



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0112974
(43) 공개일자 2019년10월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/42 (2006.01) H01L 31/0256 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/424 (2013.01)
H01L 51/0097 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0035020
(22) 출원일자 2018년03월27일
심사청구일자 2018년03월27일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
박혜성
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과
학기술원
정승은
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과
학기술원
(74) 대리인
특허법인지원

전체 청구항 수 : 총 16 항

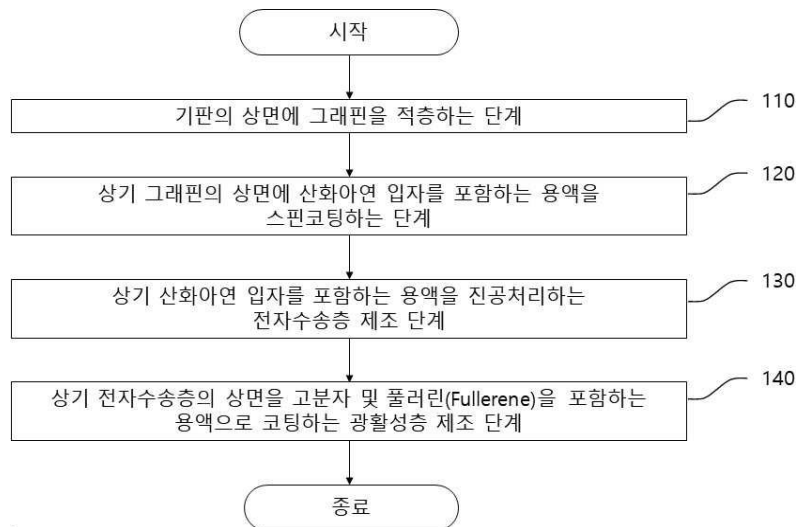
(54) 발명의 명칭 플렉서블 유기 태양전지 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀 전극 제조 방법은 그래핀의 상면을 산화아연 나노입자를 포함하는 용액으로 코팅하는 전자수송층 제조 단계 및 상기 전자수송층의 상면을 고분자 및 풀러렌(Fullerene)을 포함할 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 그래핀 전극은 어닐링 공정을 수행하지 않고 제조가 가능하며, 광학적 및 전기적 특성이 향상될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 2031/0344 (2013.01)

Y02E 10/549 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015R1D1A1A01057915

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(교육부)

연구과제명 Skin electronics를 위한 고농도 3D 프린팅 저차원 복합체 기반 잉크개발

기 여 율 1/1

주관기관 울산과학기술원

연구기간 2017.11.01 ~ 2018.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

기판의 상면에 그래핀을 적층하는 단계;

상기 그래핀의 상면에 산화아연 나노입자를 포함하는 용액을 스핀코팅하는 단계;

상기 산화아연 나노입자를 포함하는 용액을 진공처리하는 전자수송층 제조 단계; 및

상기 전자수송층의 상면을 고분자 및 풀러린(Fullerene)을 포함하는 용액으로 코팅하는 광활성층 제조 단계;를 포함하는,

플렉서블 유기 태양전지 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 기판은,

유리 또는 PET(polyethylene terephthalate)를 포함하는,

플렉서블 유기 태양전지 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 산화아연 나노입자를 포함하는 용액은,

클로로포름 용매 및 메탄올 용매를 더 포함하는 혼합용액인,

플렉서블 유기 태양전지 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 고분자 및 풀러린(Fullerene)을 포함하는 용액은,

poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']-dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]-thieno[3,4-b]thiophenediyl]](PTB7) 및 [6,6]-phenyl-C71-butyric acid methyl ester(PC₇₁BM)를 포함하는,

플렉서블 유기 태양전지 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 고분자 및 풀러린(Fullerene)을 포함하는 용액은,

클로로벤젠(chlorobenzene) 및 1,8-diiodooctane을 더 포함하는,

플렉서블 유기 태양전지 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 고분자 및 풀러린(Fullerene)을 포함하는 용액은,

poly[4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophene-2,6-diyl-alt-(4-(2-ethylhexyl)-(3-fluorothiopheno[3,4-b]thiophene-2-carboxylate-2,6-diyl)](PTB7-Th) 및 [6,6]-phenyl-C71-butyric acid methyl ester(PC₇₁BM)를 포함하는,

플렉서블 유기 태양전지 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 고분자 및 풀러렌(Fullerene)을 포함하는 용액은,

클로로벤젠(chlorobenzene) 및 1,8-diiodooctane을 더 포함하는,

플렉서블 유기 태양전지 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 그래핀 전극 제조 방법은,

상기 전자수송층 제조 단계 이전에,

기판의 상면에 그래핀 시트를 적층하는 단계;를 더 포함하는,

플렉서블 유기 태양전지 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 광활성층 제조 단계 이후에,

상기 광활성층의 상면에 MoO₃ 및 Ag를 포함하는 전극을 증착하는 단계;를 더 포함하는,

플렉서블 유기 태양전지 제조 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 전자수송층은 상기 산화아연 나노입자를 포함하는 용액을 스핀 코팅한 이후, 열처리하지 않고 제조되는,

플렉서블 유기 태양전지 제조 방법.

청구항 11

기판의 상면에 적층된 그래핀;

상기 그래핀의 상면에 적층된 산화아연 나노입자를 포함하는 전자수송층; 및

상기 전자수송층의 상면에 적층된 광활성층;을 포함하는,

플렉서블 유기 태양전지.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 기판은 유리 또는 PET(polyethylene terephthalate)를 포함하는,

플렉서블 유기 태양전지.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 전자수송층은 열처리되지 않은 산화아연 나노입자로 이루어진 필름을 포함하는,
플렉서블 유기 태양전지.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 광활성층은,

poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']-dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]-thieno[3,4-b]thiophenediyl]](PTB7) 및 [6,6]-phenyl-C71-butyric acid methyl ester(PC₇₁BM)를 포함하는,

플렉서블 유기 태양전지 제조 방법.

청구항 15

제11항에 있어서,

상기 광활성층은,

poly[4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']-dithiophene-2,6-diyl-alt-(4-(2-ethylhexyl)-(3-fluorothieno[3,4-b]thiophene)-2-carboxylate-2,6-diyl)](PTB7-Th) 및 [6,6]-phenyl-C71-butyric acid methyl ester(PC₇₁BM)를 포함하는,

플렉서블 유기 태양전지.

청구항 16

제11항에 있어서,

상기 광활성층의 상면에 MoO₃ 및 Ag를 포함하는 전극을 더 포함하는,

플렉서블 유기 태양전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 플렉서블 유기 태양전지 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 구체적으로 상온에서 제조가 가능하고, 종래의 유기 태양전지에 비하여 효율이 향상된 플렉서블 유기 태양전지 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 태양전지(OSC)는 경량화 및 플렉서블한 특성을 갖고 있으며, 낮은 비용으로 제조가 가능하여, 최근 주목받고 있는 기술이다. 또한, 롤투롤(roll-to-roll) 또는 프린팅 공정과 같은 효율적인 제조 공정으로 인하여, 넓은 면적의 플렉서블 기판을 포함하는 유기 태양전지의 제조가 용이해졌다.

[0003] 플렉서블 유기 태양전지를 구성하는 투명전극은 주로 인듐주석산화물(Indium tin oxide : ITO)로 제조된다. 그러나 ITO는 취성 특성으로 인하여 잘 부러지기 때문에 플렉서블한 유기 태양전지의 전극으로 활용되는데 어려움이 있다.

