



공개특허 10-2022-0119040



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0119040  
(43) 공개일자 2022년08월26일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*H01L 51/42* (2006.01) *H01L 51/00* (2006.01)  
*H01L 51/44* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*H01L 51/424* (2013.01)  
*H01L 51/0005* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7021469
- (22) 출원일자(국제) 2020년12월23일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2022년06월23일
- (86) 국제출원번호 PCT/FR2020/052623
- (87) 국제공개번호 WO 2021/130461  
국제공개일자 2021년07월01일
- (30) 우선권주장  
1915542 2019년12월24일 프랑스(FR)
- (71) 출원인  
드라큘라 테크놀로지스  
프랑스, 발랑스 26000, 지에이이 모차르트 2, 조  
르주 오릭 뤼 3
- (72) 발명자  
벤 드킬, 사독  
프랑스, 발랑스 26000, 마디에 드 몽자우 뤼 76  
크뤼송, 브리스  
프랑스, 길히란트 그랑주 07500, 임파쎄 데 세리  
제 58
- (74) 대리인  
허용록

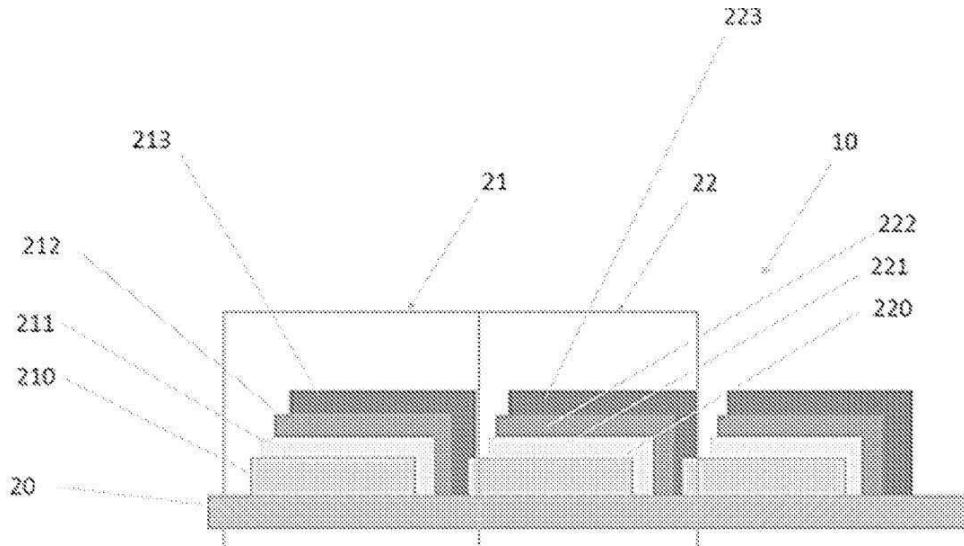
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 광기전 모듈

### (57) 요 약

본 발명은 유리 기판 또는 종합체 재료로 제조된 기판 및 상기 기판 상의 적어도 2개의 광기전 전지들인 제1 광기전 전지 및 제2 광기전 전지를 포함하는 광기전 모듈에 관한 것이다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류

*H01L 51/0026* (2013.01)

*H01L 51/0037* (2013.01)

*H01L 51/0047* (2013.01)

*H01L 51/441* (2013.01)

*H01L 51/448* (2013.01)

*Y02E 10/549* (2020.08)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

광기전 모듈(10)로서,

유리 또는 중합체 재료로 제조된 기판(20),

상기 기판(20) 상의 적어도 2개의 광기전 전지들(21, 22)인 제1 광기전 전지(21) 및 제2 광기전 전지(22)를 포함하며, 상기 2개의 광기전 전지들(21, 22) 각각은,

i. 상기 기판(20)을 덮는 인듐-주석 산화물의 캐소드 층(210, 220),

ii. 산화아연 또는 알루미늄-도핑된 산화아연의 제1 계면층(211, 221) - 상기 제1 계면층(211, 221)은 상기 캐소드(210, 220)를 덮음 -,

iii. 상기 제1 계면층(211, 221)을 덮는 광기전 활성층(212, 222), 및

iv. 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 및 나트륨 폴리(스티렌 설포네이트)의 중합체 블렌드를 포함하는 제2 계면층(213, 223) - 상기 제2 계면층(213, 223)은 애노드를 구성하고 상기 광기전 활성층(212, 222)을 덮고, 상기 제2 계면층(213, 223)은 연속적이며, 유기 섬유 구조 및 100 nm 내지 400 nm의 평균 두께를 가짐 - 을 포함하며,

상기 제1 광기전 전지(21)의 상기 제2 계면층(213)은 상기 제2 광기전 전지(22)의 상기 인듐-주석 산화물 층(220)과 접촉하는, 광기전 모듈(10).

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제2 계면층들(213, 223)은 100 Ω/□ 내지 600 Ω/□ 사이의 스퀘어 저항(square resistance)을 갖는, 광기전 모듈(10).

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제2 계면층들(213, 223)은 5 nm 이하의 거칠기 Ra를 갖는, 광기전 모듈(10).

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 광기전 활성층들(212, 222)은 폴리(티에노[3,4-b]-티오펜과 연관된 메틸 [6,6]-페닐-C61-부타노에이트를 포함하는 중합체 블렌드를 포함하는, 광기전 모듈(10).

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 기판(210)은 가요성인, 광기전 모듈(10).

#### 청구항 6

가벼운 스포츠 장비, 유모차, 포장, 특히 고급 포장, 수화물, 가죽 제품, 실내 장식, 전자 제품, 판매 시점(point-of-sale) 광고 패널, 개인 보호 장비, 장갑, 장난감 및 에듀테인먼트, 가구, 햇빛 가리개, 직물, 자전거 및 자동차와 같은 제품에서의 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따라 정의된 상기 광기전 모듈(10)의 용도.

#### 청구항 7

1000 lux 이하의 복사 하에서의 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따라 정의된 상기 광기전 모듈(10)의 용도.

#### 청구항 8

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 정의된 광기전 모듈(10)을 제조하는 방법으로서,

- a) 유리 또는 중합체 재료로 제조된 기판(20)을 제공하는 단계;
- b) 상기 기판(20) 상에 2개의 인듐-주석 산화물 층들(210, 220)을 형성하는 단계 - 상기 인듐-주석 산화물 층들(210, 220) 둘 모두는 상기 광기전 전지들(21, 22) 각각의 캐소드를 구성함 -;
- c) 2개의 제1 계면층들(211, 221)을 형성하는 단계 - 상기 2개의 제1 계면층들(211, 221) 둘 모두는 상기 인듐-주석 산화물 층들(220) 각각 상에 형성됨 -;
- d) 2개의 활성 광기전 층들(212, 222)을 형성하는 단계 - 상기 광기전 활성층들(212, 222) 둘 모두는 상기 제1 계면층들(211, 221) 각각 상에 형성됨 -;
- e) 2개의 제2 계면층들(213, 223)을 형성하는 단계 - 상기 제2 계면층들(213, 223) 둘 모두는 상기 광기전 활성 층들(212, 222) 각각 상에 형성되고 상기 광기전 전지들(21, 22) 각각의 애노드를 구성함 - 를 포함하며;

상기 방법은, 단계 c) 내지 단계 e)가 각각 디지털 잉크젯 인쇄에 의해 잉크 조성물들을 증착시키고 이어서 열 처리함으로써 수행되고, 단계 e)에 사용된 상기 잉크 조성물은 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 및 나트륨 폴리(스티렌 설포네이트)의 중합체 블렌드를 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.

#### 청구항 9

제8항에 있어서, 상기 광기전 활성층들(212, 222)의 세정은 에탄올, 부탄올, 메탄올, 아이소프로판올 및 에틸렌 글리콜로부터 선택된 용매를 사용하여 단계 d)와 단계 e) 사이에서 수행되는, 방법.

#### 청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 단계 c) 내지 단계 e)는,

- c) 산화아연 나노입자 또는 알루미늄-도핑된 산화 아연(AZO) 나노입자를 포함하는 제1 잉크 조성물을 상기 2개의 인듐-주석 산화물 층들(210, 220) 각각 상에 디지털 잉크젯 인쇄에 의해 증착시키고, 이어서 열 처리하여, 상기 제1 2개의 계면층들(211, 221)을 형성하는 단계;
- d) 폴리(티에노[3,4-b]-티오펜)과 조합된 메틸 [6,6]-페닐-C61-부타노에이트를 포함하는 중합체 블렌드를 포함하는 제2 잉크 조성물을 상기 제1 2개의 계면층들(211, 221) 상에 디지털 잉크젯 인쇄에 의해 증착시켜, 상기 2개의 광기전 활성층들(212, 222)을 형성하는 단계; 및
- e) 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 및 나트륨 폴리(스티렌 설포네이트)의 중합체 블렌드를 포함하는 제3 잉크 조성물을 상기 2개의 광기전 활성층들(212, 222) 상에 디지털 잉크젯 인쇄에 의해 증착시키고, 이어서 열 처리하여, 상기 2개의 제2 계면층들(213, 223)을 형성하는 단계와 같이 수행되는, 방법.

#### 청구항 11

제10항에 있어서, 단계 c) 내지 단계 e)의 열 처리들은 70°C 내지 130°C의 온도에서 1분 내지 5분의 시간 동안 수행되는 어닐링 처리들인, 방법.

#### 청구항 12

제11항에 있어서,

단계 c)의 열 처리는 85°C의 온도에서 3분 동안 핫 플레이트 상에서 수행되고;

단계 d)의 열 처리는 85°C의 온도에서 2분 동안 핫 플레이트 상에서 수행되고;

단계 e)의 열 처리는 120°C의 온도에서 1분 내지 5분 동안 핫 플레이트 상에서 수행되는, 방법.

