WIPO
WORLD
INTELLECTUAL PROPERTY
ORGANIZATION

DOCUMENT MADE AVAILABLE UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

International application number:		**PCT/KR2019/008240**
International filing date:		**04 July 2019 (04.07.2019)**
Document type:		**Certified copy of priority document**
Document details:	Country/Office:	**KR**
	Number:	**10-2018-0077637**
	Filing date:	**04 July 2018 (04.07.2018)**
Date of receipt at the International Bureau:		**12 July 2019 (12.07.2019)**

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a),(b) or (b-*bis*)

34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland
www.wipo.int

대 한 민 국 특 허 청
KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출 원 번 호 : 10-2018-0077637
Application Number

출 원 년 월 일 : 2018년 07월 04일
Filing Date JUL 04, 2018

출 원 인 : 건국대학교 산학협력단
Applicant(s) Konkuk University Industrial Cooperation Corp

2019 년 07 월 10 일

특 허 청
COMMISSIONER

【서지사항】

【서류명】 특허출원서

【참조번호】 P18U10C0683

【출원구분】 특허출원

【출원인】

【명칭】 건국대학교 산학협력단

【특허고객번호】 2-2004-015764-8

【대리인】

【명칭】 특허법인 다나

【대리인번호】 9-2008-100121-8

【지정된변리사】 윤항식, 진희동

【포괄위임등록번호】 2016-005053-2

【발명의 국문명칭】 광안정성이 강화된 이중층 형태의 전하수송층을 포함하는 유기태양전지 제조 방법

【발명의 영문명칭】 Organic solar cells comprising optical defensive double carrier transport layer and manufacturing method thereof

【발명자】

【성명】 문두경

【성명의 영문표기】 MOON, Doo Kyung

【주민등록번호】 600528-1XXXXXX

【우편번호】 06670

【주소】 서울특별시 서초구 효령로49길 57, 203동 802호 (서초동)

【발명자】

【성명】 한용운

【성명의 영문표기】 HAN, Yong Woon

【주민등록번호】 880825-1XXXXXX

【우편번호】 12966

【주소】 경기도 하남시 하남대로887번길 25, 108동 301호(덕풍동, 한솔솔파크아파트)

【발명자】

【성명】 전성재

【성명의 영문표기】 JEON, Sung Jae

【주민등록번호】 880529-1XXXXXX

【우편번호】 06965

【주소】 서울특별시 동작구 상도로34나길 15, 001호 (상도동, 스마트빌)

【출원언어】 국어

【이 발명을 지원한 국가연구개발사업】

【과제고유번호】 20174010201540

【부처명】 산업통상자원부

【연구관리 전문기관】 한국에너지기술평가원

【연구사업명】 에너지인력양성사업

【연구과제명】 수요관리를 위한 스마트센서 기반 에너지 하베스팅 인력 양성 사업 고급 트랙

【기여율】 1/2

【주관기관】 건국대학교 산학협력단

【연구기간】 2018.03.01 ~ 2018.12.31

【이 발명을 지원한 국가연구개발사업】

【과제고유번호】 20153010140030

【부처명】 산업통상자원부

【연구관리 전문기관】 한국에너지기술평가원

【연구사업명】 에너지기술개발사업

【연구과제명】 유연 유기태양전지 모듈 및 이를 적용한 off-grid 지능형 광고 미디어 제품 개발

【기여율】 1/2

【주관기관】 건국대학교 산학협력단

【연구기간】 2017.10.01 ~ 2018.07.31

【취지】 위와 같이 특허청장에게 제출합니다.

대리인 특허법인 다나 (서명 또는 인)

【수수료】

【출원료】	0	면	46,000 원
【가산출원료】	56	면	0 원
【우선권주장료】	0	건	0 원
【심사청구료】	0	항	0 원

【합계】 46,000원

【감면사유】 전담조직(50%감면)[1]

【감면후 수수료】 23,000 원

【발명의 설명】

【발명의 명칭】

광안정성이 강화된 이중층 형태의 전하수송층을 포함하는 유기태양전지 제조 방법 {Organic solar cells comprising optical defensive double carrier transport layer and manufacturing method thereof}

【기술분야】

【0001】본 발명은 자외선 차단층을 포함하는 이중층 형태의 전하수송층을 포함하는 구조의 유기태양전지 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 광안정성 전하수송층과 전하수송층을 이중층으로 도입하여 광안정성이 강화 된 유기태양전지 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

【0003】유기광전소자는 빛 에너지를 전기 에너지로 전환시키는 장치로, 광활성층 및 버퍼층을 유기 반도체와 무기반도체를 모두 사용하는 특징을 가지고 있다. 용액 공정이 가능한 유기, 무기 반도체를 사용하여 간단한 방법으로 제작이 가능하며, 유연 유기 전자 소자 분야에도 적용이 가능하여 차세대 전력원으로 각광받고 있다. 특히, 유기 반도체는 우수한 광학 특성과 공정의 용이함 등의 장점에 비해 제한적인 전하 이동도 특성 및 자외선과 수분에 취약한 단점을 무기 반도체를 도입함으로써 개선이 가능하며, 무기 반도체의 우수한 전하 이동도 특성까지 이용

하여 고효율 고안정성의 유기광전소자 구현이 가능하다.

【0004】 구현하고자 하는 유기태양전지의 구조는 일반적으로 다음과 같다. 광전특성을 가져 빛에너지를 전기 에너지로 변환시키는 광활성층, 생성 된 전하를 전극으로 이동시키는 전하수송층, 이동 된 전하를 수용해 외부 회로로 이동시키는 전극으로 구성되어 있다. 여기서 전하수송층은 광활성층에서 생성 된 전하를 전극으로 추출 및 이동시키는 역할을 하기 때문에 유기태양전지의 효율 향상을 위해 필수로 도입되고 있다.

【0005】 전하수송층 중 전자를 음극으로 추출, 이동시키는 전자수송층은 일반적으로, 열증착 과정을 통해서 성막이 가능한 이온 결합성 금속인 플루오르화바륨(BaF_2), 플루오르화리튬(LiF) 등이 주로 사용되고 있으며, 졸-겔 공정을 통해 성막이 가능한 산화아연(ZnO) 및 이산화티타늄(TiO_2) 이 용액 공정으로 도입되고 있다.

【0006】 전하수송층 중 정공을 양극으로 추출, 이동시키는 정공수송층은 일반적으로, 열증착 과정을 통해서 성막이 가능한 전이금속인 산화 몰리브덴(MoO_3), 오산화바나듐(V_2O_5), 산화 텅스텐(WO_3) 등이 주로 사용되고 있으며, 용액 공정을 통해 성막이 가능한 폴리(3,4-에틸렌 디옥시티오펜)-폴리(4-스티렌설포네이트) (poly(3,4-ethylenedioxy-thiophene):polystyrene sulfonate, PEDOT:PSS) 고분자가 주로 사용되고 있다.

【0007】 태양전지의 상업화에는 용액 공정 및 롤-투-롤(roll-to-roll) 공정을 통해 PET, PEN, PI 등의 기판에 적용해 유연(flexible) 소자 및 대면적 소자를 제조하여야 하며, 증착을 통해 성막하는 방법은 균일도가 떨어져 이에 적합하지 않다. 이에 용액 공정을 통하여 전하수송층 도입을 통해 고효율 태양전지를 제조할 수 있어야 하며, 제조 후 봉지공정을 통하여 자외선과 수분을 차단해 안정성을 확보해야 한다.

【0008】 기존의 기술들은 일반적인 전하수송층 및 광활성층을 도입하여 태양전지 제조 후 태양전지 외부에 보호 유리, 보호 필름을 접착시킨 형태가 대부분이다. 하지만 추가 공정에 대한 비용이 발생하며, 태양전지가 대면적화될수록 그에 필요한 보호 유리, 보호 필름의 크기도 비례하여 증가되어 경제적이지 않은 문제점이 있다.

【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

【0010】 이에 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하고자 안출된 것으로, 본 발명의 주된 목적은 유기태양전지를 제조하는 과정에서 전하수송층에 자외선 흡수 특성이 있는 전하수송층을 이중층의 형태로 도입함으로써 광안정성이 강화된 태양전지를 제조하는 데 있다.

【0011】 또한, 상기 방법으로 생성된 광안정성이 강화된 전하수송층을 도입한 유기태양전지 제조 시 전하수송층의 특성을 저해시키지 않고 생성된 전하를 추출 및 이동시켜 태양전지의 파라미터인 단락전류밀도, 개방전압, 필팩터를 모두 향상시킴으로써 고효율을 나타내며, 자외선에 저항성이 큰 광안정성이 향상된 유기태양전지 및 그 제조방법을 제공함에 있다.

【과제의 해결 수단】

【0013】 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은, 투명 기판 위에 형성된 제 1 전극; 제 1 전하수송층; 광활성층; 제 2 전하수송층; 및 제 2 전극; 의 순서대로 적층되는 구조인 유기태양전지에 있어서, 상기 제 1 전하수송층 또는 제 2 전하수송층과 광활성층 사이에 자외선 흡수 특성이 있는 광안정성 전하수송층을 추가로 도입하는 것을 특징으로 하는 고효율, 광안정성이 강화된 구조의 유기태양전지를 제공한다.

【0014】 또한, 본 발명은 제 1 전하수송층 또는 제 2 전하수송층과 광활성층 사이에 광안정성 전하수송층을 형성하는 방법을 포함하는 것을 특징으로 하는 고효율, 광안정성이 강화된 구조의 유기태양전지의 제조방법을 제공한다.

【0015】 구체적으로, 본 발명은 (1) 전하수송층을 도입하거기 위해 전하수송층 용액을 형성하는 단계; (2) 광안정성 전하수송층을 도입하기 위해 용액을 형성하는 단계; (3) 상기 제조된 전하수송층과 광안정성 전하수송층의 박막 형성 전 과

후, 열처리 온도를 변화시키는 단계; 및 (4) 상기 형성된 전하수송층 박막을 적용한 유기태양전지를 제조하는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 한다.

【0016】 상기 광안정성 전하수송층은 자외선을 흡수하는 특징을 가진 무기 화합물을 포함할 수 있으며, 구체적으로 텅스텐 산화물, 몰리브덴 산화물, 코발트 산화물, 구리 산화물, 니켈 산화물 등으로 구성된 금속산화물 광안정성 전하수송층을 도입하는 것을 특징으로 한다.

【0017】 상기 단계 (1)의 과정에서 전하수송층이라 함은 제 1 전하수송층 및 제 2 전하수송층을 모두 포함할 수 있으며, 전하수송층 용액을 형성하는 단계는 다음과 같을 수 있다.

【0018】 하나의 예시에서, 제 1 전하수송층은 N-타입의 전하수송 유·무기 화합물을 포함할 수 있으며, 제 2 전하수송층은 P-타입의 전하수송 유·무기 화합물을 포함할 수 있다. 이와 반대로 제 1 전하수송층은 N-타입의 전하수송 화합물을 포함할 수 있으며, 제 2 전하수송층은 P-타입의 전하수송 화합물을 포함할 수 있다.

【0019】 예를 들어, 제 1 전하수송층 또는 제 2 전하수송층을 구성하는 N-타입의 전하수송 화합물은 유기 고분자 화합물 또는 무기 금속산화물을 포함할 수 있다.

【0020】 보다 구체적으로, 유기 고분자 화합물은, 예를 들어, 폴리[(9,9-비스(3'-(엔,엔-디메틸아미노)프로필)-2,7-플루오렌)-얼트-2,7-(9,9-디옥틸플루오

렌)] (Poly[(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)]), 유기 PFN 화합물을 포함할 수 있다.

【0021】 또한, 무기 금속산화물은, 무기 금속산화물 전구체를 포함하며, 예를 들어, 아세트산 아연 (zinc acetate), 티타늄 이소프로폭사이드 (titanium(IV) isopropoxide)로 이루어진 군으로부터 선택 된 1종 이상일 수 있다.

【0022】 또한, 상기 금속산화물은 금속산화물의 전구체가 금속산화물로 전이된 성분일 수 있다. 예를 들어, 금속산화물은 아연 산화물, 티타늄 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 이상일 수 있다.

【0023】 예를 들어, 제 1 전하수송층 또는 제 2 전하수송층을 구성하는 P-타입의 전하수송 화합물은 유기 고분자 화합물 또는 무기 금속산화물을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 유기 고분자 화합물은, 예를 들어, 폴리(3,4-에틸렌 디옥시티오펜)-폴리(4-스티렌설포네이트) (poly(3,4-ethylenedioxy-thiophene):polystyrene sulfonate), 유기 PEDOT:PSS 화합물을 포함할 수 있다.

【0024】 또한, 무기 금속산화물은, 무기 금속산화물 전구체를 포함하며, 예를 들어, 몰리브데늄 디아세틸아세토네이트 디옥사이드 (molybdenum diacetylacetonate dioxide), 니켈 아세틸아세토네이트 (nickel(II) acetylacetonate), 니켈 아세테이트 (nickel(II) acetate), 텅스텐 에톡사이드 (tungsten(V,VI) ethoxide), 인몰리브덴산(phosphomolybdic acid) 및 포스포텅스텐산 (phosphotungstic acid)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

【0025】또한, 상기 금속산화물은 금속산화물의 전구체가 금속산화물로 전이된 성분일 수 있다. 예를 들어, 금속산화물은 몰리브데늄 산화물, 니켈 산화물 및 텅스텐 산화물으로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 이상일 수 있다.

【0026】상기 단계 (2)의 과정에서 광안정성 전하수송층은 자외선을 흡수하는 성질을 가진 무기 화합물을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 텅스텐(tungsten powder) 파우더, 텅스텐 알콕사이드(tungsten alkoxide), 텅스텐 카보닐 화합물(tungsten carbonyl complex), 텅스텐 에톡사이드(tungsten(Ⅴ,Ⅵ) ethoxide), 할로겐화 텅스텐(halogenated tungsten), 텅스텐 하이드록사이드(tungsten hydroxide), 몰리브덴(molybdenum) 파우더, 몰리브덴 알콕사이드(molybdenum alkoxide), 몰리브덴 카보닐 화합물(molybdenum carbonyl complex), 몰리브덴 설파이드(molybdenum sulfide), 코발트(cobalt) 파우더, 코발트 알콕사이드(cobalt alkoxide), 코발트 카보닐 화합물(cobalt carbonyl complex), 할로겐화 코발트(halogenated cobalt), 코발트 아세테이트(cobalt acetate), 카퍼(copper) 파우더, 카퍼 알콕사이드(copper alkoxide), 카퍼 카보닐 화합물(copper carbonyl complex), 할로겐화 카퍼(halogenated copper), 카퍼 나이트레이트(copper nitrate), 카퍼 하이드록사이드(copper hydroxide), 카퍼 카보네이트(copper carbonate), 니켈(nickel) 파우더, 니켈 알콕사이드(nickel alkoxide), 니켈 카보닐 화합물(nickel carbonyl complex), 할로겐화 니켈(halogenated nickel), 니켈 설파이드(nickel sulfide), 니켈 하이드록사이드(nickel hydroxide)등을 기반으로 한 군으로부터 선택된 1 종 이상일 수 있다.

【0027】상기 단계 (2)의 과정에서 광안정성 전하수송층에 도입되는 전구체가 용해 된 용매는 증류수 (deionized water), 메탄올 (methanol), 에탄올 (ethanol), 프로판올 (propanol), 부탄올 (butanol), 펜탄올 (pentanol), 헥산올 (hexanol), 메톡시에탄올 (methoxyethanol), 에톡시에탄올 (ethoxyethanol) 중에 선택 된 1종 이상일 수 있다. 보다 구체적으로, 전구체의 농도는 상기 선택 된 1종 이상의 용매에서 1 내지 10 mg/mL 일 수 있다.

