



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년12월26일
 (11) 등록번호 10-1098792
 (24) 등록일자 2011년12월20일

(51) Int. Cl.

H01L 31/042 (2006.01) *H01L 51/46* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0017856

(22) 출원일자 2010년02월26일

심사청구일자 2010년02월26일

(65) 공개번호 10-2011-0098300

(43) 공개일자 2011년09월01일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020090008737 A

JP2003055331 A

JP2005158972 A

JP2004165514 A

전체 청구항 수 : 총 10 항

(73) 특허권자

재단법인대구경북과학기술원

대구광역시 달성군 현풍면 상리 50-1

(72) 발명자

정선주

경상북도 구미시 선산읍 노상리 금원 11동 502호

한윤수

대구광역시 수성구 지산동 지산화성파크드림 101동 1607호

(74) 대리인

송해모, 김은구

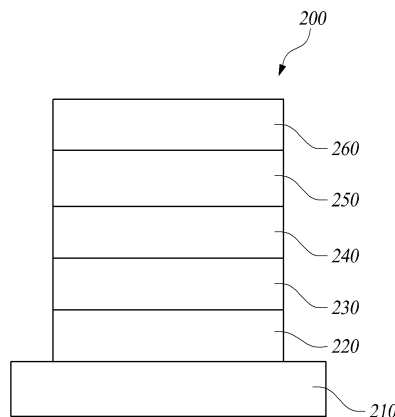
심사관 : 박부식

(54) 바이페닐 화합물을 포함하는 유기태양전지

(57) 요약

본 발명은 기관 및 상기 기관 상에 형성된 제1 전극 및 제2전극, 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 형성되며, 정공수송층, 전자수송층 및 바이페닐계 화합물로 이루어진 광활성층을 포함하는 유기태양전지를 제공한다.

대표도 - 도2



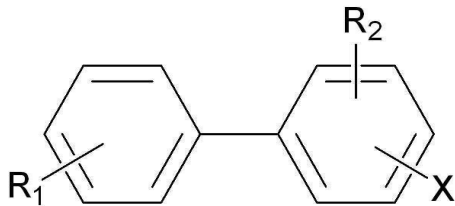
특허청구의 범위

청구항 1

기관;

상기 기관 상에 형성된 제1 전극 및 제2전극;

상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 형성되며, 정공수용체(D), 전자수용체(A) 및 아래의 화합물로 형성된 광활성층을 포함하는 유기태양전지:



여기서 R₁과 R₂는 서로 같거나 상이하며, 수소원자, 탄소계로 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀의 헤테로알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀의 헤테로아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₂₀의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀의 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀의 알킬에스테르기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀의 헤테로알킬에스테르기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀의 아릴에스테르기, 및 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀의 헤테로아릴에스테르기로 이루어진 군에서 선택된 하나이고, X는 전자가 풍부한 구조나 음이온을 안정화시키고, 전자 밀도를 감소시킬 수 있는 전자 끄는 기(electron withdrawing group)로 이루어지며, 여기서 X는 F, Cl, I, Br 원자 및 이들로 이루어진 할로겐화알킬(alkyl)화합물, 하이드록시기 (hydroxy group), 아민기 (amine group), 시아노기 (cyano group), 케톤기 (ketone group), 카르복실기 (carboxyl group), 및 알데하이드기 (aldehyde group)로 이루어진 군에서 선택된 하나이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 정공수용체(D)는 프탈로 시아닌계 안료, 인디고, 티오인디고계 안료, 멜로시아닌 화합물, 시아닌 화합물, 페닐렌비닐렌계 고분자 유도체, 폴리티오펜(polythiophene), poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b1]dithiophene)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)](PCPDTBT), 티오펜(thiophene)계 고분자 유도체로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나 또는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유기태양전지.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 전자수용체(A)는 풀러렌(fullerene; C₆₀), [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ether(PCBM), [6,6]-phenyl-C₇₁-butyric acid methyl ether(PC₇₀BM)와 같은 풀러렌 유도체, 페리렌 유도체, CdS, ZnS, Zn(O,S), ZnSe, (Zn,In)Se, In(OH,S), In₂S₃로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나 또는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유기태양전지.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 정공수용체 또는 상기 전자수용체는 일부 또는 전부 무기계 나노입자인 것을 특징으로 하는 유기태양전지.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 광활성층과 상기 제1전극 사이에 정공수송층을 추가로 포함하는 유기 태양전지.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 정공수송층은 PEDOT:PSS[poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(4-styrene sulfonate)], G-PEDOT[poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(4-styrene sulfonate):polyglycol (glycerol)], PANI:PSS[polyaniline :poly(4-styrene sulfonate)], PANI:CSA(polyaniline: camphor sulfonic acid), PDBT[poly(4,4'-dimethoxy bithophene)], 아릴아민기(aryl amine group)를 가지는 저분자와 고분자, 방향족아민기(aromatic amine group)를 가지는 저분자와 고분자로 이루어진 군 중에서 선택되는 하나 또는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유기태양전지.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 광활성층과 상기 제2전극 사이에 전자수송층을 추가로 더 포함하는 유기태양전지.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 전자수송층은 금속산화물 졸(혹은 용액)과 ZnO계 나노입자, Doped-ZnO(ZnO:Al, ZnO:B, ZnO:Ga, ZnO:N 등)계 나노입자, SnO₂ 나노입자, ITO 나노입자, TiO₂ 나노입자, TiO_x(1<x<2) 졸, Cs₂CO₃ 용액 titanium(diisopropoxide)bis(2,4-pentadionate) 용액으로 이루어진 군 중에서 선택되는 하나 또는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유기태양전지.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 기판은 유리, 플라스틱인 것을 특징으로 하는 유기태양전지.

