には、相分離された電子受容体相の大きさより大き過ぎるので、電子伝達効果が落ちる問題が発生し得、モールドのパターン周期が $0.01\mu\text{m}$ 未満の場合には、励起子の拡散距離より短くて効率向上に対する効果がなく、カソード電極物質が光活性層内部によく挿入されない問題が発生し得る。

【0038】

図5に示したように、本発明による有機太陽電池は、基板上1に透明電極2を形成させた後、該透明電極2上部に正孔伝達物質を塗布して正孔伝達層3を形成する工程をさらに含むことができる。このように形成された正孔伝達層3上部に電子供与体物質及び電子受容体物質を溶媒で溶解させた混合物を塗布して光活性層6を形成した後、前記形成された光活性層上部にナノイムプリント方式によってパターンを形成させて光活性層6上部をパターン化することができる。このようにパターン化された光活性層6上部にすぐカソード電極物質を塗布して有機太陽電池を製造することができる。

30

【0039】

また、他の方法では、前述したように、ナノイムプリント方式によって光活性層6上部にパターンを形成させた後、前記パターン化された光活性層上部に電子伝達物質を塗布して電子伝達層7を形成する工程をさらに含み、前記形成された電子伝達層7上部にカソード電極物質を塗布して有機太陽電池を製造することができる。

40

【0040】

本発明において、正孔伝達層3は、正孔伝達物質を透明電極上部に塗布して形成するので、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)-ポリスチレンスルホネート[poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-polystyrenesulfonate]、ポリアニリン(polyaniline)、銅フタロシアニン(copper phthalocyanine, CuPC)、ポリチオフェニレンビニレン(polythiophenylenevinylene)、ポリビニルカルバゾール(polyvinylcarbazole)、ポリパラフェニレンビニレン(poly-p-phenylenevinylene)、ポリメチルフェニルシラン[poly(methyl phenyl silane)]及びこれらの混合物からなる群から選択することができる。

50

【0041】

本発明において、電子伝達層7は、リチウムフロライド (l i t h i u m f l o u r i d e、LiF)、カルシウム、リチウム、チタン酸化物などの電子伝達物質を使用して、モールドでパターン化された光活性層の上層に塗布して、そこに低い仕事関数を有するカソード電極物質を塗布してカソード電極8を形成する。前記カソード電極物質は、カルシウム、リチウム、アルミニウム、リチウムフロライドとリチウムの合金、アルカリ金属塩、伝導性高分子及びそれらの混合物からなる群から選択することができ、前記電子伝達物質とともに光活性層4に塗布することができる。

【0042】

前述したように、光活性層4にカソード電極を塗布した後、50 ~ 200 で5 ~ 60分間、熱処理を遂行することができる。このような熱処理によって、電子供与体と電子受容体間の適切な相分離を誘導することができ、電子供与体物質の配向を誘導することができる。熱処理温度が、50 未満の場合、電子供与体及び電子受容体の移動度が低くて熱処理効果が微々になり得、熱処理温度が200 以上の場合には、電子供与体物質の劣化によって性能が低下し得るという問題点がある。

【0043】

本発明は、また、前述された製造方法によって製造され、電子供与体と電子受容体のバルクヘテロ接合構造を有する光活性層を含み、前記光活性層内部にカソード電極物質が挿入されていることを特徴とする有機太陽電池に関するものである。

【0044】

本発明による有機太陽電池は、ナノイムプリントによって電気伝導度が優秀な金属電極を光活性層内部に挿入させることで、切断された電子伝達経路を連結して電子の伝達を容易にして、消滅して消える電子を減らして全体的な光電流を高めることができ、電子の伝達方法がホッピング機構によることでもなく、電子伝導性が非常に優秀な金属等の材料で構成されたカソード電極層に伝達することにより、電子伝達速度が早くて、電子伝達抵抗を減らす効果があるだけでなく、ナノイムプリント方法によって光活性層表面に微細パターンを形成させる時、電子供与体分子が垂直方向に整列する効果があり、正孔が透明電極に伝達される過程を容易にすることで、電子伝達抵抗を減らして、エネルギー変換効率を高めることができる。

【0045】

以下、実施例を通じて本発明をさらに詳しく説明する。これら実施は、本発明を例示するためだけのものであって、本発明の範囲がこれら実施例によって制限されないことは、当業界系で通常の知識を有した者において自明であろう。

【実施例】

【0046】

実施例1：乾燥した光活性層にナノイムプリントを適用する有機太陽電池の製造

1-1：正孔伝達層の製造

インジウムスズ酸化物 (I T O) が塗布されたガラス基板をアセトンとアルコールで超音波洗浄機を使用して洗浄した後、酸素プラズマ処理装置 (H a r r i c k P l a s m a 社、P D C - 3 2 G) を使用して酸素雰囲気中でプラズマを発生させて表面の有機物を除去して、インジウムスズ酸化物表面にヒドロキシ基を作って表面を親水性にした。前記のように表面が親水性になったインジウムスズ酸化物上部に、ポリ (3, 4 - エチレンジオキシチオフェン) - ポリスチレンスルホネート (B a y e r 社) をスピンコーティング方法で塗布した後、140 で乾燥させて溶媒を完全に除去してガラス基板に正孔伝達層を形成させた。