【0028】상기 단계 (3)의 과정에서는 (1), (2) 단계에서 제조 된 전하수송층 용액과 광안정성 전하수송층의 용액을 물리적인 섞임이 발생하지 않도록 코팅한다. 이 때 사용하는 전하수송층과 광안정성 전하수송층의 용매는 각각 다른 용매를 사용한다. 또한, 박막으로 도입하기 전과 후의 열처리 온도는 60℃ 내지 100℃ 일 수 있다. 상기 전하수송층의 두께와 열처리 온도를 제어하면서, 태양전지의 효율을 감소시키지 않고 광안정성을 향상시킬 수 있다.

【0029】상기 단계 (4)의 과정에서는 본 발명에서 제공하는 광안정성이 향상된 태양전지를 제조하는 단계로, 투명 기판 위에 형성된 제 1 전극; 제 1 전하수송층; 광활성층; 제 2 전하수송층; 및 제 2 전극; 의 순서대로 적층되는 구조인 유기태양전지를 제공한다.

【0030】구체적으로, 상기 유기태양전지의 제조 단계는 (4)-1) 제 1 전극을 준비하는 단계; (4)-2) 제 1 전극 위에 제 1 전하수송층과 광안정성 전하수송층을 형성하고 건조하는 단계; (4)-3) 광안정성 전하수송층 위에 광활성층을 형성하고 건조하는 단계; (4)-4) 광활성층 위에 광안정성 전하수송층과 제 2 전하수송층을

형성하고 건조하는 단계; (4)-5) 제 2 전하수송층 위에 제 2 전극을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

【0031】 상기단계 (4)-1)의 과정에서는 전극을 세정하고, 태양전지 구동을 위하여 패터닝하는 과정을 포함할 수 있다.

【0032】 상기단계 (4)-2), (4)-4)의 과정에서는 상기단계 (1), (2), (3)에서 형성 된 제 1, 2 전하수송층 용액을 열처리 하는 과정, 단계 (4)-1)에서 준비 된 전극 위((4)-2) 단계) 또는 광활성층 위((4)-4) 단계)에 용액공정을 통해 코팅 후 건조하는 단계를 포함할 수 있다. 하나의 예시로, 상기단계 (4)-2), (4)-4)에서 광안정성 전하수송층은 제조하는 태양전지의 구조에 따라 하나 혹은 둘 모두를 포함할 수 있다.

【0033】 상기단계 (4)-3)의 과정에서 광활성층은 구체적으로, PTB7(CAS:1266549-31-8); PTB7-Th(CAS:1469791-66-9); PBDB-T (CAS:145929-80-4) 등의 유기 광 도너 물질과, $PC_{71}BM$ (CAS:609771-63-3); ITIC(CAS:1664293-06-4); ITIC-Th(CAS:1889344-13-1); IDIC(CAS:1883441-92-6); ITIC-4F(CAS:2097998-59-7) 등 유기 광 활성 받개 물질이 혼합되어 있는 벌크-헤테로정션(Bulk-heterojunction) 구조를 기반으로 형성되는 것을 특징으로 하며, 이에 한정되지 않는다.

【0034】 상기 단계 (4)-5)의 과정에서는 제 2 전하수송층 위에 제 2 전극을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 구체적으로, 제 2 전극 형성은 5×10^{-7} torr 이하의 진공도를 보이는 열증착기 내부에서 증착되는데, 사용가능한 재료로는 알루미

늄(Aluminium); 은(Silver, argentum); 금(Gold, aurum) 등이 선택될 수 있으며, 제조되는 태양전지의 구조를 고려하여 선택되는 것이 바람직하다.

【발명의 효과】

【0036】 상기와 같은 본 발명에 따르면, 광안정성이 향상된 전하수송층과 기존 전하수송층을 이중층으로 도입함으로써, 태양전지 내 전하수송 능력이 강화되고, 광 안정성이 향상되어 안정한 유기태양전지를 제조할 수 있다. 본 발명에서는 외부 보호 필름 없이 고효율, 광안정성이 강화된 유기태양전지를 제공하는 효과가 있다.

【0037】 또한, 본 발명에 따른 광안정성이 향상된 전하수송층은 스핀코팅, 잉크젯 프린팅, 슬롯다이 코팅 등의 용액 공정으로 균일하게 박막을 형성할 수 있으며, 대면적 태양전지 및 모듈형 태양전지를 제조하는 경우 전극 형성 시 노출되는 자외선 등에 안정할 수 있으며, 보호 유리, 보호 필름을 부착하는 과정 없이 제조 과정에서 고효율, 광안정성이 강화된 구조의 태양전지를 제조할 수 있어 차세대 태양전지의 상용화에 크게 기여할 수 있는 장점이 있다.

【도면의 간단한 설명】

【0039】 도 1은 본 발명에 따라 제조 된 유기태양전지의 구조이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 광활성층 코팅 후 박막의 모습이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 광활성층 코팅 후, 광활성층 위에 광안정성 전하수송층 도입 후 박막의 모습이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 광안정성 전하수송층의 100℃ 열처리 전 XPS 측정결과이다.

도 5는 본 발명의 실시예에 따른 광안정성 전하수송층의 100℃ 열처리 후 XPS 측정결과이다.

도 6은 본 발명의 실시예에 따른 광안정성 전하수송층 코팅 후, 광안정성 전하수송층 위에 정공수송층 도입 후 박막의 모습이다.

도 7은 본 발명의 실시예에 따른 광안정성 전하수송층, 정공수송층 도입 후 제조 된 유기태양전지의 전류-전압 특성이다(MBDD-T:ITIC-Th 광활성층 기반).

도 8은 본 발명의 실시예에 따른 광안정성 전하수송층, 정공수송층 도입 후 제조 된 유기태양전지의 EQE 특성이다(MBDD-T:ITIC-Th 광활성층 기반).

도 9는 본 발명의 실시예에 따른 광안정성 전하수송층, 정공수송층 도입 후 제조 된 유기태양전지의 장기안정성 특성이다(MBDD-T:ITIC-Th 광활성층 기반).

도 10은 본 발명의 실시예에 따른 광안정성 전하수송층을 도입하지 않고 제조 된 유기태양전지의 구조 모식도이다(MBDD-T:ITIC-Th 광활성층 기반).

도 11은 본 발명의 실시예에 따른 광안정성 전하수송층을, 광활성층과 정공수송층 사이에 도입하여 제조 된 유기태양전지의 구조 모식도이다(MBDD-T:ITIC-Th 광활성층 기반).

도 12는 본 발명의 실시예에 따른 광안정성 전하수송층을, 정공수송층과 제 2 전극 사이에 도입하여 제조 된 유기태양전지의 구조 모식도이다(MBDD-T:ITIC-Th 광활성층 기반).

도 13는 본 발명의 실시예에 따른 광안정성 전하수송층을, 전자수송층과 광활성층 사이에 도입하여 제조 된 유기태양전지의 구조 모식도이다(MBDD-T:ITIC-Th 광활성층 기반).

도 14는 본 발명의 실시예에 따른 광안정성 전하수송층을, 제 1 전극과 전자수송층 사이에 도입하여 제조 된 유기태양전지의 구조 모식도이다(MBDD-T:ITIC-Th 광활성층 기반).

도 15는 본 발명의 실시예에 따른 광안정성 전하수송층을 위치 별 도입 후 제조 된 유기태양전지의 장기안정성 특성이다(MBDD-T:ITIC-Th 광활성층 기반).

도 16은 본 발명의 실시예에 따른 광안정성 전하수송층, 정공수송층 도입 후 제조 된 유기태양전지의 전류-전압 특성이다(P(Cl):ITIC-Th 광활성층 기반).

도 17은 본 발명의 실시예에 따른 광안정성 전하수송층, 정공수송층 도입 후 제조 된 유기태양전지의 장기안정성 특성이다(P(Cl):ITIC-Th 광활성층 기반).

도 18은 본 발명의 실시예에 따른 광안정성 전하수송층을 도입하지 않고 제조 된 유기태양전지의 구조 모식도이다(P(Cl):ITIC-Th 광활성층 기반).

도 19은 본 발명의 실시예에 따른 광안정성 전하수송층을, 광활성층과 정공수송층 사이에 도입하여 제조 된 유기태양전지의 구조 모식도이다(P(Cl):ITIC-Th

광활성층 기반).

도 20은 본 발명의 실시예에 따른 광안정성 전하수송층을, 정공수송층과 제 2 전극 사이에 도입하여 제조 된 유기태양전지의 구조 모식도이다(P(C1):ITIC-Th 광활성층 기반).

도 21은 본 발명의 실시예에 따른 광안정성 전하수송층을, 전자수송층과 광활성층 사이에 도입하여 제조 된 유기태양전지의 구조 모식도이다(P(C1):ITIC-Th 광활성층 기반).

도 22는 본 발명의 실시예에 따른 광안정성 전하수송층을, 제 1 전극과 전자수송층 사이에 도입하여 제조 된 유기태양전지의 구조 모식도이다(P(C1):ITIC-Th 광활성층 기반).

도 23은 본 발명의 실시예에 따른 광안정성 전하수송층을 위치별 도입 후 제조 된 유기태양전지의 장기안정성 특성이다(P(C1):ITIC-Th 광활성층 기반).

도 24는 본 발명의 실시예에 따른 UV 측정을 위해 광안정성 전하수송층, 정공수송층 도입 후 제조된 시료의 구조이다.

도 25는 본 발명의 실시예에 따른 광안정성 전하수송층, 정공수송층 도입 후 제조 된 시료의 유리 기판 기반 UV 측정 결과이다.

도 26은 본 발명의 실시예에 따른 광안정성 전하수송층, 정공수송층 도입 후 제조 된 시료의 광활성층 기반 정방향 UV 측정 결과이다.

도 27은 본 발명의 실시예에 따른 광안정성 전하수송층, 정공수송층 도입 후

제조 된 시료의 광활성층 기반 역방향 UV 측정 결과이다.

도 28은 본 발명의 실시예에 따른 정공수송층 도입 후 제조 된 시료의 XPS depth profiling 측정 결과이다.

도 29는 본 발명의 실시예에 따른 광안정성 전하수송층, 정공수송층 도입 후 제조 된 시료의 XPS depth profiling 측정 결과이다.

도 30은 본 발명의 실시예에 따른 정공수송층 도입 후 제조 된 시료의 AFM 측정 결과이다.

도 31은 본 발명의 실시예에 따른 광안정성 전하수송층, 정공수송층 도입 후 제조 된 시료의 AFM 측정 결과이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

【0040】 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.

【0041】 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

【0042】본 발명은 광안정성이 향상된 전하수송층과 기존 전하수송층을 이중층으로 도입하여 광안정성이 향상 된 유기태양전지를 제조 하였다.

【0043】도 1은 본 발명의 실시예에 따라 제조 된 유기태양전지의 구조를 나타내며, 도시 된 바와 같이, 하부로부터 투명 기판(110); 제 1 전극(120); 제 1 전하수송층(130); 제 1 광안정성 전하수송층(130-1); 광활성층(140); 제 2 광안정성 전하수송층(150-1); 제 2 전하수송층(150) 및 제 2 전극(160)이 적층 된 구조로 이루어진다.

【0044】이 때, 제 1 광안정성 전하수송층(130-1)과 제 2 광안정성 전하수송층(150-1)은 제조 된 유기태양전지의 구조에 따라 하나 혹은 둘 모두를 포함할 수 있다.

【0045】본 발명은, 투명 기판 위에 형성된 제 1 전극; 제 1 전하수송층; 광활성층; 제 2 전하수송층; 및 제 2 전극; 의 순서대로 적층되는 구조의 유기태양전지에 있어서, 상기 제 1 전하수송층 또는 제 2 전하수송층에 광 안정성 전하수송층을 이중층으로 적용하는 것을 특징으로 하는 고효율, 광안정성이 강화된 유기태양전지를 포함한다.

【0046】본 발명에 따른 유기태양전지는 제 1 전하수송층 및 제 2 전하수송층을 포함함으로써, 전하수송층이 광활성층 및 전극 사이의 에너지 장벽을 감소시켜 전하 또는 전자의 이동을 원활하게 할 수 있다.

【0047】또한, 본 발명에 따른 광안정성 전하수송층을 포함하는 유기태양전지는, 전하수송층 외에 광안정성 전하수송층을 이중층으로 도입함으로써 태양전지에 입사되는 자외선, 태양전지 제조 후 노출되는 자외선 등 외부 광에 대해 광안정성이 향상 된 특성을 부여할 수 있다.

【0048】유기태양전지 제조에 사용된 화학 물질들은 이외의 달리 언급되지 않는 한, 모든 화학물질들은 Sigma Aldrich로부터 구입되어 사용되었다.

【0050】<실시예 1> 광안정성 전하수송층을 포함한 역구조 유기태양전지 단위 셀 제조 (MBDD-T:ITIC-Th)

【0051】전하수송층과 광안정성 전하수송층을 적용한 역구조 유기태양전지를 제조하기 위해, 투명 기판(110), 제 1 전극(120), 전자수송층(130), 광활성층(140), 광안정성 전하수송층(150-1), 정공수송층(150) 및 제 2 전극(160)의 두께 및 제조 공정을 최적화하였다.

【0052】구체적으로는 ITO glass(180 nm) / 전자수송층(ZnO, 30 nm) / MBDD-T:ITIC-Th=1:1.25(100 nm) / 자외선 흡수 광안정성 전하수송층(30 nm) / 정공수송층(HTL Solar, 30 nm) / Ag(100 nm) 의 구조로 제조되었다. 더욱 자세한 내용은 하기 1.1-1.7 단계 에서 설명하였다.

【0054】1.1: 정공수송층 용액의 제조

【0055】 상기 정공수송층(150) 용액을 제조하기 위하여 5 mL 바이알을 진공 및 질소 치환하여 준비한다. Heraeus에서 구매한 HTL Solar(Clevios 388)를 역구조 유기태양전지에서 정공수송층으로 사용하기 위하여 5 ㎛ 나일론(Nylon) 필터를 사용하여 용액을 필터 한다. 필터 후 검은색의 투명한 용액을 수득한다. 이후 상온에서 롤-믹서(roll-mixer)에 교반하여 보관한다.

【0056】 1.2: 광안정성 전하수송층 용액의 제조

【0057】 상기 광안정성 전하수송층(150-1) 용액을 제조하기 위하여5 mL 바이알을 진공 및 질소 치환하여 준비한다. Alfa aesar에서 구매한 6가 텅스텐 에톡사이드(tungsten(VI) ethoxide, CAS:62571-53-3) 내지 5가 텅스텐 에톡사이드(tungsten(V) ethoxide, CAS:26143-11-3)를 1 내지 10 mg/mL의 농도로 1-헥산올(1-hexanol, 98% reagent grade)에 넣고 상온에서 교반한다. 이 때, 바이알을 파라필름(para-film)과 테플론필름(teflon-film)으로 밀봉하며, 흰색 알갱이가 떠다니는 형태의 용액을 수득한다. 1시간 동안 교반 후 초음파분쇄기(sonicator) 내부에 증류수를 채운 후 바이알의 2/3 위치까지 증류수가 닿도록 고정시킨 후 30분 동안 초음파처리 하며, 처리 후 흰색의 탁한 용액을 수득한다. 이후 상온에서 롤-믹서(roll-mixer)에 교반하여 보관한다.