청구항 10

제3항에 있어서,

상기 광활성층은 정공수용체 30내지 80 중량%, 전자수용체 10 내지 65 중량% 및 상기 화합물 0.1 내지 20 중량% 인 것을 특징으로 하는 유기태양전지.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 고효율 유기태양전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 현재 지구상에서 소비되는 에너지는 연간 약 13테라와트 (1테라와트=10¹²와트)이고, 그 양은 2050년에는 약 30 테라와트로 증가할 것으로 예상되고 있다. 그러나 현재 주에너지원인 화석연료는 약 10년 후에 그 생산량이 감소할 것으로 예상되고 있으며, 화석 연료의 연소에 의한 이산화탄소 배출량의 증가에 기인하는 지구 온난화와 같은 환경 문제가 최근 크게 대두되고 있다.

[0003] 이러한 화석연료 에너지원의 한계점때문에 최근들어 전 세계적으로 화석연료를 대체할 에너지 변환 기술에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 더불어 현재 이슈가 되고 있는 지구환경문제를 해결하기 위하여 친환경적인 에너지 변환기술에 대한 연구가 집중되고 있다. 그 예로 수력, 풍력, 바이오매스 및 태양광 등의 에너지원을 전기 에너지로 변환하는 하는 방법이 있다.

- [0004] 그 중에서도 연간 지구에 도달하는 태양광의 에너지량은 약 12만 테라와트로 무한한 태양광을 안전하고 친환경적으로 이용할 수 있는 태양전지가 새로운 에너지원으로 주목 받고 있다. 현재 실용화되어 있는 태양에너지의 대부분은 단결정 실리콘, 다결정 실리콘, 무정형 실리콘을 이용한 무기 태양전지이다.
- [0005] 그러나 이들 무기 실리콘계 태양전지는, 그 제조에 있어서 프로세스가 복잡하고, 비용이 높다는 단점을 가지고 있기 때문에, 일반적인 가정용 에너지원으로 보급되기에는 어려운 점이 있다.
- [0006] 이와 같은 문제를 보완하기 위해서, 간단한 프로세스로 저비용화 뿐 아니라 대면적화 할 수 있는 염료 감응형 태양전지 (DSSC, dye-sensitized solar cell) 및 유기태양전지와 같은 새로운 태양전지의 연구가 활발히 이루어지고 있다.
- [0007] 특히, 유기태양전지는 실리콘 태양전지의 대안으로 각광받고 있는 차세대 태양전지로서, 제조 공정이 간단하여 제조 비용이 낮으며, 넓은 면적을 코팅할 수 있고, 낮은 온도에서도 박막을 형성할 수 있으며, 유리기관을 비롯하여, 플라스틱 기관 등 거의 모든 종류의 기관을 사용할 수 있다. 뿐만 아니라, 기관형태에 제한없이 곡면, 구면 등 다양한 형태로 구부리거나 접을 수 있어 휴대가 용이하다. 따라서 유기태양전지는 사람의 옷뿐만 아니라, 가방 등에 부착하거나 휴대용 전지전자 제품에 부착하여 사용할 수 있으며, 고분자 블렌드 박막은 빛에 대한 투명도가 높아서 건물의 유리창 또는 자동차의 유리창 등에 부착하여 건물 내외관 디자인용으로도 동시에 활용할 수 있어 응용범위가 매우 넓을 것으로 예상되고 있다. 그러나 유기태양전지의 상용화를 위해서는 고효율화가 반드시 이루어져야 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은 유기태양전지 소자의 광활성층 용액에 소량의 바이페닐 화합물을 첨가하여 매우 간단한 공정으로 효율이 향상된 유기태양전지 소자를 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0009] 일측면에서 본 발명은 기관 및 상기 기관 상에 형성된 제1 전극 및 제2전극, 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 형성되며 정공수용체, 전자수용체 및 바이페닐화합물을 포함하는 광활성층을 포함하는 유기태양전지를 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [0010] 도1은 유기태양전지의 단면도이다.
- 도2는 일 실시예에 따른 유기태양전지의 단면이다.
- 도3은 비교예1에 따른 태양전지 소자의 전압-전류 밀도 특성을 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 실시예1에 따른 태양전지 소자의 전압-전류 밀도 특성을 나타낸 그래프이다.
- 도5는 실시예3에 따른 태양전지 소자의 전압-전류 밀도 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 이하, 본 발명의 일부 실시예들을 예시적인 도면을 통해 상세하게 설명한다. 각 도면의 구성요소들에 참조부호를 부가함에 있어서, 동일한 구성요소들에 대해서는 비록 다른 도면상에 표시되더라도 가능한 한 동일한 부호를 가지도록 하고 있음에 유의해야 한다. 또한, 본 발명을 설명함에 있어, 관련된 공지 구성 또는 기능에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략한다.
- [0012] 또한, 본 발명의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, 제 1, 제 2, A, B, (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성 요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다. 어떤 구성 요소가 다른 구성요소에 "연결", "결합" 또는 "접속"된다고 기재된 경우, 그 구성 요소는 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되거나 접속될 수 있지만, 각 구성 요소 사이에 또 다른 구성 요소가 "연결", "결합" 또는 "접속"될 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.