[0004] ITO를 대체하기 위한 소재로는, 전도성 폴리머, 탄소나노튜브(CNT), 은 나노와이어, 그래핀 등이 있다. 그래핀은 높은 광 투과도와 신축성, 전기 전도성이 우수하기 때문에 투명전극을 위한 재료로 적합하다.

[0005] 그래핀에 코팅되어 전자수송층(ETL)의 역할을 하는 산화아연(ZnO) 나노입자(ZnO-NPs)는 플렉서블 유기 태양전지에 적합한 재료 중 하나이다. 산화아연 나노입자는 높은 투명성과 우수한 전자 이동성을 갖고, 간단한 합성 프로토콜로 제조가 가능하다.

[0006] 줄-겔 방법으로 합성된 산화아연을 포함하는 전자수송층의 경우, 산화아연이 헥사고날 우르츠광(hexagonal wurtzite) 결정 구조를 갖도록 200 °C 이상의 고온에서 사후어닐링(post-annealing)처리가 필요한 문제점이 있다.

[0007] 한국등록특허 제10-1310058호는 역구조 유기 태양전지 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 원자층 증착법에 의해 형성된 금속 산화물 박막을 전자수송층으로 포함하는 역구조 유기 태양전지 및 그 제조방법에 관한 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 이와 같은 문제점을 해결하기 위해 창안된 것으로서, 그래핀에 산화아연 나노입자를 스핀코팅(spin-coating)한 이후 열처리를 하지 않고 전자수송층을 제조하여, 상온 공정이 가능한 플렉서블 유기 태양전지 및 이의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따른 플렉서블 유기 태양전지 제조 방법은 기판의 상면에 그래핀을 적층하는 단계, 상기 그래핀의 상면에 산화아연 나노입자를 포함하는 용액을 스핀코팅하는 단계, 상기 산화아연 나노입자를 포함하는 용액을 진공처리하는 전자수송층 제조 단계 및 상기 전자수송층의 상면을 고분자 및 풀러린(Fullerene)을 포함하는 용액으로 코팅하는 광활성층 제조 단계를 포함할 수 있다.

[0010] 상기 기판은, 유리 또는 PET(polyethylene terephthalate)를 포함할 수 있다.

[0011] 상기 산화아연 나노입자를 포함하는 용액은, 클로로포름 용매 및 메탄올 용매를 더 포함하는 혼합용액일 수 있다.

[0012] 상기 고분자 및 풀러린(Fullerene)을 포함하는 용액은, poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']-dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]-thieno[3,4-b]thiophenediyl]](PTB7) 및 [6,6]-phenyl-C71-butyric acid methyl ester(PC₇₁BM)를 포함할 수 있다.

[0013] 상기 고분자 및 풀러린(Fullerene)을 포함하는 용액은, 클로로벤젠(chlorobenzene) 및 1,8-diiodooctane을 더 포함할 수 있다.

[0014] 상기 고분자 및 풀러린(Fullerene)을 포함하는 용액은, poly[4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']-dithiophene-2,6-diyl-alt-(4-(2-ethylhexyl)-(3-fluorothieno[3,4-b]thiophene)-2-carboxylate-2,6-diyl)](PTB7-Th) 및 [6,6]-phenyl-C71-butyric acid methyl ester(PC₇₁BM)를 포함할 수 있다.

[0015] 상기 고분자 및 풀러린(Fullerene)을 포함하는 용액은, 클로로벤젠(chlorobenzene) 및 1,8-diiodooctane을 더 포함할 수 있다.

[0016] 상기 그래핀 전극 제조 방법은, 상기 전자수송층 제조 단계 이전에, 기판의 상면에 그래핀 시트를 적층하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0017] 상기 광활성층 제조 단계 이후에, 상기 광활성층의 상면에 MoO₃ 및 Ag를 포함하는 전극을 증착하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0018] 상기 전자수송층은 상기 산화아연 나노입자를 포함하는 용액을 열처리하지 않고 제조될 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 플렉서블 유기 태양전지는 기판의 상면에 적층된 그래핀; 상기 그래핀의 상면에 적층된 산화아연 나노입자를 포함하는 전자수송층; 및 상기 전자수송층의 상면에 적층된 광활성층;을 포함할 수 있다.

[0020] 상기 기판은 유리 또는 PET(polyethylene terephthalate)를 포함할 수 있다.

[0021] 상기 전자수송층은 열처리되지 않은 산화아연 나노입자로 이루어진 필름을 포함할 수 있다.

[0022] 상기 광활성층은, poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']-dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-

2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]-thieno[3,4-b]thiophenediyl]](PTB7) 및 [6,6]-phenyl-C71-butyric acid methyl ester(PC₇₁BM)를 포함할 수 있다.

[0023] 상기 광활성층은, poly[4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophene-2,6-diyl-alt-(4-(2-ethylhexyl)-(3-fluorothieno[3,4-b]thiophene)-2-carboxylate-2,6-diyl)](PTB7-Th) 및 [6,6]-phenyl-C71-butyric acid methyl ester(PC₇₁BM)를 포함할 수 있다.

[0024] 상기 광활성층의 상면에 MoO₃ 및 Ag를 포함하는 전극을 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0025] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 태양전지는 상온에서 제조가 가능하고, 플렉서블한 특성을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀 전극 제조 방법을 나타내는 순서도이다.

도 2는 산화아연 나노입자 표면의 화학조성 및 결정화도를 나타내는 그래프이다.

도 3은 산화아연 나노입자의 표면 모폴로지(morphology)를 나타내는 전자주사현미경(SEM) 및 원자력간 현미경(AFM) 이미지이다.

도 4는 산화아연 나노입자의 광학적 및 전기적 특성을 나타내는 그래프이다.

도 5는 그래핀을 포함하는 유기 태양전지에 대한 이미지 및 ITO 또는 그래핀을 포함하는 유기 태양전지에 대한 특성을 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 따른 플렉서블 유기 태양전지 및 이의 제조 방법에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시 예들을 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. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다.

[0028] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.

[0029] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 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, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0030] 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.

[0031] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0033] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 플렉서블 유기 태양전지 제조 방법을 나타내는 순서도이다.