【0058】 1.3: 유기태양전지 제조(1) : 준비 및 전처리

【0059】 상기 투명기판 (110)과 전극 (120) 으로는 ITO glass를 사용하였다. 패턴화 된 ITO glass를 아세톤(Acetone), 중성세제(Alconox), 이소프로필알코올

(Isopropyl alcohol, IPA), 증류수(D.I. Water) 순서로 초음파분쇄기에서 초음파처리를 통해 세정하였다. 각 단계별로 초음파처리 후 증류수로 헹구어준 후 질소(N_2) 가스로 수분을 제거하였다. 마지막 증류수에서 초음파처리가 끝난 후, ITO glass를 핫플레이트(hotplate) 위에서 120도의 온도로 10분 동안 가열하여 건조하였다. 건조 된 ITO glass를 유브이오(UVO)-클리너 장치에서 UV-오존 처리를 통하여 표면을 친수성(hydrophilic)으로 개질하였다.

【0060】 1.4: 유기태양전지 제조(2) : 전자수송층, 광활성층 코팅

【0061】 상기 친수성으로 개질 된 전극(120)인 ITO glass에 졸-겔 법으로 형성 된 전자수송층(130)인 ZnO 전구체를 2-메톡시에탄올(2-Methoxyethanol, 99.8%, CAS:109-86-4)에 1:1 내지 1:5의 비율로 희석하여 대기중에서 30-40 nm 두께로 스핀코팅 하였다. 코팅 된 ITO glass를 핫플레이트 위에서 150℃ 내지 200℃의 온도로 1시간 동안 가열하여 소성하였다.

【0062】 광활성층(140) 코팅을 위하여 광활성층 용액을 형성하였다. 이 때, 사용 된 광활성층은 MBDD-T계 공중합체(출원번호:10-2018-0023593)를 유기 도너로, ITIC-Th(CAS:1889344-13-1)를 유기 억셉터로 벌크헤테로정션 구조를 형성하여, 1,8-디아이오도옥탄을 0.5-1.0 부피비로 포함하는 클로로벤젠에 0.5-0.7 무게비 농도로 준비하였다. 코팅 전 형성 된 용액을 대기중에서 90℃의 온도로 활성화 과정을 거쳤다. 이후 글러브박스 내에서 80-100 nm 두께로 스핀코팅 하였다. 형성 된 광활성층은 100℃ 내지 160℃의 핫플레이트에서 15분간 열처리 하였다(도 2 참고).

【0063】 1.5: 유기태양전지 제조(3) : 광안정성 전하수송층, 정공수송층 코

팅

【0064】광활성층 형성 후, 광활성층 위에 상기 1.2 단계에서 형성 된 광안정성 전하수송층(150-1)을 용액을 대기중에서 30-40 nm 두께로 스핀코팅 하였다. 이 때, 광안정성 전하수송층 용액을 전면도포 해야 하며, 시간차 없이 바로 스핀코팅 해야 한다. 육안으로 관찰 시, 광안정성 전하수송층이 코팅 되면서 에메랄드색, 녹색, 밝은노란색, 투명한 상태로 색이 변화되는 것을 관찰하였다. 이 때, 스핀코팅 중 색 변화가 있는 상태에서 코팅을 멈추게 된다면 거친 박막이 형성된다. 스핀코팅은 색 변화가 더 이상 없을 때까지 진행하였다. 그 후 투명한 상태의 개끗한 박막을 얻을 수 있다. (도 3 참고) 그 후 대기중에서 80℃ 내지 150℃의 핫플레이트 위에서 10분 간 열처리 하였다. 이 때 열처리를 통하여 전구체로 사용하였던 텅스텐 에톡사이드가 텅스텐 옥사이드 형태로 전이 될 수 있으며, 이 과정은 [Adv. Mater. 2013, 25, 4113-4116] 문헌과 [Adv. Funct. Mater. 2014, 24, 3986-3995] 문헌의 메커니즘을 참고하였다. 이 결과를 X선 광전자 분광법 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, ULVAC-PHI 5000 VersaProbe, Phi(Φ)) 을 통해 분석하였다. (도 4-5 참고) 도 4는 열처리 전 광안정성 전하수송층, 도 5는 100℃ 열처리 후 광안정성 전하수송층의 X선 광전자 분광 분석 결과를 도시하였는데, 일반적으로 금속 전구체 상태의 W_{4f} 피크는 30-34 eV 범위에서 관찰되고, 산화 텅스텐 상태의 W_{4f} 피크는 36-40 eV 범위에서 관찰된다. 열처리 전후의 X선 광전자 분광 분석 결과를 토대로, 열처리 전에 30-34 eV 범위에서 넓게 나타나던 피크가 열처리 후 40 eV에서 강하게 나타난 결과를 보였다. 이를 통해 열처리 공정을 거쳐 산화 텅스

텐으로 전이 된 것을 확인하였다.

【0065】 광안정성 전하수송층 열처리 후 1.1에서 형성된 정공수송층(150)인 HTL Solar 용액을 대기중에서 30-40 nm 두께로 스핀코팅 하였다. 이때, 정공수송층 용액을 전면도포 해야 하며, 시간차 없이 바로 스핀코팅 해야 한다. 육안으로 관찰 시 정공수송층이 코팅 되면서 중심으로 원형으로 모이는 박막 형태를 관찰하였다. 스핀코팅은 원형으로 모이는 형태가 다 없어질 때까지 하였으며, 약 30초 동안 실시하였다. 그 후 어두운 푸른색의 깨끗한 박막이 형성되었다. (도 6 참고)

【0066】 1.6: 유기태양전지 제조(4) : 전극 형성

【0067】 정공수송층 위에 상부 전극(160)을 형성하기 위하여 크라이오 펌프(cryo-pump)를 사용하는 고 진공 (10^{-6} Torr 미만) 증착 챔버로 이송하였다. 팰릿 상태의 은(Ag)을 2.5 Å/s의 속도에서 100 nm 두께로 열 증착하였다. 제조된 소자의 광활성 면적은 0.04 내지 0.12 cm^2 였다.

【0068】 1.7: 유기태양전지 제조(5) : 특성 평가

【0069】 제조 된 유기태양전지를 특성평가 하기 위해서 솔라 시뮬레이터(Newport Oriel, 100 $mWcm^{-2}$)를 사용하였다. 솔라 시뮬레이터는 대기 질량(Air mass: AM) 1.5G 필터로 특성화되었다. 솔라 시뮬레이터의 세기는 AIST-인증된 실리콘 기준 소자를 이용하여 100 $mWcm^{-2}$으로 맞추었다. 전류-전압 거동은 Keithley 2400 SMU를 이용하여 측정되었다. 외부 양자 효율(External quantum efficiency, EQE) 거동은 Polaronix K3100 IPCE 측정 시스템 (McScience Inc.)을 이용하여 측정

되었다. 상기 유기태양전지의 전류-전압 거동(도 7), 단락전류밀도(J_{SC}), 개방전압(V_{OC}), Fill Factor(FF) 및 에너지변환효율(표 1) 및 외부 양자 효율(도 8)을 각각 도식화 하여 나타내었다. (표 1, 도 7-8 참고) 이때, Fill Factor(FF)는 최대 전력점에서 전압값(V_{max})×전류밀도(J_{max})/(V_{OC}×J_{SC}), 에너지변환효율은 FF × J_{SC} × V_{OC} / P_{in}, P_{in}=100 $mWcm^{-2}$ 으로 계산하였다.

【0070】 **【표 1】**

전하수송층	V_{OC}[V]	J_{SC}[$mAcm^{-2}$]	FF[%]	PCE[%]
정공수송층 단일 (HTL Solar)	0.798	16.5	61.8	8.1
광안정성 전하수송층(WO_3), 정공수송층(HTL Solar) 이중층	0.858	16.2	66.7	9.3

【0072】<실시예 2> 광안정성 전하수송층을 포함한 역구조 유기태양전지 광안정성 평가

【0073】 상기 <실시예 1>에서 제조 된 역구조 유기태양전지를 자외선 경화기(UV curing system, LICHTZEN Inc.)를 통과 후 1100 $mJcm^{-2}$ 의 광량을 조사하며 광안정성 평가를 실시하였다. 이 때, 정공수송층 단일층만 도입 된 태양전지에서는 7.1%의 에너지변환효율을 보여 12.34%의 효율감소율을 보였다. 광안정성 전하수송층과 정공수송층을 포함한 이중층이 도입 된 태양전지에서는 9.0%의 에너지변환효율을 보여 3.22%의 효율감소율을 보였다. 광안정성 전하수송층이 도입 된 태양전지에서 광안정성이 크게 향상된 결과를 얻었다(표 2 참고).

【0074】 【표 2】

전하수송층	Voc[V]	Jsc[mAcm^{-2}]	FF[%]	PCE[%]	감소율[%]
HTL Solar	0.777	16.1	56.8	7.1	12.34
WO_3 / HTL Solar	0.838	16.1	66.5	9.0	3.22

【0076】 <실시예 3> 광안정성 전하수송층을 포함한 역구조 유기태양전지 장기안정성 평가 (MBDD-T:ITIC-Th)

【0077】 상기 <실시예 1, 2>에서 평가 된 유기태양전지를 대기중에서 봉지공정(Encapsulation)을 거치지 않고 상온/상습 하에서 소자를 보관, 지속적으로 성능 및 내구성 평가를 하였다. 이 때, 모듈제조, 대면적 소자를 제조하는 등 상용화 단계의 공정에 적용하기 위하여 상기와 같은 공정조건, 보관조건에서 내구성 평가를 실시하였다. (도 9 참고)

【0078】 약 1,000시간 경과 후, 정공수송층 단일층만 도입 된 태양전지에서는 4.1%의 에너지변환효율을 보여 49.38%의 효율감소율을 보였다. 광안정성 전하수송층이 도입 된 이중층 구조의 태양전지에서는 8.1%의 에너지변환효율을 보여 12.90%의 효율감소율을 보였다. 광안정성 전하수송층이 도입 된 태양전지에서 광안정성이 크게 향상된 결과를 얻었다.

【0080】 <실시예 4> 광안정성 전하수송층의 위치에 따른 역구조 유기태양전지 단위 셀 제조 및 광안정성, 장기안정성 평가 (MBDD-T:ITIC-Th)

【0081】상기 <실시예 1>과 동일한 방법 및 조건으로 유기태양전지를 제조하되, 광안정성 전하수송층의 위치 별 광안정성 특성을 평가하기 위해, 광안정성 전하수송층을 다르게 하여 유기태양전지를 제조하였다. (도 10~14 참고)

【0082】각각의 광안정성 전하수송층은 <실시예 1>과 동일한 방법 및 조건으로 제조되었으며, 도 10~14에 나타낸 것과 같이, 광안정성 전하수송층을 포함하지 않는 구조 (도 10), 광활성층과 정공수송층 사이에 포함하는 구조 (도 11), 정공수송층과 제 2 전극 사이에 포함하는 구조 (도 12), 전자수송층과 광활성층 사이에 포함하는 구조 (도 13), 제 1 전극과 전자수송층 사이에 포함하는 구조 (도 14) 로 구분하여 제조하였다. 제조 된 유기태양전지의 특성평가는 <실시예 1>과 동일하게 측정되었다. (표 3 참고)

【0083】**【표 3】**

전하수송층	Voc[V]	Jsc[mAcm^{-2}]	FF[%]	PCE[%]
광안정성 전하수송층X (도 10)	0.696	16.6	62.0	7.2
광활성층과 정공수송층 사이 (도 11)	0.858	16.2	63.3	8.8
정공수송층과 제2전극 사이 (도 12)	0.878	12.3	62.1	6.7
전자수송층과 광활성층 사이 (도 13)	0.737	15.9	60.0	7.1
제1전극과 전자수송층 사이 (도 14)	0.757	16.0	60.2	7.2

【0084】제조된 유기태양전지의 광안정성 평가는 <실시예 2>와 동일하게 측정되었다. 이때, 정공수송층 단일층만 도입 된 태양전지(도 10)에서는 6.3%의 에너지변환효율을 보여 12.5%의 효율감소율을 보였다. 광안정성 전하수송층을 광활성층

과 정공수송층 사이에 포함한 이중층이 도입 된 태양전지(도 11)에서는 8.8%의 에너지변환효율을 보여 6.81%의 효율감소율을 보였다. 또한, 광안정성 전하수송층을 전자수송층과 광활성층 사이에 포함한 태양전지(도 13)에서는 6.6%의 에너지변환효율을 보여 7.04%의 효율감소율을 보였다. 광안정성 전하수송층이, 광활성층과 정공수송층, 광활성층과 전자수송층 사이에 도입된 태양전지에서 광안정성이 크게 향상된 결과를 얻었다. 하지만, 다른 위치에 광안정성 전하수송층이 도입 된 유기태양전지에서는 10% 이상의 효율감소율을 보여, 광안정성이 떨어지는 결과를 얻었다(표 4 참고).

【0085】 **【표 4】**

전하수송층	Voc[V]	Jsc[mAcm^{-2}]	FF[%]	PCE[%]	감소율[%]
광안정성 전하수송층X (도 10)	0.656	16.0	59.9	6.3	12.5
광활성층과 정공수송층 사이 (도 11)	0.858	15.8	60.2	8.2	6.81
정공수송층과 제2전극 사이 (도 12)	0.676	15.4	57.9	6.0	10.44
전자수송층과 광활성층 사이 (도 13)	0.717	15.6	59.2	6.6	7.04
제1전극과 전자수송층 사이 (도 14)	0.696	15.3	60.5	6.5	9.72

【0086】 제조 된 유기태양전지의 장기안정성 평가는 <실시예 3>과 동일하게 측정되었다. 약 200시간 경과 후, 광안정성 전하수송층이 도입되지 않은 태양전지(도 10)에서는 4.4%의 에너지변환효율을 보여 38.88%의 효율감소율을 보였다. 광안정성 전하수송층이 광활성층과 정공수송층 사이에 도입 된 이중층 구조의 태양전지(도 11)에서는 7.8%의 에너지변환효율을 보여 11.36%의 효율감소율을 보였다.

또한, 광안정성 전하수송층이 전자수송층과 광활성층 사이에 도입 된 태양전지(도 13)에서는 6.0%의 에너지변환효율을 보여 15.49%의 효율감소율을 보였다. 광안정성 전하수송층이 광활성층과 전하수송층 사이에 도입 된 태양전지에서 장기안정성이 크게 향상된 결과를 얻었다. 반면에, 다른 위치에 광안정성 전하수송층이 도입 된 유기태양전지에서는 30% 이상의 효율감소율을 보여 장기안정성이 저하 된 결과를 보였다. (도 15 참고)

【0088】 <실시예 5> 광안정성 전하수송층을 포함한 역구조 유기태양전지 단위셀 제조 (P(Cl):ITIC-Th)

【0089】 상기 <실시예 1>과 동일한 방법 및 조건으로 유기태양전지를 제조하되, 광활성층(140) 형성 시 사용 된 물질은 P(Cl)계 공중합체(**출원번호:10-2018-**)을 유기 도너로, ITIC-Th를 유기 억셉터로 1:1-1:1.2 비율을 사용하여 벌크헤테로정션 구조를 형성하였으며, 1,8-디아이오도옥탄을 0.5-1.0 부피비로 포함하는 클로로벤젠에 0.7-1.2 무게비 농도로 준비하여 사용하였다. 코팅 전 형성 된 용액을 대기중에서 90℃의 온도로 활성화 과정을 거쳤다. 이후 글러브박스 내에서 80-100 nm 두께로 스핀코팅 하였다. 형성 된 광활성층은 100℃ 내지 140℃의 핫플레이트에서 10분간 열처리 하였다. (도 16, 표 5 참고)

【0090】 **【표 5】**

전하수송층	Voc[V]	Jsc[mAcm^{-2}]	FF[%]	PCE[%]
정공수송층 단일 (HTL Solar)	0.818	17.9	65.0	9.5
광안정성 전하수송층(WO_3), 정공수송층(HTL Solar) 이중층	0.838	17.9	66.2	10.0

【0092】<실시예 6> 광안정성 전하수송층을 포함한 역구조 유기태양전지 광안정성 평가 (P(Cl):ITIC-Th)

【0093】 상기 <실시예 5>에서 제조 된 역구조 유기태양전지를 상기 <실시예 2>와 동일한 방법으로 광안정성 평가를 실시하였다. 이 때, 정공수송층 단일층만 도입 된 태양전지에서는 7.7%의 에너지변환효율을 보여 18.94%의 효율감소율을 보였다. 광안정성 전하수송층과 정공수송층을 포함한 이중층이 도입 된 태양전지에서는 9.4%의 에너지변환효율을 보여 6.0%의 효율감소율을 보였다. 광안정성 전하수송층이 도입 된 태양전지에서 광안정성이 크게 향상된 결과를 얻었다. (표 6 참고)

【0094】 **【표 6】**

전하수송층	Voc[V]	Jsc[mAcm^{-2}]	FF[%]	PCE[%]	감소율[%]
HTL Solar	0.798	17.3	55.7	7.7	18.94
WO_3 / HTL Solar	0.818	17.7	64.5	9.4	6.0

【0096】<실시예 7> 광안정성 전하수송층을 포함한 역구조 유기태양전지 장기안정성 평가 (P(Cl):ITIC-Th)

【0097】 상기 <실시예 5, 6>에서 평가 된 유기태양전지를 대기중에서 봉지공정(Encapsulation)을 거치지 않고 상온/상습 하에서 소자를 보관, 지속적으로 성능 및 내구성 평가를 하였다. 이 때, 모듈제조, 대면적 소자를 제조하는 등 상용화

단계의 공정에 적용하기 위하여 상기와 같은 공정조건, 보관조건에서 내구성 평가를 실시하였다. (도 17 참고)

【0098】 약 1,000시간 경과 후, 정공수송층 단일층만 도입 된 태양전지에서는 5.4%의 에너지변환효율을 보여 43.15%의 효율감소율을 보였다. 광안정성 전하수송층이 도입 된 이중층 구조의 태양전지에서는 8.1%의 에너지변환효율을 보여 19.00%의 효율감소율을 보였다. 광안정성 전하수송층이 도입 된 태양전지에서 광안정성이 크게 향상된 결과를 얻었다.