- [0013] 유기태양전지를 구성하는 핵심물질은 공액(conjugated) 고분자이다. 공액고분자는 실리콘 태양전지와는 다르게 흡광계수가 높아서 얇은 박막(약 100 nm정도)으로도 태양빛을 충분히 흡수 할 수 있기 때문에 얇은 소자로도 제작이 가능하며, 고분자의 특성상 굽힘성 및 가공성 등이 좋아서 실리콘 태양전지가 주로 사용되고 있는 건축물 이외의 다양한 응용분야가 있다는 장점이 있다.
- [0014] 유기태양전지는 실리콘 태양전지와는 달리 정공 수용체(hole acceptor: D) 와 전자 수용체(electron acceptor: A) 물질의 접합 구조로 이루어져 있고, 태양광을 흡수하면, 정공 수용체에서 전자-홀 쌍(electron-hole pair)이 생성되고 전자 수용체로 전자가 이동함으로써 전자-홀의 분리가 이루어지는 과정을 통해 광기전력 효과를 나타내게 되는데, 이는 소위 "광여기 전하 이동현상(photoinduced charge transfer, PICT)" 이라 불리는 정공 수용체와 전자 수용체 물질 사이의 매우 빠른 전하 이동 현상에서 기인하는 것이다.
- [0015] 1986년 이스트먼 코닥의 탕(C. Tang)이 CuPc(copper phthalocyanine)와 perylene tetra carboxylic derivative를 이용한 이중접합 구조로 태양전지의 실용화 가능성을 처음 제시하였고, 이 후, 1990년 초 히거(heeger) 그룹에서 공액 고분자와 풀러렌(fullerene) 유도체의 혼합막을 광 활성층으로 사용하여 전기를 발생시키는 태양전지가 보고되었고, 풀러렌을 개질한 풀러렌 유도체(PCBM)를 개발함으로써 효율을 3 %때까지 향상시켰다. 이 후 지속적으로 고효율의 유기태양전지를 얻기 위한 여러 가지 연구가 진행되고 있으며, 현재 광전변환 효율이 크게 증가해 가고 있다.
- [0016] 도1은 유기태양전지의 단면도이다.
- [0017] 도 1을 참조하면, 유기태양전지(100)는 투명기관(110), 투명전극(양극, 120), 버퍼층(buffer layer, 130), 광활성층(140), 금속전극(음극, 150)을 포함한다.
- [0018] 통상의 유기태양전지(100)는 높은 일함수를 가진 투명 전극인 ITO(indium tin oxide)를 양극 물질로, 낮은 일함수를 가진 Al이나 Ca등을 음극 물질로 사용한다. 그리고 광활성층(140)은 100 nm 정도의 두께를 가진, 정공 수용체(D) 물질과 전자 수용체(A) 물질의 2층 구조 혹은 혼합박막([D+A] blend) 구조를 이용하는데, 경우에 따라서는 정공 수용체(P형반도체)와 전자 수용체(N형반도체)층 사이에 후자의 혼합박막이 끼어 있는 구조 [D/(D+A)/A]를 이용하기도 한다.
- [0019] 또한 양극(120)인 ITO전극과 광활성층(140) 사이에는 정공 이송층(hole transport layer)을, 음극(150)과 광활성층(140) 사이에는 전자 이송층(electron transport layer)을 버퍼층(130)의 형태로 끼워 넣기도 한다.
- [0020] 통상의 유기태양전지(100)의 작동 원리는 다음과 같다. 유기태양전지(100)에 광을 쬐어주면, 광은 투명기관(110)과 양극(120), 정공 이송층을 거쳐 정공 수용체에서 흡수되어 여기 상태의 전자-홀 쌍(exciton)이 형성된다. 이 전자-홀 쌍은 임의 방향으로 확산하다가 전자 수용체 물질과의 계면(interface)을 만나면 전자와 정공으로 분리된다. 즉, 전자는 전자 친화도가 큰 전자 수용체 물질 쪽으로 이동하고 홀은 정공 수용체 쪽에 남아 각각의 전하상태로 분리된다. 이들은 양쪽 전극(110, 150)의 일함수 차이로 형성된 내부 자기장과 쌓여진 전하의 농도 차에 의해 각각의 전극으로 이동 및 수집되며 최종적으로 외부 회로를 통해 전류의 형태로 흐르게 된다.
- [0021] 앞서 설명되었지만, 통상의 유기태양전지(100)는 도1과 같이 투명기관(110)/투명전극(120)/버퍼층(130)/광활성층(140)/금속전극(150)의 구조를 취하고 있으며, 투명전극(120)은 양극의 역할을 하며, 금속전극(150)은 음극의 역할을 한다.
- [0022] 그러나 전자-홀 쌍이 다시 재결합하여 없어지는데 까지 걸리는 시간이 100 피코초라는 짧은 시간이기 때문에 전자-홀 쌍이 재결합 없이 공액 고분자 내에서 움직일 수 있는 거리는 약 10 nm 라고 알려져 있다. 그러므로 빛을 받아서 생긴 전자-홀 쌍이 재결합 없이 쪼개져 전자와 홀을 생성하려면 전자 수용체와 정공 수용체의 계면이 전자-홀 쌍이 생긴 곳으로부터 10 nm 이내에 존재하여야 한다. 이러한 거리는 전자 수용체와 정공 수용체사이의 모폴로지에 의해 크게 좌우된다. 따라서 유기태양전지 소자의 전자 수용체와 정공 수용체 네트워크의 모폴로지를 제어하는 것이 효율을 향상에 가장 중요한 요소로 인식되고 있다.
- [0023] 앞서 언급한 바와 같이 광활성층의 모폴로지를 제어하는 방법이 효율 향상에 큰 기여를 할 수 있는 것으로 알려져 있다. 그 중에서도 공역계 고분자를 보다 홀이동도가 높은 재료를 이용하여 유기태양전지를 제작 후, 적당하게 열처리하는 것에 의해, 공역계 폴리머의 재배열이나 홀 수송재료와 전자 수송재료의 적절한 혼합 상태를 실현해서 전하 분리를 향상시키거나 하는 등의 연구가 이루어지고 있다. 그러나 유기태양전지의 상용화를 위해서는 약 10 % 이상의 광전변환 효율이 달성되어야 하지만 상업화하기에는 효율이 낮다는 문제가 있다.