- [0034] 이하 도 1을 참조하여, 본 발명에 따른 플렉서블 유기 태양전지 제조 방법을 설명하도록 한다.
- [0035] 본 발명의 일 실시예에 따른 플렉서블 유기 태양전지 제조 방법은 그래핀의 기관의 상면에 그래핀을 적층하는 단계(110), 상기 그래핀의 상면에 산화아연 나노입자를 포함하는 용액을 스핀코팅(spin-coating)하는 단계(120), 상기 산화아연 나노입자를 포함하는 용액을 진공처리하는 전자수송층 제조 단계(130) 및 상기 전자수송층의 상면을 고분자 및 풀러렌(Fullerene)을 포함하는 용액으로 코팅하는 광활성층 제조 단계(140)를 포함할 수 있다.
- [0037] **실시예 1. 어닐링(annealing)되지 않은 산화아연 나노입자(ZnO-Nanoparticle-Annealing Free, ZnO-NP-AF)를 포함하는 그래핀 전극**
- [0038] 그래핀은 화학증착(chemical vapor deposition, CVD) 공정을 통하여 구리 호일의 상면에 합성될 수 있다. 여기서 구리 호일의 두께는 25 μm 가 바람직할 수 있다.
- [0039] 먼저 구리 호일을 CVD 챔버 내부에 넣고, 수소 가스 분위기에서 30분 동안 1000 $^{\circ}\text{C}$ 로 어닐링한다. 이후, 그래핀 성장을 위하여 30분 동안 CVD 챔버 내부로 메탄 가스를 주입시키고, 챔버 내부의 온도를 20 내지 30 $^{\circ}\text{C}$ 까지 냉각시킨다.
- [0040] 구리 호일의 상면에 성장된 그래핀 시트 상면에 폴리메타크릴산 메틸(Poly(methyl methacrylate), PMMA) 지지층이 적층된다. 이때, PMMA 지지층과 그래핀 시트가 서로 맞닿도록 적층되며, 그래핀 시트에 PMMA가 적층된 이후에 구리 호일을 제거한다.
- [0041] PMMA 지지층이 적층된 그래핀 시트는 전극을 제조하기 위하여 이용되는 기관의 상면에 적층된다. 이때, 기관과 그래핀 시트가 서로 맞닿도록 적층되며, 기관에 그래핀 시트가 적층된 이후에 PMMA 지지층은 아세톤으로 제거된다.
- [0042] 여기서, 플렉서블 유기 태양전지를 제조하기 위하여 이용되는 기관은 유리 또는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(Polyethylene terephthalate, PET)일 수 있다.
- [0043] 기관에 적층되는 그래핀 시트는 적어도 한 층 이상일 수 있다.
- [0044] 기관에 적층된 그래핀 시트의 상면을 산화아연 나노입자로 코팅함으로써 전자수송층을 제조할 수 있다. 산화아연 나노입자를 그래핀 시트에 코팅시키기 위하여, 산화아연 나노입자를 포함하는 용액을 그래핀 시트의 상면에 스핀코팅시킨다. 구체적으로 산화아연 나노입자를 포함하는 용액을 1분 동안 2000 rpm으로 그래핀 시트의 상면에 스핀코팅시킬 수 있다. 여기서 산화아연 나노입자를 포함하는 용액은 산화아연 나노입자와 클로로포름 용매, 메탄올 용매가 혼합된 혼합 용액일 수 있다. 그래핀 시트의 상면에 산화아연 나노입자를 포함하는 용액을 스핀코팅시킨 이후, 진공처리하여 용액을 구성하고 있는 용매를 제거한다. 용매가 제거되면 그래핀 시트의 상면에 산화아연 나노입자를 포함하는 필름이 형성된다. 산화아연 나노입자를 포함하는 필름은 그래핀 전극에서 전자수송층 역할을 할 수 있다.
- [0045] 종래의 유기 태양전지를 구성하는 전자수송층은, 금속 산화물을 포함하는 용액을 스핀코팅하고, 이를 열처리함으로써 전자수송층의 구조를 형성시키고 결정성을 향상시키는 과정이 필수로 수행되어야 제조될 수 있다. 이와 달리, 본 발명의 플렉서블 유기 태양전지 제조 방법에 따른 전자수송층은 플렉서블 유기 태양전지를 구성하는 전자수송층을 열처리하지 않고, 상온에서 제조할 수 있다.
- [0046] poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']-dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]-thieno[3,4-b]thiophenediyl]](PTB7), poly[4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl-alt-(4-(2-ethylhexyl)-(3-fluorothieno[3,4-b]thiophene-)-2-carboxylate-2,6-diyl)](PTB7-Th) 및 [6,6]-phenyl-C71-butyric acid methyl ester(PC₇₁BM)은 클로로벤젠(chlorobenzene) 및 1,8-diiodooctane을 포함하는 용액에 혼합되어 전자수송층의 상면에 도포될 수 있다. 전자수송층의 상면에 도포된 용액은 광활성층을 형성할 수 있다.
- [0047] 여기서, 혼합되는 고분자들의 농도는 PTB7 12mg/mL, PTB7-Th 12mg/mL 및 PC₇₁BM 40mg/mL일 수 있다.
- [0048] 또한, 광활성층을 형성하기 위해 이용되는 용액은, 클로로벤젠 및 1,8-diiodooctane을 97 대 3 vol%, PTB7 및 PC₇₁BM을 2 대 1 vol%로 포함하거나, 클로로벤젠 및 1,8-diiodooctane을 97 대 3 vol%, PTB7-Th 및 PC₇₁BM을 2

대 1 vol%로 포함할 수 있다.

- [0049] 광활성층의 상면에는 MoO_3 및 Ag를 진공증착(thermally evaporated)하여 전극을 형성시킬 수 있다. 제조된 전극은 20 nm의 MoO_3 및 100 nm의 Ag를 포함할 수 있다.
- [0050] 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 상부 전극과 하부 전극이 오버랩되어 정의된 유기 태양전지의 영역은 4.2 mm^2 이다.
- [0051] 본 발명의 실시예 1과 같이, 그래핀 시트의 상면에 산화아연 나노입자를 균일하게 코팅시키면, 그래핀에 n-도핑이 이루어진다. n-도핑된 그래핀은 광활성층에서 그래핀 전극으로의 전하 이동을 촉진시킬 수 있다.
- [0052] 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 그래핀 전극을 포함하는 유기 태양전지의 광전변환효율(PCE)이 향상된다.
- [0054] **비교예 1. 어닐링된 산화아연 나노입자(ZnO-Nanoparticle-Annealing, ZnO-NP-A)를 포함하는 그래핀 전극**
- [0055] 비교예 1. 어닐링된 산화아연 나노입자를 포함하는 그래핀 전극은 본 발명의 실시예 1. 어닐링되지 않은 산화아연 나노입자를 포함하는 그래핀 전극의 제조 방법에서 전자수송층을 제조하는 단계만 달리하여 제조될 수 있다.
- [0056] 그래핀 시트는 실시예 1.과 동일하게 제조된다.
- [0057] 전자수송층은 그래핀 시트의 상면에 산화아연 나노입자를 포함하는 필름을 형성시킴으로써 제조될 수 있다.
- [0058] 그러나 실시예 1.에서 산화아연 나노입자를 포함하는 용액을 그래핀 시트의 상면에 분사한 이후, 진공처리한 것과 달리 비교예 1.은 산화아연 나노입자를 포함하는 용액을 그래핀 시트의 상면에 분사한 이후, 어닐링하여 산화아연 나노입자를 포함하는 필름을 형성시킨다.
- [0059] 구체적으로 그래핀 시트의 상면에 분포된 산화아연 나노입자를 포함하는 용액은, 대기 분위기에서 10분 동안 100°C 로 어닐링될 수 있다.
- [0060] 전자수송층이 제조된 이후, 광활성층 및 광활성층의 상면에 형성되는 전극은 실시예 1.과 동일하게 제조된다.
- [0062] 도 2는 산화아연 나노입자 표면의 화학조성 및 결정화도를 나타내는 그래프이다.
- [0063] 합성된 산화아연 나노입자 표면의 화학조성 및 결정화도를 분석하기 위하여 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 및 X-선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD)을 이용할 수 있다.
- [0064] 어닐링되지 않은 산화아연 나노입자(ZnO-NP-AF)에 대한 0 1s XPS 스펙트럼(210) 및 어닐링된 산화아연 나노입자(ZnO-NP-A)에 대한 0 1s XPS 스펙트럼(220)를 보면, 각각 3개의 가우시안 피크(Gaussian peak)를 확인할 수 있다.
- [0065] 어닐링되지 않은 산화아연 나노입자의 529.5 eV 결합에너지 및 어닐링된 산화아연 나노입자의 529.8 eV 결합에너지에서 나타나는 첫 번째 피크는 산화아연 나노입자 매트릭스의 아연과 산소 결합에 존재하는 O^{2-} 이온을 의미한다.
- [0066] XPS 스펙트럼에서 관찰되는 두 번째 피크는 산소 결여 영역(deficient region)의 O^{2-} 이온을 의미한다. 두 번째 피크는 어닐링되지 않은 산화아연 나노입자의 결합에너지 531.0 eV, 어닐링된 산화아연 나노입자의 결합에너지 531.3 eV에서 나타난다.
- [0067] XPS 스펙트럼에서 관찰되는 세 번째 피크는 일반적으로 산화아연 나노입자 표면의 화학 흡착된 산소 또는 OH를 의미한다. 세 번째 피크는 어닐링되지 않은 산화아연 나노입자의 결합에너지 532.2 eV, 어닐링된 산화아연 나노입자의 결합에너지 532.4 eV에서 나타난다.
- [0068] 어닐링된 산화아연 나노입자의 Zn 2p에 대한 XPS 스펙트럼(240)은 어닐링된 산화아연 나노입자의 $\text{Zn}^{2+} 2p^{3/2}$ 및 $2p^{1/2}$ 피크 각각에 대한 1022 eV 및 1045 eV의 결합 에너지를 의미하는 두 개의 피크를 나타낸다.
- [0069] 어닐링되지 않은 산화아연 나노입자의 Zn 2p에 대한 XPS 스펙트럼(230)의 두 피크는 1021 eV 및 1044 eV의 결합