#### 청구항 13

제8항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 2개의 인듐-주석 산화물 층들(220)을 제조하는 단계 b)는 진공 증착에 의해 수행되는, 방법.

#### 청구항 14

제10항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 디지털 잉크젯 인쇄 증착의 단계 c) 내지 단계 e)는 주변 공기 대

기(ambient air atmospheres) 하에서 수행되는, 방법.

### 청구항 15

제10항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 제3 잉크 조성물을 디지털 잉크젯 인쇄에 의해 증착시키는 단계 e)는 20°C에서 10 mPa.s 미만의 점도를 갖는 잉크를 증착시킴으로써 수행되고, 상기 잉크는,

- 상기 조성물의 총 부피에 대해, 90 부피% 내지 98 부피%의 나트륨 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)-폴리(스티렌 설포네이트)의 용액, 및
- 총 부피에 대해 2 부피% 내지 10 부피%의 첨가제 조성물을 포함하며, 상기 첨가제 조성물은,
  - 상기 첨가제 조성물 내의 모든 첨가제들의 총 부피에 대해 2 부피% 내지 5 부피%의 계면활성제,
  - 상기 첨가제 조성물 내의 모든 첨가제들의 총 부피에 대해 0.8 부피% 내지 2 부피%의 에틸렌 글리콜,
  - 상기 첨가제 조성물 내의 모든 첨가제들의 총 부피에 대해 0.4 부피% 내지 1 부피% 사이의 에탄올아민, 및
  - 상기 첨가제 조성물 내의 모든 첨가제들의 총 부피에 대해 0.8 부피% 내지 2 부피%의 글리세롤을 포함하는, 방법.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 광기전 모듈에 관한 것으로, 특히 복수의 유기 광기전 전지들(보통 두문자어 OPC로 지칭됨)을 포함하는 광기전 모듈에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 참고문헌의 목록

- [0003] [1] Sharaf Sumaiya, Kamran Kardel, 및 Adel El-Shahat. "잉크젯 인쇄에 의한 유기 태양 전지 - 개요 (Organic Solar Cell by Inkjet Printing - An Overview)". 53, Georgia, USA: Technologies, 2017, Vol. 5.
- [0004] [2] Peng, X., Yuan, J., Shen, S., Gao, M., Chesman, A. S. R., & Yin, H. (2017). "잉크젯 인쇄에 의해 제조된 페로브스카이트 및 유기 태양 전지: 진행 상황 및 전망(Perovskite and Organic Solar Cells Fabricated by Inkjet Printing: Progress and Prospects)", Adv. Funct. Mater. 2017, 1703704
- [0005] [3] 2015년 6월 25일자로 출원되고 2015년 12월 30일자로 공개된, DRACULA TECHNOLOGIES의 유럽 특허 출원 EP2960957
- [0006] [4] Maisch, P., Tam, K. C., Lucera, L., Egelhaaf, H. J., Scheiber, H., Maier, E., & Brabec, C. J. (2016). "고효율 반투명 유기 태양 전지용 전극으로서 잉크젯 인쇄된 은 나노와이어 퍼콜레이션 네트워크 (Inkjet printed silver nanowire percolation networks as electrodes for highly efficient semitransparent organic solar cells)". Organic Electronics: Physics, Materials, Applications, 38, 139-143. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.08.006>.

#### 발명의 내용

[0007] 본 발명의 목적들 중 하나는 종래 기술의 광기전 모듈 및 이의 제조 방법의 단점을 적어도 부분적으로 개선하는 것이다.

#### 도면의 간단한 설명

[0008] 도 1은 종래의 구조의 광기전 전지의 개략적인 단면도를 나타낸다.

도 2는 본 발명에 따른 특정 모드에 따른 광기전 전지들을 포함하는 광기전 모듈의 개략적인 단면도를 나타낸다.

도 3은 현재의 기술 수준의 광기전 전지들을 포함하는 모듈과, 본 발명에 따른 특정 모드에 따른 광기전 전지들을 포함하는 광기전 모듈 간의 비교를 나타낸다.

도 4는 본 발명에 따른 특정 모드에 따른 광기전 전지들을 포함하는 광기전 모듈의 개략적인 평면도를 나타낸다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0009] 유기 광기전 전지는, 본 발명의 의미에서, 적어도 활성층이 유기 재료로 구성된 광기전 전지를 의미한다.
- [0010] 유기 광기전 전지들을 갖는 광기전 모듈들은 태양광 발전 분야에서 진정한 관심을 나타낸다. 실제로, 실리콘, 구리, 인듐, 갈륨, 셀레늄, 또는 카드뮴 텔루라이드와 같은 광기전 전지에서 일반적으로 사용되는 무기 반도체를 대체할 가능성은, 실현될 수 있는 시스템 수를 증가시키고, 따라서 사용 가능성을 증가시킨다. 여러 유기 광기전 전지 전지를 갖는 시장성 있는 광기전 모듈의 개발은 현재 주요 과제이다.
- [0011] 최근에, 유기 광기전 전지의 개발은 이들의 구현을 위한 잉크젯 인쇄 기술의 사용을 통해 진화되었다[1], [2]. 또한, 2014년에, 출원인은 이들 전지의 층들의 부분을 인쇄하기 위해 그 기술을 사용하여 광기전 전지를 제조하는 방법을 개발하였다[3].
- [0012] 초기에, 다수의 연구는, 보통 두문자어 PEDOT:PSS로 지정된, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 및 나트륨 폴리(스티렌 살포네이트)의 중합체 블렌드를 포함하는 잉크의 잉크젯 인쇄에 의한 계면층의 실현에 중점을 두었다. 나중에, 이 분야의 연구는 보통 2개의 유기 재료들 - 하나는 전자 공여체이고 다른 하나는 전자 수용체 -로 구성되는 광기전 활성층의 잉크젯 인쇄에 중점을 두었다. 유기 성질의 활성층에 대해, P3HT:PCBM(P3HT는 폴리(3-헥실티오펜)을 나타내고 PCBM은 메틸의 [6,6]-페닐-C71-부타노에이트를 나타냄)이 통상적으로 사용된다.
- [0013] 도 1에 도시된 바와 같이, 현재 사용되는 일반적인 또는 종래의 광기전 전지(1)에서, 예를 들어 PEDOT:PSS로 제조되는 제1 계면층(9)은, 애노드 역할을 하고 그 자체가 기판에 적용되는 인듐 주석 산화물 층(3)(ITO)에 적용된다. 제1 계면층(9) 위에는 예를 들어 P3HT:PCBM을 기반으로 할 수 있는 광기전 활성층(5)이 적용되고, 이 광기전 활성층(5) 위에는 제2 계면층(6)이 적용되며, 이 제2 계면층(6) 위에는 이 층이 잉크젯 인쇄에 의해 적용될 때 보통 알루미늄 또는 은으로 제조되는 불투명 상부 전극(7)이 적용되며, 이는 여기서 캐소드 역할을 한다.
- [0014] 현재 역 구조를 갖는 광기전 전지도 있다. 종래의 구조와 비교하여 주요 차이점은 PEDOT:PSS의 계면층이 활성층과 애노드인 상부 전극 사이에 위치된다는 점이다. 역-구조의 광기전 전지는 통상적으로 구조화된 광기전 전지보다 더 양호한 공기 안정성의 이점을 갖고, 또한 일반적으로 더 높은 변환 효율을 갖는다는 점에 유의해야 한다.
- [0015] 본 발명의 의미에서, 광기전 전지의 변환 효율은, 주어진 스펙트럼 분포 및 강도에 대해 입사 광 출력에 걸쳐 전지에 의해 전달되는 최대 전력의 비율을 의미한다.
- [0016] 또한, 현재의 기술 수준의 광기전 모듈이 외부 복사에 노출될 때, 즉, 2000 lux 초과의 광 강도 및 특히 100000 Lux와 대략 동일한 광 강도와 동등한  $100 \text{ mW/cm}^2$ 의 출력을 갖는 노출의 광 강도에 대응하는 표준 조건 AM1.5 하의 복사에 노출될 때,
- [0017] 전술한 높은 변환 효율이 보장된다는 것에 유의해야 한다. 특히, 다수의 광-생성 전하는 특히 축적 현상을 최소화하기 위해 활성층에서 광-생성 전하의 양호한 수집을 보장하기 위해 매우 높은 전기 전도성을 갖는 애노드의 사용을 필요로 한다. 특히, 다수의 광-생성 전하는 특히 계면층들의 레벨에서 축적 현상을 최소화하기 위해 광-생성 전하의, 활성층에서의, 양호한 수집을 보장하기 위해 매우 높은 전기 전도성을 갖는 애노드의 사용을 필요로 한다. 이는, 일반적으로, 역 구조의 경우, 상부 전극(또는 애노드)이 불투명하고 은으로 제조되는 이유이다. 이 경우, 변환 효율은 유기 광기전 전지에 대해 15 내지 17%의 실험실-규모 값에 도달할 수 있다. 그러나, 산업적 규모에서, 변환 효율은, 제조된 광기전 모듈의 이 시간에, 절반 이하이다.
- [0018] 그러나, 현재의 기술 수준의 광기전 모듈은 1000 lux와 동등한,  $0.3 \text{ mW/cm}^2$  미만의 전력인 실내 복사 하에서 효과적으로 사용될 수 없다.
- [0019] 이러한 낮은 변환 효율은, 광기전 모듈이 실내 복사에 노출될 때, 특히, 현재의 기술 수준의 유기 광기전 전지를 포함하는 광기전 모듈이 유기 광기전 전지 및 따라서 광기전 모듈을 형성하는 층들의 수로 인해 높은 직렬 저항을 갖고 불충분하게 높은 션트 저항을 갖는다는 사실에 기인하며, 션트 저항은 광 강도가 감소함에 따라 계속 감소한다. 따라서, 이들 저항 레벨은 현재의 기술 수준의 유기 광기전 모듈의 성능 및 충전율을 최적화하지 않는다. 실제로, 션트 저항은 광기전 모듈의 더 양호한 출력 전력 및 양호한 충전율을 위해 충분히 커야 하는 것으로 알려져 있다. 실제로, 낮은 션트 저항에서, 전류가 강하게 봉괴되며, 이는 전력 손실이 높고 충전율이

낮음을 의미한다.

