



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0004769  
(43) 공개일자 2020년01월14일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01L 51/42 (2006.01) H01L 31/0256 (2006.01)  
H01L 51/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
H01L 51/42 (2013.01)  
H01L 51/0003 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-0080942
- (22) 출원일자 2019년07월04일  
심사청구일자 2019년07월04일
- (30) 우선권주장  
1020180077637 2018년07월04일 대한민국(KR)

- (71) 출원인  
건국대학교 산학협력단  
서울특별시 광진구 능동로 120, 건국대학교내 (화양동)
- (72) 발명자  
문두경  
서울특별시 서초구 효령로49길 57, 203동 802호 (서초동)  
한용운  
경기도 하남시 하남대로887번길 25, 108동 301호 (덕풍동, 한솔솔파크아파트)  
전성재  
서울특별시 동작구 상도로34나길 15, 001호 (상도동, 스마트빌)
- (74) 대리인  
특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 14 항

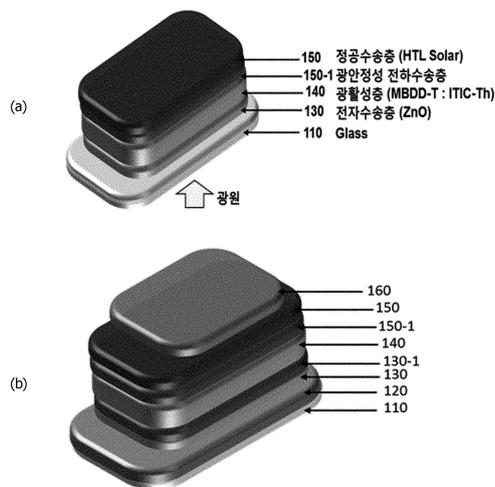
(54) 발명의 명칭 **광안정성이 강화된 이중층 형태의 전하수송층을 포함하는 유기태양전지 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 자외선 차단층을 포함하는 이중층 형태의 전하수송층을 포함하는 구조의 유기태양전지 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 유기태양전지는 광안정성 전하수송층을 광활성층의 일면 또는 양면에 포함하여 이중층의 전하수송층을 포함함으로써, 태양전지 내 전하수송 능력이 강화되고, 외부 보호 필름 없이 광 안정성이 향상되고 내구성이 우수한 유기태양전지를 제공할 수 있다.

또한, 유기태양전지의 제조방법은 광활성층의 일면 또는 양면에 광안정성 전하수소층을 형성함으로써 전극 형성시 노출되는 자외선 등에 안정할 수 있으며, 보호 유리, 보호 필름을 부착하는 과정 없이 제조과정에서 고효율, 광 안정성이 강화된 구조의 태양전지를 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 2031/0344 (2013.01)

Y02E 10/549 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20174010201540

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 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

연구관리전문기관 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

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

제1 전극; 제1 전하수송층; 광활성층; 제2 전하수송층; 및 제2 전극을 포함하고, 광활성층의 일면 또는 양면에 광안정성 전하수송층을 포함하며, 광안정성 전하수송층은 금속산화물을 포함하는 유기태양전지.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 광안정성 전하수송층은 제1 전하수송층과 광활성층 사이, 제2 전하수송층과 광활성층 사이 또는 상기 두 위치 모두에 광안정성 전하수송층을 포함하는 유기태양전지.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서, 금속산화물은 텅스텐 산화물, 몰리브덴 산화물, 코발트 산화물 및 구리 산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 유기태양전지.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서, 광안정성 전하수송층의 금속산화물 함량은 1 내지  $10^4 \text{ g/cm}^3$ 인 것을 특징으로 하는 유기태양전지.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서, 광활성층은 전자주개로 폴리[[4,8-비스[(2-에틸헥실)옥시]벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜-2,6-디일][3-플루오로-2-[(2-에틸헥실)카보닐]티에노[3,4-b]티오펜디일]](PTB7), 폴리[(2,6'-4,8-디(5-에틸헥실티에닐)벤조[1,2-b:3,3-b]디티오펜){3-플루오로-2[(2-에틸헥실)카보닐]티에노[3,4-b]티오펜디일}}](PTB7-Th), 폴리[(2,6-(4,8-비스(5-(2-에틸헥실)티오펜-2-일)-벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜))-알트-(5,5-(1',3'-디-2-티에닐-5',7'-비스(2-에틸헥실)벤조[1',2'-c:4',5'-c']디티오펜-4,8-디오네)](PBDB-T), SMD2 공중합체, P(C1)계 공중합체 및 P(C1-C1)계 공중합체로 이루어진 군으로부터 1종 이상을 포함하는 유기태양전지.

#### 청구항 6

제 1 항에 있어서, 광활성층은 전자받개로 페닐-C61-부틸산메틸에스터(PC<sub>61</sub>BM), 페닐-C71-부틸산메틸에스터(PC<sub>71</sub>BM), 3,9-비스(2-메틸렌-(3-(1,1-디시아노메틸렌)-인다논))-5,5,11,11-테트라키스(4-헥실페닐)-디티에노[2,3-d:2',3'-d']-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜(ITIC), 3,9-비스(2-메틸렌-(3-(1,1-디시아노메틸렌)-인다논))-5,5,11,11-테트라키스(5-헥실티에닐)-디티에노[2,3-d:2',3'-d']-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜(ITIC-Th), 2,7-비스(3-디시아노메틸렌-2Z-메틸렌-인단-1-온)-4,4,9,9-테트라헥실-4,9-디히드로-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜(IDIC) 및 3,9-비스(2-메틸렌-((3-(1,1-디시아노메틸렌)-6,7-디플루오로)-인다논))-5,5,11,11-테트라키스(4-헥실페닐)-디티에노[2,3-d:2',3'-d']-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜(ITIC-4F)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 유기태양전지.

#### 청구항 7

금속산화물 전구체 및 용매를 혼합하여 광안정성 전하수송층 용액을 형성하는 단계; 및

광안정성 전하수송층 용액을 광활성층의 일면 또는 양면에 도포하여 광안정성 전하수송층을 형성하는 단계를 포함하는 유기태양전지의 제조방법.

#### 청구항 8

제7항에 있어서,

광안정성 전하수송층 용액을 형성하는 단계는 금속산화물 전구체와 용매를 1 내지 10mg/mL의 농도로 혼합하는 것을 특징으로 하는 유기태양전지의 제조방법.

#### 청구항 9

제7항에 있어서,

금속산화물 전구체는 텅스텐 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 파우더, 몰리브덴 알콕사이드(molybdenum alkoxide), 몰리브덴 카보닐 화합물(molybdenum carbonyl complex), 몰리브덴 설파이드(molybdenum sulfide), 암모늄 헵타몰리브데이트 테트라하이드레이트(Ammonium heptamolybdate tetrahydrate), 코발트 파우더, 코발트 알콕사이드(cobalt alkoxide), 코발트 카보닐 화합물(cobalt carbonyl complex), 할로겐화 코발트(halogenated cobalt), 코발트 아세테이트(cobalt acetate), 구리 파우더, 구리 알콕사이드(copper alkoxide), 구리 카보닐 화합물(copper carbonyl complex), 할로겐화 구리(halogenated copper), 구리 나이트레이트(copper nitrate), 구리 하이드록사이드(copper hydroxide), 구리 카보네이트(copper carbonate), 니켈 파우더, 니켈 알콕사이드(nickel alkoxide), 니켈 카보닐 화합물(nickel carbonyl complex), 할로겐화 니켈(halogenated nickel), 니켈 설파이드(nickel sulfide) 및 니켈 하이드록사이드(nickel hydroxide)로부터 선택된 1 종 이상인 것을 특징으로 하는 유기태양전지의 제조방법.

#### 청구항 10

제7항에 있어서,

광안정성 전하수송층을 형성하는 단계는 스핀 코팅 또는 슬롯다이 코팅방법으로 광활성층의 일면 또는 양면에 광안정성 전하수송층 용액을 도포하는 유기태양전지의 제조방법.

#### 청구항 11

제7항에 있어서,

광안정성 전하수송층을 형성하는 단계는 광안정성 전하수송층 형성 전과 후에 80℃ 내지 200℃의 온도로 열처리하는 과정을 더 포함하는 유기태양전지의 제조방법.

#### 청구항 12

제10항에 있어서,

광안정성 전하수송층을 형성하는 단계는, 광안정성 전하수송층 용액을 1000rpm 내지 4000rpm의 속도로 스핀코팅하여 형성하는 것을 특징으로 하는 유기태양전지의 제조방법.

#### 청구항 13

제10항에 있어서,

광안정성 전하수송층을 형성하는 단계는, 광안정성 전하수송층 용액을 0.1 내지 1.0mL/min의 토출량과 0.1 내지 1.0m/min의 속도로 슬롯다이 코팅하여 형성하는 것을 특징으로 하는 유기태양전지의 제조방법.

#### 청구항 14

제7항에 있어서,

광안정성 전하수송층을 형성하는 단계는 제1 전하수송층 상에 광안정성 전하수송층 용액을 도포하거나 광활성층 상에 제2 전하수송층을 형성하기 전에 광안정성 전하수송층 용액을 도포하는 것을 특징으로 하는 유기태양전지의 제조방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 자외선 차단층을 포함하는 이중층 형태의 전하수송층을 포함하는 구조의 유기태양전지 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 광안정성 전하수송층과 전하수송층을 이중층으로 도입하여 광안정성이 강화된 유기태양전지 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 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 이용하여 고효율 고안정성의 유기광전소자 구현이 가능하다.