에너지를 의미한다. 즉, 어닐링되지 않은 산화아연 나노입자의 결합 에너지는 어닐링된 산화아연 나노입자의 결합에너지보다 더 낮은 것을 알 수 있다.

[0070] 결합에너지가 낮은 어닐링되지 않은 산화아연 나노입자를 구성하는 아연과 산소의 결합은 어닐링된 산화아연 나노입자를 구성하는 아연과 산소의 결합보다 강하다. 또한, 어닐링되지 않은 산화아연 나노입자의 산소 결합은 어닐링된 산화아연 나노입자의 산소 결합보다 적다.

[0071] 아래의 표를 참조하면, 어닐링되지 않은 산화아연 나노입자 및 어닐링된 산화아연 나노입자에 대하여 계산된 Zn/O의 원자비는 각각 1.29 및 1.88인 것을 알 수 있다. 이는, 산소 결합이 적은 어닐링되지 않은 산화아연 나노입자 필름의 원자 화학 양론이 향상됨을 의미한다.

표 1

[0072] Atomic percentages of ZnO-NP-AF and ZnO-NP-A films obtained from XPS analysis

	%Zn[%]	%O[%]	Zn/O atomic ratio
ZnO-NP-AF	56.3	43.7	1.29
ZnO-NP-A	65.3	34.7	1.88

[0073] 어닐링된 산화아연 나노입자에 대한 XRD 패턴(260)은 순수한 산화아연에서 나타나는 헥사고날 우르자이트(hexagonal wurtzite) 결정 구조와 일치한다.

[0074] 어닐링되지 않은 산화아연 나노입자에 대한 XRD 패턴(250)은 어닐링된 산화아연 나노입자에 대한 XRD 패턴(260)과 유사하다. 즉, 어닐링되지 않은 산화아연 나노입자의 XRD 패턴도 헥사고날 우르자이트 결정 구조를 갖는 것을 의미한다.

[0075] 이를 통하여, 산화아연 나노입자의 결정 특성 및 결정화도에 미칠 수 있는 어닐링 공정에 대한 영향은 적으며, 어닐링 여부에 상관없이 산화아연 나노입자는 동일한 결정 구조를 나타낼 수 있음을 알 수 있다.

[0076] 아래의 표는, 어닐링되지 않은 산화아연 나노입자와 어닐링된 산화아연 나노입자에 대한 XRD 패턴의 피크가 나타나는 범위를 정리한 것이다.

[0077] 아래의 표를 참조하면, 어닐링되지 않은 산화아연 나노입자와 어닐링된 산화아연 나노입자의 결정 구조가 동일함을 알 수 있다.

표 2

[0078] Peak assignment of XRD patterns. The diffraction peaks at 2θ and their corresponding phases

Phase	(100)	(002)	(101)	(102)	(110)	(103)	(112)	(004)
2θ (degree) ZnO-NP-AF	31.76	34.42	36.24	47.58	56.62	62.94	66.48	68.28
2θ (degree) ZnO-NP-A	31.68	34.40	36.14	47.50	56.56	62.88	66.42	68.26

[0079] 도 3은 산화아연 나노입자의 표면 모폴로지(morphology)를 나타내는 전자주사현미경(SEM) 및 원자력간 현미경(AFM) 이미지이다.

[0080] 일반적으로, CVD를 통하여 성장된 그래핀은 계면의 에너지 차이로 인하여, 그래핀의 표면에 유기 물질이 불균일하게 분포된다.

[0081] 그래핀의 표면에 분포된 산화아연 나노입자의 표면 형상에 대한 SEM(scanning electron microscope) 이미지(310, 320, 330)를 참조하면, 클로로포름, 메탄올 및 산화아연 나노입자를 혼합시킨 혼합물을 그래핀의 표면에 도포시킨 경우, 그래핀의 표면에 산화아연 나노입자가 균일하게 분포될 수 있음을 알 수 있다. 구체적으로 산화아연 나노입자는 어닐링되지 않거나 어닐링된 경우 모두 균일하게 그래핀의 표면에 분포된다.

[0082] 이는, 클로로포름과 메탄올 용매가 상대적으로 낮은 표면 장력을 갖기 때문이다. 클로로포름과 메탄올 용매의

표면 장력은 각각 27.5 dyn/cm 및 22.7 dyn/cm이다. 산화아연 나노입자는 62.2 mJ/m^2 의 표면 에너지를 가지며, 어닐링되지 않거나 어닐링되었을 때 모두 핀홀이 형성되지 않는다.