[0020] 또한, 예를 들어, 현재의 기술 수준의 광기전 모듈의 낮은 변환 효율은 또한 이들이 높은 데드 표면을 갖는다는 사실에 기인하며, 그 이유는, 광기전 모듈의 유기 광기전 전지를 각각의 상이한 구성 층들의 층착이 엇갈린 방식으로 기판에 적용되어서, 유기 광기전 전지의 각각의 층이, 액체 상태에서 층착된 재료의 역 피드백 효과에 의해 야기될 수 있는 단락 회로의 생성을 피하기 위해 기판과 부분적으로 접촉하기 때문이다. 결과적으로, 현재의 기술 수준의 광기전 모듈은 입사광 강도가 낮을 때 충분한 광전류의 생성을 허용하지 않는 작은 활성 표면을 갖는다.

[0021] 따라서, 입사광 강도가 제한되는 실내 복사에 적합한 유기 광기전 전지를 포함하는 현재의 기술 수준에서 유기 광기전 모듈은 없다.

[0022] 따라서, 본 발명의 목적들 중 하나는 종래 기술의 광기전 모듈 및 이의 제조 방법의 단점을 적어도 부분적으로 개선하는 것이다.

[0023] 제1 양태에 따르면, 본 발명은 광기전 모듈에 관한 것으로, 광기전 모듈은,

[0024] 유리 또는 중합체 재료로 제조된 기판,

[0025] 상기 기판 상의 적어도 2개의 광기전 전지인 제1 광기전 전지 및 제2 광기전 전지를 포함하며, 상기 2개의 광기전 전지들 각각은,

[0026] i. 상기 기판을 덮는 인듐-주석 산화물의 캐소드 층,

[0027] ii. 산화아연 또는 알루미늄-도핑된 산화아연의 제1 계면층 - 상기 제1 계면층은 상기 캐소드를 덮음 -,

[0028] iii. 상기 제1 계면층을 덮는 광기전 활성층, 및

[0029] iv. 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 및 나트륨 폴리(스티렌 설포네이트)의 중합체 블렌드를 포함하는 제2 계면층 - 상기 제2 계면층은 애노드를 구성하고 상기 광기전 활성층을 덮고, 상기 제2 계면층은 연속적이며, 유기 섬유 구조 및 100 nm 내지 400 nm의 평균 두께를 가짐 - 을 포함하고,

[0030] 제1 광기전 전지의 제2 계면층은 제2 광기전 전지의 인듐-주석 산화물 층과 접촉한다.

[0031] 이 제1 양태에 따르면, 본 발명에 따른 모듈은, 실내 복사 하에서 광기전 모듈을 효과적으로 사용할 수 있기에 충분한, 14% 내지 21%의 변환 효율을 갖는다. 특히, 본 발명에 따른 광기전 모듈에서, 광-생성 전하 순실은 최소화되고, 광기전 모듈의 전체적인 안정성을 갖기 위해 유기 광기전 전지의 상이한 층들 사이에서의 이들의 수송은 개선된다. 실제로, 유기 광기전 모듈의 일반적인 안정성은 유기 광기전 모듈의 유기 광기전 전지들 각각을 구성하는 상이한 층들의 고유 안정성뿐만 아니라, 이들 층 각각 사이의 계면의 안정성에도 의존한다. 또한, 본 발명에 따른 광기전 모듈에서, 애노드로서 은 층을 없애고 제2 계면층 및 애노드로서 사용되는 단일 층을 갖는 것은, 현재의 기술 수준에서 사용되는 것들보다 더 적은 계면들을 포함하는 유기 광기전 전지를 생성한다. 따라서, 광-생성 전하를 순실할 위험이 감소되고 계면 산화의 위험도 감소된다.

[0032] 또한, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 및 나트륨 폴리(스티렌 설포네이트)의 중합체 블렌드를 포함하는 층이 여기서 애노드로서 사용되며, 예를 들어 은 층과 같은 애노드의 역할을 하는 데 통상적으로 사용되는 높은 전도성 재료를 포함하는 층은 사용되지 않는데, 그 이유는, 높은 전도성 재료를 포함하는 층을 광기전 활성층 상에 직접 적용함으로써, 활성층을 통해 이러한 높은 전도성 재료를 기반으로 하는 입자(예를 들어 금속 은 나노입자)의 침투의 위험이 있기 때문이며; 이는 단락 회로로 이어질 수 있다.

[0033] 화학 반응, 일반적으로 산화는, 온도에 의해 활성화되고 활성층/금속 전극 계면에서 발생할 수 있다. 이 문제는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 및 나트륨 폴리(스티렌 설포네이트)의 중합체 블렌드를 포함하는 층으로 구성되는 전극을 활성층에 적용할 때 존재하지 않는다.

[0034] 또한, 실내 복사의 경우, 션트 저항이 특히 유기 광기전 전지의 성능에 중요하며 이 저항이 층전율을 제한하는 것으로 이미 잘 알려져 있다. 이어서, 50 내지 1000 lux 사이에서 높고 안정적인 층전율, 특히 65% 내지 73%를 갖기 위해, 본 발명에 따른 광기전 모듈은 현재의 기술 수준의 광기전 모듈보다 더 높은 션트 저항을 갖고 현재의 기술 수준의 광기전 모듈보다 더 낮은 직렬 저항을 갖는다.

[0035] 또한, 본 발명에 따른 광기전 모듈은 애노드로서 은 층을 포함하지 않기 때문에, 이러한 광기전 모듈은 선행 기술의 광기전 모듈에서보다 낮은 데드 표면 및 더 높은 활성 표면을 갖는다.

- [0036] 본 발명의 의미에서, 테드 표면은, 광기전 모듈을 구성하는 유기 광기전 전지를 각각의 제조를 위해 증착된 층들의 세트를 고려하는 광기전 모듈의 총 표면에서 활성 표면을 뺀 것을 의미한다. 테드 표면은 유기 광기전 전지를 각각 사이의 상호연결의 영역에 대응하며, 상호연결 영역은 활성 표면 외부에 있다.
- [0037] 본 발명의 의미에서, 활성 표면은 광기전 모듈을 구성하는 유기 광기전 전지를 각각을 형성하는 다양한 중첩된 층들에 공통적인 표면을 의미한다. 활성 표면은 전극들을 포함하고, 따라서 2개의 상부 및 하부 전극들의 표면에 의해 범위가 정해진다.
- [0038] 은 층이 더 이상 애노드로서 사용되지 않는다는 사실은 더 큰 표면적을 갖는 층이 적용될 수 있게 한다. 따라서, 본 발명에 따른 광기전 모듈의 전력이 개선되고, 생성된 광전류는 증가된다. 특히, 본 발명에 따른 광기전 모듈은 애노드로서 은 층을 사용하는 모듈들의 구성에 비해 20 내지 30% 더 큰 활성 표면을 갖는다. 애노드로서의 은 층의 제거 및 이러한 제2 계면층의 존재는 본 발명에 따른 광기전 모듈이 70% 초과의 충전율을 갖도록 한다.
- [0039] 또한, 은 층이 애노드로서 사용되지 않는다는 사실은, 이러한 은 층을 애노드로서 포함하는 배경 기술의 모듈들에 비해, 더 적은 계면, 및 따라서 더 양호한 안정성 및 더 낮은 제조 비용을 갖는 모듈을 갖는 이점을 갖는다.
- [0040] 또한, 본 발명에 따른 모듈에서, 제2 계면층과 인듐-주석 산화물 층 사이의 직렬 저항은 낮으며, 이는 전지들 사이의 양호한 상호연결을 보장한다.
- [0041] 바람직하게는, 제2 계면층은 투명하고 0.6 미만의 투명도 계수를 갖는다. 따라서, 모듈의 광자 흡수 계수는 증가되고, 이에 의해 모듈의 성능은 개선된다.
- [0042] 바람직하게는, 기판은 투명하고, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 및 나트륨 폴리(스티렌-설포네이트)의 중합체 블렌드를 포함하는 제2 계면층도 투명하다. 따라서, 광기전 모듈에 포함된 유기 광기전 전지를 각각의 변환 효율을 추가로 개선하기 위해 광기전 모듈의 양면 상에 광-생성 부하를 생성하는 것이 가능하다.
- [0043] 본 발명의 특정 모드에서, 통상적인 복사 조건 하에서, 즉 모듈이 AM 1.5 태양 스펙트럼에 노출될 때, 본 발명에 따른 광기전 모듈에 의해 생성된 전하의 수는 현재 사용되는 광기전 모듈들에 비해 유리하게 제한된다. 역 구조를 갖는 유기 광기전 전지를 갖는 현재 사용되는 광기전 모듈에서, 광-생성 전하의 양호한 추출 및 모듈의 양호한 동작을 위해, 높은 전기 전도성을 갖는 상부 금속 전극을 애노드로서 갖는 것이 필요하다. 그러나, 본 발명의 모듈의 광기전 전지들은 이 금속 전극을 포함하지 않는다. 본 발명에서, 각각의 광기전 전지에서, 애노드로서 작용하는 것은 제2 계면층이며, 이는 광기전 모듈이 실내 복사(일반적으로 1000 lux 이하)에 노출될 때 전하의 추출 및 광기전 전지의 다른 층들로의 이들의 수송 둘 모두를 보장하기 위해 충분한 전기 전도성을 갖는다. 따라서, 광기전 모듈이 실내 복사 하에서 최적으로 동작할 수 있게 하기 위해, 이 실시형태에서, 제2 계면층은  $100 \Omega/\square$  내지  $600 \Omega/\square$  사이의 스퀘어 저항(square resistance)을 갖는다.
- [0044] 본 발명의 특정 실시형태에서, 변환 효율은 추가로 개선된다. 따라서, 이 실시형태에서, 제2 계면층들은 5 nm 이하의 거칠기 Ra를 갖는다.
- [0045] 본 발명의 특정 실시형태에서, 광기전 활성층들은 폴리(티에노[3,4-b]-티오펜과 연관된 메틸 [6,6]-페닐-C61-부타노에이트를 포함하는 중합체 블렌드를 포함한다.
- [0046] 본 발명의 특정 모드에서, 광기전 모듈이 상이한 물체들에 적용될 수 있고 모듈이 이들에 순응할 수 있는 것이 유리하다. 따라서, 이 실시형태에서, 기판은 가요성이다.
- [0047] 제2 양태에 따르면, 본 발명은 가벼운 스포츠 장비, 유모차, 포장, 특히 고급 포장, 수화물, 가죽 제품, 실내 장식, 전자 제품, 판매 시점(point-of-sale) 광고 패널, 개인 보호 장비, 장갑, 장난감 및 애듀테인먼트, 가구, 햇빛 가리개, 직물, 자전거 및 자동차와 같은 제품에서의, 전술된 광기전 모듈의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 또한 1000 lux 이하의 복사 하에서의 전술된 광기전 모듈의 용도에 관한 것이다.
- [0048] 제3 양태에 따르면, 본 발명은 위에서 정의된 바와 같은 광기전 모듈을 제조하기 위한 방법에 관한 것이며, 본 방법은,
- [0049] a) 유리 또는 중합체 재료로 제조된 기판을 제공하는 단계,
- [0050] b) 상기 기판 상에 2개의 인듐-주석 산화물 층들을 형성하는 단계 - 상기 인듐-주석 산화물 층들 각각은 상기 광기전 전지를 각각의 캐소드를 구성함 -;