【0100】 <실시예 8> 광안정성 전하수송층의 위치에 따른 역구조 유기태양전지 단위 셀 제조 및 광안정성, 장기안정성 평가 (P(Cl):ITIC-Th)

【0101】 상기 <실시예 5>와 동일한 방법 및 조건으로 유기태양전지를 제조하되, 광안정성 전하수송층의 위치 별 광안정성 특성을 평가하기 위해, 광안정성 전하수송층을 다르게 하여 유기태양전지를 제조하였다. (도 18~22 참고)

【0102】 각각의 광안정성 전하수송층은 <실시예 5>와 동일한 방법 및 조건으로 제조되었으며, 도 18~22에 나타낸 것과 같이, 광안정성 전하수송층을 포함하지 않는 구조 (도 18), 광활성층과 정공수송층 사이에 포함하는 구조 (도 19), 정공수송층과 제 2 전극 사이에 포함하는 구조 (도 20), 전자수송층과 광활성층 사이에 포함하는 구조 (도 21), 제 1 전극과 전자수송층 사이에 포함하는 구조 (도 22) 로 구분하여 제조하였다. 제조 된 유기태양전지의 특성평가는 <실시예 5>와 동일하게

측정되었다. (표 7 참고)

【0103】 **【표 7】**

전하수송층	Voc[V]	Jsc[mAcm^{-2}]	FF[%]	PCE[%]
광안정성 전하수송층X (도 18)	0.717	17.9	56.2	7.2
광활성층과 정공수송층 사이 (도 19)	0.777	19.2	56.9	8.5
정공수송층과 제2전극 사이 (도 20)	0.737	17.7	58.6	7.7
전자수송층과 광활성층 사이 (도 21)	0.757	17.8	58.3	7.8
제1전극과 전자수송층 사이 (도 22)	0.777	17.5	55.4	7.5

【0104】 제조 된 유기태양전지의 광안정성 평가는 <실시예 6>과 동일하게 측정되었다. 이 때, 정공수송층 단일층만 도입 된 태양전지(도 18)에서는 5.6%의 에너지변환효율을 보여 22.22%의 효율감소율을 보였다. 광안정성 전하수송층을 광활성층과 정공수송층 사이에 포함한 이중층이 도입 된 태양전지(도 19)에서는 8.1%의 에너지변환효율을 보여 4.70%의 효율감소율을 보였다. 또한, 광안정성 전하수송층을 전자수송층과 광활성층 사이에 포함한 태양전지(도 21)에서는 7.1%의 에너지변환효율을 보여 8.97%의 효율감소율을 보였다. 광안정성 전하수송층이, 광활성층과 정공수송층, 광활성층과 전자수송층 사이에 도입 된 태양전지에서 광안정성이 크게 향상된 결과를 얻었다. 하지만, 다른 위치에 광안정성 전하수송층이 도입 된 유기태양전지에서는 10% 이상의 효율감소율을 보여, 광안정성이 떨어지는 결과를 얻었다. (표 8 참고)

【0105】【표 8】

전하수송층	Voc[V]	Jsc[mAcm^{-2}]	FF[%]	PCE[%]	감소율[%]
광안정성 전하수송층X (도 18)	0.676	17.8	46.7	5.6	22.22
광활성층과 정공수송층 사이 (도 19)	0.757	18.6	57.4	8.1	4.70
정공수송층과 제2전극 사이 (도 20)	0.676	17.5	57.0	6.7	12.98
전자수송층과 광활성층 사이 (도 21)	0.717	17.7	56.1	7.1	8.97
제1전극과 전자수송층 사이 (도 22)	0.717	16.7	56.1	6.7	10.66

【0106】제조 된 유기태양전지의 장기안정성 평가는 <실시예 7>과 동일하게 측정되었다. 약 200시간 경과 후, 광안정성 전하수송층이 도입되지 않은 태양전지(도 18)에서는 4.7%의 에너지변환효율을 보여 34.72%의 효율감소율을 보였다. 광안정성 전하수송층이 광활성층과 정공수송층 사이에 도입 된 이중층 구조의 태양전지(도 19)에서는 7.5%의 에너지변환효율을 보여 11.76%의 효율감소율을 보였다. 또한, 광안정성 전하수송층이 전자수송층과 광활성층 사이에 도입 된 태양전지(도 21)에서는 6.5%의 에너지변환효율을 보여 16.67%의 효율감소율을 보였다. 광안정성 전하수송층이 광활성층과 전하수송층 사이에 도입 된 태양전지에서 장기안정성이 크게 향상된 결과를 얻었다. 반면에, 다른 위치에 광안정성 전하수송층이 도입 된 유기태양전지에서는 30% 이상의 효율감소율을 보여 장기안정성이 저하 된 결과를 보였다. (도 23 참고)

【0108】<실시예 9> 광안정성 전하수송층을 포함한 역구조 유기태양전지 모듈 제조 (MBDD-T:ITIC-Th)

【0109】전하수송층과 광안정성 전하수송층을 적용한 정구조 유기태양전지 모듈을 제조하기 위해, 투명 기판(110), 제 1 전극(120), 전자수송층(130), 광활성층(140), 광안정성 전하수송층(150-1), 정공수송층(150) 및 제 2 전극(160)의 두께 및 제조 공정을 최적화하였다.

【0110】구체적으로는 ITO film(180 nm) / 전자수송층(ZnO, 30 nm) / PBDB-T:ITIC=1:1(100 nm) / 자외선 흡수 광안정성 전하수송층(30 nm) / 정공수송층(HTL Solar, 20 nm) / Ag(10 um) 의 구조로 제조되었다. 상기 단위 셀과 달리 모듈은 ITO glass와 ITO film 모두를 사용하여 제조할 수 있다. 더욱 자세한 내용은 하기 9.1-9.7 단계 에서 설명하였다.

【0111】9.1: 정공수송층 용액의 제조

【0112】정공수송층(150) 용액을 제조하기 위하여 60 mL 바이알을 준비하여, 상기 <실시예 1>의 1.1 단계와 동일한 용액을 사용하였다. 또한 동일한 필터를 사용하여 용액을 수득하며, 상온에서 롤-믹서에 교반하여 보관한다.

【0113】9.2: 광안정성 전하수송층 용액의 제조

【0114】상기 광안정성 전하수송층(150-1) 용액을 제조하기 위하여 60 mL 바이알을 진공 및 질소 치환하여 준비하여, 상기 <실시예 1>의 1.2 단계와 동일한 용액을 제조하였다. 또한, 동일한 밀봉 방법과 초음파처리를 실시하여 흰색의 탁한

용액을 수득하며, 상온에서 롤-믹서에 교반하여 보관한다.

【0115】 9.3: 유기태양전지 모듈 제조(1) : 준비 및 전처리

【0116】 상기 투명기판(110)과 전극(120) 으로는 ITO film을 사용하였다. 패턴화된 ITO film을 상기 <실시예 1>의 1.3 단계와 동일한 전처리 과정을 거친 후, 유브이오(UVO)-클리너 장치에서 UV-오존 처리를 통하여 표면을 친수성(hydrophilic)으로 개질하였다.

【0117】 9.4: 유기태양전지 모듈 제조(2) : 전자수송층, 광활성층 코팅

【0118】 상기 친수성으로 개질 된 전극(120)인 ITO film에 전자수송층(130)인 ZnO 나노입자를 대기중에서 30-40 nm 두께로 슬롯다이 코팅 하였다. 코팅 후 80 ℃ 내지 120℃의 온도로 열풍기를 통하여 열처리 하였다.

【0119】 광활성층(140) 코팅을 위하여 광활성층 용액을 형성하였다. 이 때, 사용 된 광활성층은 MBDD-T계 공중합체(출원번호:10-2018-0023593)를 유기 도너로, ITIC-Th를 유기 억셉터로 벌크헤테로정션 구조를 형성하여, 1,8-디아이오도옥탄을 0.5-1.0 부피비로 포함하는 클로로벤젠에 0.5-0.7 무게비 농도로 준비하였다. 코팅 전 형성 된 용액을 대기중에서 90℃의 온도로 활성화 과정을 거쳤다. 이후 대기중에서 80-100 nm 두께로 슬롯다이 코팅 하였다. 형성 된 광활성층은 코팅 후 80℃ 내지 120℃의 온도로 열풍기를 통하여 열처리 하였다.

【0120】 9.5: 유기태양전지 모듈 제조(3) : 광안정성 전하수송층, 정공수송층 코팅

【0121】상기 광활성층(140) 형성 후, 광활성층 위에 상기 9.2 단계에서 형성 된 광안정성 전하수송층(150-1) 용액을 대기중에서 30-40 nm 두께로 슬롯다이 코팅 하였다. 이 때, 형성 된 광안정성 전하수송층은 코팅 후 80℃ 내지 120℃의 온도로 열풍기를 통하여 열처리 하였다.

【0122】광안정성 전하수송층 열처리 후 상기 9.1 단계에서 형성 된 정공수송층(150) 용액을 대기중에서 200 nm 내지 1 μm 두께로 슬롯다이 코팅 하였다. 이 때, 형성 된 정공수송층은 코팅 후 80℃ 내지 120℃의 온도로 열풍기를 통하여 열처리 하였다.

【0123】9.6: 유기태양전지 모듈 제조(4) : 전극 형성

【0124】정공수송층 위에 상부 전극(160)을 형성하기 위하여 대기중에서 은(Ag) 페이스트를 100 nm 내지 10 μm 두께로 스크린프린팅 코팅하였다. 코팅 후 은 전극의 경화를 위하여 자외선 경화기를 사용하여 전극을 형성하였다. 제조된 모듈의 광활성 면적은 10 내지 100 cm^2 였다.

【0125】9.7: 유기태양전지 모듈 제조(5) : 특성 평가

【0126】제조 된 유기태양전지 모듈을 특성평가는 상기 <실시예 1>의 방법과 동일하게 하였다. 상기 유기태양전지 모듈의 단락전류밀도(J_{SC}), 개방전압(V_{OC}), Fill Factor(FF) 및 에너지변환효율(표 9)을 도식화 하여 나타내었다. 상기 9.6 단계에서 전극형성 시 사용된 자외선 경화기를 사용한 후, 정공수송층 단일층 구조의 태양전지 모듈에서 3.83%의 에너지 변환 효율을 보였다. 이 때, 광안정성 전하수송

층을 포함한 이중층 구조의 태양전지 모듈에서 4.38%로 더 우수한 에너지변환효율을 나타내었고, 광 안정성이 크게 향상 된 결과를 얻었다.

【0127】 **【표 9】**

전하수송층	Voc[V]	Jsc[mAcm^{-2}]	FF[%]	PCE[%]
정공수송층 단일 (HTL Solar)	7.91	1.09	44.22	3.83
광안정성 전하수송층(WO_3), 정공수송층(HTL Solar) 이중층	8.48	1.04	49.72	4.38

【0129】<실시예 10> 광활성층, 광안정성 전하수송층, 정공수송층의 광학적 특성 분석

【0130】 상기 광활성층, 광안정성 전하수송층과 정공수송층의 흡광 특성을 UV(HP Agilent 8453 UV-Vis spectrophotometer) 측정으로 분석하였다. 측정 시 시료는 일반적인 투명 유리기판 위에 스핀코팅 방법으로 제조되었다. 이 때 사용한 시료는 <실시예 1>에서 사용한 광활성층, 광안정성 전하수송층, 정공수송층과 동일한 용액 형성 과정, 스핀코팅 과정을 통하여 형성되었다. 제조 된 시료의 구조와, 유리기판을 블랭크로 광활성층/광안정성 전하수송층/정공수송층의 흡광도를 측정한 결과를 도식화하여 나타내었다. (도 24, 25 참고) 이 때 광안정성 전하수송층이 도입 된 시료에서 더 낮은 흡광도를 나타내었다.

【0132】<실시예 11> 광안정성 전하수송층과 정공수송층의 광학적 특성 분석

【0133】광안정성 전하수송층과 정공수송층의 흡광 특성을 상기 <실시예 10>과 동일하게 UV 측정으로 분석하였다. 측정 시 시료는 일반적인 투명 유리기판 위에 스핀코팅 방법으로 제조되었다. 이 때 사용한 시료는 <실시예 10>과 동일하다. 광활성층을 블랭크로 광안정성 전하수송층/정공수송층의 흡광도를 측정한 결과를 도식화하여 나타내었다. (도 26, 27 참고) 이 때 정방향(광안정성 전하수송층 쪽)(도 26), 역방향(정공수송층 쪽)(도 27)으로 측정한 흡광도 결과 모두 광안정성 전하수송층이 도입 된 시료에서 단파장(λ = 300-450 ㎚) 영역에서 더 높은 흡광도를 나타내었다. 이는 광활성층으로 입사되는 단파장 영역의 광을 광안정성 전하수송층에서 효과적으로 줄여줄 수 있는 것을 의미한다.

【0135】<실시예 12> 광안정성 전하수송층, 정공수송층의 XPS depth profiling 분석

【0136】상기 광안정성 전하수송층과 정공수송층의 XPS depth profiling을 X선 광전자 분광법 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, ULVAC-PHI 5000 VersaProbe, Phi(Φ)) 을 통해 분석하였다. (도 28, 29 참고) 측정 시 시료는 일반적인 ITO glass 위에 스핀코팅 방법으로 제조되었다. 이 때 사용한 시료는 상기 <실시예 1>에서 사용한 광안정성 전하수송층, 정공수송층과 동일한 용액 형성과정, 스핀코팅 과정을 통하여 형성되었다. 시료 표면으로부터 (정공수송층 쪽) 시료 바닥쪽으로 (광안정성 전하수송층 쪽) 5분씩 스퍼터링 과정을 거치며 5-10회 X선 스캔을 통하여 박막 내부 결정구조 및 결합상태를 분석하였다. 정공수송층만 도

입 된 시료(도 28)에서는 정공수송층인 HTL Solar의 특징적인 구조인 C1s, S2p, O1s, N1s의 원소 시그널이 측정되었다. 광안정성 전하수송층과 정공수송층이 모두 도입 된 시료(도 29)에서는 광안정성 전하수송층 상단에 있는 정공수송층의 특징적인 구조인 C1s, S2p, O1s, N1s의 원소 시그널이 측정되다가, 광안정성 전하수송층으로 인한 W4f, O1s 원소 시그널이 증가되는 경향을 보인다. 이는 광안정성 전하수송층인 WO_3 층이 광활성층과 정공수송층 사이에서 효과적으로 자외선을 차단해 줄 수 있는 것을 의미한다.