[0003] 구현하고자 하는 유기태양전지의 구조는 일반적으로 다음과 같다. 광전특성을 가져 빛에너지를 전기 에너지로 변환시키는 광활성층, 생성된 전하를 전극으로 이동시키는 전하수송층, 이동된 전하를 수용해 외부 회로로 이동시키는 전극으로 구성되어 있다. 여기서 전하수송층은 광활성층에서 생성된 전하를 전극으로 추출 및 이동시키는 역할을 하기 때문에 유기태양전지의 효율 향상을 위해 필수로 도입되고 있다.

[0004] 전하수송층 중 전자를 음극으로 추출, 이동시키는 전자수송층은 일반적으로, 열증착 과정을 통해서 성막이 가능한 이온 결합성 금속인 플루오르화바륨( $BaF_2$ ) 또는 플루오르화리튬(LiF)를 사용되고 있으며, 졸-겔 공정을 통해 성막이 가능한 산화아연( $ZnO$ ) 및 이산화티타늄( $TiO_2$ ) 이 용액 공정으로 도입되고 있다.

[0005] 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)(PEDOT:PSS) 고분자가 주로 사용되고 있다.

[0006] 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.

[0007] 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 대면적화 될수록 그에 필요한 보호 유리, 보호 필름의 크기도 비례하여 증가되어 경제적이지 않은 문제점이 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 10-2015-0084702

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0009] 본 발명의 목적은, 광안정성이 강화된 전하수송층을 도입하여 자외선 저항성이 큰 유기태양전지를 제공하는 것

이다.

[0010] 또한, 본 발명의 목적은 유기태양전지를 제조하는 과정에서 전하수송층에 자외선 흡수 특성이 있는 전하수송층을 이중층의 형태로 도입함으로써 광안정성이 강화된 태양전지를 제조방법을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0011] 본 발명은 제1 전극; 제1 전하수송층; 광활성층; 제2 전하수송층; 및 제2 전극을 포함하고,  
 [0012] 광활성층의 일면 또는 양면에 광안정성 전하수송층을 포함하며,  
 [0013] 광안정성 전하수송층은 금속산화물을 포함하는 유기태양전지를 제공한다.  
 [0014] 또한, 본 발명은 금속산화물 전구체 및 용매를 혼합하여 광안정성 전하수송층 용액을 형성하는 단계; 및  
 [0015] 광안정성 전하수송층 용액을 광활성층의 일면 또는 양면에 도포하여 광안정성 전하수송층을 형성하는 단계를 포함하는 유기태양전지의 제조방법을 제공한다.

**발명의 효과**

[0016] 본 발명에 따른 유기태양전지는 광안정성 전하수송층을 광활성층의 일면 또는 양면에 포함하여 이중층의 전하수송층을 포함함으로써, 태양전지 내 전하수송 능력이 강화되고, 외부 보호 필름 없이 광안정성이 향상되고 내구성이 우수한 유기태양전지를 제공할 수 있다.  
 [0017] 또한, 본 발명에 따른 광안정성 전하수송층은 스펀코팅, 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**

[0018] 도 1은 본 발명에 따른 유기태양전지의 구조의 모식도이다.  
 도 2는 일실시예에 따른 광활성층 코팅 후 박막의 이미지(a)이고, 일실시예에 따른 광활성층 코팅 후, 광활성층 위에 광안정성 전하수송층 도입 후 박막의 이미지(b)이며, 일실시예에 따른 광안정성 전하수송층 코팅 후, 광안정성 전하수송층 위에 정공수송층 도입 후 박막의 이미지(c)이다.  
 도 3은 일실시예에 따른 유기태양전지의 구조 모식도이다: (a)는 광안정성 전하수송층을 도입하지 않고 제조된 유기태양전지(SMD2:ITIC-Th 광활성층 기반)이고, (b)는 광안정성 전하수송층을, 광활성층과 정공수송층 사이에 도입하여 제조된 유기태양전지(SMD2:ITIC-Th 광활성층 기반)이며, (c)는 광안정성 전하수송층을, 정공수송층과 제2 전극 사이에 도입하여 제조된 유기태양전지(SMD2:ITIC-Th 광활성층 기반)이고, (d)는 광안정성 전하수송층을, 전자수송층과 광활성층 사이에 도입하여 제조된 유기태양전지(SMD2:ITIC-Th 광활성층 기반)이며, (e)는 광안정성 전하수송층을, 제1 전극과 전자수송층 사이에 도입하여 제조된 유기태양전지(SMD2:ITIC-Th 광활성층 기반)이고, (f)는 광안정성 전하수송층을, 전자수송층과 광활성층, 그리고 광활성층과 정공수송층 사이에 도입하여 제조된 유기태양전지(SMD2:ITIC-Th 광활성층 기반)이다.  
 도 4는 일실시예에 따른 유기태양전지의 구조 모식도이다: (a)는 광안정성 전하수송층을 도입하지 않고 제조된 유기태양전지(PC1):ITIC-Th 광활성층 기반)이고, (b)는 광안정성 전하수송층을, 광활성층과 정공수송층 사이에 도입하여 제조된 유기태양전지(PC1):ITIC-Th 광활성층 기반)이며, (c)는 광안정성 전하수송층을, 정공수송층과 제2 전극 사이에 도입하여 제조된 유기태양전지(PC1):ITIC-Th 광활성층 기반)이고, (d)는 광안정성 전하수송층을, 전자수송층과 광활성층 사이에 도입하여 제조된 유기태양전지(PC1):ITIC-Th 광활성층 기반)이며, (e)는 광안정성 전하수송층을, 제1 전극과 전자수송층 사이에 도입하여 제조된 유기태양전지(PC1):ITIC-Th 광활성층 기반)이고, (f)는 광안정성 전하수송층을, 전자수송층과 광활성층 사이에, 그리고 광활성층과 정공수송층 사이에 도입하여 제조된 유기태양전지(PC1):ITIC-Th 광활성층 기반)이다.  
 도 5는 일실시예에 따른 광안정성 전하수송층의 열처리 전후의 XPS 깊이 프로파일링 측정 결과 그래프이다: (a)는 100℃ 열처리 전의 XPS 깊이 프로파일링 결과이고, (b)는 100℃ 열처리 후의 XPS 깊이 프로파일링 결과이다.  
 도 6는 일실시예에 따른 광안정성 전하수송층의 XPS 측정결과이다: (a)는 정공수송층 도입 후 제조된 시료의

XPS 결과이고, (b)는 광안정성 전하수송층, 정공수송층 도입 후 제조된 시료의 XPS 결과이다.

도 7은 일실시예에 따른 시료의 원자간력 현미경(AFM)으로 촬영한 결과이다: 위는 정공수송층 도입 후 제조된 시료의 측정 결과이고, 아래는 광안정성 전하수송층, 정공수송층 도입 후 제조된 시료의 측정 결과이다.

도 8(는) Ag 전극과 광안정성 전하수송층, 정공수송층의 도입 후 제조된 시료의 전기적 특성 중 높은 결합 에너지 부분의 측정 결과이고, (b)는 Ag 전극과 광안정성 전하수송층, 정공수송층의 도입 후 제조된 시료의 전기적 특성 중 낮은 결합 에너지 부분의 측정 결과이다.

도 9는 일실시예에 따른 Ag 전극과 광안정성 전하수송층, 정공수송층의 도입 후 제조된 시료의 전기적 특성 측정 결과를 통해 도출된 에너지 레벨 다이어그램이다.

도 10은 일실시예에 따른 시료의 광학 특성 시뮬레이션 결과이다: (a)는 광활성층과 정공수송층의 도입 후 광학 특성 시뮬레이션 결과를 통해 도출된 광학 예측 결과이고, (b)는 광활성층과 광안정성 전하수송층, 정공수송층의 도입 후 광학 특성 시뮬레이션 결과를 통해 도출된 광학 예측 결과이다.

도 11은 일실시예에 따른 광안정성 전하수송층, 정공수송층 도입 후 제조된 시료의 유리 기관 기반 UV 측정 결과이다.

도 12는 일실시예에 따른 광안정성 전하수송층, 정공수송층 도입 후 제조된 시료의 광활성층 기반 정방향 UV 측정 결과이다.

도 13은 일실시예에 따른 광안정성 전하수송층, 정공수송층 도입 후 제조된 시료의 광활성층 기반 역방향 UV 측정 결과이다.

도 14는 일실시예에 따른 유기태양전지의 장기안정성 특성을 나타낸 그래프이다: (a)는 광안정성 전하수송층, 정공수송층 도입 후 제조된 유기태양전지(SMD2:ITIC-Th 광활성층 기반)의 장기안정성 특성이고, (b)는 광안정성 전하수송층을 위치 별 도입 후 제조된 유기태양전지(SMD2:ITIC-Th 광활성층 기반)의 장기안정성 특성이다.

도 15는 일실시예에 따른 유기태양전지의 장기안정성 특성을 나타낸 그래프이다: (a)는 광안정성 전하수송층, 정공수송층 도입 후 제조된 유기태양전지(P(Cl):ITIC-Th 광활성층 기반)의 장기안정성 특성이고, (b)는 광안정성 전하수송층을 위치 별 도입 후 제조된 유기태양전지(P(Cl):ITIC-Th 광활성층 기반)의 장기안정성 특성이다.