- [0083] 그래핀의 표면에 분포된 산화아연 나노입자의 표면 형상에 대한 AFM(atomic force microscopy) 이미지(340, 350, 360)를 참조하면, 일반적으로, 어닐링 공정의 유무에 상관없이 그래핀의 표면에 형성된 산화아연 나노입자 필름은 균일하게 형성됨을 알 수 있다.
- [0085] 어닐링된 산화아연 나노입자가 코팅된 그래핀 시트의 거칠기는 어닐링되지 않은 산화아연 나노입자가 코팅된 그래핀 시트 표면 거칠기보다 거칠다. 구체적으로 산화아연 나노입자가 코팅되지 않은 그래핀 시트 표면의 거칠기는 0.85 nm이며, 어닐링되지 않은 산화아연 나노입자가 코팅된 그래핀 시트 표면의 거칠기는 2.50 nm이고, 어닐링된 산화아연 나노입자가 코팅된 그래핀 시트 표면의 거칠기는 2.79 nm이다.
- [0086] 어닐링되지 않은 산화아연 나노입자의 평균 입자 크기는 30 nm이고, 산화아연 나노입자를 포함하는 필름의 평균 두께는 50 nm이다.
- [0087] 어닐링된 산화아연 나노입자가 코팅된 그래핀 시트 표면이 거친 이유는, 어닐링 공정에 의하여 산화아연 나노입자들끼리 유착 또는 응집되기 때문이다.
- [0088] 산화아연 나노입자가 코팅된 그래핀 시트의 거칠기에 따라서, 산화아연 나노입자와 광활성층 사이의 계면에서 트랩 사이트 밀도가 달라진다. 트랩 사이트 밀도가 달라지면, 유기 태양전지의 성능도 달라진다.
- [0089] 어닐링된 산화아연 나노입자가 코팅된 그래핀 시트는 트랩 사이트 밀도가 높아지기 때문에 유기 태양전지의 성능을 저하시킨다.
- [0091] 도 4는 산화아연 나노입자의 광학적 및 전기적 특성을 나타내는 그래프이다.
- [0092] 타우(Tauc) 관계로 계산된 어닐링되지 않은 산화아연 나노입자를 포함하는 필름과 어닐링된 산화아연 나노입자를 포함하는 필름의 광학 밴드갭(band gap)은 3.17 eV이다.
- [0093] 밴드갭의 값은 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 대 $(h\nu)$ 의 그래프(plot)를 통하여 얻어진 직선의 절편으로부터 얻어진다. 여기서 α 는 흡수 계수이다.
- [0094] 산화아연 나노입자의 흡수 스펙트럼 및 타우 그래프를 나타내는 그래프(410)를 참조하면, 두 가지 유형의 산화아연 나노입자가 유사한 광학 특성을 나타냄을 알 수 있다.
- [0095] 그래핀 및 그래핀의 표면에 적층된 산화아연 나노입자에 대한 전기적 에너지 상태를 광방출 분광법(ultraviolet photoemission spectroscopy, UPS)으로 분석한 결과를 나타내는 그래프(420)를 참조하면, 그래핀의 상면에 적층된 어닐링되지 않은 산화아연 나노입자를 포함하는 필름 및 어닐링된 산화아연 나노입자를 포함하는 필름의 결합 에너지는 컷오프 영역 및 온셋 영역에서도 원래의 그래핀의 결합 에너지보다 높은 것을 알 수 있다.
- [0096] 따라서, 그래핀의 일함수는, 원래의 그래핀의 일함수 값 4.27 eV에서 그래핀에 어닐링되지 않은 산화아연 나노입자가 적층되면 일함수 값이 4.03 eV로 변하고, 그래핀에 어닐링된 산화아연 나노입자가 적층되면 일함수 값이 4.01 eV로 변한다.
- [0097] 이는, 그래핀이 산화아연 나노입자에 의하여 효과적으로 n-형 도핑되었음을 의미한다.
- [0098] 그래핀의 일함수가 그래핀에 적층된 산화아연 나노입자의 어닐링 여부에 따라 차이를 보이며 변하는 것은 산화아연 나노입자를 포함하는 필름의 두께 때문이다. 즉, 어닐링된 산화아연 나노입자가 그래핀에 적층되면, 표면의 거칠기가 거칠고, 필름의 두께가 두껍게 형성되기 때문에 일함수가 비교적 큰 쪽으로 감소한다. 반대로, 어닐링되지 않은 산화아연 나노입자가 그래핀에 적층되면, 표면의 거칠기가 낮고, 필름의 두께가 얇게 형성되기 때문에 일함수가 비교적 적은 쪽으로 감소한다.
- [0099] 이와 유사하게, 어닐링되지 않은 산화아연 나노입자를 포함하는 필름의 두께를 달리하여 그래핀에 적층시키면 필름의 두께에 따라 일함수가 달라진다. 구체적으로, 어닐링되지 않은 산화아연 나노입자를 포함하는 필름의 두께가 50 nm일 경우, 일함수는 4.03 eV이고, 필름의 두께가 35 nm인 경우, 일함수는 4.12 eV이다.

- [0100] 산화아연 나노입자의 일함수는 어닐링 여부에 관계 없이 모두 3.68 eV이다.
- [0101] 즉, 그래핀에 코팅되는 산화아연 나노입자를 포함하는 필름의 두께가 그래핀의 일함수에 영향을 미치는 요인이라는 의미이다.
- [0102] 이에 따라, 산화아연 나노입자의 어닐링 여부에 따라, 그래핀에 코팅되는 산화아연 나노입자 필름의 두께가 달라지고, 이를 포함하는 유기 태양전지의 성능이 달라짐을 알 수 있다.
- [0103] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 태양전지를 위한 그래핀 전극은 어닐링되지 않은 산화아연 나노입자를 포함한다. 유기 태양전지를 구성하는 그래핀의 상면에 적층된 어닐링되지 않은 산화아연 나노입자를 포함하는 필름은 전자수송층 역할을 한다. 어닐링되지 않은 산화아연 나노입자는 스핀코팅으로 그래핀의 상면에 도포되고, 진공처리를 통해 필름을 형성한다. 이렇게 형성된 필름은 어닐링을 통해 형성된 필름보다 표면의 거칠기가 낮고, 두께가 얇다. 이에 따라, 어닐링되지 않은 산화아연 나노입자 필름을 포함하는 그래핀의 일함수가 어닐링된 산화아연 나노입자 필름을 포함하는 그래핀의 일함수 보다 크다. 즉, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 어닐링된 산화아연 나노입자를 포함하는 유기 태양전지의 성능이 향상된다.
- [0105] 그래핀의 도핑 거동은 그래핀 전계 효과 트랜지스터(GFET)의 전달 특성으로 정의될 수 있다.
- [0106] 원래의 그래핀 또는 그래핀에 적층된 어닐링되지 않은 산화아연 나노입자로 이루어진 GFET에 대한 저항-전압 그래프(430)를 참조하면, 원래의 그래핀으로 이루어진 GFET의 디랙 포인트(Dirac point)(전하중립점)는 49 V의 게이트 바이어스에 위치한다. 이는, 일반적으로 전이 과정에 의해 발생하는 전형적인 그래핀의 p형 거동이다.
- [0107] 어닐링되지 않은 산화아연 나노입자가 적층된 그래핀은, 디랙 포인트가 49 V에서 -57 V로 크게 이동한다. 이는, 어닐링되지 않은 산화아연 나노입자가 적층된 그래핀이 n-형 도핑되었기 때문에 발생하는 현상이다. 그래핀에서 일어난 도핑 효과는 라만 스펙트럼으로 확인할 수 있다.
- [0108] 원래의 그래핀, 어닐링되지 않은 산화아연 나노입자가 적층된 그래핀 및 어닐링된 산화아연 나노입자가 적층된 그래핀에 대한 라만 스펙트럼(440)을 참조하면, 어닐링되지 않은 산화아연 나노입자를 포함하는 필름 및 어닐링된 산화아연 나노입자를 포함하는 필름의 G 밴드는 원래의 그래핀보다 상향이동됨을 확인할 수 있다. 이는 그래핀에 전자 도핑이 이루어졌음을 의미한다. 또한, 2D/G 피크에 대한 낮은 강도도 그래핀에 도핑이 이루어졌음을 의미한다.
- [0109] 산화아연 나노입자에 의하여 그래핀의 일함수가 감소하면, 요구되는 옴 접촉(ohmic contact)이 유발되고, 광활성층에서 그래핀 전극으로의 전자 전달에 대한 계면 에너지 장벽을 낮출 수 있다.
- [0111] 도 5는 그래핀을 포함하는 유기 태양전지에 대한 이미지 및 ITO 또는 그래핀을 포함하는 유기 태양전지에 대한 특성을 측정된 결과를 나타내는 그래프이다.
- [0112] 먼저 유기 태양전지에서 산화아연나노입자를 포함하는 전자수송층에 대한 성능을 평가하기 위하여 poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b ']-dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]-thieno[3,4-b]thiophenediyl]] (PTB7) 및 [6,6]-phenyl-71-butyric acid methyl ester (PC71BM)를 이용하여 각각 벌크 헤테로 접합 광활성층에 대한 도너(donor) 및 어셉터(acceptor)를 제조한다. 이후, 광활성층의 상면에 전극으로써, 20 nm 두께의 MoO₃ 및 100 nm 두께의 Ag를 진공증착시킴으로써 유기 태양전지(510)를 제조한다.
- [0113] CVD로 제조된 그래핀 시트를 세 개의 층으로 적층시켜 투명전극을 제조한다. 여기서 그래핀 시트의 평균 저항은 $305 \pm 17 \text{ } \Omega \text{ sq}^{-1}$ 이고, 평균 투과율은 92.9%이다.
- [0114] 그래핀 또는 ITO(Indium Tin Oxide) 시트에 적층된 어닐링되지 않은 산화아연 나노입자를 포함하는 유기 태양전지에 대한 전류 밀도-전압(J-V) 특성(530)은 100 mW/cm^2 의 조사량에서 AM 1.5G를 시뮬레이트한 조건에서 측정된다.
- [0115] 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 유기 태양전지에 대한 광전지 파라미터는 아래의 표에 정리한다.