- [0024] 본 발명은 유기태양전지 소자의 고효율화 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 광활성층에 첨가제로 방향족 화합물을 도입하는 기술을 제공한다. 또한, 본 발명은 광활성층을 형성하는 전자공여체와 전자수용체 물질의 혼합 용액에 방향족 화합물, 예를 들어 바이페닐(biphenyl) 화합물을 첨가제로하여 미량의 부피비를 도입하여 광전변환효율이 크게 향상된 유기태양전지 소자를 제공한다.
- [0025] 도2는 일실시예에 따른 유기태양전지의 단면도이다.
- [0026] 도2를 참조하면, 일실시예에 따른 유기태양전지(200)는 기판(210), 기판(210)상에 형성된 투명전극(220), 투명전극(220) 상에 형성된 정공수송층(230), 정공수송층(230) 상에 형성된 광활성층(240), 광활성층(240) 상에 형성된 전자수송층(250) 및 전자수송층(250) 상에 형성된 금속전극(260)을 포함한다.
- [0027] 기판(210)은 태양전지의 광입사면측에 설치하는 경우, 광투과성을 갖는 것으로 형성되는 것이며, 무색 투명한 것 이외에, 다소 착색되어 있는 것도 무방하다. 예를 들어, 기판(210)은 소다라임 유리나 무알칼리 유리등의 투명 유리기판이나, 폴리에스테르, 폴리아미드, 에폭시 수지 등으로부터 임의로 제작된 플라스틱 필름을 이용할 수도 있다.
- [0028] 기판(210)은 사용 직전에 세정공정을 거치며, 아세톤, 알콜, 물 혹은 이들의 혼합 용액에 담근 후 초음파 세정을 실시할 수 있다. 이러한 기판(310)에는 투명전극패턴이 형성되어 있다.
- [0029] 투명전극(220)은 양극층으로 기판(210)상에 형성되어 있다. 투명전극(220)은 전기전도성을 가지면서 투명한 물질이면 모두 가능하다. 예를 들어, 투명전극(220)은 In_2O_3 , ITO(indium-tin oxide), IGZO(indium-gallium-zinc oxide), $Ga_2O_3-In_2O_3$, ZnO, $ZnO-In_2O_3$, AZO(Aluminium-zinc oxide; $ZnO:Al$), $Zn_2In_2O_5-In_4Sn_3O_{12}$, SnO_2 , FTO(Fluorine-doped tin oxide; $SnO_2:F$), ATO(Aluminium-tin oxide; $SnO_2:Al$) 등과 같이 인듐(In), 틴(Sn), 갈륨(Ga), 아연(Zn), 알루미늄(Al)과 같은 금속의 단독 혹은 복합산화물일 수 있다.
- [0030] 이 투명전극(220)은 DC 스퍼터링 방식 또는 이와 달리 화학적 증착법(CVD), 원자층 증착(ALD), 졸겔 코팅(sol-gel coating), 전기도금 등에 의해 형성될 수 있다. 이러한 투명전극(220)의 두께는 100~1,000nm일 수 있으나 이에 제한되지 않는다. 이렇게 형성된 투명전극(220)의 패턴은 종래 반도체 및 디스플레이 산업에서 적용된 방식을 이용하여 형성할 수 있다.
- [0031] 정공수송층(230)은 투명전극(220) 상에 형성되어 있고, 광활성층(240) 하에 형성되어 있다. 외부로부터 광활성층(240)에 광이 유입되면, 전자와 정공이 분리(생성)된다. 정공수송층(230)은 광활성층(240)에서 생성된 정공을 투명전극(220)으로 수송하는 역할을 한다. 그런데 일실시예 따른 유기태양전지(200)는 정공수송층(230)을 반드시 필요하지 않는다.
- [0032] 정공수송층(230)의 재료는 정공을 수송하는 능력을 갖고, 전자를 차단하는 특성 뿐 아니라 박막 형성 능력이 우수한 화합물일 수 있다. 예를 들어, 정공수송층(230)의 재료는 PEDOT:PSS[poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(4-styrene sulfonate)], G-PEDOT[poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(4-styrene sulfonate):polyglycol (glycerol)], PANI:PSS[polyaniline:poly(4-styrene sulfonate)], PANI:CSA(polyaniline: camphor sulfonic acid), PDBT[poly(4,4'-dimethoxy bithophene)], 아릴아민기(aryl amine group)를 가지는 저분자와 고분자, 방향족아민기(aromatic amine group)를 가지는 저분자와 고분자 등일 수 있으나, 이제 제한되지 않는다.
- [0033] 정공수송층(230)의 형성방법은 스핀 코팅법, 스프레이 코팅법, 스크린 인쇄법, 바(bar) 코팅법, 닥터블레이드 코팅법, flexography법, 그라비아 프린팅법 등이 적용될 수 있다. 정공수송층(230)은 진공 하에서 열증착에 의해 형성시킬 수도 있다. 이와같이 형성된 정공수송층(230)의 두께는 5~300 nm일 수 있으나 이에 제한되지 않는다.
- [0034] 광활성층(240)은 정공수송층(230) 상에 형성되어 있다. 이 광활성층(240)은 다양한 형태로 구현이 가능한데, (1) 정공수용체(D) 물질과 전자수용체(A) 물질의 혼합박막[(D+A) blend]층의 1층구조를 취할 수도 있으며, (2) 정공수용체(D) 물질과 전자수용체(A) 물질이 각각 적층된 형태(D/A)의 2층구조를 취할 수도 있다.
- [0035] 정공수용체(D)는 CuPc(copper phthalocyanine)과 같은 프탈로 시아닌계 안료, 인디고, 티오인디고계 안료, 멜로시아닌 화합물, 시아닌 화합물 등의 저분자 화합물과 폴리파라페닐렌비닐렌(poly-*p*-phenylenevinylene; PPV) 등과 같은 페닐렌비닐렌계 고분자 유도체, 폴리티오펜(polythiophene), poly[2,6-(4,4-bis-(2-

ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b1]dithiophene)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)](PCPDTBT), poly(3-hexylthiophene)(P3HT) 등과 같은 티오펜(thiophene)계 고분자 유도체 등을 포함하는 전도성 고분자를 이용할 수 있다.

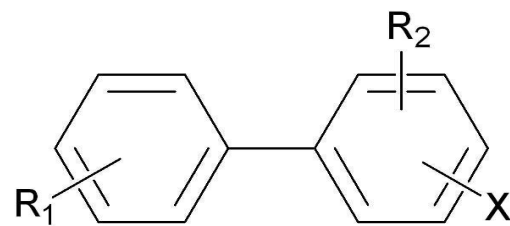
[0036] 전자수용체(A)는 풀러렌(fullerene; C60), [6,6]-페닐-C61-부티릭 엑시드 메틸 에테르([6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ether; PCBM), [6,6]-페닐-C71-부티릭 엑시드 메틸 에테르([6,6]-phenyl-C71-butyric acid methyl ether; PC70BM)와 같은 풀러렌 유도체, 페릴렌(perylene)과 3,4,9,10-페릴렌테트라카복실릭비스벤즈이미다졸(3,4,9,10-perylenetetracarboxylic bisbenzimidazole; PTCBI)와같은 페릴렌 유도체, CdS, CdSe, CdTe, 또는 ZnSe와 같은 반도체 나노입자가 사용된다. 이때 나노 입자의 크기는 1~100 nm 정도의 것이 사용된다. 그러나 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0037] 정공 수용체(D)와 전자 수용체(A)의 혼합물을 용해시킨 용액을 이용하여 광활성층을 형성시킬 수 있다. 이때 사용되는 용매로서는 클로로포름, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 톨루엔 등의 극성 용매를 이용할 수 있다. 광활성층의 형성방법으로는 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 스크린 인쇄 등이 가능하다.

[0038] 광활성층(240)에 첨가제로 바이페닐 화합물이 도입되어 있다. 광활성층(240)을 형성하는 전자공여체와 전자수용체 물질의 혼합 용액에 방향족 화합물을 첨가제로하여 미량의 부피비를 도입하여 광전변환효율이 크게 향상시킬 수 있다.

[0039] 광활성층(240)에 첨가되는 화학식 1로 표시되는 화합물이거나, 두개 이상의 화합물들이 혼합될 수 있다.

화학식 1



[0040] 화학식 1에서 R₁과 R₂는 같거나 상이할 수 있으며, 수소원자, 탄소계로 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀의 헤테로알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀의 헤테로아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₂₀의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀의 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀의 알킬에스테르기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀의 헤테로알킬에스테르기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀의 아릴에스테르기, 및 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀의 헤테로아릴에스테르기로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. R₁과 R₂는 고리를 형성할 수 있다.

[0042] 화학식 1에서 X는 전자가 풍부한 구조나 음이온을 안정화시키고, 전자 밀도를 감소시킬 수 있는 전자 끄는 기(electron withdrawing group)로 이루어진다. 그 예로는 X는 F, Cl, I, Br 원자 및 이들로 이루어진 할로젠화 알킬(alkyl)화합물, 하이드록시기(hydroxy group), 아민기(amine group), 시아노기(cyano group), 케톤기(ketone group), 카르복실기(carboxyl group), 알데하이드기(aldehyde group)로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0043] 전자수송층(250)은 광활성층(240) 상에 형성되어 있다.

[0044] 전자수송층(250)은 금속전구체 졸(혹은 용액)을 이용하여 잉크젯방식, 오프셋 인쇄방식, 그라비아 인쇄방식 등으로 패턴을 형성시킬 수 있다. 또한 n-type의 금속산화물 나노입자를 제조하고 이를 분산매질에 첨가제와 함께 분산시켜 잉크, 슬러리, 페이스트 등의 형태로 제조하여 상기 제기된 인쇄방식으로 박막을 형성시킬 수 있다. 이러한 금속산화물 졸(혹은 용액)과 금속산화물 나노입자로는 ZnO계 나노입자, Doped-ZnO(ZnO:Al, ZnO:B, ZnO:Ga, ZnO:N 등)계 나노입자, SnO₂ 나노입자, ITO 나노입자, TiO₂ 나노입자, TiO_x(1<x<2) 졸, Cs₂CO₃ 용액

titanium(diisoproxide)bis(2,4-pentadionate) 용액일 수 있으나 이에 제한되지 않는다.