- [0051] c) 2개의 제1 계면층들을 형성하는 단계 - 상기 2개의 제1 계면층들 각각은 상기 인듐-주석 산화물 층들 각각 상에 제조됨 -;
- [0052] d) 2개의 광기전 활성층들을 제조하는 단계 - 상기 광기전 활성층들 각각은 상기 제1 계면층들 각각 상에 제조됨 -;
- [0053] e) 2개의 제2 계면층들을 제조하는 단계 - 상기 제2 계면층들 각각은 상기 광기전 활성층들 각각 상에 제조되고 상기 광기전 전지들 각각의 애노드를 구성함 - 를 포함하며;
- [0054] 본 방법은, 단계 c) 내지 단계 e)가 각각 디지털 잉크젯 인쇄에 의해 잉크 조성물들을 증착시키고 이어서 열 처리함으로써 수행되고, 단계 e)에 사용된 상기 잉크 조성물은 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 및 나트륨 폴리(스티렌 설포네이트)의 중합체 블렌드를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0055] 이러한 제3 양태에 따르면, 본 발명에 따른 광기전 모듈의 제조를 위해, 일반적으로 은 층, 또는 특히 역 구조를 갖는 유기 광기전 전지 내의 애노드로서 사용되는 유사한 층을 어닐링하는 데 현재 사용되는 130°C보다 높은 열 처리를 수행할 필요가 없다. 열 처리를 사용하지 않는 이점은 유기 광기전 전지의 다른 층들이 높은 온도에 의해 영향을 받지 않는다는 것이다. 예를 들어, 유리 전이 온도가 130°C 미만인 기판을 포함하는 광기전 모듈이 사용될 수 있다.
- [0056] 본 발명의 특정 모드에서, 유기 광기전 전지들의 층들 각각 사이의 직렬 저항을 추가로 감소시키기 위해. 따라서, 이 실시형태에서, 단계 d)와 단계 e) 사이에서, 광기전 활성층의 세정은 에탄올, 부탄올, 메탄올, 아이소프로판올 및 에틸렌 글리콜로부터 선택된 용매를 사용하여 수행된다.
- [0057] 본 발명의 특정 실시형태에서, 빠르고 경제적이고 안정적이고 쉽게 재현가능한 제조 방법이 바람직하다. 따라서, 이 실시형태에서, 단계 c) 내지 e)는 하기와 같이 수행된다:
- [0058] c) 산화아연 나노입자 또는 알루미늄-도핑된 산화 아연(AZO) 나노입자를 포함하는 제1 잉크 조성물을 2개의 인듐-주석 산화물 층들 각각 상에 디지털 잉크젯 인쇄에 의해 증착시키고, 이어서 열 처리하여, 제1 2개의 계면층들을 형성하는 단계;
- [0059] d) 폴리(티에노[3,4-b]-티오펜)과 조합된 메틸 [6,6]-페닐-C61-부타노에이트를 포함하는 중합체 블렌드를 포함하는 제2 잉크 조성물을 제1 2개의 계면층들 상에 디지털 잉크젯 인쇄에 의해 증착시켜, 2개의 광기전 활성층들을 형성하는 단계; 및
- [0060] e) 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 및 나트륨 폴리(스티렌 설포네이트)의 중합체 블렌드를 포함하는 제3 잉크 조성물을 2개의 광기전 활성층들 상에 디지털 잉크젯 인쇄에 의해 증착시키고, 이어서 열 처리하여, 2개의 제2 계면층들을 형성하는 단계.
- [0061] 또한, 이 실시형태에서, 바람직하게는 단계 c) 내지 단계 e)의 열 처리들은 70°C 내지 130°C의 온도에서 1분 내지 5분의 시간 동안 수행되는 어닐링 처리들이다.
- [0062] 바람직하게는, 이 실시형태에서:
- [0063] 단계 c)의 열 처리는 85°C의 온도에서 3분 동안 핫 플레이트 상에서 수행되고;
- [0064] 단계 d)의 열 처리는 85°C의 온도에서 2분 동안 핫 플레이트 상에서 수행되고;
- [0065] 단계 e)의 열 처리는 120°C의 온도에서 1분 내지 5분 동안 핫 플레이트 상에서 수행된다.
- [0066] 바람직하게는, 이 실시형태에서, 2개의 인듐-주석 산화물 층들을 제조하는 단계 b)는 진공 증착에 의해 수행된다.
- [0067] 현재, 산소 및 수증기의 존재 하에서의 화학 반응은 광기전 모듈의 성능을 저하시키고 소위 S-형상을 생성할 수 있으며, 이는 광기전 모듈의 충전율의 상당한 저하를 초래한다. 따라서, 본 발명에 따른 방법을 사용하고 본 발명의 특정 모드에서, 디지털 잉크젯 인쇄 증착의 단계 c) 내지 단계 e)는 주변 공기 대기(ambient air atmospheres) 하에서 수행된다.
- [0068] 바람직하게는, 디지털 잉크젯 인쇄에 의해 제3 잉크 조성물을 증착시키는 단계 e)는 20°C에서 10 mPa.s 미만의 점도를 갖는 잉크를 증착시킴으로써 수행될 수 있으며, 이 잉크는,
- [0069] - 조성물의 총 부피에 대해, 90 부피% 내지 98 부피%의 나트륨 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)-폴리(스티렌 설포

네이트)의 용액, 및

- 총 부피에 대해 2 부피% 내지 10 부피%의 첨가제 조성물을 포함하며, 첨가제 조성물은,

○ 첨가제 조성물 내의 모든 첨가제들의 총 부피에 대해 2 부피% 내지 5 부피%의 계면활성제,

○ 첨가제 조성물 내의 모든 첨가제들의 총 부피에 대해 0.8 부피% 내지 2 부피%의 에틸렌 글리콜,

○ 첨가제 조성물 내의 모든 첨가제들의 총 부피에 대해 0.4 부피% 내지 1 부피% 사이의 에탄올아민, 및

○ 첨가제 조성물 내의 모든 첨가제들의 총 부피에 대해 0.8 부피% 내지 2 부피%의 글리세롤을 포함한다.

[0075] 본 발명의 추가의 이점 및 특징은 첨부된 도면 및 하기 실시예를 참조하여 이루어진 하기 설명으로부터 명백할 것이다:

[0076] 도 1은 종래 기술의 전술한 개시내용에 설명되어 있지만, 도 2 내지 도 4는 본 발명의 범위를 제한하지 않고 본 발명을 예시하는, 하기의 실시예들의 수준에서 보다 상세히 설명된다.

[0077] 실시예

[0078] 생성물

[0079] 유리 기판(20)으로서, 유리 기판(20)은 불연속 인듐-주석 산화물 층으로 코팅되어, 기판이, 아래에서 설명되는 다양한 유기 광기전 전지들(21, 22)의 캐소드들을 형성할 인듐-주석 산화물 층들(210, 220)로 부분적으로 덮이게 한다.

[0080] PET(폴리에틸렌 테레프탈레이트) 또는 PEN(폴리에틸렌 2,6-나프탈레이트)로 제조된 가요성 기판(20)으로서, 가요성 기판(20)은 또한 불연속 인듐-주석 산화물 층으로 코팅되어, 기판이, 아래에서 설명되는 다양한 유기 광기전 전지들(21, 22)의 캐소드들을 형성할 인듐-주석 산화물 층들(210, 220)로 부분적으로 덮이게 한다.