표 3

[0116] ITO 또는 그래핀을 포함하는 PTB7:PC₇₁BM OSCs에 대한 특성

cathode	ETL	J _{sc} [mA/cm ²]	V _{oc} [V]	FF [%]	PCE [%]
ITO	ZnO-NP-AF	15.92 (15.73 ± 0.19)	0.72 (0.71 ± 0.01)	71.6 (70.1 ± 1.5)	8.21 (7.85 ± 0.36)
graphene	ZnO-NP-AF	15.25 (14.96 ± 0.29)	0.72 (0.70 ± 0.02)	67.5 (63.4 ± 4.1)	7.37 (6.65 ± 0.72)

[0118] 그래핀을 기반으로 하고 PTB7:PC₇₁BM을 포함하는 유기 태양전지는 15.25 mA/cm²의 단락 전류 밀도(J_{sc}), 0.72 V의 개방회로 전압(V_{oc}) 및 67.5%의 필 팩터(FF)에서 7.37%의 광전변환효율(PCE)을 나타낸다. 이는, ITO를 기반으로 하고 PTB7:PC₇₁BM을 포함하는 유기 태양전지가 나타내는 광전변환효율(8.21%)의 90%에 해당하는 수치이다.

[0119] 이는, 그래핀의 시트 저항이 ITO 시트 저항보다 높기 때문에, 그래핀 기반의 유기 태양전지의 단락 전류 밀도와 필 팩터가 비교적 감소한 것이다. 단락 전류 밀도 값은 외부 양자 효율(EQE)에도 영향을 미친다.

[0120] PTB7:PC₇₁BM을 포함하는 그래핀 또는 ITO 기반의 유기 태양전지의 외부 양자 효율을 나타내는 그래프(540)를 참조하면, 단락 전류 밀도가 낮은 그래핀 기반의 유기 태양전지의 외부 양자 효율이 ITO 기반의 유기 태양전지보다 낮은 것을 확인할 수 있다.

[0121] ITO 기반의 유기 태양전지의 외부 양자 효율이 높은 것은, 동일한 480 내지 600 nm의 파장 범위에서 ITO 기반의 유기 태양전지의 투과도가 그래핀 기반의 유기 태양전지의 투과도보다 높기 때문이다.

[0123] 비교예 2. 어닐링되지 않거나, 어닐링된 산화아연 나노입자를 포함하는 ITO 전극

[0124] 추가적으로, 본 발명의 실시예 1. 및 비교예 2.에서 산화아연 나노입자가 적층되는 시트를 그래핀이 아닌 ITO로 변경하여 유기 태양전지를 위한 전극을 제조한다.

[0125] 550 nm 파장대 기준 광투과율은 3층으로 적층된 그래핀의 경우 92.9%, ITO 전극의 경우 94.7%, 어닐링되지 않은 산화아연 나노입자의 경우 97.3%이고, 어닐링된 산화아연 나노입자의 경우 97.1%이다. 어닐링되지 않은 산화아연 나노입자와 어닐링된 산화아연 나노입자의 광 투과율은 전 파장대에서 유사하다.

[0127] 어닐링되지 않은 산화아연 나노입자를 포함하는 유기 태양전지는 어닐링된 산화아연 나노입자를 포함하는 유기 태양전지에 비해 ITO 전극에서 광전변환효율이 소폭 높으며, 산화아연 나노입자를 포함하는 유기 태양전지는 종래의 결정성 산화아연 필름을 형성하기 위하여 고온에서 어닐링된 졸-겔 산화아연을 포함하는 유기 태양전지에 비하여 우수한 성능을 보인다.

[0128] 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀 기반의 유기 태양전지의 성능을 더욱 향상시키기 위하여 낮은 밴드갭 특성을 갖는 고분자 도너를 이용할 수 있다. 여기서 고분자 도너는, poly[4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b;4,5-b'] dithiophene-2,6-diyl-alt-(4-(2-ethylhexyl)-(3-fluorothieno[3,4-b]thiophene-)-2-carboxylate-2,6-diyl)] (PTB7-Th)일 수 있다.

[0130] 유리 또는 PET를 포함하는 기판에 형성된 ITO 또는 그래핀 기반의 유기 태양전지에 대한 J-V 그래프(550)를 참조하면, 단락 전류 밀도가 16.26 mA/cm², 개방회로 전압이 0.76 V 및 필 팩터가 66.4%일 때, 유리 기판에 형성된 그래핀 기반의 유기 태양전지의 광전변환효율은 8.16%이다. 이는, ITO 기반의 유기 태양전지의 광전변환효율(9.13%)의 90%에 해당되는 수치이다.