【0047】

1-2：光活性層の製造

電子供与体物質であるポリ - 3 - ヘキシルチオフェン [p o l y - 3 - h e x y l t h i o p h e n e、P 3 H T] 30mg と電子受容体物質であるPCBM 21mg をジクロロベンゼン2ml で溶解させて混合物を製造した後、前記混合物を窒素が充填されたグロ

10

20

30

40

50

ープボックス内でスピンコーティングで、実施例 1 - 1 で形成された正孔伝達層の上層に塗布した。塗布された前記混合物の溶媒を完全に蒸発させて光活性層を製造した。

【0048】

1 - 3 : ナノイムプリント工程

モールドは、酸化されたアルミニウムオキサイド (anodized aluminum oxide、AAO) で作られ、モールドのパターン間の距離が $0.2\ \mu\text{m}$ の商業化されたフィルター (Whatman 社、Anodisc) を使用した。図 6 は、前記モールドを走査電子顕微鏡 (SEM) で、 45° 傾斜観察した写真である。実施例 1 - 2 で製造された光活性層が塗布された基板を 150°C に加熱された板の上に位置させて、前記モールドを光活性層上に乗せた後、一定圧力が加えられるように平たい金属板をモールドの上に

10

【0049】

1 - 4 : 電子伝達層とカソード電極の製造

実施例 1 - 3 で製造されたナノイムプリントによってパターン化された光活性層の上部に電子伝達層としてリチウムフロライド (lithium fluoride、LiF) を $1\ \text{nm}$ の厚さで真空蒸着した後、カソード電極としてアルミニウムを $150\ \text{nm}$ の厚さで真空蒸着させて、 150°C で 10 分間熱処理して有機太陽電池を製造した。

【0050】

実施例 2 : 光活性層が乾燥する前にナノイムプリントを適用する有機太陽電池の製造

20

実施例 1 と同一な方法で有機太陽電池を製造するが、実施例 1 - 2 で正孔伝達層に塗布された光活性層の混合物を乾燥させないで、直ちに塗布された光活性層の混合物上にモールドを乗せた状態で混合物の溶媒を乾燥させて有機太陽電池を製造した。

【0051】

比較例 1 : 一般的なバルクヘテロ接合有機太陽電池の製造

実施例 1 と同一な方法で製造するが、実施例 1 の 1 - 3 の工程を除外した方法で有機太陽電池を製造した。

【0052】

比較例 2 : カソード電極塗布前に熱処理した有機太陽電池

実施例 1 と同一な方法で製造するが、実施例 1 の 1 - 3 の工程で前記モールドを使用してナノイムプリントする過程なしに、光活性層が塗布された基板を 150°C に加熱された板上に 2 分間位置させた後、光活性層が塗布された基板を冷却して、前記光活性層上部に電子伝達層及びカソード電極を順次に実施例 1 と同一な過程で形成して有機太陽電池を製造した。

30

【0053】

実験例 1 : 太陽電池の特性比較

実施例 1 及び 2 と比較例 1 及び 2 で各々製造した有機太陽電池をソーラーシミュレータ (solar simulator) (Newport 社、66984) を使用して電流 - 電圧特性を比較した。ソーラーシミュレータは、 $300\ \text{W}$ ゼノンランプ (Newport 社、6258) と AM $1.5\ \text{G}$ フィルター (Newport 社、81088A) を使用し、光の強さは、 $100\ \text{mW}/\text{cm}^2$ で設定した。

40

【0054】

その結果、表 1 と図 7 に示したように、実施例 1 と実施例 2 の有機太陽電池は、比較例 1 と 2 の有機太陽電池に比べて、短絡電流 (short circuit current) が非常に高いことが示された。同時に、実施例 1 のナノイムプリント過程で光活性層を流動させるための熱処理が回路短絡電流の向上に影響を与えるかどうかを確認するために、モールドの使用なしに 2 分間 150°C に熱処理された比較例 2 の太陽電池は、熱処理しない比較例 1 に比べて太陽電池とエネルギー変換効率の効果が無いことが示されることによって、エネルギー変換効率の向上が熱処理時間の追加による影響ではないことが分かった。

50

【 0 0 5 5 】

【 表 1 】

区分	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
エネルギー変換効率(%)	4.41	4.43	3.42	3.53
短絡電流密度(Ma/cm^2)	10.5	10.5	8.45	8.97
開放回路電圧(V)	0.660	0.658	0.636	0.639
曲線因子(fill factor)	0.635	0.640	0.637	0.616