[0081] 세정 용매:

[0082] ○ 강성 유리 기판의 경우, 탈이온수, 아세톤, 에탄올, 아이소프로판올, 및

[0083] ○ 가요성 기판의 경우, 이들은 플라스틱 필름에 의해 보호되기 때문에, 강성 기판의 경우에서와 같이 세정될 필요가 없음;

[0084] 제1 잉크 조성물(도 2의 광기전 모듈(10)의 광기전 전지들(21, 22)의 제1 계면층들(211, 221))

[0085] ○ 실험실-합성된 산화아연 나노입자의 잉크 E11로서, 이의 제형은 실시예 1에 상세히 기재되어 있음.

[0086] ○ 실험실에서 합성된, 회사 제네스'잉크(GENES'INK)에 의해 판매되는 알루미늄-도핑된 산화아연(AZO) 나노입자의 잉크 E12.

[0087] 제2 잉크 조성물(도 2의 광기전 모듈(10)의 광기전 전지들(21, 22)의 광기전 활성층들(212, 222)):

[0088] ○ 메틸 [6,6]-페닐-C71-부타노에이트(Nano-C®에 의해 상표명 PC70BM으로 판매됨) 및 폴리(티에노[3,4-b]-티오펜(Raynergy Tek®에 의해 상표명 PV2000으로 판매됨)의 중합체 블렌드 E21;

[0089] ○ 메틸 [6,6]-페닐-C71-부타노에이트(Nano-C®에 의해 상표명 PC70BM으로 판매됨) 및 폴리(티에노[3,4-b]-티오펜(1-Materials에 의해 상표명 PTB7-Th로 판매됨)의 중합체 블렌드 E22;

[0090] ○ 용매로서 0-자일렌(화학식 C6H4(CH3)2의 오르토-자일렌); 및

[0091] ○ 첨가제로서 테트랄린(1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌).

[0092] 블렌드 E21의 PV2000 중합체 또는 블렌드 E22의 PTB7-Th 중합체는 이들 제2 잉크 조성물에 10 mg/mL로 존재한다.

[0093] 블렌드 E21의 PV2000 중합체 또는 블렌드 E22의 PTB7-Th 중합체와 PC70BM 사이의 중량비는 1:1.5이다.

[0094] 용매 0-자일렌 및 첨가제 테트랄린 사이의 부피비는 이들 제2 조성물에서 97: 3이다.

[0095] 제2 잉크 조성물은, 용매 및 첨가제를 중합체 블렌드 E21 또는 E22에 첨가하고 이러한 블렌드를 700 RPM의 속도로 80°C의 핫 플레이트 상에서 교반 하에 24시간 동안 유지함으로써, 제조된다.

- [0096] 제3 잉크 조성물(도 2의 광기전 모듈(10)의 광기전 전지들(21, 22)의 제2 계면층들(213, 223)):
- [0097] ○ Agfa®에 의해 상표명 IJ 1005으로 판매되는 PEDOT:PSS 또는 Agfa®에 의해 상표명 ORGACON S315로 판매되는 PEDOT: PSS;
- [0098] ○ 세제/계면활성제로서 Merck®에 의해 판매되는 트라이톤(Triton) X-100(화학식-Oct-C6H4-(OCH2CH2)xOH, x=9-10의 4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페닐-폴리에틸렌 글리콜);
- [0099] ○ Merck®에 의해 판매되는 에탄다이올(또는 에틸렌 글리콜, 화학식 HOCH2CH2OH);
- [0100] ○ Merck®에 의해 판매되는 글리세롤(1,2,3-프로판트리올 또는 글리세린, 화학식 HOCH2CH(OH)CH2OH);
- [0101] ○ 실험실에서 제조되거나, 또는 물에 대해 회사 PURELAB® classic에 의해 브랜드 명칭 ELGA®으로 판매되는, 탈이온수.
- [0102] 시험
- [0103] 거칠기 측정 Ra
- [0104] 이러한 측정은 원자간력 현미경(MiKromasch®에 의해 판매되고 곡률 반경이 8 nm인 hq:nscl5 팁을 이용해, 간접적 접촉 모드(또는 "탭핑 모드")에서 사용되는, Brucker®의 Nanoscope III Multimode SPM)으로 수행되며, 측정은 본 발명에 따라 그리고 배경 기술에 따라 광기전 전지의 상이한 샘플들에 대해 수행되었다.
- [0105] 층 두께 측정
- [0106] 인쇄된 층의 두께의 측정은 커터 블레이드로 만들어진 스크래치(이에 의해 중착물의 두께를 갖는 채널을 생성함)에서, BRUKER에 의해 판매되는 DektakXT 스타일러스 프로필로미터에 의해 수행된다. 이는 일정한 접촉력을 인가하여 표면을 스캔하고 임의의 요철을 드러내는 뾰족한 스타일러스를 수직으로 이동시킴으로써 릴리프의 변화를 측정하는 접촉 프로필로미터이다. 샘플은 주어진 속도로 그리고 선택된 거리에 걸쳐 이동할 수 있게 하는 플레이트 상에 배치된다. 본 특허 출원에 제시된 두께 값들은 샘플의 단일 단계에서 6개의 상이한 지점에서 취해진 5개의 측정치의 평균이다. 측정하기 전에, 스캔된 영역의 길이, 그의 지속기간, 스타일러스의 힘, 및 측정 범위가 정의되어야 한다.
- [0107] 전기 저항률 측정
- [0108] 이 측정은 다음과 같이 4-점 기술을 사용하여 수행된다:
- [0109] - 특성화될 층의 에지들로부터 멀리 정렬된 4개의 지점들을 배치하고;
- [0110] - 이들 4개의 지점은 서로 등거리이고;
- [0111] - 전류가 외부 지점들 사이에서 전류 생성기에 의해 생성되면서, 전압은 내부 지점들 사이에서 측정된다. 샘플을 통해 흐르는 전류에 대한 측정된 전압의 비율은 내부 지점들 사이 셙션의 저항을 제공한다.
- [0112] 점도 측정:
- [0113] 유체의 점도는 변형에 대한 그의 저항 또는 그의 층들의 상대적 슬라이딩에 의해 나타난다. 예를 들어 모세관 내의 점성 유체의 유동 동안, 층들 사이에서 상대적 슬라이딩이 발생하는 동안, 분자의 속도(v)는 관의 축에서 가장 높고, 벽에서의 0에 접근할 때까지 감소하고; 따라서 접선 마찰력이 나타난다. 유체에서 접선력은 고려되는 유체의 성질 및 그의 유동의 체계에 의존한다.
- [0114] 사용된 점도계는 우베로드(Ubbelhode)형이고; 이것은 일정한 온도(본 사례 연구에서 25°C)로 유지되는 온도조절기 내에 배치된다. 모세관 상부의 작은 탱크의 양측에 위치된 2개의 기준 마크(M1, M2)에 의해 정의된 일정한 부피 V의 유동 시간을 측정한다.
- [0115] 에이징 측정:
- [0116] 영구적인 광 침지(light soaking) 하에서의 에이징 및 85°C에서의 열 에이징
- [0117] 형태학 특성화:
- [0118] 재료의 결정질 특성뿐만 아니라 층들에 존재하는 나노입자의 크기를 검증하도록 표면 토포그래피 및 TEM(튜파전자 현미경)을 재현하기 위한 AFM(원자간력 현미경) 측정.

[0119] 변환 효율

[0120] 변환 효율은 실내 복사 하에서의 생성된 전력과 입사 복사의 전력의 비율이다. 내부 측정 벤치는 유기 광기전 전지 및 모듈의 특징화가 수행되는 단열 인클로저로 구성된다. 분광기는 W/m<sup>2</sup> 및 Lux 단위로 (LED, 네온, 할로겐 및 콤팩트 형광 램프와 같은 상이한 광원들로부터의) 입사 광속(luminous flux)을 측정하는 데 사용된다. 측정은 또한 키슬리(Keithley) 2450 소스 미터(20 mV 내지 200V, 10nA 내지 1A)로 수행된다.

[0121] 실시예 1: 제1 계면층(211, 221)에 대한 제1 잉크 조성물 E11의 제1 실시예를 획득함

[0122] 1.1. 폴리올(Polyol) 기술에 의한 ZnO의 합성[4]

[0123] 사용된 장비:

[0124] 2 개의 등근 바닥 플라스크, 브롬 컬럼, 오일조, 아르곤 병, 주사기 필터, 가열 플레이트 및 자기 교반기, 초음파조, Ardeje A100® 프린터, Ardeje OD100® 프린터, 다음 브랜드의 프린트 헤드: KONICA®, RICOH®.

[0125] 절차:

[0126] - 먼저, 2.207 g 양의 KOH를 250 mL 플라스크 내로 첨량한다. 이어서, 115 mL의 메탄올을 첨가한다. 다른 더 큰 플라스크에서, 4.101 g의 아연 아세테이트를 교반 하에서 210 mL의 메탄올과 함께 첨가한 다음, 115 mL의 물을 첨가한다.

[0127] - 이어서, 이 큰 플라스크를 핫 플레이트 상에서 60°C에서 아르곤 및 교반 하에서 오일(또는 물) 조에 고정시킨다.

[0128] - 또한, KOH를 초음파조에서 용해시킨 후 플라스크에 적가한다.

[0129] - 투명에서 불투명으로 색상의 변화가 관찰된다. 몇 분 후, 용액은 다시 투명해진다.

[0130] - 이어서, 블렌드를 추가로 3시간 동안 교반한 후, ZnO의 백색 혼탁액이 형성된다.

[0131] 1.2 합성된 ZnO 나노입자로부터 잉크 E11의 제조

[0132] - 실시예 1.1의 폴리올 기술로부터 얻은 산화아연 ZnO를 냉각조(cold bath)에서 냉각시키고, ZnO 입자는 원심분리(12분 및 7800 rpm)에 의해 분리되고 계면활성제로서 에틸렌 글리콜을 사용하여 부탄올에 분산시킨다.