도 16은 일실시예에 따른 광활성층에 포함되는 공중합체를 나타낸 이미지이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.
- [0020] 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.
- [0022] 본 발명은 제1 전극; 제1 전하수송층; 광활성층; 제2 전하수송층; 및 제2 전극을 포함하고, 광활성층의 일면 또는 양면에 광안정성 전하수송층을 포함하며, 광안정성 전하수송층은 금속산화물을 포함하는 유기태양전지를 제공한다.
- [0023] 하나의 예로서, 광안정성 전하수송층에 포함된 금속산화물은 텅스텐 산화물, 몰리브덴 산화물, 코발트 산화물 및 구리 산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 금속산화물은 텅스텐 산화물, 몰리브덴 산화물, 코발트 산화물 또는 구리 산화물을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 금속산화물은 텅스텐 산화물 또는 몰리브덴 산화물일 수 있다. 상기 금속산화물은 자외선을 흡수하는 특징을 가져 이를 포함하는 유기태양전지의 광안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0024] 또 하나의 예로서, 광안정성 전하수송층은 1 내지  $10^4 \text{g/cm}^3$  함량의 금속산화물을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 광안정성 전하수송층은 10 내지  $10^4 \text{g/cm}^3$ ,  $10^2$  내지  $10^4 \text{g/cm}^3$  또는  $10^3$  내지  $10^4 \text{g/cm}^3$ 의 함량의 금속산화물을 포함할 수 있다. 상기와 같은 함량의 금속산화물을 포함함으로써, 광안정성 전하수송층은 자외선을 효과적으로

흡수할 수 있다.

[0025] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 유기태양전지는 광안정성 전하수송층이 제1 전하수송층과 광활성층 사이; 제2 전하수송층과 광활성층 사이; 또는 상기 두 위치 모두에 포함될 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 유기태양전지는 제1 전하수송층, 광안정성 전하수송층, 광활성층 및 제2 전하수송층이 적층된 구조; 1 전하수송층, 광활성층, 광안정성 전하수송층 및 제2 전하수송층이 적층된 구조; 또는 1 전하수송층, 제1 전하수송층, 광활성층, 제2 광안정성 전하수송층 및 제2 전하수송층이 적층된 구조일 수 있다. 보다 구체적으로, 도 1(a)에 나타낸 바와 같이, 하부로부터 투명 기판(110); 제1 전하수송층(130); 광활성층(140); 광안정성 전하수송층(150-1); 및 제2 전하수송층이 적층된 구조일 수 있다. 이때, 제1 전하수송층은 전자수송층이고, 제2 전하수송층은 정공수송층일 수 있고, 이의 반대의 경우도 포함할 수 있다.

[0026] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 유기태양전지의 제1 및 제2 전하수송층은 독립적으로 전하수송층 일면에 전극을 더 포함할 수 있다. 구체적으로, 유기태양전지는 제1 전하수송층 상에 제1 전극이 형성될 수 있고, 제2 전하수송층 상에 제2 전극이 형성될 수 있다. 보다 구체적으로, 도 1(b)에 나타낸 바와 같이, 하부로부터 투명 기판(110); 제1 전극(120); 제1 전하수송층(130); 제1 광안정성 전하수송층(130-1); 광활성층(140); 제2 광안정성 전하수송층(150-1); 제2 전하수송층(150) 및 제2 전극(160)이 적층된 구조로 이루어질 수 있다. 이때, 제1 전하수송층은 전자수송층이고, 제2 전하수송층은 정공수송층일 수 있다. 또는 제1 전하수송층은 정공수송층이고, 제2 전하수송층은 전자수송층일 수 있다.

[0027] 본 발명에 따른 유기태양전지는 광안정성 전하수송층을 포함함으로써, 태양전지를 제조할 때 노출되는 자외선과 태양전지 제조 후 노출되는 자외선을 흡수하여 외부 광에 대한 광안정성이 향상될 수 있다.

[0028] 구체적으로, 광활성층은 전자주개로 폴리[[4,8-비스[(2-에틸헥실)옥시]벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜-2,6-디일][3-플루오로-2-[(2-에틸헥실)카보닐]티에노[3,4-b]티오펜디일]](PTB7), 폴리[(2,6'-4,8-디(5-에틸헥실티에닐)벤조[1,2-b:3,3-b]디티오펜){3-플루오로-2[(2-에틸헥실)카보닐]티에노[3,4-b]티오펜디일}}](PTB7-Th), 폴리[(2,6-(4,8-비스(5-(2-에틸헥실)티오펜-2-일)-벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜))-알트-(5,5-(1',3'-디-2-티에닐-5',7'-비스(2-에틸헥실)벤조[1',2'-c:4',5'-c']디티오펜-4,8-디오네)](PBDB-T), SMD2 공중합체, P(C1)계 공중합체 및 P(C1-C1)계 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 광활성층은 전자주개로 폴리[[4,8-비스[(2-에틸헥실)옥시]벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜-2,6-디일][3-플루오로-2-[(2-에틸헥실)카보닐]티에노[3,4-b]티오펜디일]](PTB7), 폴리[(2,6'-4,8-디(5-에틸헥실티에닐)벤조[1,2-b:3,3-b]디티오펜){3-플루오로-2[(2-에틸헥실)카보닐]티에노[3,4-b]티오펜디일}}](PTB7-Th), 폴리[(2,6-(4,8-비스(5-(2-에틸헥실)티오펜-2-일)-벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜))-알트-(5,5-(1',3'-디-2-티에닐-5',7'-비스(2-에틸헥실)벤조[1',2'-c:4',5'-c']디티오펜-4,8-디오네)](PBDB-T), SMD2 공중합체, P(C1)계 공중합체 또는 P(C1-C1)계 공중합체를 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 광활성층은 전자주개로 SMD2 공중합체, P(C1)계 공중합체 또는 P(C1-C1)계 공중합체를 포함할 수 있다. 상기 SMD2 공중합체, P(C1)계 공중합체 및 P(C1-C1)계 공중합체의 구체적인 구조는 도 16에 나타내었다.

[0029] 또한, 광활성층은 전자받개로 페닐-C<sub>61</sub>-부틸산메틸에스터(PC<sub>61</sub>BM), 페닐-C<sub>71</sub>-부틸산메틸에스터(PC<sub>71</sub>BM), 3,9-비스(2-메틸렌-(3-(1,1-디시아노메틸렌)-인다논))-5,5,11,11-테트라키스(4-헥실페닐)-디티에노[2,3-d:2',3'-d']-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜(ITIC), 3,9-비스(2-메틸렌-(3-(1,1-디시아노메틸렌)-인다논))-5,5,11,11-테트라키스(5-헥실티에닐)-디티에노[2,3-d:2',3'-d']-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜(ITIC-Th), 2,7-비스(3-디시아노메틸렌-2Z-메틸렌-인단-1-온)-4,4,9,9-테트라헥실-4,9-디히드로-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜(IDIC) 및 3,9-비스(2-메틸렌-((3-(1,1-디시아노메틸렌)-6,7-디플루오로)-인다논))-5,5,11,11-테트라키스(4-헥실페닐)-디티에노[2,3-d:2',3'-d']-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜(ITIC-4F)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 광활성층은 전자받개로 페닐-C<sub>61</sub>-부틸산메틸에스터(PC<sub>61</sub>BM), 페닐-C<sub>71</sub>-부틸산메틸에스터(PC<sub>71</sub>BM), 3,9-비스(2-메틸렌-(3-(1,1-디시아노메틸렌)-인다논))-5,5,11,11-테트라키스(4-헥실페닐)-디티에노[2,3-d:2',3'-d']-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜(ITIC), 3,9-비스(2-메틸렌-(3-(1,1-디시아노메틸렌)-인다논))-5,5,11,11-테트라키스(5-헥실티에닐)-디티에노[2,3-d:2',3'-d']-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜(ITIC-Th), 2,7-비스(3-디시아노메틸렌-2Z-메틸렌-인단-1-온)-4,4,9,9-테트라헥실-4,9-디히드로-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜(IDIC) 또는 3,9-비스(2-메틸렌-((3-(1,1-디시아노메틸렌)-6,7-디플루오로)-인다논))-5,5,11,11-테트라키스(4-헥실페닐)-디티에노[2,3-d:2',3'-d']-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜(ITIC-4F)일 수 있다.