【0138】<실시예 13> 광안정성 전하수송층, 정공수송층의 표면특성 분석

【0139】상기 광안정성 전하수송층과 정공수송층의 표면특성은 원자력간 현미경(Atomic Force Microscope; AFM, Park system, XE-150) 을 사용하여 분석하였다. (도 30, 31 참고) 측정 시 시료는 일반적인 ITO glass 위에 스핀코팅 방법으로 제조되었다. 이 때 사용한 시료는 상기 <실시예 1>에서 사용한 광안정성 전하수송층, 정공수송층과 동일한 용액 형성 과정, 스핀코팅 과정을 통하여 형성되었다. 정공수송층만 도입 된 시료(도 30) 에서는 크게 형성되어 있는 뭉침 현상을 보이며, 8.711 nm 의 근제곱평균값(RMS roughness)을 보였다. 광 안정성 전하수송층과 정공수송층이 모두 도입 된 시료(도 31) 에서는 비교적 고른 박막 현상을 보이며, 4.117 nm의 RMS roughness를 보였다. 이를 통해 정공수송층 단일로 도입 된 경우보다, 광안정성 전하수송층이 이중층으로 도입 된 경우 더 고른 박막 표면 상태를 보여 전하이동에도 유리한 특성을 보였다.

【0140】본 발명에서는 상술한 바와 같이 상기 실시예들을 통하여 광안정성 전하수송층 및 유기태양전지 제조하는 방법들을 설명하였으나, 이를 특별히 한정시킬 필요는 없으며 상기 반응식 들을 만족하는 어떠한 제조 방법도 무방하다.

【0141】또한, 본 발명의 유기태양전지 소자는 상술한 바와 같이 제 1 전극/ 전자수송층/ 광활성층/ 광안정성 전하수송층/ 정공수송층/ 제 2 전극의 순으로 제조될 수도 있고, 그 반대의 구조, 즉 제 1 전극/ 전자수송층/ 광안정성 전하수송층/ 광활성층/ 정공수송층/ 제 2 전극의 순으로 제조되어도 무방하다. 이는 역구조에서 국한되는 것뿐만 아니라 반대 구조인 정구조에서도 동일하게 적용될 수 있다. 또한, 역구조, 정구조 모두에서 하나 이상의 이중층 전하수송층을 포함할 수 있다.

【0142】이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 의하여 정의된다고 할 것이다.

【청구범위】

【청구항 1】

투명기판 위에 형성된 제 1 전극, 제 1 전하수송층, 제 1 광안정성 전하수송층, 광활성층, 제 2 광안정성 전하수송층, 제 2 전하수송층 및 제 2 전극을 포함하는 유기태양전지에 있어서,

상기 본 발명에서 제공하는 광안정성 전하수송층 재질은 자외선을 흡수하는 성질을 가진 금속 산화물을 포함할 수 있다.

이를 기반으로 광활성층과 전극 사이에서 전하수송층과 이중층으로 도입 된 것을 특징으로 하는 유기태양전지를 제공한다.

이 때, 상기 광안정성 전하수송층은 제조 된 유기태양전지의 구조에 따라 결정 될 수 있다. 투명 기판 위에 형성된 제 1 전극; 제 1 전하수송층; 광활성층; 제 2 전하수송층; 및 제 2 전극; 의 순서대로 적층되는 구조의 유기태양전지에 있어서, 상기 제 1 전하수송층 또는 제 2 전하수송층에 광안정성 전하수송층을 이중층으로 적용하는 것을 특징으로 하는 고효율, 광안정성이 강화된 유기태양전지를 포함한다. 이 때, 제 1 전하수송층과 제 2 전하수송층을 하나 이상 포함할 수 있으며, 이는 유기태양전지의 구조에 따라 결정될 수 있다.

【청구항 2】

(1) 전하수송층을 도입하거기 위해 전하수송층 용액을 형성하는 단계;

(2) 광안정성 전하수송층을 도입하기 위해 용액을 형성하는 단계;

(3) 상기 제조된 전하수송층과 광안정성 전하수송층의 박막 형성 전 과 후, 열처리 온도를 변화시키는 단계;

및 (4) 상기 형성된 전하수송층 박막을 적용한 유기태양전지를 제조하는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 광안정성 전하수송층 도입한 구조의 유기태양전지의 제조방법.

【청구항 3】

제1항 내지 제2항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 광안정성 전하수송층은, 금속 산화물 전구체와 물 또는 알코올을 1 내지 10 mg/mL 농도로 혼합한 혼합물인 것을 특징으로 하는 유기태양전지.

【청구항 4】

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속 산화물 전구체는, 보다 구체적으로, 텅스텐(tungsten powder) 파우더, 텅스텐 알콕사이드(tungsten alkoxide), 텅스텐 카보닐 화합물(tungsten carbonyl complex), 텅스텐 에톡사이드(tungsten(Ⅴ,Ⅵ) ethoxide), 할로겐화 텅스텐(halogenated tungsten), 텅스텐 하이드록사이드(tungsten hydroxide), 몰리브덴(molybdenum) 파우더, 몰리브덴 알콕사이드(molybdenum alkoxide), 몰리브덴 카보닐 화합물(molybdenum carbonyl complex), 몰리브덴 설파이드(molybdenum sulfide), 코발트(cobalt) 파우더, 코발트 알콕사이드(cobalt alkoxide), 코발트 카보닐 화합물(cobalt carbonyl complex), 할로겐화 코발트(halogenated cobalt),

코발트 아세테이트(cobalt acetate), 카퍼(copper) 파우더, 카퍼 알콕사이드(copper alkoxide), 카퍼 카보닐 화합물(copper carbonyl complex), 할로겐화 카퍼(halogenated copper), 카퍼 나이트레이트(copper nitrate), 카퍼 하이드록사이드(copper hydroxide), 카퍼 카보네이트(copper carbonate), 니켈(nickel) 파우더, 니켈 알콕사이드(nickel alkoxide), 니켈 카보닐 화합물(nickel carbonyl complex), 할로겐화 니켈(halogenated nickel), 니켈 설파이드(nickel sulfide), 니켈 하이드록사이드(nickel hydroxide)등을 기반으로 한 군으로부터 선택된 1 종 이상인 것을 특징으로 하는 유기태양전지.

【청구항 5】

제3항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 광안정성 전하수송층은 스핀 코팅 또는 슬롯다이 코팅 방법을 사용하여 상기 광활성층 상부 내지 하부에 도입되는 산화 텅스텐 박막인 것을 특징으로 하는 유기태양전지.

【청구항 6】

제5항에 있어서,

상기 광안정성 전하수송층은, 광안정성 전하수송층 전구체와 물 또는 알코올을 1 내지 10 mg/mL 비율로 혼합한 혼합액을 1000rpm 내지 4000rpm의 속도로 스핀 코팅하여 형성되는 것을 특징으로 하는 유기태양전지.

【청구항 7】

제5항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 광안정성 전하수송층 박막은, 스핀코팅 후 80℃ 내지 150℃로 열처리하여 형성되는 것을 특징으로 하는 유기태양전지.

【청구항 8】

제5항에 있어서,

상기 광안정성 전하수송층 박막은, 광안정성 전하수송층 전구체와 물 또는 알코올을 1 내지 10 mg/mL 비율로 혼합한 혼합액을 0.1 내지 1.0 mL/min 의 토출량과 0.1 내지 1.0 m/min 의 속도로 슬롯다이 코팅하여 형성되는 것을 특징으로 하는 유기태양전지.

【청구항 9】

제7항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 광안정성 전하수송층 박막은, 슬롯다이 코팅 후 80℃ 내지 150℃로 열처리하여 형성되는 것을 특징으로 하는 유기태양전지.

【청구항 10】

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 광안정성 전하수송이 이중층으로 도입 된 것을 특징으로 하는 유기태양전지에서, 광활성층 전자주개로 PTB7, PTB7-Th, PBDB-T 등을 포함하는 유기태양전지.

【청구항 11】

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 광안정성 전하수송이 이중층으로 도입된 것을 특징으로 하는 유기태양전지에서, 광활성층 전자받개로 $PC_{61}BM$, $PC_{71}BM$, ITIC, ITIC-Th, IDIC, ITIC-4F 등을 포함하는 유기태양전지.

【청구항 12】

제1항 내지 제9항에 있어서, 상기 고분자를 전하수송층으로 포함하는 페로브스카이트 태양전지.

【청구항 13】

제1항 내지 제9항에 있어서, 상기 고분자를 포함하는 유기전계효과트랜지스터.

【청구항 14】

제1항 내지 제9항에 있어서, 상기 고분자를 포함하는 유기발광다이오드.

【요약서】

【요약】

본 발명은 광안정성 강화층을 포함하는 이중층 형태의 전하수송층을 포함하는 구조의 유기태양전지 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 산화텅스텐층을 포함한 광안정성 전하수송층과 기존 전하수송층을 이중층으로 도입하여 광안정성이 강화 된 유기태양전지 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

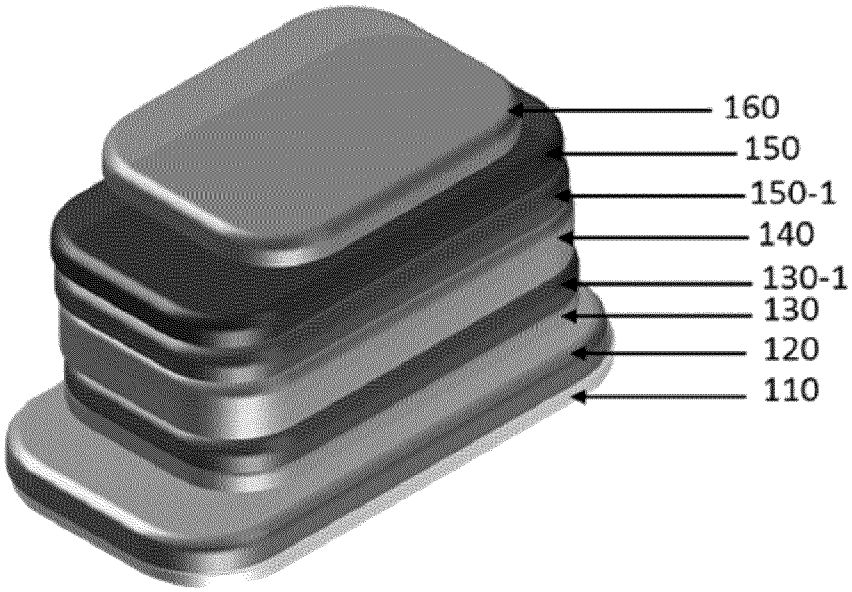
상기와 같은 본 발명에 따르면, 이중층 구조의 유기태양전지에서는 비교적 간단한 공정으로 박막을 형성해 광활성층으로 입사되는 단파장 영역의 광을 차단하는 역할을 하여 에너지변환효율 및 광안정성이 크게 향상될 수 있으며, 스핀코팅, 슬롯다이 코팅, 스크린 프린팅 등의 방법으로 모듈 제조 공정에 도입할 수 있어 대면적, 고효율, 고안정성의 태양전지 제조 방법을 제공할 수 있다. 이는 차세대 유기태양전지의 상용화에 유용하게 쓰일 수 있는 효과가 있다.