[0133] - 4 mg/mL의 나노입자 농도를 갖는 ZnO 입자의 잉크 E11을 얻는다.

[0134] - 잉크젯 인쇄 전에, 잉크 E11을 0.45 마이크로미터 셀룰로스 아세테이트(CA) 필터로 사전-여과시킨다.

[0135] 실시예 2: 제1 계면층(211, 221)에 대한 제1 잉크 조성물 E12의 제2 실시예를 얻음

[0136] 제네스'잉크® 회사에서 판매되는 알루미늄-도핑된 산화아연(AZO) 나노입자 잉크를 다음 방식으로 사용한다: 잉크젯 인쇄 전에, 잉크를 먼저 실온에서 2분 동안 초음파조에 배치한 다음, 0.45 마이크로미터 셀룰로오스 아세테이트 필터로 여과시킨다. 잉크 E12가 얻어진다.

[0137] 실시예 3: 제1 계면층(211, 221)에 대한 제1 잉크 조성물 E13의 제3 실시예를 얻음

[0138] 3.1 AZO 나노입자의 합성

[0139] 이 합성은 과학 간행물에 설명된 것에 따라, 하기 프로토콜에 의해 수행된다[3].

[0140] - 아연 아세테이트, 알루미늄 아이소프로필레이트 및 종류수가 무수 에탄올을 함유하는 플라스크 내로 도입된다.

[0141] - 80°C에서 30분 동안 가열한 후, 80°C에서 16시간 동안 가열하면서 에탄올 중에 분산된 수산화칼륨을 플라스크에 적가하며: 이에 따라 AZO 나노입자가 합성된다.

[0142] - 이어서, 이들 나노입자는 원심분리에 의해 용액으로부터 분리되고, 에탄올아민(EA)을 사용하여 알코올계 용매 중에 분산된다.

[0143] - 이 방법에 의해, 0%(도핑되지 않은 기준선)로부터 0.8%까지 범위의 Al 도핑 레벨에서의 AZO NC 나노입자("알루미늄-도핑된 산화아연 나노-결정"에 대한 두문자)는, 아연 아세테이트에 대한 알루미늄 아이소프로필레이트 전구체의 초기 비율을 변화시키고 모든 다른 파라미터는 일정하게 유지함으로써 제조되었다.

[0144] 3.2 합성된 AZO 나노입자로부터 잉크 E12를 제조하는 방법

[0145] - 실시예 3.1의 폴리올 기술로부터 얻은 AZO를 냉각조에서 냉각시키고, AZO 입자는 원심분리(12분 및 7800 rpm)에 의해 분리되고 계면활성제로서 에틸렌 글리콜을 사용하여 부탄을 중에 분산시킨다.

[0146] - 2 mg/mL의 나노입자 농도를 갖는 AZO 입자의 잉크 E12를 얻는다.

[0147] - 잉크젯 인쇄 전에, 잉크 E12를 0.45 마이크로미터 셀룰로스 아세테이트(CA) 필터로 사전-여과시킨다.

[0148] 실시예 4: 광기전 활성층(212, 222)을 위한 제2 잉크 조성물들(E21, E22)을 얻음

[0149] PC70BM이 PV2000와 조합되어 사용되는지 또는 PC70BM이 PTB7-Th와 조합되어 사용되는지에 따라, 잉크 조성물 E21 및 E22가 각각 얻어지며, 이의 조성은 하기 표 1에 상세히 기재되어 있다:

### 표 1

조성	E21	E22
PC70BM	15 mg	15 mg
PTB7-Th	10 mg	
PV2000		10 mg
O-자일렌	1 mL	1 mL
테트랄린	60 마이크로리터	60 마이크로리터

[0150]

[0151] 잉크 조성물 E21은 하기와 같이 얻어진다:

[0152] - 1 밀리리터의 O-자일렌 및 60 마이크로리터의 테트랄린 중 10 mg PTB7-th가 15 mg PC70BM과 블렌딩됨(1:1.5 질량비에 대응함)

[0153] - 블렌드를 80°C의 핫 플레이트 상에서 24시간 동안 자기 교반 하에 둔다.

[0154] - 인쇄 전에, 잉크를 0.45 마이크로미터 AC 필터로 사전-여과시킨다.

[0155] - 이어서, 인쇄된 층을 85°C의 핫 플레이트 상에서 2분 동안 열 어닐링한다.

[0156] 잉크 조성물 E22는 하기와 같이 얻어진다:

[0157] - 1 밀리리터의 O-자일렌 및 60 마이크로리터의 테트랄린 중 10 mg PV2000이 15 mg PC70BM과 혼합됨(1:1.5의 질량비에 대응함)

[0158] - 블렌드를 80°C의 핫 플레이트 상에서 24시간 동안 자기 교반 하에 둔다.

[0159] - 잉크젯 인쇄 전에, E22 잉크를 0.45 마이크로미터 AC 필터로 여과시킨다.

[0160] - E12 또는 E22의 잉크젯 인쇄 후, 일단 인쇄되면, 85°C의 핫 플레이트 상에서 2분 동안 열 어닐링을 받는 광기 전 활성층이 얻어진다.

[0161] 실시예 5: 제2 계면층들(213, 223)을 위한 제3 잉크 조성물 E31, E32를 얻음

[0162] 제2 계면층들(213, 223)을 위한 이들 제3 잉크 조성물 E31, E32는 하기와 같이 얻어진다:

[0163] PEDOT:PSS를 0.45 μm 필터로 여과시킨다;

[0164] 500 μL 트라이톤 X-100(a)을 9 mL 탈이온수(e)에서 200 μL 에틸렌 글리콜(b), 200 μL 글리세롤(c) 및 100 μL 에탄올아민(d)과 혼합하고;

- [0165] 이렇게 얻은 블렌드를 30분 동안 핫 플레이트 상에서 50°C에서 자기 교반 하에 둔 다음, 실온에서 20분 동안 자기 교반 하에 두고;
- [0166] 초기에 여과된 PEDOT:PSS를 교반 후 이렇게 얻은 블렌드와 다음 비율로 혼합하고: 1 mL의 PEDOT:PSS에 대해 탈이온수 중 3개의 첨가제의 블렌드의 30  $\mu$ L; (PEDOT:PSS와의) 생성된 블렌드를 실온의 핫 플레이트 상에서 적어도 1시간 동안 자기 교반 하에 두고;
- [0167] 이렇게 얻은 최종 용액 E31을 인쇄 전에 초음파조에서 3분 내지 5분 동안 탈기시킨다.
- [0168] PEDOT: PSS IJ1005 또는 PEDOT:PSS ORGACON S315가 사용되는지에 따라, 잉크 조성물 E31 및 E32가 각각 얻어지며, 그 조성은 하기 2개의 표 2 및 3에 상세히 기재되어 있다.

표 2

조성	용액 X (a+b+c+d)	
a-트라이톤 x-100	a	500 $\mu$ L
b-에틸렌 글리콜	b	200 $\mu$ L
c-글리세롤	c	200 $\mu$ L
d-에탄올아민	d	100 $\mu$ L
e-탈이온수	e	9 mL

[0169]

표 3

조성	E31	E32
IJ1005	1 mL	
Orgacon S315		1 mL
용액 X	30 $\mu$ L	30 $\mu$ L
a)+(b)+(c)+(d)		

[0170]

- [0171] 실시예 6: 본 발명에 따른 광기전 모듈의 실시예를 얻음
- [0172] 본 발명에 따른 OPV 전지는 하기 방법에 따라 제조된다:
- [0173] 강성 기판의 경우:
- [0174] 4개의 상이한 세정조 중 연속적인 침지에 의해 구조화된 ITO 층을 갖는 강성 유리 기판을 세정함:
- [0175] ○ 조 1: 20 내지 40°C에서 10 내지 15분 동안 탈이온수,

- [0176] ○ 조 2: 20 내지 40°C에서 10 내지 15분 동안 아세톤,
- [0177] ○ 조 3: 20 내지 40°C에서 10 내지 15분 동안 에탄올,
- [0178] ○ 조 4: 20 내지 40°C에서 10 내지 15분 동안 아이소프로판올;
- [0179] 인듐 주석 산화물 층들(210, 220) 각각에 잉크 E11, E12, 또는 E13을 인쇄한 후, 85°C에서 5분 동안 어닐링하여 제1 계면층들(211, 221)을 얻음;
- [0180] 제1 계면층들(211, 221) 각각에 잉크 E21 또는 E22를 인쇄한 후, 85°C에서 2분 동안 어닐링하여 활성층(212, 222)을 얻음;
- [0181] 활성층(212, 222)을 알코올(에탄올, 부탄올, 아이소프로판올)로 세정함;
- [0182] 활성층들(212, 222) 각각에 잉크 E31 또는 E32를 인쇄한 후, 120°C에서 2분 동안 어닐링하여 100 내지 400 nm - 특히 약 350 nm - 의 두께를 갖는 제2 계면층(213, 223)을 갖도록 하며, 제1 광기전 전지(21)의 제2 계면층(213)은 제2 광기전 전지(22)의 인듐-주석 산화물 층(220)과 접촉함;
- [0183] 제2 계면층(213, 223)을 알코올(에탄올, 부탄올, 아이소프로판올)로 세정하여 제2 계면층(213, 223)의 전도성을 개선함.
- [0184] 가요성 기판의 경우:
- [0185] ITO/PET 기판은 양면 상의 2개의 플라스틱 필름에 의해 보호됨:
- [0186] ○ 이 기판은 동일한 크기의 유리 슬라이드에 양면 테이프로 접착됨;
- [0187] ○ 이어서, 기판의 ITO 측을 덮는 플라스틱 필름을 제거됨;
- [0188] 인듐 주석 산화물 층들(210, 220) 각각에 잉크 E11(또는 E12)을 인쇄한 후, 85°C에서 5분 동안 어닐링하여 제1 계면층들(211, 221)을 얻음;
- [0189] 제1 계면층들(211, 221) 각각에 잉크 E21 또는 E22를 인쇄한 후, 85°C에서 2분 동안 어닐링하여 활성층(212, 222)을 얻음;
- [0190] 활성층(212, 222)을 알코올(에탄올, 부탄올, 아이소프로판올)로 세정함;
- [0191] 활성층들(212, 222) 각각에 잉크 E31 또는 E32를 인쇄한 후, 120°C에서 2분 동안 어닐링하여 100 내지 400 nm - 특히 약 350 nm - 의 두께를 갖는 제2 계면층(213, 223)을 갖도록 하며, 제1 광기전 전지(21)의 제2 계면층(213)은 제2 광기전 전지(22)의 인듐-주석 산화물 층(220)과 접촉함(접촉은 도 4의 참조부호(30)에 의해 지정됨);
- [0192] E31 또는 E32 층을 알코올(에탄올, 부탄올, 아이소프로판올)로 세정함;
- [0193] 생성된 광기전 모듈을 플라스틱 필름으로부터 분리함.
- [0194] 제조 방법의 종료 시, 하기 유기 광기전 전지들(21, 22)을 포함하는 광기전 모듈(10)이 얻어지며, 이는 아래의 표 4에 요약되어 있고 이어서 마이크로메트릭 유기 섬유 구조를 갖는 애노드로서 제2 계면층(213, 223)을 포함한다.