- [0030] 하나의 예로서, 제1 및 제2 전하수송층은 정공수송층 및/또는 전자수송층에 사용되는 물질이라면 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로, 제1 전하수송층은 N-타입의 전하수송 유기 화합물을 포함할 수 있으며, 제2 전하수송층은 P-타입의 전하수송 유기 화합물을 포함할 수 있다. 이와 반대로 제1 전하수송층은 N-타입의 전하수송 화합물을 포함할 수 있으며, 제2 전하수송층은 P-타입의 전하수송 화합물을 포함할 수 있다.
- [0031] 구체적으로, 제1 전하수송층 또는 제2 전하수송층을 구성하는 N-타입의 전하수송 화합물은 유기 고분자 화합물 또는 무기 금속산화물을 포함할 수 있다.
- [0032] 보다 구체적으로, 유기 고분자 화합물은 폴리[(9,9-비스(3'-(N,N-디메틸아미노)프로필)-2,7-플루오렌)-알트-2,7-(9,9-디옥틸플루오렌)] 또는 유기 PFN 화합물을 포함할 수 있다. 또한, 무기 금속산화물은 아연 산화물 및 티타늄 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0033] 예를 들어, 제1 전하수송층 또는 제2 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) 또는 유기 PEDOT:PSS 화합물을 포함할 수 있다. 또한, 무기 금속산화물은 아연 산화물 및 티타늄 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0034] 본 발명에 따른 유기태양전지는 알루미늄(Al), 인듐 주석 산화물(indium tin oxide, ITO), 플루린이 도핑된 주석 산화물(fluorine doped tin oxide; FTO), 알루미늄이 도핑된 아연 산화물(aluminium doped zink oxide, AZO), 인듐 아연 산화물(indium zink oxide, IZO), 인듐 아연 주석 산화물(indium zink tin oxide, IZTO) 산화아연-산화갈륨( $ZnO-Ga_2O_3$ ), 산화아연-산화알루미늄( $ZnO-Al_2O_3$ ), 안티모니 주석 산화물(antimony tin oxide, ATO), 알루미늄(Al), 은(Ag) 및 금(Au)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 전극을 포함할 수 있다. 구체적으로, 제1 전극과 제2 전극을 포함할 수 있고, 제1 전극은 인듐 주석 산화물(indium tin oxide, ITO), 플루린이 도핑된 주석 산화물(fluorine doped tin oxide; FTO), 알루미늄이 도핑된 아연 산화물(aluminium doped zink oxide, AZO), 인듐 아연 산화물(indium zink oxide, IZO), 인듐 아연 주석 산화물(indium zink tin oxide, IZTO) 산화아연-산화갈륨( $ZnO-Ga_2O_3$ ), 산화아연-산화알루미늄( $ZnO-Al_2O_3$ ) 또는 안티모니 주석 산화물(antimony tin oxide, ATO)이고, 제2 전극은 알루미늄(Al), 은(Ag) 또는 금(Au)일 수 있다.
- [0035] 또한, 본 발명은 금속산화물 전구체 및 용매를 혼합하여 광안정성 전하수송층 용액을 형성하는 단계; 및 광안정성 전하수송층 용액을 광활성층의 일면 또는 양면에 도포하여 광안정성 전하수송층을 형성하는 단계를 포함하는 유기태양전지의 제조방법을 제공한다.
- [0036] 본 발명에 따른 유기태양전지의 제조방법은 투명 기판 위에 형성된 제1 전극; 제1 전하수송층; 광활성층; 제2 전하수송층; 및 제2 전극을 순차로 적층하여 유기태양전지를 제조하되, 광활성층의 일면 또는 양면에 광안정성 전하수송층을 형성할 수 있다. 구체적으로, 투명 기판 상에 형성된 제1 전극 및 제1 전하수송층이 적층된 적층체에 광안정성 전하수송층 용액을 도포하여 광안정성 전하수송층을 형성할 수 있다. 또는, 투명 기판 상에 형성된 제1 전극; 제1 전하수송층; 광활성층이 적층된 적층체에 광안정성 전하수송층 용액을 도포하여 광안정성 전하수송층을 형성할 수 있다.
- [0037] 구체적으로, 광안정성 전하수송층 용액을 형성하는 단계는 금속산화물 전구체와 용매를 1 내지 10mg/mL의 농도로 혼합하여 수행할 수 있다. 구체적으로, 상기 금속산화물 전구체와 용매는 1 내지 10mg/mL, 1 내지 8mg/mL, 1 내지 6mg/mL, 1 내지 4mg/mL, 2 내지 10mg/mL, 2 내지 8mg/mL, 2 내지 6mg/mL, 2 내지 4mg/mL, 5 내지 10mg/mL, 5 내지 9mg/mL, 5 내지 8mg/mL, 5 내지 6mg/mL 또는 3 내지 5mg/mL의 농도로 혼합하여 광안정성 전하수송층 용액을 제조할 수 있다.
- [0038] 상기 용매는 증류수 (deionized water), 메탄올(methanol), 에탄올 (ethanol), 프로판올 (propanol), 부탄올 (butanol), 펜탄올(pentanol), 헥산올 (hexanol), 메톡시에탄올 (methoxyethanol), 에톡시에탄올 (ethoxyethanol) 및 2-프로판올(2-propanol, isopropyl alcohol)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0039] 상기 금속산화물 전구체는 텅스텐 파우더, 텅스텐 알콕사이드, 텅스텐 카보닐 화합물(tungsten carbonyl complex), 텅스텐 에톡사이드(tungsten(V,VI) ethoxide), 할로겐화 텅스텐(halogenated tungsten), 텅스텐 하이드록사이드(tungsten hydroxide), 몰리브덴 파우더, 몰리브덴 알콕사이드, 몰리브덴 카보닐 화합물(molybdenum carbonyl complex), 몰리브덴 설파이드(molybdenum sulfide), 암모늄 헵타몰리브데이트 테트라하이드레이트(Ammonium heptamolybdate tetrahydrate), 코발트 파우더, 코발트 알콕사이드, 코발트 카보닐 화합물

물(cobalt carbonyl complex), 할로겐화 코발트, 코발트 아세테이트(cobalt acetate), 구리 파우더, 구리 알콕사이드, 구리 카보닐 화합물(copper carbonyl complex), 할로겐화 구리(halogenated copper), 구리 나이트레이트(copper nitrate), 구리 하이드록사이드(copper hydroxide), 구리 카보네이트(copper carbonate), 니켈 파우더, 니켈 알콕사이드, 니켈 카보닐 화합물(nickel carbonyl complex), 할로겐화 니켈(halogenated nickel), 니켈 설파이드(nickel sulfide) 및 니켈 하이드록사이드(nickel hydroxide)으로부터 선택된 1 종 이상일 수 있다. 구체적으로, 텅스텐 파우더, 텅스텐 알콕사이드, 텅스텐 카보닐 화합물, 텅스텐 에톡사이드, 할로겐화 텅스텐, 텅스텐 하이드록사이드, 몰리브덴 파우더, 몰리브덴 알콕사이드, 몰리브덴 카보닐 화합물, 몰리브덴 설파이드 또는 암모늄 헵타몰리브데이트 테트라하이드레이트일 수 있다.

[0040] 하나의 예로서, 광안정성 전하수송층을 형성하는 단계는 스핀 코팅 또는 슬롯다이 코팅방법으로 광활성층의 일면 또는 양면에 광안정성 전하수송층 용액을 도포하여 수행할 수 있다. 구체적으로, 광안정성 전하수송층을 형성하는 단계는, 광안정성 전하수송층 용액을 1000rpm 내지 4000rpm의 속도로 스핀코팅하여 수행할 수 있다. 또한, 광안정성 전하수송층을 형성하는 단계는, 광안정성 전하수송층 용액을 0.1 내지 1.0mL/min의 토출량과 0.1 내지 1.0m/min의 속도로 슬롯다이 코팅하여 전하수송층을 수행할 수 있다.

[0041] 또한, 광안정성 전하수송층을 형성하는 단계는 광안정성 전하수송층 형성 전과 후에 80℃ 내지 200℃의 온도로 열처리하는 과정을 더 포함할 수 있다. 구체적으로, 광안정성 전하수송층 형성하기 전에 기체를 80℃ 내지 150℃의 온도로 5분 내지 20분 동안 열처리할 수 있다. 광안정성 전하수송층 전구체가 포함된 용액의 열처리를 통해, 이후 균일한 박막 형성과 결정성 향상에 도움이 되는 효과가 있다. 또한, 광안정성 전하수송층 형성한 후에 대기중에서 100℃ 내지 150℃의 온도에서 5분 내지 20분 동안 열처리할 수 있다. 이때 열처리를 통해 금속산화물 전구체로부터 금속산화물을 형성할 수 있다.

[0042] 하나의 예시에서, 제1 전하수송층은 N-타입의 전하수송 유기·무기 화합물로 제조할 수 있으며, 제2 전하수송층은 P-타입의 전하수송 유기·무기 화합물로 제조할 수 있다. 이와 반대로 제1 전하수송층은 N-타입의 전하수송 화합물로 제조할 수 있으며, 제2 전하수송층은 P-타입의 전하수송 화합물을 제조할 수 있다.

[0043] 구체적으로, 제1 전하수송층 또는 제2 전하수송층을 구성하는 N-타입의 전하수송 화합물은 유기 고분자 화합물 또는 무기 금속산화물로 제조할 수 있다.

[0044] 보다 구체적으로, 유기 고분자 화합물은, 예를 들어, 폴리[(9,9-비스(3'-(N,N-디메틸아미노)프로필)-2,7-플루오렌)-알트-2,7-(9,9-디옥틸플루오렌)] 또는 유기 PFN 화합물을 포함할 수 있다.

[0045] 또한, 무기 금속산화물은, 무기 금속산화물 전구체를 포함하며, 예를 들어, 아세트산 아연(zinc acetate) 및 티타늄 이소프로폭사이드(titanium(IV) isopropoxide)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0046] 또한, 상기 무기 금속산화물은 무기 금속산화물의 전구체가 금속산화물로 전이된 성분일 수 있다. 구체적으로, 무기 금속산화물은 아연 산화물, 티타늄 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 이상일 수 있다.

[0047] 예를 들어, 제1 전하수송층 또는 제2 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) 또는 유기 PEDOT:PSS 화합물을 포함할 수 있다.