【대표도】

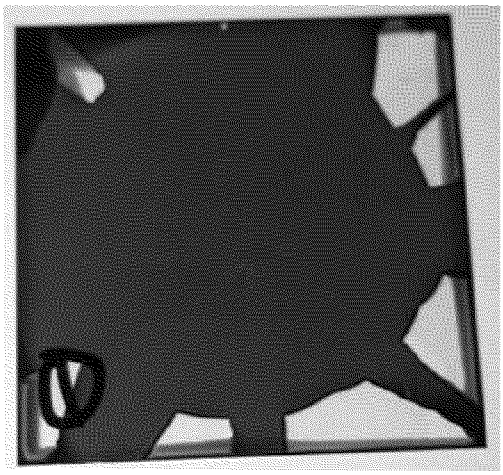
도 11

【도면】

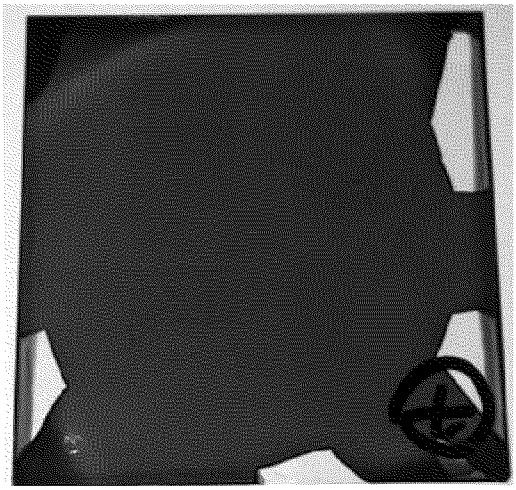
【도 1】



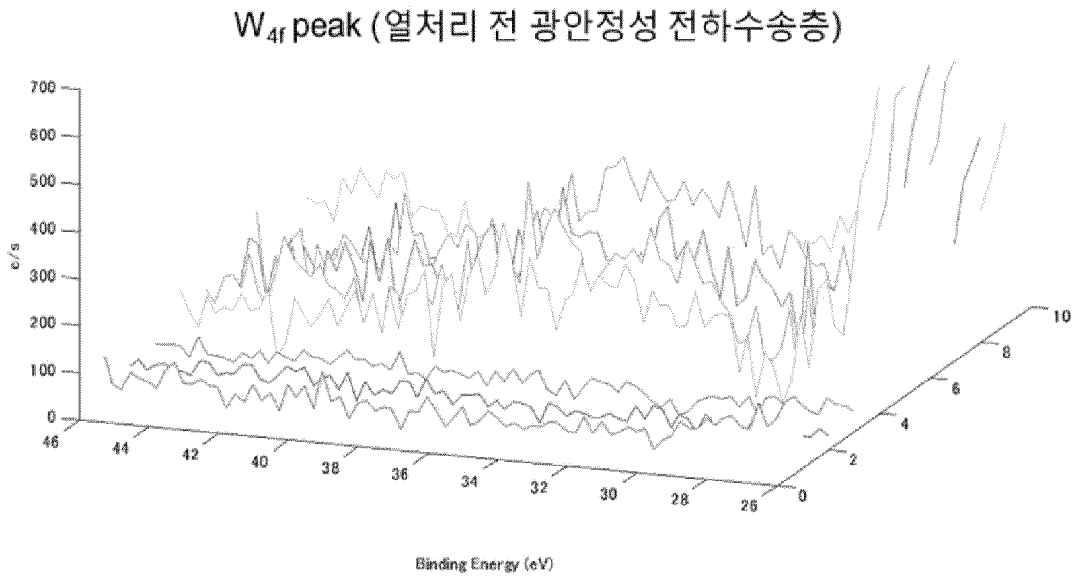
【도 2】



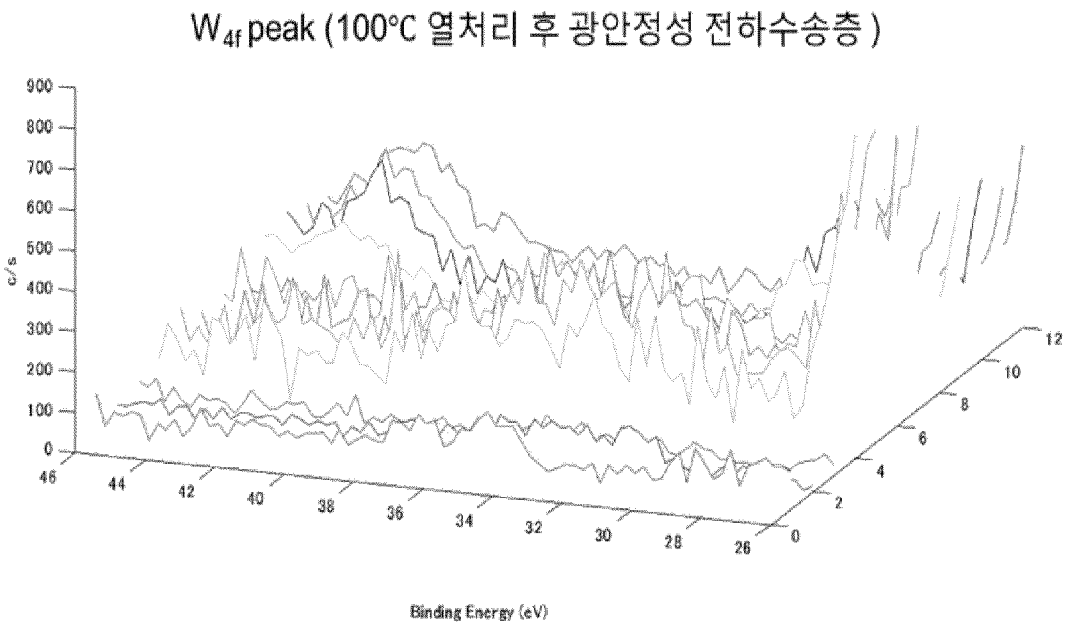
【도 3】



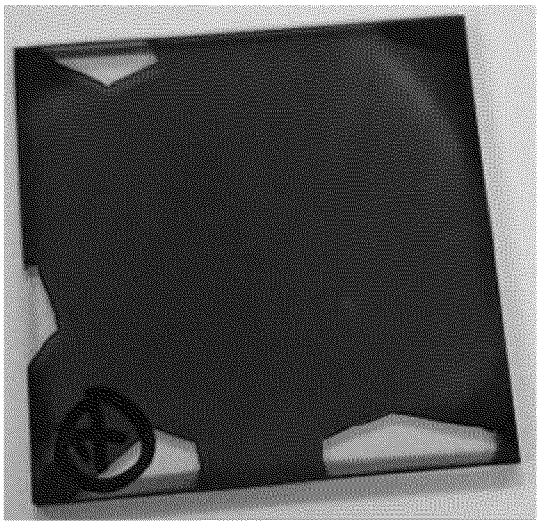
【도 4】


W4f peak (열처리 전 광안정성 전하수송층)
c/s
700
600
500
400
300
200
100
0
46
44
42
40
38
36
34
32
30
28
26
0
2
4
6
8
10
Binding Energy (eV)

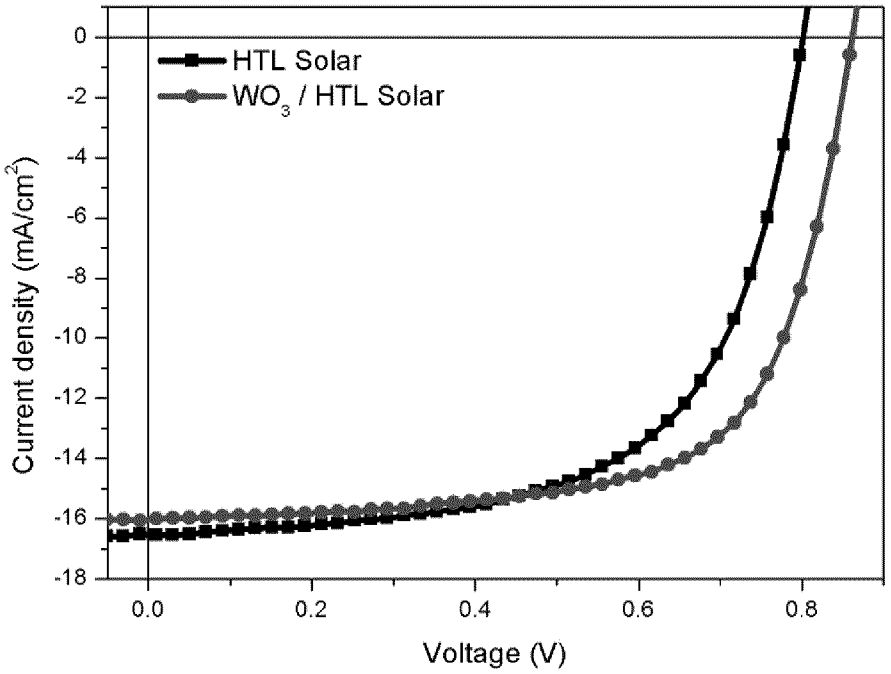
【도 5】


W4f peak (100℃ 열처리 후 광안정성 전하수송층)
c/s
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
46
44
42
40
38
36
34
32
30
28
26
0
2
4
6
8
10
12
Binding Energy (eV)

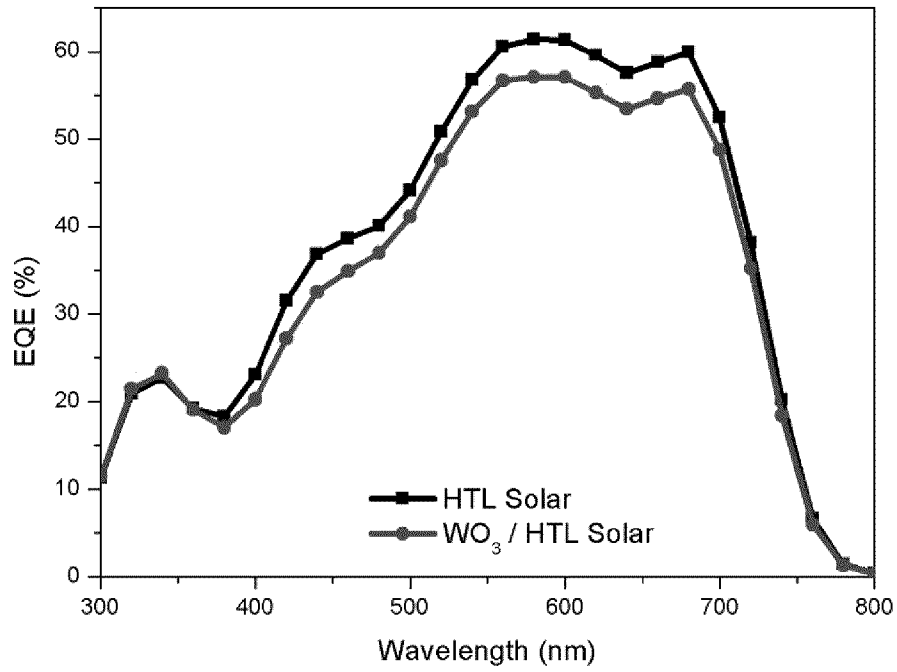
【도 6】



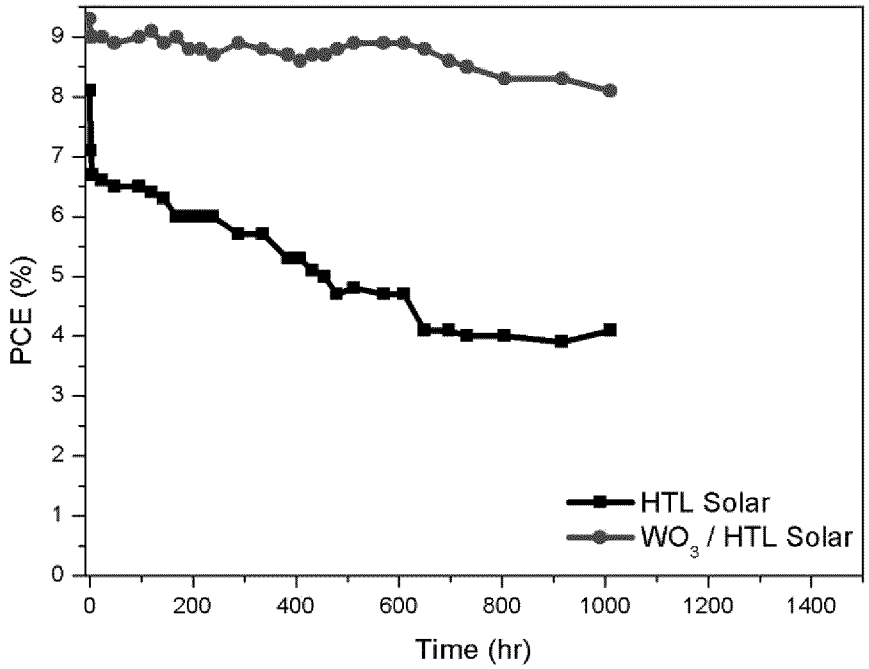
【도 7】


HTL Solar
WO3 / HTL Solar
Current density (mA/cm2)
Voltage (V)
0
-2
-4
-6
-8
-10
-12
-14
-16
-18
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8

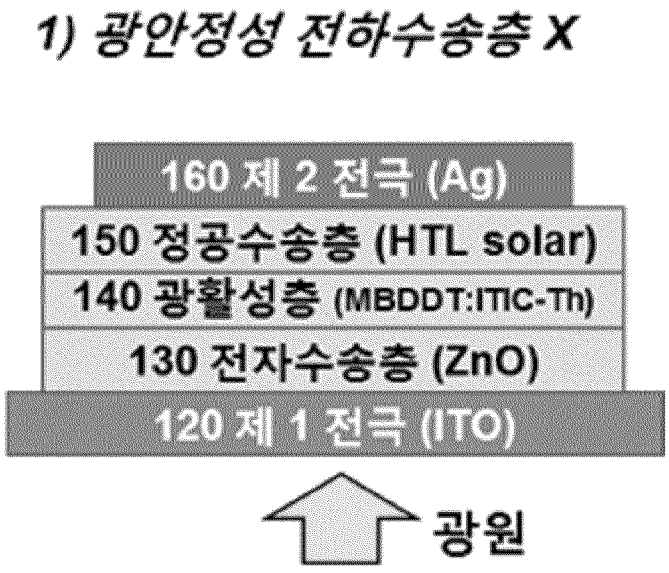
【도 8】


HTL Solar
WO3 / HTL Solar
EQE (%)
Wavelength (nm)
60
50
40
30
20
10
0
300
400
500
600
700
800

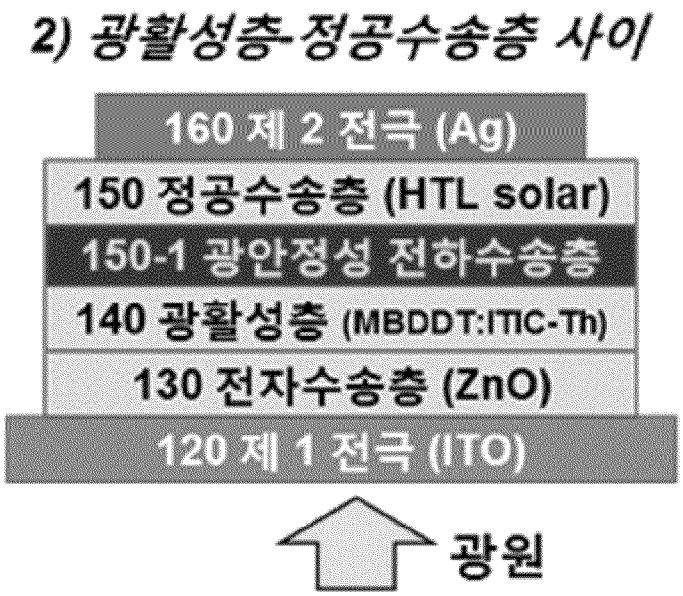
【도 9】


PCE (%)
Time (hr)
HTL Solar
WO3 / HTL Solar
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
0
200
400
600
800
1000
1200
1400

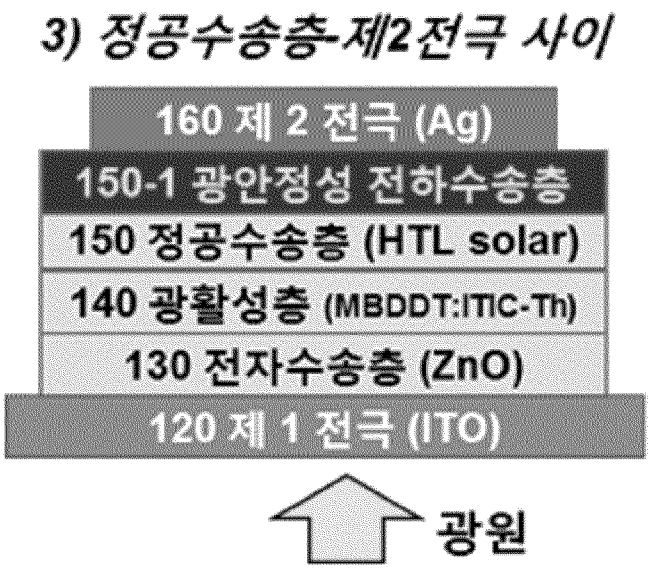
【도 10】


1) 광안정성 전하수송층 X
160 제 2 전극 (Ag)
150 정공수송층 (HTL solar)
140 광활성층 (MBDDT:ITIC-Th)
130 전자수송층 (ZnO)
120 제 1 전극 (ITO)
광원

【도 11】


2) 광활성층-정공수송층 사이
160 제 2 전극 (Ag)
150 정공수송층 (HTL solar)
150-1 광안정성 전하수송층
140 광활성층 (MBDDT:ITIC-Th)
130 전자수송층 (ZnO)
120 제 1 전극 (ITO)
광원

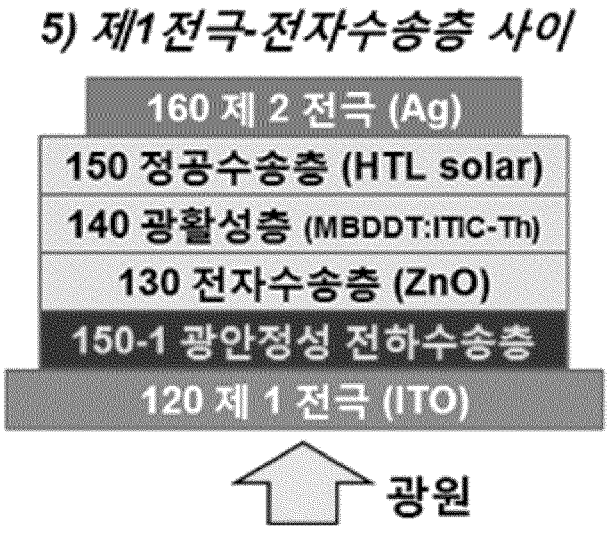
【도 12】


3) 정공수송층-제2전극 사이
160 제 2 전극 (Ag)
150-1 광안정성 전하수송층
150 정공수송층 (HTL solar)
140 광활성층 (MBDDT:ITIC-Th)
130 전자수송층 (ZnO)
120 제 1 전극 (ITO)
광원