- [0045] 또한, 전자수송층(250)는 유기물로 구성될 수도 있다.
- [0046] 코팅과정은 스핀 코팅법, 스프레이 코팅법, 스크린 인쇄법, 바(bar) 코팅법, 닥터블레이드 코팅법, flexography 법, 그라비아 프린팅법 등이 적용될 수 있다. 또한 전자수송층을 구성하는 물질이 저분자 유기물인 경우 용매에 용해시키지 않고 진공 하에서 열증착에 의해 형성될 수도 있다.
- [0047] 또한, 전자수송층(250)은 유기 하이브리드 형태로 구성될 수도 있다. 즉 위에서 설명한 유기 전자수송체(A)와 금속산화물 졸(혹은 용액)이나 금속산화물 나노입자가 혼합된 형태의 용액(혹은 슬러리 혹은 잉크 혹은 페이스트)을 제조하여 상기 언급된 다양한 코팅공정으로 박막을 형성할 수 있다.
- [0048] 이러한 전자수송층(250)의 두께는 5-500 nm일 수 있으나 이에 제한되지 않는다.
- [0049] 금속전극(260)은 음극층으로 전자수송층(250) 상에 형성되어 전자를 수집하는 역할(즉, 광활성층에서 전자수송층(250)으로 전달된 전자를 받아들이는 역할)을 수행한다. 금속전극(260)은 높은 전기전도도 특성을 가져야 하며, 전자수송층(250)과 오믹 접합이 가능하고, 안정성이 우수한 물질일 수 있다.
- [0050] 이러한 금속전극(260)의 재료는 일함수가 작은 금속, 합금, 전기 전도성 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 전극재료를 이용할 수 있다. 예를 들어 금속전극(260)의 재료는 알루미늄(Al), 아연(Zn), 타타늄(Ti), 인듐(In), 알칼리 금속, 알칼리 금속의 할로겐화물, 알칼리 금속의 산화물, 희토류 및 이들과 다른 금속과의 합금, 예컨대 나트륨-칼륨(Na:K) 합금, 마그네슘-은(Ma:Ag)합금, 알루미늄-리튬(Li:Al) 이층전극, 알루미늄-리튬플루오르(LiF:Al) 이층전극 등을 사용할 수 있다.
- [0051] 금속전극(260)의 두께는 약 0.1-5 μm일 수 있으나 이에 제한되지 않는다.
- [0052] 이러한 금속전극(260)은 DC 스퍼터링방식, 열증착 또는 이와 달리 화학적 증착법(CVD), 원자층 증착(ALD), 전기 도금 및 각종 프린팅기술과 같은 습식방식 등에 의해 형성될 수 있다. 진공방식에 의한 금속전극(260)의 패턴은 섀도우 마스크(shadow mask)를 이용할 수 있으며, 습식방식의 경우 스크린 마스크(screen mask)를 이용할 수 있다.
- [0053] 도 2에 도시하지 않았으나 유기태양전지(200)는 동작 중에 수분과 산소에 의해 열화가 될 수 있으므로, 대기로부터 형성된 각 층을 차단시킬 필요가 있다.
- [0054] 실링공정으로, 우선 유리재질의 보호캡 중앙에 수분을 흡수할 수 있는 흡습제를 부착하고, 테두리 부위에는 실링재를 디스펜싱시킬 수 있다. 다음으로 제작된 소자(기관(210)/투명전극(220)/정공수용층(230)/광활성층(240)/전자수송층(250)/금속전극(260))를 디스펜싱된 실링재 상부에 배치시킨 다음, UV 혹은 열을 가하여 실링재를 경화시킨다. 만약 UV를 이용하여 실링재를 경화시킬 경우에는 광활성층 부분에는 UV 광이 유입되지 않도록 조치해야 하며, 이는 UV에 의해 광활성층(240) 등이 열화가 될 수 있기 때문이다.
- [0055] 이외에도 실링공정은 진공 하에서 다층 박막을 형성시켜 패시베이션층(passivation layer)를 형성시키는 방법을 이용할 수도 있다. 이들의 실링공정은 이미 유기전계발광소자 산업분야에서 잘 확립되어 있다. 또한 종래 실리콘 및 박막태양전지 산업에서 적용된 접착제와 EVA 필름, 백시트(Back sheet) 등을 이용하여 실링공정을 진행시킬 수 있다.
- [0056] 앞서 언급되었듯이 도2의 유기태양전지(200)의 구조에서 정공수송층(230)과 전자수송층(250)은 유기 태양전지가 동작하는데 반드시 필요한 것은 아니다.
- [0057] 이하, 본 발명의 실시예들에 따른 유기태양전지의 구현방법을 실시예를 통하여 구체화하지만, 이는 본 발명의 이해를 돕기 위하여 제시되는 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0058] 비교예 1: 바이페닐 화합물이 첨가되지 않은 유기태양전지 소자의 제작
- [0059] 양극층은 15 Ω/sq의 시트 저항을 가지는 ~1,500 Å 두께의 투명 ITO를 유리 기관 상에 제조하였다. 이 기관은 용제에 세정되고 나서 5분 동안 플라즈마 처리되었고, 금속의 양극층은 베이스 압력 ~2 X 10⁻⁷ Torr를 갖는 고진공 챔버에서 열증발을 통해 증착되었다. 양극층인 ITO가 형성된 유리기관을 아세톤, 세미코크린(폴우치과학사제), 이소프로필 알코올((주)덕산화학제), 각 15 분간 초음파세정을 행한 후, 건조시켰다. 다음에, 대기압 플

라즈마 표면처리 장치에서 3분간, 이 ITO기판의 표면처리를 수행하였다.