[0048] 또한, 무기 금속산화물은, 무기 금속산화물 전구체를 포함하며, 예를 들어, 몰리브덴늄 디아세틸아세토네이트 디옥사이드(molybdenum diacetylacetonate dioxide), 니켈 아세틸아세토네이트(nickel(II) acetylacetonate), 니켈 아세테이트(nickel(II) acetate), 텅스텐 에톡사이드(tungsten(V,VI) ethoxide), 인몰리브덴산(phosphomolybdic acid), 포스포텅스텐산(phosphotungstic acid) 및 헵타몰리브덴산 암모늄(Ammonium heptamolybdate tetrahydrate)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0049] 또한, 광활성층은 전자받개로 페닐-C61-부틸산메틸에스터(PC<sub>61</sub>BM), 페닐-C71-부틸산메틸에스터(PC<sub>71</sub>BM), 3,9-비스(2-메틸렌-(3-(1,1-디시아노메틸렌)-인다논))-5,5,11,11-테트라키스(4-헥실페닐)-디티에노[2,3-d:2',3'-d']-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜(ITIC), 3,9-비스(2-메틸렌-(3-(1,1-디시아노메틸렌)-인다논))-5,5,11,11-테트라키스(5-헥실티에닐)-디티에노[2,3-d:2',3'-d']-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜(ITIC-Th), 2,7-비스(3-디시아노메틸렌-2Z-메틸렌-인단-1-온-4,4,9,9-테트라헥실-4,9-디히드로-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜(IDIC) 및 3,9-비스(2-메틸렌-((3-(1,1-디시아노메틸렌)-6,7-디플루오로)-인다논))-5,5,11,11-테트라키스(4-헥실페닐)-디티에노[2,3-d:2',3'-d']-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜(ITIC-4F)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 광활성층은 전자받개로 페닐-C61-부틸산메틸에스터(PC<sub>61</sub>BM), 페닐-C71-

부틸산메틸에스터(PC<sub>71</sub>BM), 3,9-비스(2-메틸렌-(3-(1,1-디시아노메틸렌)-인다논))-5,5,11,11-테트라키스(4-헥실페닐)-디티에노[2,3-d:2',3'-d']-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜(ITIC), 3,9-비스(2-메틸렌-(3-(1,1-디시아노메틸렌)-인다논))-5,5,11,11-테트라키스(5-헥실티에닐)-디티에노[2,3-d:2',3'-d']-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜(ITIC-Th), 2,7-비스(3-디시아노메틸렌-2Z-메틸렌-인단-1-온)-4,4,9,9-테트라헥실-4,9-디히드로-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜(IDIC) 또는 3,9-비스(2-메틸렌-((3-(1,1-디시아노메틸렌)-6,7-디플루오로)-인다논))-5,5,11,11-테트라키스(4-헥실페닐)-디티에노[2,3-d:2',3'-d']-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜(ITIC-4F)을 포함할 수 있다.

[0050] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 유기태양전지는 제1 전극 상에 제1 전하수송층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다. 구체적으로, 제1 전극은 물리증착법(PVD), 화학증착법(CVD), 원자층 증착법(ALD) 또는 열증착법을 이용하여 형성할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 유기태양전지는 제2 전하수송층 위에 제2 전극을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다. 구체적으로, 제2 전극 형성은  $5 \times 10^{-7}$  torr 이하의 진공도를 보이는 열증착기 내부에서 증착되는데, 사용가능한 재료로는 알루미늄(Aluminium); 은(Silver, argentum); 또는 금(Gold, aurum)을 사용할 수 있으며, 제조되는 태양전지의 구조를 고려하여 선택되는 것이 바람직하다.

[0052] 이하 상기 서술한 내용을 바탕으로, 실시예와 도면을 참조하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위를 한정하려는 것은 아니다.

[0054] **실시예 1**

[0055] 전하수송층과 광안정성 전하수송층을 적용한 역구조 유기태양전지를 제조하기 위해, 투명 기판(110), 제1 전극(120), 전자수송층(130), 광활성층(140), 광안정성 전하수송층(150-1), 정공수송층(150) 및 제2 전극(160)의 두께 및 제조 공정을 최적화하였다.

[0056] 구체적으로는 ITO glass(180 nm) / 전자수송층(ZnO, 30 nm) / SMD2:ITIC-Th=1:1.25(100 nm) / 광안정성 전하수송층(30 nm) / 정공수송층(PEDOT:PSS(HTL Solar), 30 nm) / Ag(100 nm) 의 구조로 제조되었다. 더욱 자세한 내용은 하기 1.1-1.7 단계에서 설명하였다.

[0057] 1.1. 정공수송층 용액의 제조

[0058] 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 μm 나일론(Nylon) 필터를 사용하여 용액을 필터 한다. 필터 후 검은색의 투명한 용액을 수득한다. 이후 상온에서 롤-믹서(roll-mixer)에 교반하여 보관한다.

[0059] 1.2. 광안정성 전하수송층 용액의 제조

[0060] 상기 광안정성 전하수송층(150-1) 용액을 제조하기 위하여 5 mL 바이알을 진공 및 질소 치환하여 준비한다. Alfa aesar에서 구매한 6가 텅스텐 에톡사이드(tungsten(VI) ethoxide, CAS:62571-53-3)를 1 내지 10 mg/mL의 농도로 1-헥산올(1-hexanol, 98% reagent grade, CAS:111-27-3) 내지 2-프로판올(2-propanol, isopropyl alcohol, 99.5% anhydrous, CAS:67-63-0)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.

[0061] 1.3. 유기태양전지 제조(1): 준비 및 전처리

[0062] 상기 투명기판 (110)과 전극 (120) 으로는 ITO glass를 사용하였다. 패터화된 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<sub>2</sub>) 가스로 수분을 제거하였다. 마지막 증류수에서 초음파처리가 끝난 후, ITO glass를 핫플레이트(hotplate) 위에서 120℃의 온도로 10분 동안 가열하여 건조하였다. 건조된 ITO glass를 유브이오(UVO)-클리너 장치에서 UV-오존 처리를 통하여 표

면을 친수성(hydrophilic)으로 개질하였다.

- [0063] 1.4. 유기태양전지 제조(2): 전자수송층, 광활성층 코팅
- [0064] 상기 친수성으로 개질된 전극(120)인 ITO glass에 졸-겔 법으로 형성된 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. 코팅된 ITO glass를 핫플레이트 위에서 150℃ 내지 200℃의 온도로 1시간 동안 가열하여 소성하였다.
- [0065] 광활성층(140) 코팅을 위하여 광활성층 용액을 형성하였다. 이때, 사용된 광활성층은 MBDD-T계 공중합체인 SMD2 공중합체를 유기 도너로, ITIC-Th(CAS:1889344-13-1)를 유기 억셉터로 벌크헤테로정선 구조를 형성하여, 1,8-디아이오도옥탄을 0.5-1.0 부피비로 포함하는 클로로벤젠에 0.5-0.7 무게비 농도로 준비하였다. 코팅 전 형성된 용액을 대기중에서 90℃의 온도로 활성화 과정을 거쳤다. 이후 글러브박스 내에서 80-100 nm 두께로 스핀코팅 하였다. 형성된 광활성층은 100℃ 내지 160℃의 핫플레이트에서 15분간 열처리 하였다(도 2(a) 참고).
- [0066] 1.5. 유기태양전지 제조(3): 광안정성 전하수송층, 정공수송층 코팅
- [0067] 광활성층 형성 후, 광활성층 위에 상기 1.2 단계에서 형성된 광안정성 전하수송층(150-1)을 용액을 대기 중에서 30-40 nm 두께로 스핀코팅 하였다. 이때, 광안정성 전하수송층 용액을 전면도포해야 하며, 시간차 없이 바로 스핀코팅해야 한다. 육안으로 관찰 시, 광안정성 전하수송층이 코팅되면서 에메랄드색, 녹색, 밝은 노란색, 투명한 상태로 색이 변화되는 것을 관찰하였다. 이때, 스핀코팅 중 색 변화가 있는 상태에서 코팅을 멈추게 된다면 거친 박막이 형성된다. 스핀코팅은 색 변화가 더 이상 없을 때까지 진행하였다. 그 후 투명한 상태의 깨끗한 박막을 얻을 수 있다. (도 2(b) 참고) 그 후 대기 중에서 80℃ 내지 150℃의 핫플레이트 위에서 10분 간 열처리 하였다.
- [0068] 광안정성 전하수송층 열처리 후 1.1에서 형성된 정공수송층(150)인 HTL Solar 용액을 대기중에서 30-40 nm 두께로 스핀코팅 하였다. 이때, 정공수송층 용액을 전면도포해야 하며, 시간차 없이 바로 스핀코팅해야 한다. 육안으로 관찰 시 정공수송층이 코팅되면서 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 2(c) 참고).
- [0069] 1.6: 유기태양전지 제조(4): 전극 형성
- [0070] 정공수송층 위에 상부 전극(160)을 형성하기 위하여 크라이오 펌프(cryo-pump)를 사용하는 고 진공 ( $10^{-6}$  Torr 미만) 증착 챔버로 이송하였다. 펄트 상태의 은(Ag)을 2.5 Å/s의 속도에서 100 nm 두께로 열 증착하였다. 제조된 소자의 광활성 면적은 0.04 내지 0.12 cm<sup>2</sup>였다.
- [0071] **실시예 2**
- [0072] 유기태양전지 제조시, 광안정성 전하수송층을 전자수송층과 광활성 층 사이에 형성된 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 유기태양전지를 제조하였다.
- [0073] **실시예 3**
- [0074] 유기태양전지 제조시, 전자수송층과 광활성층 사이; 및 광활성층과 정공수송층 사이에 광안정성 전하수송층을 모두 형성한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 유기태양전지를 제조하였다.
- [0075] **실시예 4**
- [0076] 실시예 1과 동일한 방법 및 조건으로 유기태양전지를 제조하되, 광활성층(140) 형성 시 사용된 물질은 P(C1)계 공중합체를 유기 도너로, ITIC-Th를 유기 억셉터로 1:1-1:1.2 비율을 사용하여 벌크헤테로정선 구조를 형성하였으며, 1,8-디아이오도옥탄을 0.5-1.0 부피비로 포함하는 클로로벤젠에 0.7-1.2 무게비 농도로 준비하여 사용하였다. 코팅 전 형성된 용액을 대기중에서 90℃의 온도로 활성화 과정을 거쳤다. 이후 글러브박스 내에서 80-100 nm 두께로 스핀코팅 하였다. 형성된 광활성층은 100℃ 내지 140℃의 핫플레이트에서 10분간 열처리 하여 유기태양전지를 제조하였다.
- [0077] **실시예 5**
- [0078] 유기태양전지 제조시, 광안정성 전하수송층을 전자수송층과 광활성 층 사이에 형성된 것을 제외하고는, 실시예