- [0131] PET 기판에 형성된 그래핀 기반의 유연한 유기 태양전지도 7.41%의 높은 광전변환효율을 나타낸다.
- [0132] PET 기판에 형성된 그래핀 또는 ITO 기반의 유연한 유기 태양전지의 굽힘 안정성을 나타내는 그래프(560)를 참조하면, 100회의 굽힘 사이클을 진행한 이후, 초기의 유연한 그래핀 기반의 유기 태양전지의 성능은 초기 효율의 80% 이상으로 유지되지만, 유연한 ITO 기반의 유기 태양전지는 20회의 굽힘 사이클을 진행한 이후, 성능이 30% 미만으로 저하됨을 알 수 있다.
- [0133] 여기서 굽힘 반경은 3 mm로 하여 굽힘 안정성을 측정한다.
- [0134] 즉, 굽힘 안정성 테스트를 통하여 유연한 유기 태양전지를 제조할 때, ITO 시트보다는 그래핀 시트를 이용하는 것이 적절함을 알 수 있다.
- [0136] 어닐링되지 않은 산화아연 나노입자를 포함하는 유기 태양전지의 성능이 우수한 이유는, 유기 태양전지를 제조할 때, 어닐링 공정을 이용하지 않았기 때문이다. 종래의 유기 태양전지를 위한 그래핀 전극을 제조하는 방법은 본 발명에 따른 유기 태양전지를 위한 그래핀 전극 제조 방법과 달리, 산화아연 나노입자를 어닐링하는 공정을 포함한다. 산화아연 나노입자를 어닐링하는 동안, 기판이 열에 의하여 손상되기 때문에 유기 태양전지의 성능이 저하되는 문제가 발생한다.
- [0137] 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀 전극 제조 방법과 같이 어닐링 공정을 포함하지 않으면, 기판의 손상을 막을 수 있다. 또한, 유연한 기기를 제조하기에 적절할 수 있다.
- [0139] 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 전자수송층을 포함하는 유기 태양전지는 역구조(inverted) 형태일 수 있다. 어닐링 유무에 따른 산화아연 나노입자는 산소 공백 상태(vacancy state)와 그래핀에 적층된 산화아연 나노입자 필름 표면의 거칠기에 영향을 미치고, 이에 따라 유기 태양전지의 성능을 변화시킬 수 있다.
- [0140] 본 발명의 일 실시예에 따라 산화아연 나노입자를 그래핀의 상면에 적층한 이후, 진공처리하여 어닐링되지 않은 산화아연 나노입자 필름을 제조하면, 표면의 거칠기가 낮고, 균일하고 얇은 필름을 제조할 수 있다. 이에 따라, 그래핀의 광 투과율이 높고, 유연한 유기 태양전지를 제조할 수 있다. 더불어, 열처리로 인하여 기판이 변형되는 문제가 발생되지 않으면서, 그래핀을 n-형 도핑시킴으로써 유기 태양전지의 광전변환효율이 더욱 향상된다.
- [0141] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀 전극은 PTB7 또는 PTB7-Th으로 이루어진 광활성층을 포함하고 있어 유기 태양전지의 성능은 월등히 향상될 수 있다. 구체적으로 PTB7을 포함하는 유기 태양전지의 광전변환효율은 7.37%이고, PTB7-Th를 포함하는 유기 태양전지의 광전변환효율은 8.16%이다.
- [0142] 또한, 그래핀의 플렉서블한 기계적 특성과 산화아연 나노입자를 어닐링시키지 않는 공정의 장점을 이용하여, 그래핀을 포함하는 플렉서블 유기 태양전지를 PET 기판에 제조할 수 있다. PET 기판은 유리 기판과 달리 낮은 온도에서도 변형되기 때문에, 종래의 유기 태양전지를 위한 전극 제조 방법에 이용되는 것은 적절하지 않다. 구체적으로 PET는 70 내지 80 °C에서 변형될 수 있고, 유리는 유리 전이 온도에서 변형될 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 그래핀 전극 제조 방법은 어닐링 공정이 필요하지 않기 때문에 PET 기판 및 유리 기판 모두에 적용이 가능하다.
- [0143] 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 유기 태양전지는 간단한 공정 및 낮은 비용으로 제조가 가능하고, 플렉서블한 웨어러블 광전자 장치를 제조하는데 응용될 수 있다.
- [0145] 제시된 실시예들에 대한 설명은 임의의 본 발명의 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 이용하거나 또는 실시할 수 있도록 제공된다. 이러한 실시예들에 대한 다양한 변형들은 본 발명의 기술 분야에서 통상의 지식을 가진자에게 명백할 것이며, 여기에 정의된 일반적인 원리들은 본 발명의 범위를 벗어남이 없이 다른 실시예들에 적용될 수 있다. 그리하여, 본 발명은 여기에 제시된 실시예들로 한정되는 것이 아니라, 여기에 제시된 원리들 및 신규한 특징들과 일관되는 최광의의 범위에서 해석되어야 할 것이다.

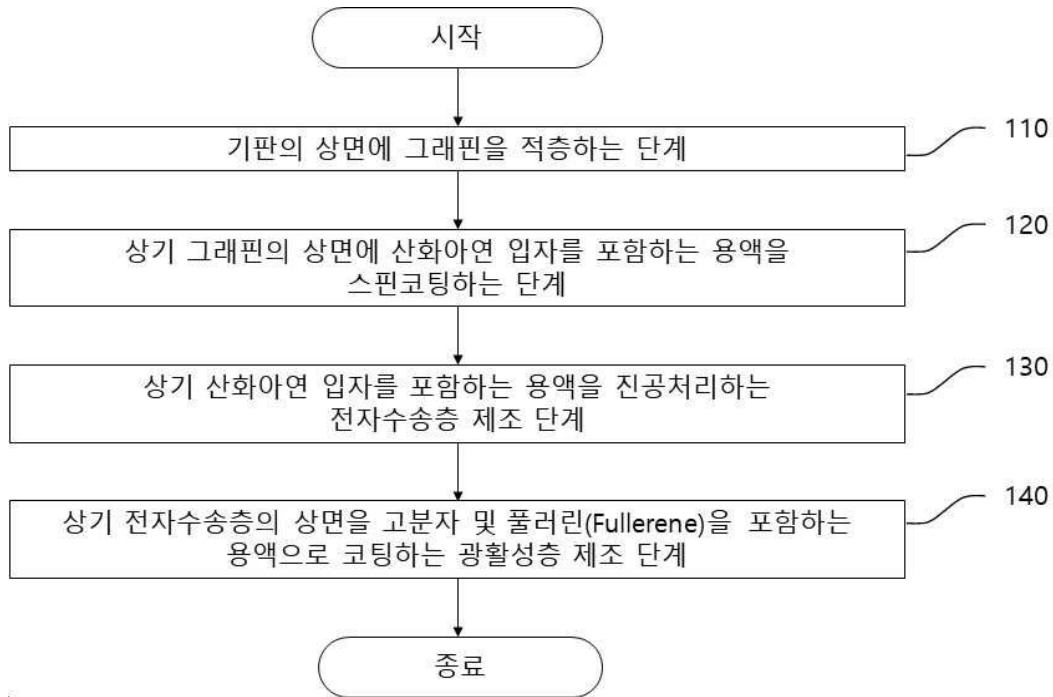
부호의 설명

- [0146] 210: 어닐링되지 않은 산화아연 나노입자(ZnO-NP-AF)에 대한 O 1s XPS 스펙트럼

- 220: 어닐링된 산화아연 나노입자(ZnO-NP-A)에 대한 O 1s XPS 스펙트럼
- 230: 어닐링되지 않은 산화아연 나노입자에 대한 Zn 2p XPS 스펙트럼
- 240: 어닐링된 산화아연 나노입자에 대한 Zn 2p XPS 스펙트럼
- 250: 어닐링되지 않은 산화아연 나노입자에 대한 XRD 패턴
- 260: 어닐링된 산화아연 나노입자에 대한 XRD 패턴
- 310: 그래핀에 적층된 어닐링되지 않은 산화아연 나노입자에 대한 SEM 이미지
- 320: 그래핀에 적층된 어닐링된 산화아연 나노입자에 대한 SEM 이미지
- 330: 그래핀에 대한 SEM 이미지
- 340: 그래핀에 적층된 어닐링되지 않은 산화아연 나노입자에 대한 AFM 이미지
- 350: 그래핀에 적층된 어닐링된 산화아연 나노입자에 대한 AFM 이미지
- 360: 그래핀에 대한 AFM 이미지
- 410: 산화아연 나노입자에 대한 흡수 스펙트럼 및 타우 그래프(Tauc plots)를 나타내는 그래프
- 420: 그래핀 및 그래핀의 표면에 적층된 산화아연 나노입자에 대한 전기적 에너지를 광방출 분광법(UPS)로 분석한 결과를 나타내는 그래프
- 430: 원래의 그래핀 또는 어닐링되지 않은 산화아연 나노입자가 적층된 그래핀으로 이루어진 GFET에 대한 저항-전압 그래프
- 440: 원래의 그래핀, 어닐링되지 않은 산화아연 나노입자가 적층된 그래핀 및 어닐링된 산화아연 나노입자가 적층된 그래핀에 대한 라만 스펙트럼
- 510: 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 역구조 유기 태양전지
- 520: 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 역구조 유기 태양전지에 대한 에너지 레벨 다이어그램
- 530: 그래핀 또는 ITO 기반의 어닐링되지 않은 산화아연 나노입자를 포함하는 유기 태양전지에 대한 전류 밀도에 대한 전압(J-V) 특성
- 540: PTB7:PC₇₁BM을 포함하는 그래핀 또는 ITO 기반의 유기 태양전지의 외부 양자 효율(EQE)을 나타내는 그래프
- 550: 유리 또는 PET를 포함하는 기판에 형성된 ITO 또는 그래핀 기반의 유기 태양전지에 대한 J-V 그래프
- 560: PET 기판에 형성된 그래핀 또는 ITO 기반의 유연한 유기 태양전지의 굽힘 안정성을 나타내는 그래프