- [0060] 다음에, ITO막으로 이루어지는 양극층 위에, 정공수송층으로서, 폴리에틸렌디옥시티오펜:폴리스티렌설포네이트 (스탈크사제, PEDOT:PSS라 약칭한다.)를 스핀 코팅에 의해 40nm의 막두께로 형성했다. 이 기판을 140 °C에서 15 분간 건조시킨 후, 산소 1 ppm이하의 드라이 질소 분위기의 글러브 박스로 이송하고, 전자 공여체 재료로서, 위치 규칙적인 폴리 트리 헥실티오펜(Rieke Metals 제, P3HT라 약칭한다)을 15 mg, 전자 수용체 재료로서, 플라렌 유도체인 [6,6]-페닐C61-부티릭 에시드 메틸 에스테르 Nano-C제, PCBM라 약칭한다)를 12 mg, 1mL의 클로로벤젠에 용해하여 조제한 용액을 스핀 코팅에 의해 정공수송층 위에 도포하는 것에 의해, 막두께 100 nm의 광활성층을 형성했다. 이 후 50 °C에서 40 분간 건조되었다.
- [0061] 다음에, 이 기판을 진공증착장치에 세트하고, 광활성층 위에 대향전극의 음극층으로서, 리튬폴라이이드를 0.5 nm의 막두께로 형성하고, 그 위에, 100 nm의 막두께의 Al 박막을, 진공증착법을 이용해서 이층구조의 음극층을 형성했다. 다음에, 이 각 층을 형성한 ITO기판을 질소분위기의 글러브박스로 이송했다. 한편, 통기성을 갖는 자루에 흡수재로서 산화바륨의 분말을 넣고, 이것을 유리제의 봉지판에 접착제로 붙여 두고, 또한, 봉지판의 외주부에는 미리 자외선 경화수지제의 실(seal)제를 도포해 두고, 글러브 박스 내에 이송된 ITO기판에 봉지판을 실제로 접합하고, UV로 실제를 경화시켜 표면보호층을 형성하는 것에 의해 유기태양전지를 얻었다. 제작된 유기태양전지 소자는 150 °C로 맞추어진 핫플레이트 위에서 30분간 열처리되었다.
- [0062] 비교예 1에서 제작된 바이페닐화합물이 첨가되지 않은 유기태양전지 소자의 전압-전류밀도는 Keithley 236 Source Measurement 와 Solar Simulator (300W simulator models 81150 and 81250, Spectra physics Co.)를 사용하여 표준 조건 (AM 1.5, 100 mW/cm², 25 °C)에서 측정되었으며, 태양전지 소자의 전압-전류 밀도 측정 결과는 도 3에 도시되어 있다.
- [0063] 제작된 유기태양전지의 Voc 값은 0.62 Jsc 값은 10.9 인자는 64.2%로 측정되었으며, 광전변환율은 4.4 %였다.
- [0064] 실시예 1: 바이페닐 화합물이 함유된 유기태양전지 소자의 제조 I
- [0065] 비교예 1에서 제시한 태양전지 제조 과정 중에서 P3HT 15 mg과 플라렌 유도체인 PCBM 12 mg을 1 mL의 클로로벤젠에 용해하여 조제한 용액에 heptyloxy-bromobiphenyl, 100 μl를 첨가한 것을 제외하고는 모두 동일한 방법으로 유기태양전지를 제조하였다.
- [0066] 제작된 유기태양전지의 Voc 값은 0.67, Jsc 값은 13.7, 곡선 인자는 69 %로 측정되었으며, 광전변환율은 6.3 %였다. 소자의 전압-전류 밀도 측정 결과는 도 4에 도시되어 있다.
- [0067]
- [0068] 실시예 2: 바이페닐 화합물이 함유된 유기태양전지 소자의 제조 II
- [0069] 비교예 1에서 제시한 태양전지 제조 과정 중에서 P3HT 15 mg과 플라렌 유도체인 PC70BM 11 mg을 1 mL의 클로로벤젠에 용해하여 조제한 용액에 4-heptyl-4-fluorobiphenyl, 110 μl를 첨가한 것을 제외하고는 모두 동일한 방법으로 유기태양전지를 제조하였다.
- [0070] 제작된 유기태양전지의 Voc 값은 0.65, Jsc 값은 14.7 곡선 인자는 68 %로 측정되었으며, 광전변환율은 6.5 %였다.
- [0071] 실시예 3: 바이페닐 화합물이 함유된 유기태양전지 소자의 제조 III
- [0072] 비교예 1에서 제시한 태양전지 제조 과정 중에서 PCPDTBT 15 mg과 플라렌 유도체인 PCBM 12 mg을 1 mL의 클로로벤젠에 용해하여 조제한 용액에 bromomethyl-cyanobiphenyl, 250 μl를 첨가한 것을 제외하고는 모두 동일한 방법으로 유기태양전지를 제조하였다.
- [0073] 제작된 유기태양전지의 Voc 값은 0.64, Jsc 값은 14.9 곡선 인자는 63 %로 측정되었으며, 광전변환율은 6.0 %였다. 소자의 전압-전류 밀도 측정 결과는 도 5에 도시되어 있다.
- [0074] 실시예 4: 바이페닐 화합물이 함유된 유기태양전지 소자의 제조 IV

[0075] 비교예 1에서 제시한 태양전지 제조 과정 중에서 MDMO-PPV 17 mg과 풀러렌 유도체인 PC70BM 37 mg을 1 mL의 클로로벤젠에 용해하여 조제한 용액에 dodecyl-carboxylicbiphenyl, 200 μ l를 첨가한 것을 제외하고는 모두 동일한 방법으로 유기태양전지를 제조하였다.

[0076] 제작된 유기태양전지의 Voc 값은 0.65, Jsc 값은 13.2 곡선 인자는 65 %로 측정되었으며, 광전변환율은 5.6 %였다.