4와 동일하게 유기태양전지를 제조하였다.

[0079] **실시예 6**

[0080] 유기태양전지 제조시, 전자수송층과 광활성층 사이; 및 광활성층과 정공수송층 사이에 광안정성 전하수송층을 모두 형성한 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일하게 유기태양전지를 제조하였다.

[0081] **실시예 7**

[0082] 전하수송층과 광안정성 전하수송층을 적용한 정구조 유기태양전지 모듈을 제조하기 위해, 투명 기판(110), 제1 전극(120), 전자수송층(130), 광활성층(140), 광안정성 전하수송층(150-1), 정공수송층(150) 및 제2 전극(160)의 두께 및 제조 공정을 최적화하였다.

[0083] 구체적으로는 ITO film(180 nm) / 전자수송층(ZnO, 30 nm) / SMD2:ITIC=1:1(100 nm) / 자외선 흡수 광안정성 전하수송층(30 nm) / 정공수송층(HTL Solar, 20 nm) / Ag(10 μm) 의 구조로 제조되었다. 상기 단위 셀과 달리 모듈은 ITO glass와 ITO film 모두를 사용하여 제조할 수 있다. 더욱 자세한 내용은 하기 7.1-7.7 단계 에서 설명하였다.

[0084] 7.1. 정공수송층 용액의 제조

[0085] 정공수송층(150) 용액을 제조하기 위하여 60 mL 바이알을 준비하여, 상기 실시예 1의 1.1 단계와 동일한 용액을 사용하였다. 또한 동일한 필터를 사용하여 용액을 수득하며, 상온에서 물-믹서에 교반하여 보관한다.

[0086] 7.2. 광안정성 전하수송층 용액의 제조

[0087] 상기 광안정성 전하수송층(150-1) 용액을 제조하기 위하여 60 mL 바이알을 진공 및 질소 치환하여 준비하여, 상기 실시예 1의 1.2 단계와 동일한 용액을 제조하였다. 또한, 동일한 밀봉 방법과 초음파처리를 실시하여 흰색의 탁한 용액을 수득하며, 상온에서 물-믹서에 교반하여 보관한다.

[0088] 7.3: 유기태양전지 모듈 제조(1): 준비 및 전처리

[0089] 상기 투명기판(110)과 전극(120) 으로는 ITO film을 사용하였다. 패터화된 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.

[0090] 7.4. 유기태양전지 모듈 제조(2): 전자수송층, 광활성층 코팅

[0091] 상기 친수성으로 개질된 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.

[0092] 광활성층(140) 코팅을 위하여 광활성층 용액을 형성하였다. 이때, 사용된 광활성층은 MBDD-T계 공중합체인 SMD2를 유기 도너로, ITIC-Th를 유기 억셉터로 벌크헥테로링선 구조를 형성하여, 1,8-디아이오도옥탄을 0.5-1.0 부피비로 포함하는 클로로벤젠에 0.5-0.7 무게비 농도로 준비하였다. 코팅 전 형성된 용액을 대기중에서 90℃의 온도로 활성화 과정을 거쳤다. 이후 대기중에서 80-100 nm 두께로 슬롯다이 코팅 하였다. 형성된 광활성층은 코팅 후 80℃ 내지 120℃의 온도로 열풍기를 통하여 열처리 하였다.

[0093] 7.5. 유기태양전지 모듈 제조(3): 광안정성 전하수송층, 정공수송층 코팅

[0094] 상기 광활성층(140) 형성 후, 광활성층 위에 상기 7.2 단계에서 형성된 광안정성 전하수송층(150-1) 용액을 대기중에서 30-40 nm 두께로 슬롯다이 코팅 하였다. 이때, 형성된 광안정성 전하수송층은 코팅 후 80℃ 내지 120℃의 온도로 열풍기를 통하여 열처리 하였다.

[0095] 광안정성 전하수송층 열처리 후 상기 7.1 단계에서 형성된 정공수송층(150) 용액을 대기중에서 200 nm 내지 1 μm 두께로 슬롯다이 코팅 하였다. 이때, 형성된 정공수송층은 코팅 후 80℃ 내지 120℃의 온도로 열풍기를 통하여 열처리 하였다.

[0096] 7.6. 유기태양전지 모듈 제조(4): 전극 형성

[0097] 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<sup>2</sup> 였다.

- [0098] **실시예 8**
- [0099] 상기 실시예 1과 동일한 방법 및 조건으로 유기태양전지를 제조하되, 광활성층(140) 형성 시 사용된 물질은 P(C1-C1)계 공중합체를 유기 도너로, ITIC-4F를 유기 억셉터로 1:1-1:1.6 비율을 사용하여 벌크헤테로정선 구조를 형성하였으며, 페닐나프탈렌을 0.5-1.0 부피비로 포함하는 자일렌에 0.7-1.2 무게비 농도로 준비하여 사용하였다. 코팅 전 형성된 용액을 대기중에서 90℃의 온도로 활성화 과정을 거쳤다. 이후 글러브박스 내에서 80-100 nm 두께로 스핀코팅 하였다. 형성된 광활성층은 100℃ 내지 160℃의 핫플레이트에서 10분간 열처리 하였다.
- [0100] **실시예 9**
- [0101] 상기 실시예 8과 동일한 방법 및 조건으로 유기태양전지를 제조하되, HOMO 준위가 큰(더 낮은 에너지 레벨의 HOMO 준위) 광활성층에 적합한 광안정성 전하수송층 형성을 위하여, 광안정성 전하수송층 용액의 제조단계에서 헵타몰리브덴산 암모늄(Ammonium heptamolybdate tetrahydrate, CAS:12054-85-2)을 1 내지 10 mg/mL 농도로 2-프로판올(2-propanol, isopropyl alcohol, 99.5% anhydrous, CAS:67-63-0)에 넣고 상온 교반하여 광안정성 전하수송층을 형성하여 유기태양전지 모듈을 제조하였다.
- [0102] **비교예 1**
- [0103] 광안정성 전하수송층을 형성하지 않은 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 유기태양전지를 제조하였다.
- [0104] **비교예 2**
- [0105] 정공수송층과 제2 전극 사이에 광안정성 전하수송층을 형성한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 유기태양전지를 제조하였다.
- [0106] **비교예 3**
- [0107] 전자수송층과 제1 전극 사이에 광안정성 전하수송층을 형성한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 유기태양전지를 제조하였다.
- [0108] **비교예 4**
- [0109] 광안정성 전하수송층을 형성하지 않은 것을 제외하고, 실시예 4와 동일한 방법으로 유기태양전지를 제조하였다.
- [0110] **비교예 5**
- [0111] 정공수송층과 제2 전극 사이에 광안정성 전하수송층을 형성한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 유기태양전지를 제조하였다.
- [0112] **비교예 6**
- [0113] 전자수송층과 제1 전극 사이에 광안정성 전하수송층을 형성한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 유기태양전지를 제조하였다.
- [0114] **비교예 7**
- [0115] 광안정성 전하수송층을 형성하지 않은 것을 제외하고, 실시예 7과 동일한 방법으로 유기태양전지를 제조하였다.
- [0116] **비교예 8**
- [0117] 광안정성 전하수송층을 형성하지 않은 것을 제외하고, 실시예 8과 동일한 방법으로 유기태양전지를 제조하였다.
- [0119] **실험예 1**
- [0120] 본 발명에 따른 유기태양전지의 광안정성 전하수송층의 화학적 특성 및 표면 특성을 확인하기 위하여, 실시예 1에서 제조한 광안정성 전하수송층 및 정공수송층을 대상으로 X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 및 원자간력 현미경(Atomic Force Microscope, AFM)으로 분석하였으며, 그 결과를 도 5 내지 도 7에 나타내었다.
- [0121] 구체적으로, 광안정성 전하수송층과 정공수송층의 XPS depth profiling을 X선 광전자 분광법 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, ULVAC-PHI 5000 VersaProbe, Phi(Φ)) 을 통해 분석하였다.
- [0122] 또한, X선 광전자 분광 분석과 원자간력 현미경 측정은 실시예 1과 같은 방법으로 ITO 유리 기판 상에 광안정성

전하수송층 및 정공수송층을 스핀코팅하여 순차적으로 형성한 시료를 이용하였다. X선 광전자 분광 분석은 시료 표면으로부터 (정공수송층 쪽) 시료 바닥쪽으로 (광안정성 전하수송층 쪽) 5분씩 스퍼터링 과정을 거치며 5-10회 X선 스캔을 통하여 박막 내부 결정구조 및 결합상태를 분석하였다.