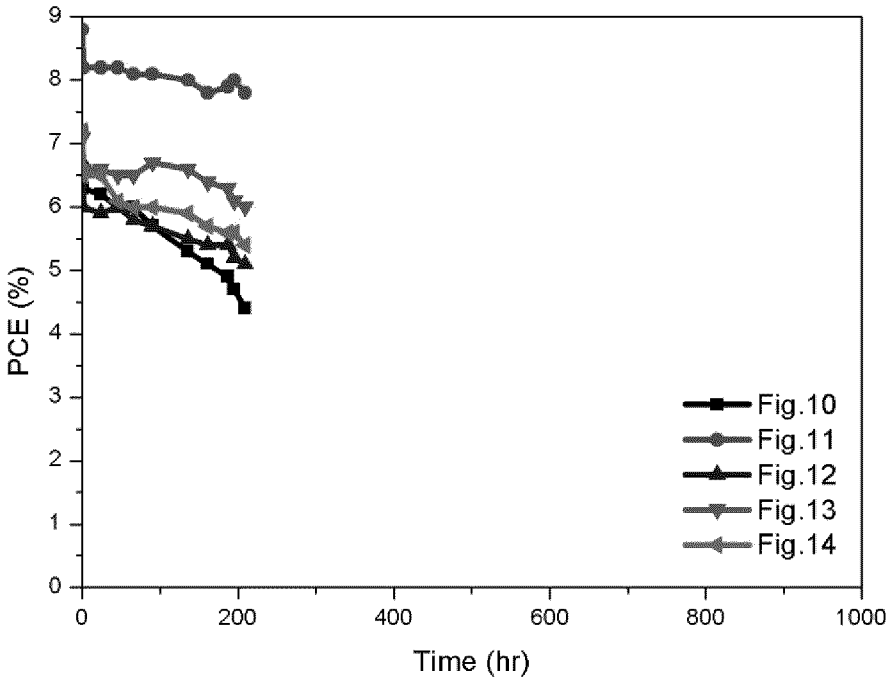
【도 13】

4) 전자수송층-광활성층 사이
160 제 2 전극 (Ag)
150 정공수송층 (HTL solar)
140 광활성층 (MBDDT:ITIC-Th)
150-1 광안정성 전하수송층
130 전자수송층 (ZnO)
120 제 1 전극 (ITO)
광원

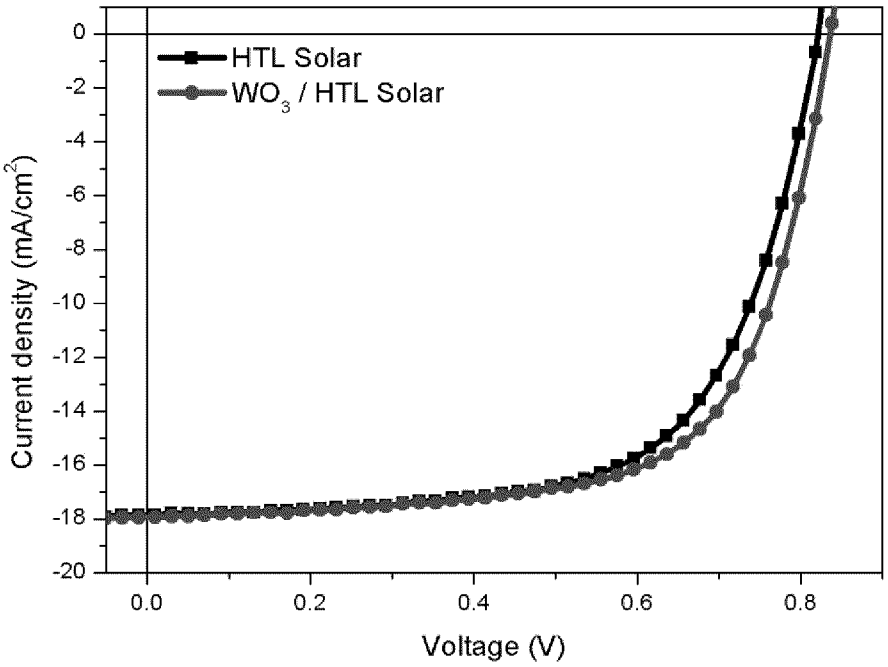
【도 14】


5) 제1전극-전자수송층 사이
160 제 2 전극 (Ag)
150 정공수송층 (HTL solar)
140 광활성층 (MBDDT:ITIC-Th)
130 전자수송층 (ZnO)
150-1 광안정성 전하수송층
120 제 1 전극 (ITO)
광원

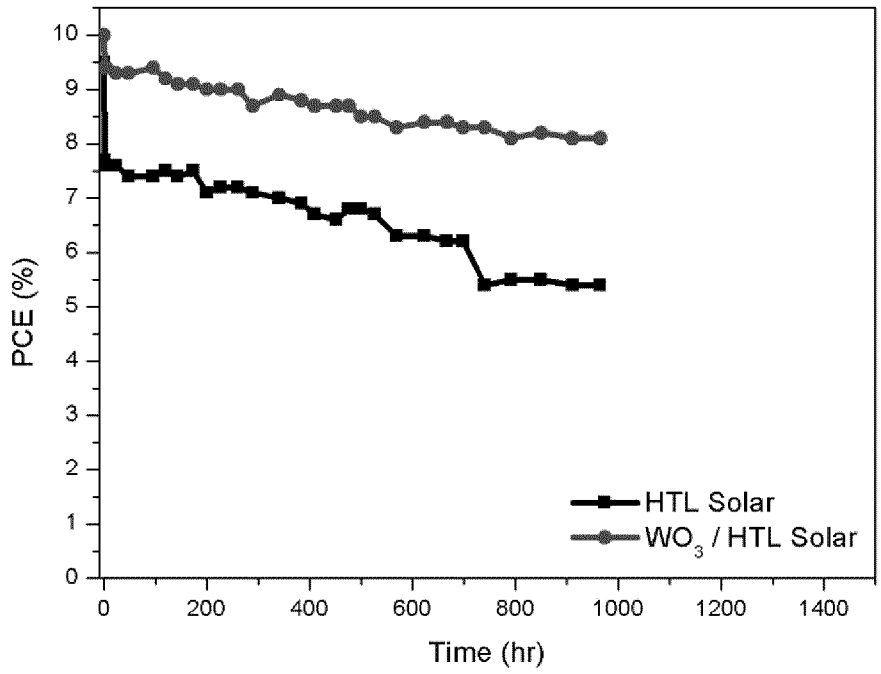
【도 15】


PCE (%)
Time (hr)
Fig.10
Fig.11
Fig.12
Fig.13
Fig.14

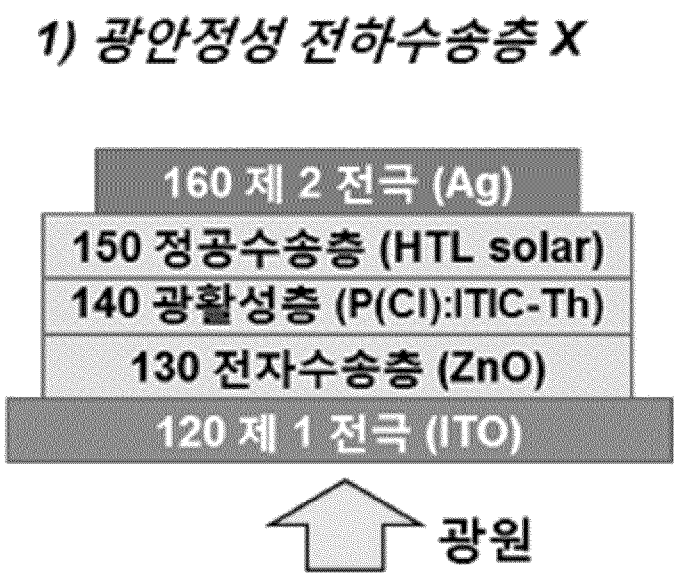
【도 16】


HTL Solar
WO3 / HTL Solar
Current density (mA/cm2)
Voltage (V)

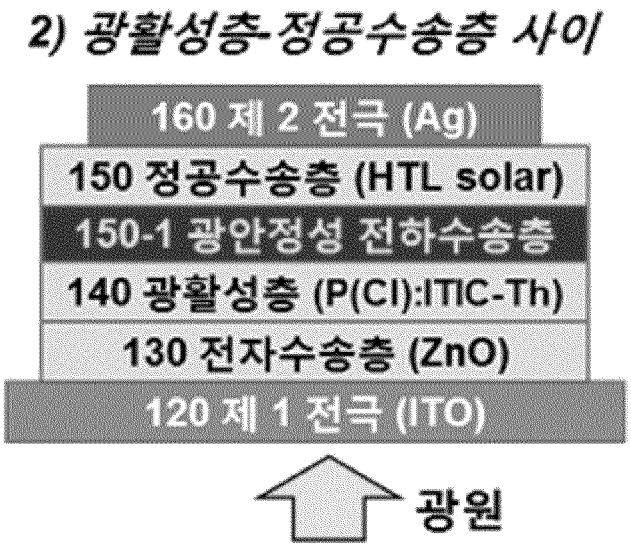
【도 17】


PCE (%)
Time (hr)
HTL Solar
WO3 / HTL Solar
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
0
200
400
600
800
1000
1200
1400

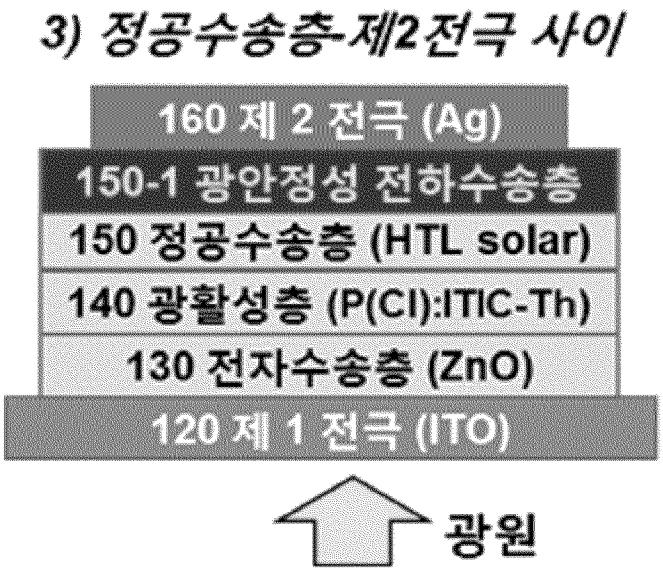
【도 18】


1) 광안정성 전하수송층 X
160 제 2 전극 (Ag)
150 정공수송층 (HTL solar)
140 광활성층 (P(Cl):ITIC-Th)
130 전자수송층 (ZnO)
120 제 1 전극 (ITO)
광원

【도 19】


2) 광활성층-정공수송층 사이
160 제 2 전극 (Ag)
150 정공수송층 (HTL solar)
150-1 광안정성 전하수송층
140 광활성층 (P(CI):ITIC-Th)
130 전자수송층 (ZnO)
120 제 1 전극 (ITO)
광원

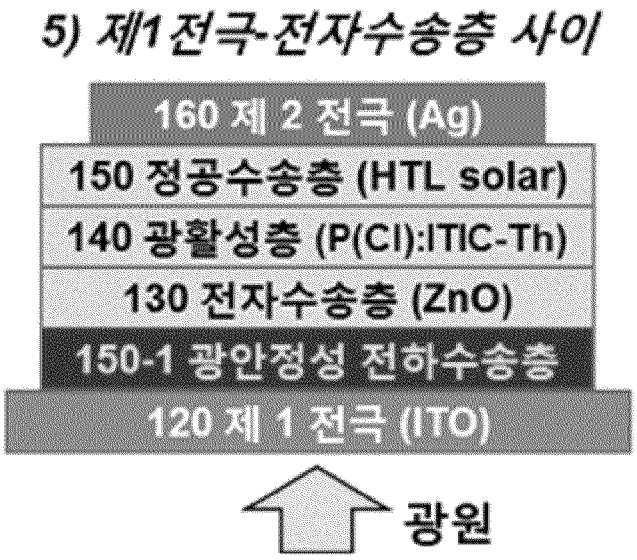
【도 20】


3) 정공수송층-제2전극 사이
160 제 2 전극 (Ag)
150-1 광안정성 전하수송층
150 정공수송층 (HTL solar)
140 광활성층 (P(CI):ITIC-Th)
130 전자수송층 (ZnO)
120 제 1 전극 (ITO)
광원

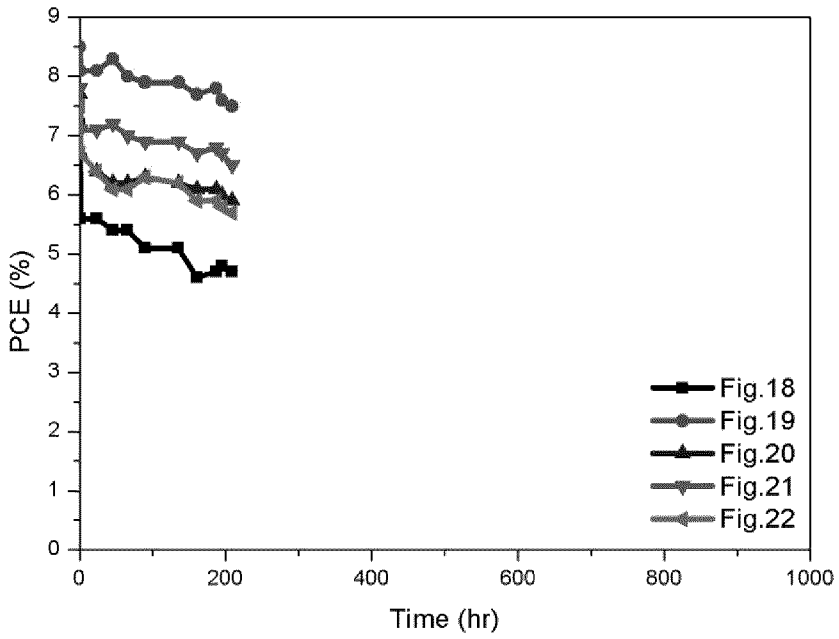
【도 21】

4) 전자수송층-광활성층 사이
160 제 2 전극 (Ag)
150 정공수송층 (HTL solar)
140 광활성층 (P(CI):ITIC-Th)
150-1 광안정성 전하수송층
130 전자수송층 (ZnO)
120 제 1 전극 (ITO)
광원

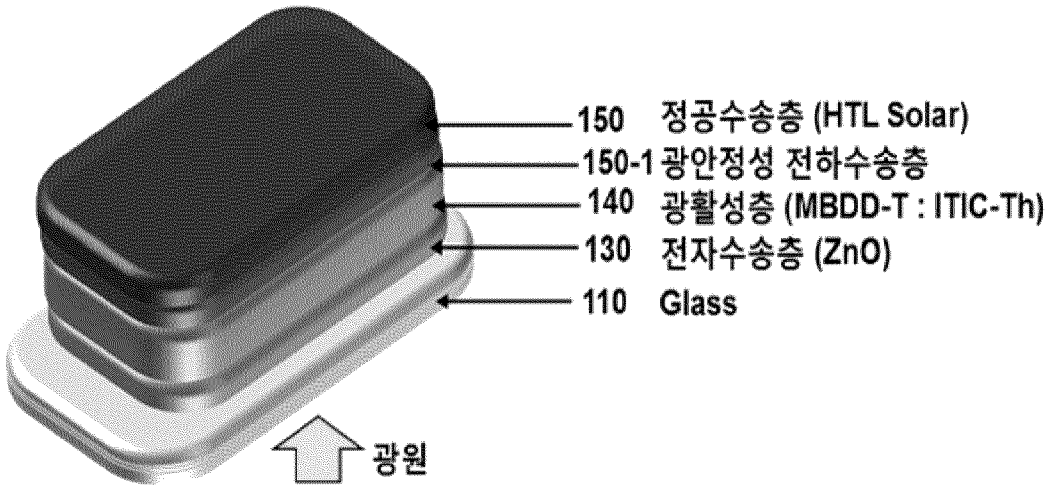
【도 22】


5) 제1전극-전자수송층 사이
160 제 2 전극 (Ag)
150 정공수송층 (HTL solar)
140 광활성층 (P(CI):ITIC-Th)
130 전자수송층 (ZnO)
150-1 광안정성 전하수송층
120 제 1 전극 (ITO)
광원