표 4

본 발명에 따른 OPV 전지	제 1 계면층 (211, 221)의 조성	활성 광기전 층 (212, 222)의 조성	활성층 세정	제 2 계면층 (213, 223)의 조성	계면층의 세정
C1	E11	E21	있음	E31	있음
C2	E12	E21	있음	E31	있음
C3	E11	E22	있음	E31	있음
C4	E12	E22	있음	E31	있음
C5	E11	E21	있음	E32	있음
C6	E12	E21	있음	E32	있음
C7	E11	E22	있음	E32	있음
C8	E12	E22	있음	E32	있음

[0195]

[0196] 실시예 7: 배경 기술의 예/제어 모듈을 얻음

[0197] 배경 기술에 따른 OPV 전지를 포함하는 광기전 모듈은 하기 방법에 따라 제조된다:

[0198] 1) ITO 기판(Lumtec®으로부터 구매, 15 Ohm sq-1)을 탈이온수, 아세톤, 에탄올 및 이어서 IPA(아이소프로판올)에서(조당 10분) 초음파 처리에 의해 조심스럽게 세정하였고;

[0199] 2) IPA 및 0.2% (v/v) 에탄올아민 중의 ZnO(또는 AZO) 나노입자의 용액을 1500 rpm에서 1분 동안 원심분리(스핀 코팅으로도 알려짐)에 의해 증착시키고, 핫 플레이트 상에서 80°C에서 5분 동안 건조하였고;

[0200] 3) PTB7-Th(또는 PV2000)와 PC70BM을 용매로서의 o-자일렌 및 첨가제로서의 테트랄린 중에서(용매와 첨가제 사이의 비율은 97:3 v/v) 10 mg/mL의 중합체 농도로 1: 1.5의 질량비로 혼합한다. 공칭 두께가 90 내지 100 nm 인 층을 2700 rpm에서 2분 동안 스픬 코팅하여 증착시켰고;

[0201] 4) 폴리(3,4-PEDOT: PSS)(S315)의 얇은 층을 3000 rpm의 속도로 60초 동안 유기층 상에 스픬 코팅하여 증착시킨 다음, 120°C에서 5분 동안 핫 플레이트 상에서 가열하였고;

[0202] 5) 애노드의 경우, 샘플을 글러브 박스 내부의 MBRAUN 증발기에 배치하였고, 여기서 마스크를 통해 2 x 10-7 Torr의 압력 하에서 Al 금속 전극(100 nm)을 열 증발시켰다.

[0203] 6) 이러한 유기 광기전 전지를 포함하는 광기전 모듈을 제조하며, 여기서 다른 것에 인접한 하나의 광기전 전지의 애노드는 후자의 인듐-주석 산화물 층과 접촉하여 광기전 모듈의 유기 광기전 전지들 각각 사이의 옴 접촉을 보장한다.

[0204] 또한, 도 3은, 예를 들어 활성층(212, 222) 상에 적용된 제2 계면층(213, 223) 자체 상에 적용된 금속층을 애노드로서 포함하는 현재의 기술 수준의 모듈(도 3의 상부에 위치된 모듈)과 비교하여, 본 발명에 따른 특정 실시 형태에 따른 모듈(도 3의 하부에 위치된 모듈)의 활성 표면적의 이득 및 데드 표면적의 손실을 보여준다는 점에 유의해야 한다.

[0205] 실시예 8: 실시예 6 및 7에서 얻은 OPV 전지의 특성화

[0206] 본 발명에 따른 OPV 전지를 포함하는 다양한 광기전 모듈은 상기에 나타낸 시험 및 하기 표 5에서의 이들 특성화의 결과에 따라 특성화되었다.

표 5

본 발명에 따른 OPV 전지	광 강도 (lux)	복사조도 (mW/cm <sup>2</sup> )	총 전율 (%)	수율 (%)
C1	1000	0.3	68	16.5
C2	1000	0.3	72	18.2
C3	1000	0.3	69	16.9
C4	1000	0.3	73	20.1
C5	1000	0.3	64	14.5
C6	1000	0.3	70	15.6
C7	1000	0.3	65	14.7
C8	1000	0.3	71	16.1

[0207]

[0208]

본 발명 C1 내지 C8에 따른 OPV 전지는 광기전 전지의, PEDOT-PSS 재료로 제조된 ETL(전자 수송층) 및 애노드 층 둘 모두를 인쇄하는 문제가 해결된다는 것을 보여준다. 특히, 이러한 전지는 낮은 복사, 특히 실내 복사를 겪을 때 유리하다. 따라서, 각각이 가요성 플라스틱 또는 강성 유리 기판 상에 존재하는 제1 투명 전도성 전극 상에 인쇄된 3개의 층으로 구성되거나, 임의의 재료가 없이 가요성 플라스틱 또는 강성 유리 기판 상에 인쇄된 4개의 층으로 구성된, 여러 유기 광기전 전지(21, 22)를 포함하는 광기전 모듈(10)을 생성하는 것이 가능하다.

[0209]

본 발명은, 잉크젯 인쇄 방법과 양립가능하고, 특히, 제2 계면층에 애노드를 적용하여 분배하여 제2 계면층이 그 자체가 애노드이도록 충분한 전기 전도성 특성을 갖는, PEDOT-PSS 용액을 제형화하는 것으로 구성된다. 이 제형화를 통해, HTL(정공 수송층)에서 전통적으로 사용되는 높은 전도성 PEDOT-PSS를 사용하여 ETL 및 애노드 층 둘 모두인 층을 얻을 수 있다.

[0210]

이 제형화와 조합된 잉크젯 인쇄 방법은, 유리 섬유 비정질 결정 구조의 실현으로 – 특히 유기 섬유는 전하의 수송을 촉진하기 위해 실질적으로 수직으로 본질적으로 배향됨 – 재료의 전기적 및 광학적 특성뿐만 아니라 제2 계면층의 구조를 최적화하기 위해 인쇄된 층의 두께를 제어할 수 있게 한다. 본 발명을 사용하여 제조된 모듈의 변환 효율은 현재까지 고유하게 유지된다.

[0211]

비교:

[0212]

이에 따라, "Margent"(M-silver)로 지정된 광기전 모듈을 제조하였다. 이 Margent 모듈은 도 3의 하단 도면에 도시된 바와 같이, 120 nm 정도의 두께 및 2.5  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 의 전기 저항률을 갖는 은-기반 애노드가 추가로 적용된, 위에 표시된 여러 셀 C1을 포함한다. 은을 포함하는 전지는 "Cargent"로 지정되며, 이전에 열거된 시험 및 하기 표 6의 이들 특성화의 결과에 따라 특성화되었다.

표 6

	광 강도 (lux)	개방 회로 전압 (V)	단락 회로 전류 (μA)	모듈에 의해 생성된 최대 전압 (V)	모듈에 의해 생성된 최대 전류 (μA)	모듈에 의해 생성된 최대 전력 (μW)	총전율 (%)
Cargent	200	2.41	23	1.78	11.21	19.9	36
	500	2.68	73	2.36	32.33	76.29	39
	1000	3.11	157	2.45	87.6	214.62	44
	5000	4.21	1780	3.02	1191	3596.82	48
	10000	4.42	4100	3.13	3068.5	9604.4	53
	100,000 (AM 1.5 와 동등)	4.69	31400	4.175	20450	85378.75	58

[0213]

[0214] 비교를 위해, 본 발명에 따르며 위에서 언급된 여러 광기전 전지(C1)를 포함하는 광기전 모듈(M1)을 제조하였다. 전지 C1(은이 없음)은 이전에 나타낸 시험 및 하기 표 7에서의 이들 특성화의 결과에 따라 특성화되었다.

표 7

	광 강도 (lux)	개방 회로 전압 (V)	단락 회로 전류 (μA)	모듈에 의해 생성된 최대 전압 (V)	모듈에 의해 생성된 최대 전류 (μA)	모듈에 의해 생성된 최대 전력 (μW)	총전율 (%)
C1	200	3.475	57	2.75	48.2	132.5	67
	500	3.675	140	3.00	116.6	349.8	68
	1000	3.825	258	3.00	223.6	661.2	68
	5000	4.125	1374	2.90	1074	3114.6	55
	10000	4.275	2849	2.850	2008	5722.8	47
	100,000 (AM 1.5 와 동등)	4.575	6950	2.73	4278	11764.5	37

[0215]

[0216] 이들 두 표(표 6 및 표 7)의 도움으로, 각각의 Margent 및 MC1 모듈의 거동이 이들 Cargent 및 C1 전지에서 매우 상이할 것임을 분명히 알 수 있으며, 이는 아래에 도시된 바와 같이 상이한 광기전 성능을 갖는다.