【 0 0 5 6 】

以上で、本発明内容の特定部分を詳しく記述したが、当業界系の通常の知識を有する者において、このような具体的技術は、単に好ましい実施様態であるのみであり、これによって本発明の範囲が制限されるものではないことは、明白であろう。したがって、本発明の実質的な範囲は、添付された請求項とそれらの等価物によって定義される。

10

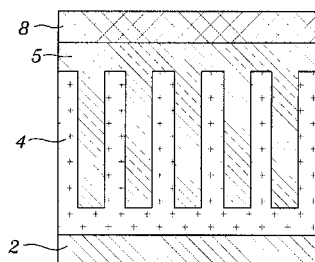
【 符号の説明 】

【 0 0 5 7 】

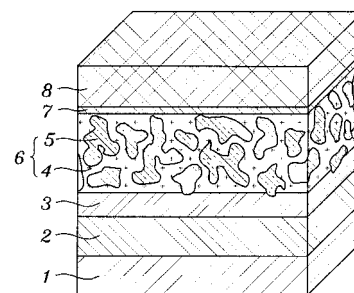
- 1：基板
- 2：透明電極
- 3：正孔伝達層
- 4：電子供与体
- 5：電子受容体
- 6：光活性層
- 7：電子伝達層
- 8：カソード電極
- 9：モールド

20

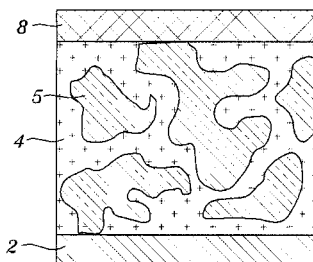
【 図 1 】



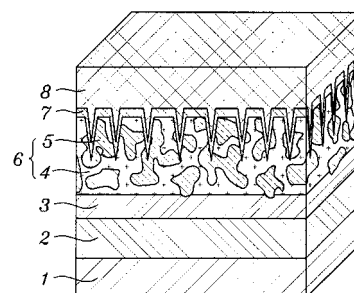
【 図 3 】



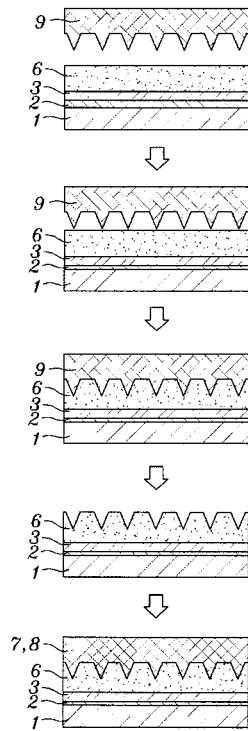
【 図 2 】



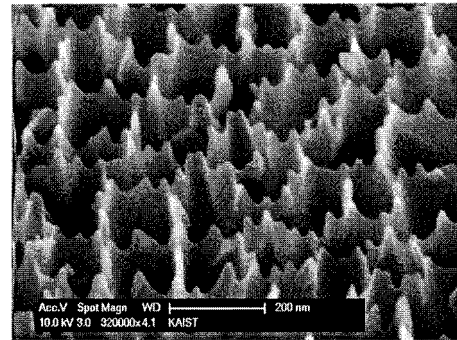
【 図 4 】



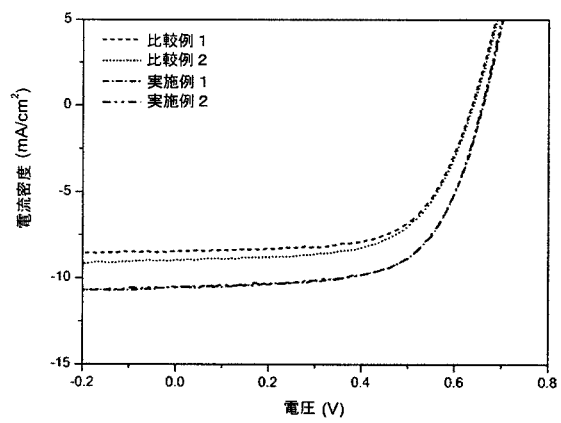
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

- (72)発明者 ジョン ヒ テ
大韓民国 305 - 772 テジョン ユソング - ク チジョク - ドン バンソクマウル 2 ダ
ンジ アpartment ナンバー 201 - 601
- (72)発明者 イ ジェ ヒョン
大韓民国 138 - 738 ソウル ソンパ - ク オグム - ドン サン - ア アpartment ナ
ンバー 3 - 707
- (72)発明者 キム テ ウ
大韓民国 585 - 864 チョルラブク - ド コチャン - グン テサン - ミョン メサン - リ
244 - 9
- (72)発明者 ジャン ホン
大韓民国 500 - 170 グァンジュ ボク - ク ウナン - ドン ウナン アpartment ナ
ンバー 338 - 403

Fターム(参考) 5F051 AA11 CB13 FA02 GA05