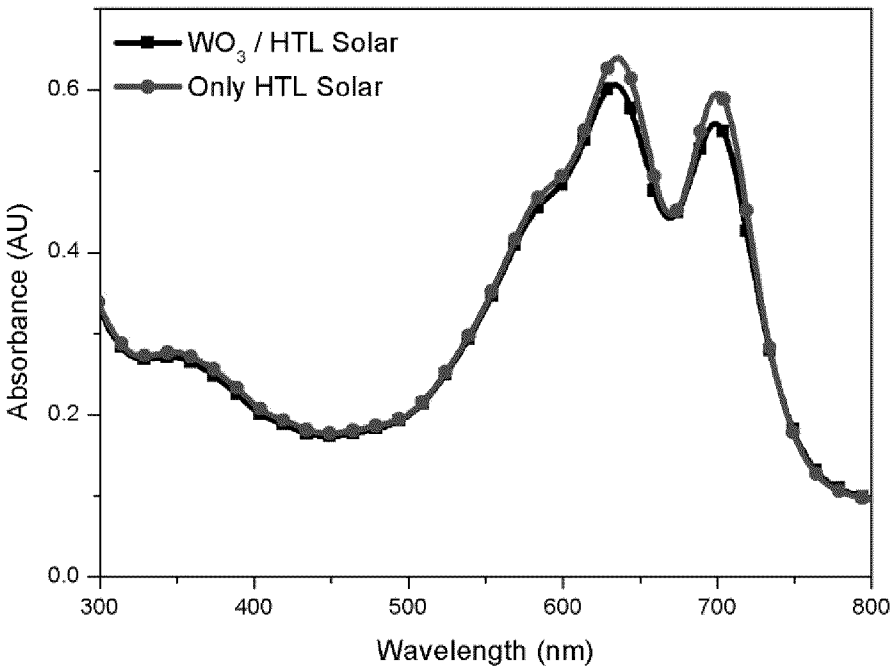
【도 23】


PCE (%)
Time (hr)
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
0
200
400
600
800
1000
Fig.18
Fig.19
Fig.20
Fig.21
Fig.22

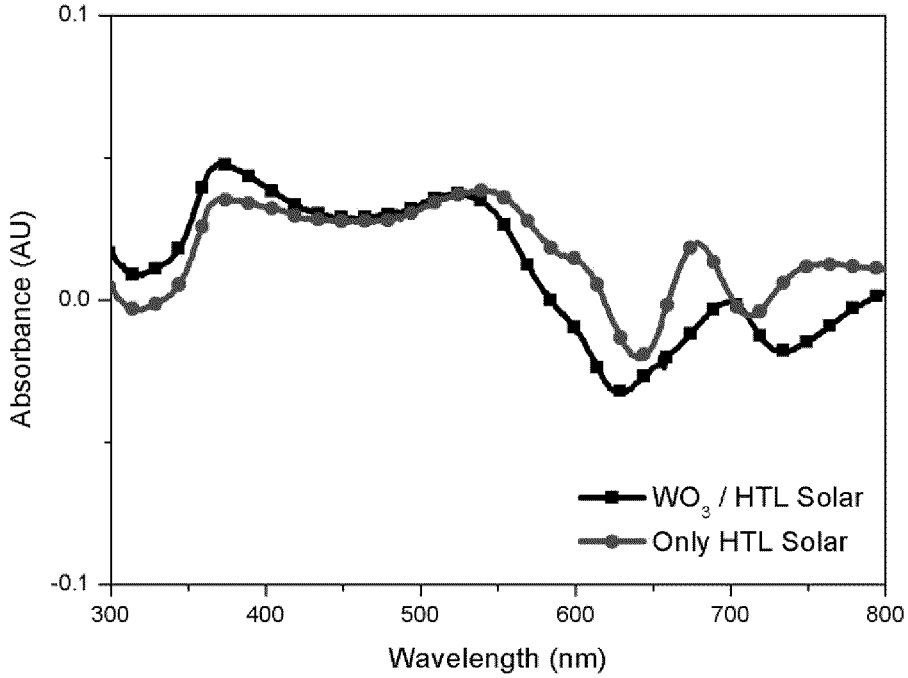
【도 24】


150 정공수송층 (HTL Solar)
150-1 광안정성 전하수송층
140 광활성층 (MBDD-T : ITIC-Th)
130 전자수송층 (ZnO)
110 Glass
광원

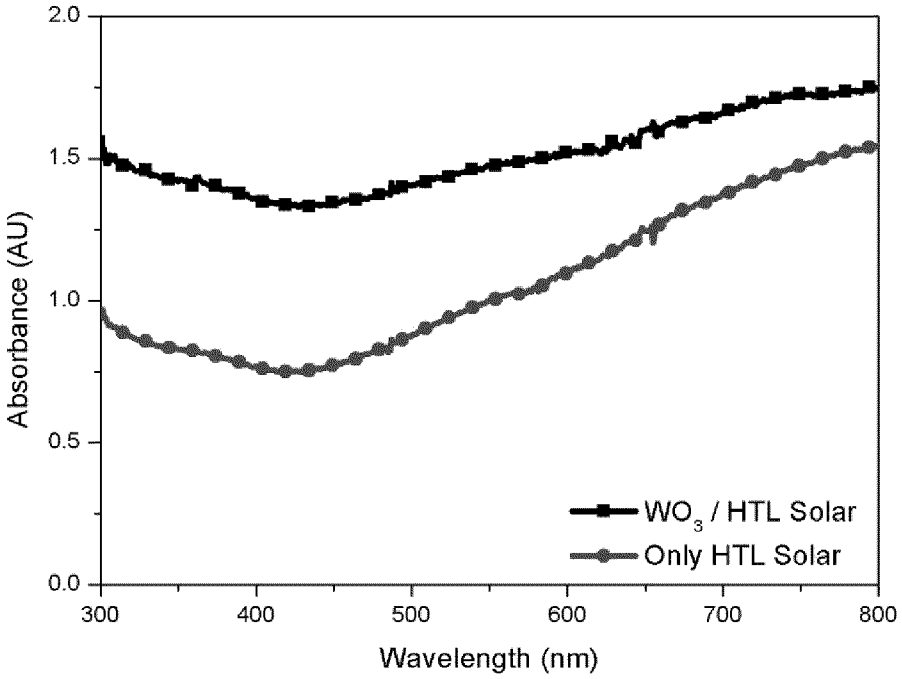
【도 25】


WO3 / HTL Solar
Only HTL Solar
Absorbance (AU)
0.0
0.2
0.4
0.6
300
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)

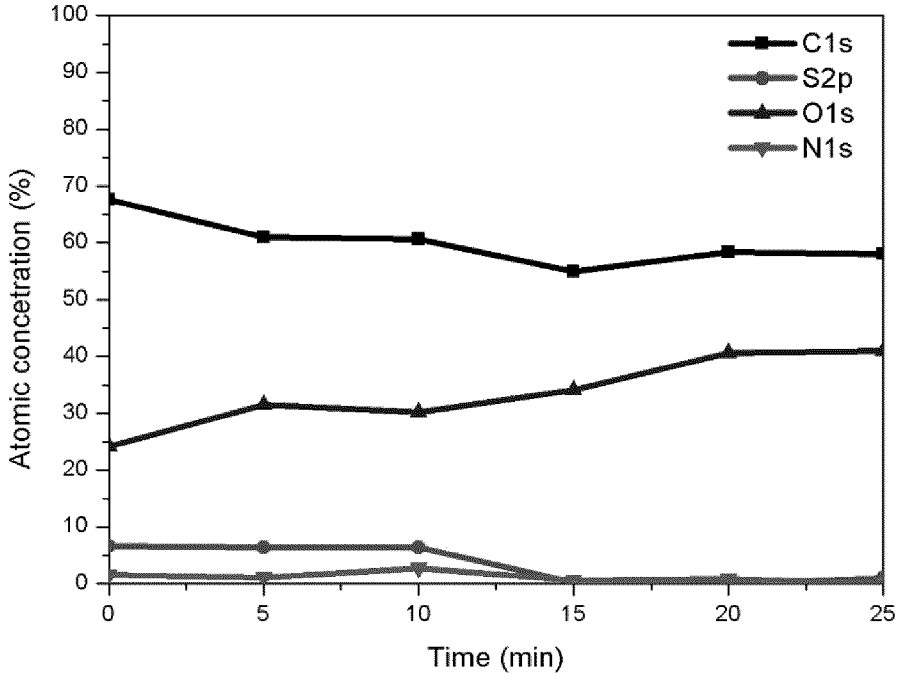
【도 26】


Absorbance (AU)
0.1
0.0
-0.1
300
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)
WO3 / HTL Solar
Only HTL Solar

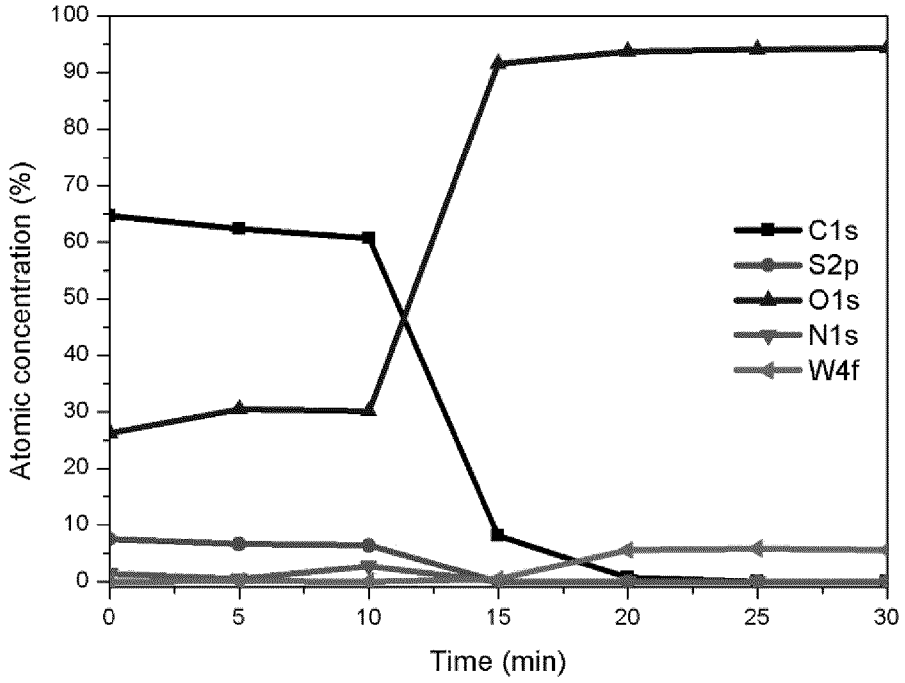
【도 27】


2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
Absorbance (AU)
300
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)
WO3 / HTL Solar
Only HTL Solar

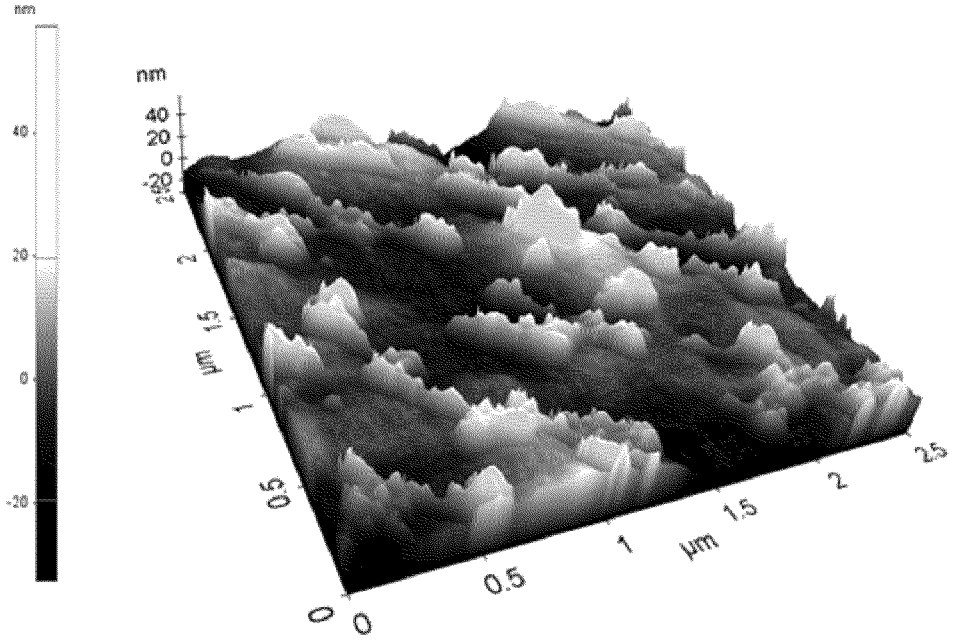
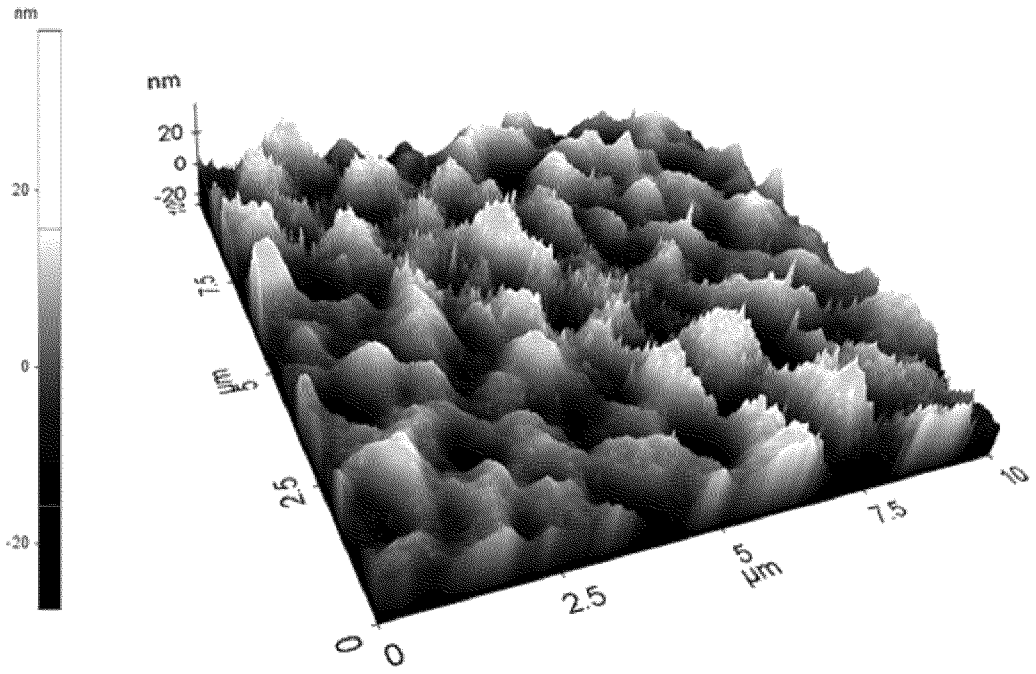
【도 28】


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
Atomic concetration (%)
0
5
10
15
20
25
Time (min)
C1s
S2p
O1s
N1s

【도 29】



【도 30】



【도 31】