[0217]

실제로, 전극(C1)으로서 PEDOT:PSS를 사용하는 구조의 경우, 충전율은 낮은 복사(1000 Lux 미만)의 경우 상당히 더 우수하며, 이는 전하 축출의 용이성 및 낮은 전하 재결합 속도로 해석된다. 이 경우, 개방 회로 전압 값뿐만 아니라 단락 회로 전류는 동일한 조명 조건(1000 Lux 미만의 복사) 하에서 은 층을 사용하는 Cargent 전지로 얻어진 것들보다 상당히 더 우수하다.

[0218]

또한, C1 전지를 포함하는 모듈 M1(은이 없는 구조)의 광기전 성능은 광 레벨(광 복사)이 증가함에 따라 지속적으로 저하되고, 태양 스펙트럼 AM 1.5(100 mW/cm<sup>2</sup>) 하에서 매우 낮아지며 이는 이 구조의 사용의 한계를 증명한다(실내 조건 하에서만 효율).

[0219]

또한, Cargent 전지를 포함하는 Margent 구조의 경우에 얻어진 광기전 성능은 C1 전지를 포함하는 M1에 의해 얻

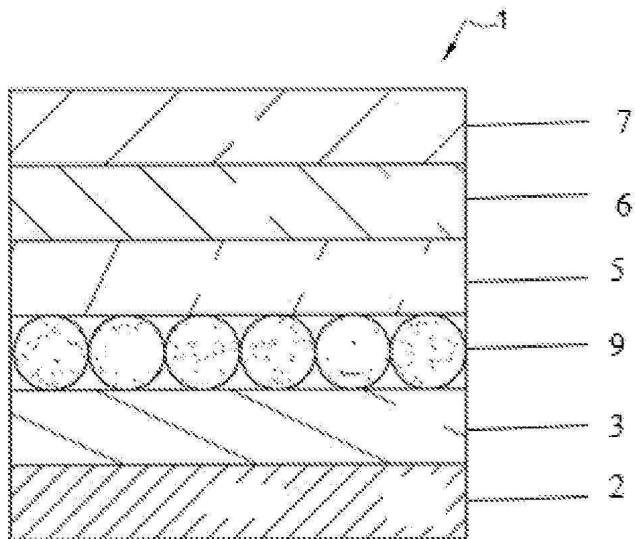
어진 것들과 비교하여 (전지가 노출되는 발광 복사에 따라) 반대 방향으로 향하는 경향이 있다는 점에 유의해야 한다. 실제로, 1000 lux를 넘어서, Margent 구조로 얻어진 광기전 성능은 최대 100 mW/cm<sup>2</sup>에 도달하도록 개선된다.

[0220] 이는, 실내 조건(1000 lux 이하의 복사) 하에서 광-생성 전하의 수가 매우 작으므로 이들의 수집을 보장하기 위해 높은 전도성 전극이 필요하지 않기 때문이다. 이 경우, PEDOT:PSS 층은 M1 구조의 C1 전지에서 전극 기능을 수행할 수 있다. 더 심한 조명(1000 lux보다 높은 복사)의 경우, PEDOT: PSS 층은 모든 광-생성 전하를 수송하고 수집할 수 없으며, 이는 그 층에서의 전하의 축적 및 후속적으로 충전율의 저하를 야기한다.

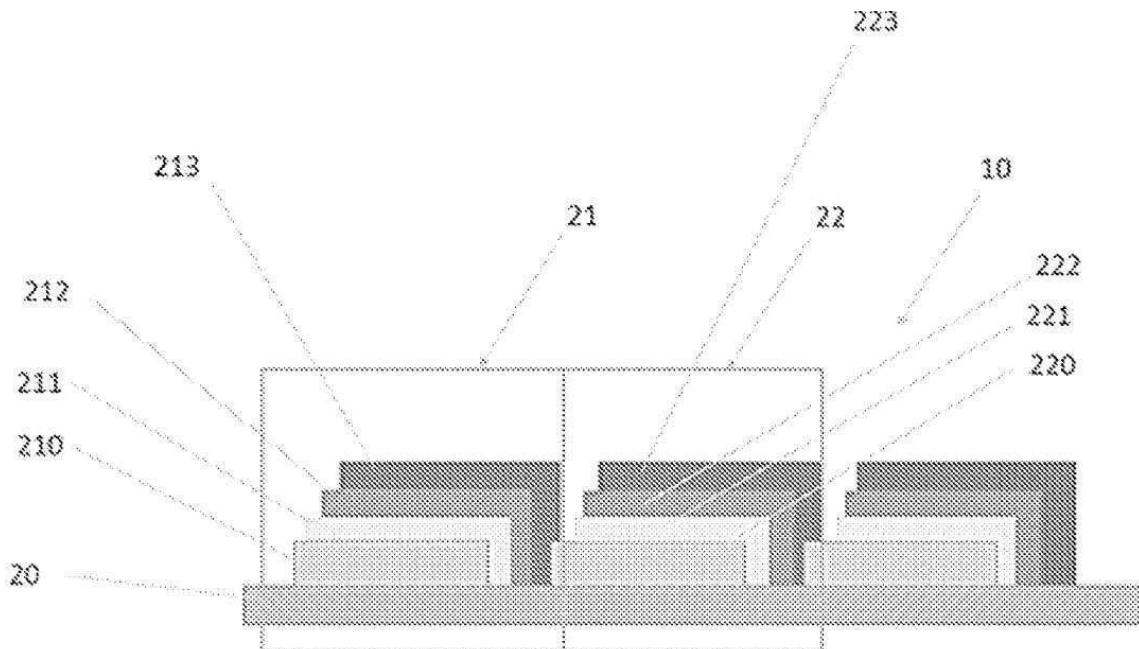
[0221] Cargent 전지의 은 층은 PEDOT:PSS에 비해 높은 전도성으로 인해 다수의 전하를 수집할 수 있다. Cargent 전지 내의 PEDOT:PSS/은 층 계면에서의 전하 손실은 중요한 조명(광-생성 전하의 수가 매우 중요한, 1000 lux 초과의 복사)의 경우 광기전 성능에 미치는 영향이 적지만, 실내 조명(광-생성 전하의 수가 매우 약한, 1000 lux 이하의 복사)의 경우에는 더욱 불리해지며, 이는 1000 lux 이하의 복사에 노출되는 Margent 모듈의 성능 저하를 설명한다.

## 도면

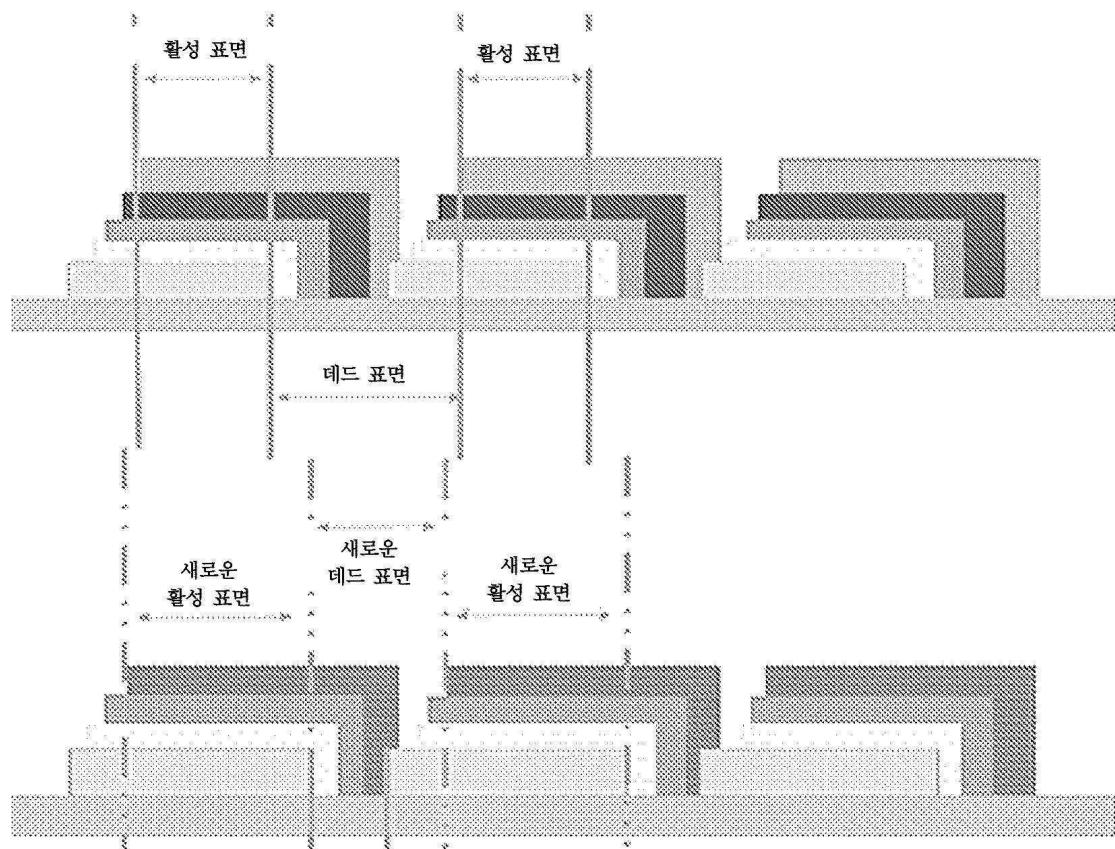
### 도면1



도면2



도면3



도면4