[0123] 본 발명에 따른 금속산화물은 열처리를 통하여 전구체로 사용하였던 텅스텐 에톡사이드가 텅스텐 옥사이드 형태로 전이됨을 확인하기 위해, XPS 깊이 프로파일링(XPS depth profiling) 분석하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다. 도 5의 (a)는 열처리 전 광안정성 전하수송층, 도 5의 (b)는 100°C 열처리 후 광안정성 전하수송층의 X선 광전자 분광 분석 결과를 도시하였는데, 일반적으로 금속 전구체 상태의 W4f 피크는 30-34 eV 범위에서 관찰되고, 산화 텅스텐 상태의 W4f 피크는 36-40 eV 범위에서 관찰된다. 열처리 전후의 X선 광전자 분광 분석 결과를 토대로, 열처리 전에 30-34 eV 범위에서 넓게 나타났던 피크가 열처리 후 40 eV에서 강하게 나타난 결과를 보였다. 이를 통해 열처리 전 30-34 eV 에서 측정되던 피크(peak)들이 열처리 이후 40 eV 부근에서 측정되어, 열처리 공정을 거쳐 산화 텅스텐으로 전이된 것을 확인하였다.

[0124] 도 6(a)를 살펴보면, 정공수송층만 도입된 시료에서는 정공수송층인 HTL Solar의 특징적인 구조인 C1s, S2p, O1s, N1s의 원소 시그널이 측정되었다. 도 6(b)를 살펴보면, 광안정성 전하수송층과 정공수송층이 모두 도입된 시료에서는 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<sub>3</sub> 층이 광활성층과 정공수송층 사이에서 효과적으로 자외선을 차단해 줄 수 있는 것을 의미한다.

[0125] 도 7를 살펴보면, 정공수송층만 도입된 시료(위 사진)에서는 표면거칠기(surface morphology)가 크게 형성되어 뭉침 현상을 보이며, 8.711 nm의 근제곱평균값(RMS roughness)을 보였으며, 이는 거친 박막이 형성된 것을 의미한다. 또한, 광안정성 전하수송층과 정공수송층이 모두 도입된 시료(아래 사진)에서는 비교적 고른 박막 현상을 보이며, 4.117 nm의 RMS roughness를 보였다. 이를 통해 정공수송층 단일로 도입된 경우 보다, 광안정성 전하수송층이 이중층으로 도입된 경우 더 고른 박막 표면 상태를 보여 전하이동에도 유리한 특성을 보였다.

[0126] **실험예 2**

[0127] 본 발명에 따른 유기태양전지의 전기적 및 광학적 특성을 확인하기 위하여, 실시예 1, 실시예 7 및 실시예 8을 대상으로 자외선 광전자 분석(ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS), 유한차분 시간영역(Finite-difference time domain, FDTD)과 자외선-가시광선 분광(UV-Vis spectroscopy) 분석을 진행하였으며, 그 결과를 도 8 내지 도 13에 나타내었다.

[0128] 자외선 광전자 분석은 광활성층, 광안정성 전하수송층, 정공수송층 및 전극인 은(Ag)의 전기적 특성을 알아보기 위한 것으로, 실시예 1에서 제조한 광활성층, 광안정성 전하수송층, 정공수송층과 동일한 용액 형성과정으로 ITO 투명전극 위에 스핀코팅하여 형성한 시료를 사용하였다. 도 8 및 도 9를 살펴보면, 광활성층을 구성하는 SMD2 도너와 Ag 전극 사이의 정공 주입 장벽(hole injection barrier)은 0.70eV로 측정되었다. 또한, 정공수송층인 HTL Solar(PEDOT:PSS)가 도입된 경우 0.39eV로 밴드갭 에너지가 감소되었으나, 광안정성 전하수송층을 포함하는 이중층 구조로 형성된 경우(bilayer HTLs)에서 0.17eV의 더 작은 정공 주입 장벽을 나타내었다.

[0129] 또한, 유한차분 시간영역 분석은 실시예 1과 동일한 구조의 유기태양전지 구조를 가상의 공간에 설정하고, 유기태양전지의 광안정성 평가를 위한 광학 특성 시뮬레이션을 위해, 은(Ag) 페이스트를 100nm 내지 10μm 두께로 스크린프린팅 코팅 후 자외선 경화기를 사용하여 전극을 형성한 후 동일한 방향에서 태양광과 동일한 광원의 파장대와 세기에 해당하는 광을 조사하여 광학 특성 시뮬레이션을 실시하였다.

[0130] 도 10을 살펴보면, 정공수송층인 HTL Solar(PEDOT:PSS)만이 도입된 구조에서는 단 파장대(λ = 200 ~ 400 nm)와 장 파장대 (λ = 400 ~ 700 nm)의 광 모두가 광활성층으로 통과되었지만, 광안정성 전하수송층과 정공수송층이 모두 도입된 구조(Bilayer HTLs)에서는 광활성층에 단 파장대의 광이 광활성층으로 거의 통과되지 못하며, 장 파장대의 광만 통과된 결과를 보였다. 이를 통해, 광안정성 전하수송층과 정공수송층이 모두 도입되어 이중층을 형성한 경우는 효과적으로 광활성층의 광안정성을 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

[0131] 자외선-가시광선 흡광 분석은 실시예 1 및 비교예 1과 동일한 방법으로 광활성층, 광안정성 전하수송층 및 정공수송층을 스핀코팅 과정을 통하여 제조한 시료를 사용하였다. 도 1(b)는 상기 실시예 1과 같은 방법으로 제조된 시료의 구조를 도식화한 이미지이고, 도 11은 유리기판을 블랭크로 광활성층/광안정성 전하수송층/정공수송층의 흡광도를 측정한 결과이다. 도 11을 살펴보면, 광안정성 전하수송층이 도입된 시료에서 더 낮은 흡광도를 나타내었다.

[0132] 도 12 및 도 13은 각각 실시예 1 및 비교예 1과 같은 방법으로 제조된 시료로 광활성층을 블랭크로 광안정성 전하수송층/정공수송층의 흡광도를 측정한 결과 그래프이다. 도 12는 정방향(광안정성 전하수송층 쪽)으로 측정한 흡광도 결과 그래프이고, 도 13은 역방향(정공수송층 쪽)으로 측정한 흡광도 그래프이다. 도 12 및 도 13을 살펴보면, 양 방향 모두 광안정성 전하수송층이 도입된 시료에서 단파장( $\lambda = 300\text{-}450\text{ nm}$ ) 영역에서 더 높은 흡광도를 나타내었다. 이는 광활성층으로 입사되는 단파장 영역의 광을 광안정성 전하수송층에서 효과적으로 줄여줄 수 있는 것을 의미한다.

[0133] **실험예 3**

[0134] 본 발명에 따른 유기태양전지의 특성을 확인하기 위하여, 실시예 1 내지 실시예 9 및 비교예 1 내지 비교예 8에서 제조된 유기태양전지를 솔라 시뮬레이터 (Newport Oriel,  $100\text{ mWcm}^{-2}$ )를 사용하여 분석하였으며, 그 결과는 하기 표 1 및 표 2에 나타내었다.

[0135] 구체적으로, 솔라 시뮬레이터는 대기 질량(Air mass: AM) 1.5G 필터로 특성화되었다. 솔라 시뮬레이터의 세기는 AIST-인증된 실리콘 기준 소자를 이용하여  $100\text{ mWcm}^{-2}$ 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 측정되었다. 또한, 필팩터(Fill Factor, FF)는 최대 전력점에서 전압값( $V_{max}$ ) X 전류밀도( $J_{max}$ )/( $V_{oc}$  X  $J_{sc}$ ), 에너지변환효율은  $FF \times J_{sc} \times V_{oc} / P_{in}$ ,  $P_{in}=100\text{ mWcm}^{-2}$ 으로 계산하였다.