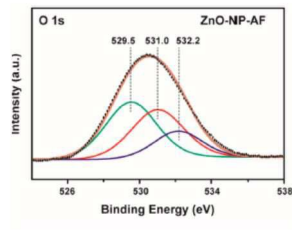
도면

도면1

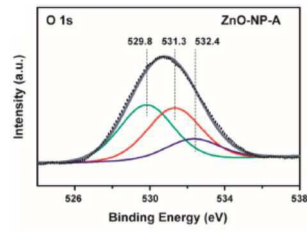


도면2

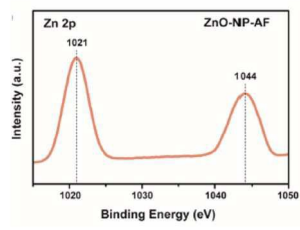
210



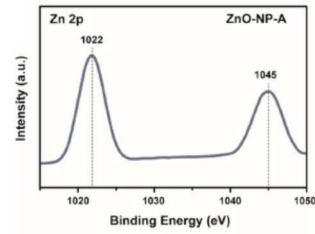
220



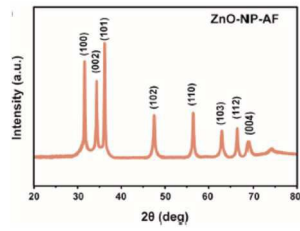
230



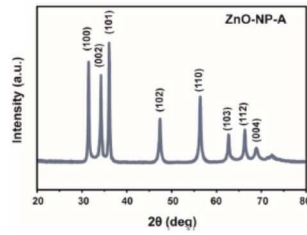
240



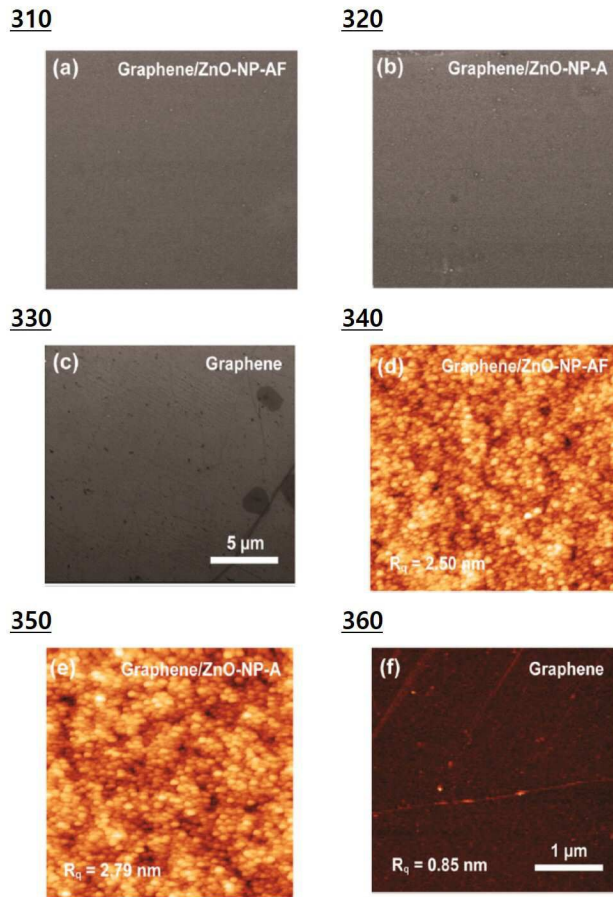
250



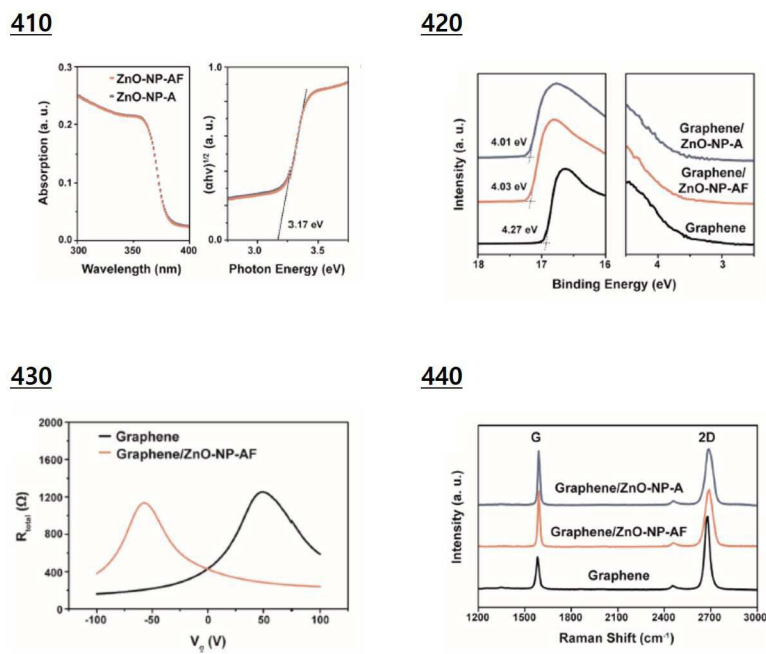
260



도면3

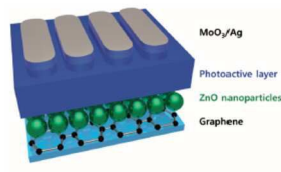


도면4

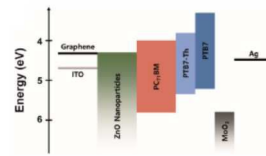


도면5

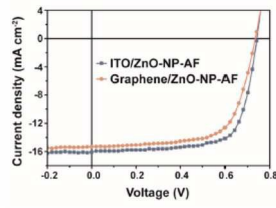
510



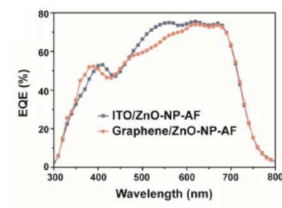
520



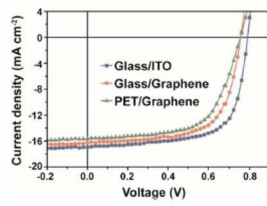
530



540



550



560