[0077] 실시예 5: 바이페닐 화합물이 함유된 유기태양전지 소자의 제조 V

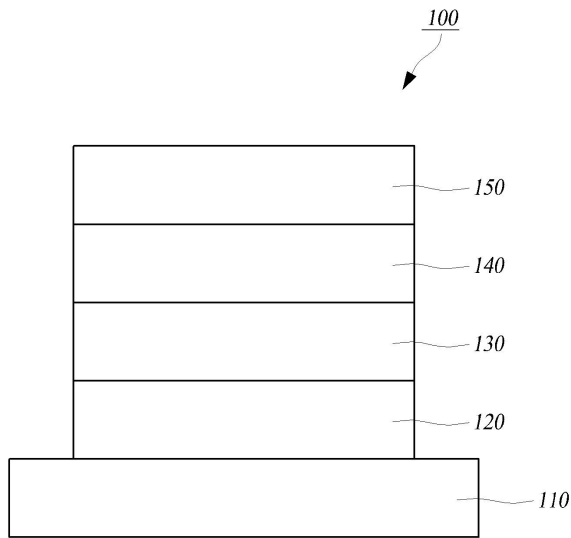
[0078] 실시 예 3에서 제시한 태양전지 제조과정 중에서 정공수송층을 PANI:PSS로 대체하고, 또한 전자 수송층으로 TiOx 층을 추가한 것을 제외하고는 모두 동일한 방법으로 유기태양전지를 제조하였다. 제작된 유기태양전지의 Voc 값은 0.68, Jsc 값은 15.2 곡선 인자는 68 %로 측정되었으며, 광전변환율은 7.1 %였다.

[0079] 이상의 설명은 본 발명을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가지는 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 변형이 가능할 것이다. 따라서, 본 명세서에 개시된 실시예들은 본 발명을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 사상과 범위가 한정되는 것은 아니다.

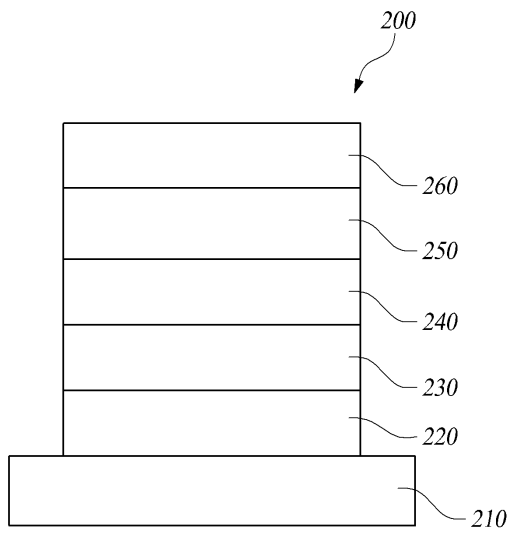
[0080] 본 발명의 보호범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

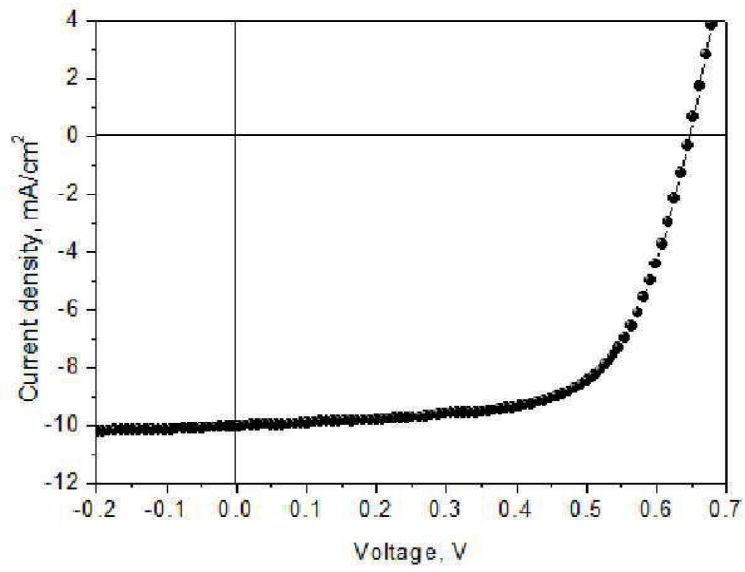
도면1



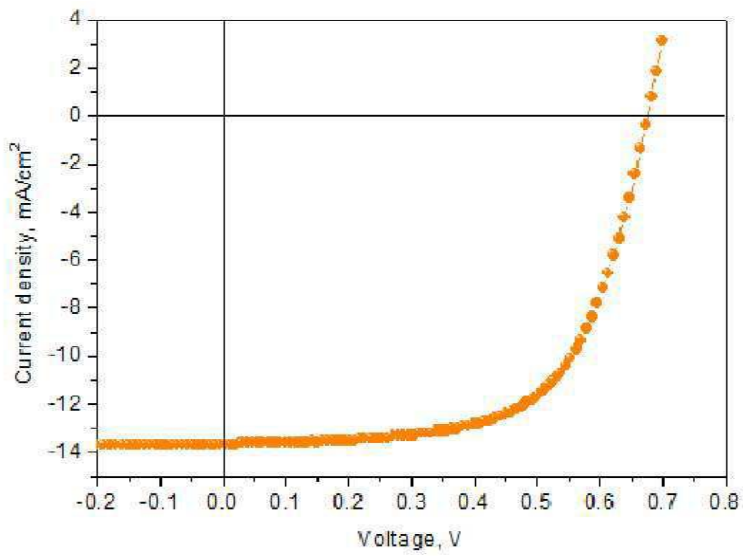
도면2



도면3



도면4



도면5