**표 1**

[0136]

전하수송층	$V_{oc}[V]$	$J_{sc}[\text{mAcm}^{-2}]$	FF[%]	PCE[%]
비교예 1	0.696	16.6	62.0	7.2
실시예 1	0.858	16.2	63.3	8.8
비교예 2	0.878	12.3	62.1	6.7
실시예 2	0.737	15.9	60.0	7.1
비교예 3	0.757	16.0	60.2	7.2
실시예 3	0.798	17.7	51.8	7.3
비교예 4	0.717	17.9	56.2	7.2
실시예 4	0.777	19.2	56.9	8.5
비교예 5	0.737	17.7	58.6	7.7
실시예 5	0.757	17.8	58.3	7.8
비교예 6	0.777	17.5	55.4	7.5
실시예 6	0.777	19.2	52.8	7.8
비교예 7	7.91	1.09	44.22	3.83
실시예 7	8.48	1.04	49.72	4.38

[0137] 상기 표 1를 살펴보면, 광안정성 전하수송층의 위치에 따른 유기태양전지의 특성 향상을 알아볼 수 있다. 표 1를 살펴보면, 실시예 1 내지 실시예 3에서 제조된 유기태양전지는 단락전류밀도가  $15.9\text{mAcm}^{-2}$  이상이고, 개방전압이 0.767 V 이상이며, 에너지 변환 효율이 7.1% 이상으로 우수한 것을 확인하였다. 또한, 실시예 4 내지 실시예 6에서 제조된 유기태양전지는 단락전류밀도가  $17.8\text{mAcm}^{-2}$  이상이고, 개방전압이 0.757 V 이상이며, 에너지 변환 효율이 7.8% 이상으로 우수한 것을 확인하였다.

[0138] 더불어, 실시예 7 및 비교예 7에서 제조한 대면적 유기태양전지 모듈은 전극형성 시 사용된 자외선 경화기를 사용한 후, 비교예 7의 정공수송층 단일층 구조의 태양전지는 3.83%의 에너지 변환 효율을 보였다. 반면, 실시예 7의 광안정성 전하수송층을 포함한 이중층 구조의 대면적 유기태양전지 모듈은 4.38%로 더 우수한 에너지변환효율을 나타내었다. 다만, 광활성층의 도너 고분자의 종류가 달라짐에 따라 같은 구조의 가짐에도 실시예 1 및 실시예 4와 비교하여 에너지변환효율이 조금 감소하였다.

[0139] 이를 통해, 본 발명에 따른 유기태양전지는 광안정성 전하수송층의 위치를 조절함으로써 우수한 유기태양전지의 성능을 가지는 것을 알 수 있다. 또한, 광활성층 도너 고분자의 에너지 레벨이 달라지는 경우, 정공수송층과 광안정성 전하수송층의 도입에 따라 성능이 다르게 나타날 수 있음을 알 수 있다.

[0141] 또한, 광안정성 전하수송층의 종류에 따른 유기태양전지의 광안정성 특성을 비교하기 위해, 실시예 8, 실시예 9 및 비교예 8에서 제조한 유기태양전지의 특성을 표 2에 나타내었다.

표 2

[0142]

전하수송층	V <sub>oc</sub> [V]	J <sub>sc</sub> [mAcm <sup>-2</sup> ]	FF[%]	PCE[%]
비교예 8	0.777	18.9	66.0	9.7
실시예 8	0.858	18.5	66.3	10.6
실시예 9	0.858	19.0	65.6	10.7

[0143] 표 2를 살펴보면, 몰리브덴 금속산화물을 포함하는 광안정성 전하수송층을 사용한 경우(실시예 9), 텅스텐 금속산화물을 포함하는 광안정성 전하수송층을 사용하는 경우(실시예 8) 동일하게 성능이 향상되는 것을 알 수 있다. 반면, 비교예 8의 경우 광안정성 전하수송층을 형성하지 않아 태양전지 성능이 현저하게 차이나는 것을 알 수 있다. 이를 통해, 광활성층 도너 고분자의 에너지 레벨이 달라지는 경우에도 정공수송층과 광안정성 전하수송층의 도입에 따라 성능이 향상될 수 있음을 알 수 있다.

[0144] 실험예 4

[0145] 본 발명에 따른 유기태양전지의 광안정성 및 장기안정성을 평가하기 위해서, 실시예 1 내지 9 및 비교예 1 내지 7에서 제조된 역구조 유기태양전지를 자외선 경화기(UV curing system, LICHTZEN Inc.)를 통과 후 1100 mJcm<sup>-2</sup>의 광량을 조사하며 광안정성 평가를 실시하였다. 또한, 실시예 1 내지 9 및 비교예 1 내지 7에서 제조된 역구조 유기태양전지 대기중에서 봉지 공정(Encapsulation)을 거치지 않고 상온/상습 하에서 소자를 보관, 지속적으로 성능 및 내구성 평가를 하였다. 이때, 모듈제조, 대면적 소자를 제조하는 등 상용화 단계의 공정에 적용하기 위하여 상기와 같은 공정조건, 보관조건에서 내구성(장기안정성) 평가를 실시하였으며, 그 결과를 표 3 및 도 14 내지 15에 나타내었다.

표 3

[0146]

전하수송층	V <sub>oc</sub> [V]	J <sub>sc</sub> [mAcm <sup>-2</sup> ]	FF[%]	PCE[%]	감소율[%]
비교예 1	0.656	16.0	59.9	6.3	12.5
실시예 1	0.858	15.8	60.2	8.2	6.81
비교예 2	0.676	15.4	57.9	6.0	10.44
실시예 2	0.717	15.6	59.2	6.6	7.04
비교예 3	0.696	15.3	60.5	6.5	9.72
실시예 3	0.757	16.8	52.6	6.7	8.21
비교예 4	0.676	17.8	46.7	5.6	22.22
실시예 4	0.757	18.6	57.4	8.1	4.70
비교예 5	0.676	17.5	57.0	6.7	12.98
실시예 5	0.717	17.7	56.1	7.1	8.97
비교예 6	0.717	16.7	56.1	6.7	10.66
실시예 6	0.757	18.3	53.4	7.4	5.12
비교예 8	0.717	17.3	59.1	7.9	18.55
실시예 8	0.818	17.6	63.4	9.1	14.15
실시예 9	0.858	17.6	64.3	9.7	9.34

[0147] <광안정성 실험 결과>표 3을 살펴보면, 비교예 1의 정공수송층 단일층만 도입된 태양전지(도 3a)에서는 6.3%의 에너지변환효율을 보여 12.5%의 효율감소율을 보였고, 실시예 1의 광안정성 전하수송층을 광활성층과 정공수송층 사이에 포함한 이중층이 도입된 태양전지(도 3b)에서는 8.8%의 에너지변환효율을 보여 6.81%의 효율감소율을 보였다. 또한, 실시예 2의 광안정성 전하수송층을 전자수송층과 광활성층 사이에 포함한 태양전지(도 3d)에서는 6.6%의 에너지변환효율을 보여 7.04%의 효율감소율을 보였다. 또한, 실시예 3의 전자수송층과 광활성층 사이, 그리고 광활성층과 정공수송층 사이에 포함한 태양전지(도 3f)에서는 6.7%의 에너지변환효율을 보여 8.21%의 효율감소율을 보였다. 상기 내용을 보면, 광안정성 전하수송층이, 광활성층과 정공수송층, 광활성층과 전자수송층

사이에 도입된 태양전지에서 광안정성이 크게 향상된 결과를 얻었다. 하지만, 다른 위치에 광안정성 전하수송층이 도입된 유기태양전지에서는 10% 이상의 효율감소율을 보여, 광안정성이 떨어지는 결과를 얻었다.

[0148] 또한, 비교예 4의 정공수송층 단일층만 도입된 태양전지(도 4a)에서는 5.6%의 에너지변환효율을 보여 22.22%의 효율감소율을 보였다. 실시예 4의 광안정성 전하수송층을 광활성층과 정공수송층 사이에 포함한 이중층이 도입된 태양전지(도 4b)에서는 8.1%의 에너지변환효율을 보여 4.70%의 효율감소율을 보였다. 또한, 실시예 5의 광안정성 전하수송층을 전자수송층과 광활성층 사이에 포함한 태양전지(도 4d)에서는 7.1%의 에너지변환효율을 보여 8.97%의 효율감소율을 보였다. 또한, 실시예 6의 전자수송층과 광활성층 사이, 그리고 광활성층과 정공수송층 사이에 포함한 태양전지(도 4f)에서는 7.4%의 에너지변환효율을 보여 5.12%의 효율감소율을 보였다. 상기 내용을 보면, 광안정성 전하수송층이, 광활성층과 정공수송층, 광활성층과 전자수송층 사이에 도입된 태양전지에서 광안정성이 크게 향상된 결과를 얻었다. 하지만, 다른 위치에 광안정성 전하수송층이 도입된 유기태양전지에서는 10% 이상의 효율감소율을 보여, 광안정성이 떨어지는 결과를 얻었다.

[0149] 더불어, 비교예 8의 정공수송층 단일층만 도입된 태양전지에서는 7.9%의 에너지변환효율을 보여 18.55%의 효율감소율을 보였다. 실시예 8의 광안정성 전하수송층과 정공수송층을 포함한, 특히 텅스텐계 광안정성 전하수송층과 정공수송층을 포함한 이중층이 도입된 태양전지에서는 9.1%의 에너지변환효율을 보여 14.15%의 효율감소율을 보였다. 또한, 실시예 9의 몰리브덴계 광안정성 전하수송층을 포함한 이중층이 도입된 태양전지에서는 9.7%의 에너지변환효율을 보여 9.34%의 효율감소율을 보였다. 상기 내용을 보면, 광안정성 전하수송층이 도입된 태양전지에서 광안정성이 크게 향상된 결과를 얻었다. 특히, 광활성층 도너 고분자의 에너지 레벨이 달라지는 경우, 정공수송층과 광안정성 전하수송층의 도입에 따라 성능이 다르게 나타날 수 있다.

[0150] <장기안정성 실험 결과>

[0151] 도 14(a)는 실시예 1 및 비교예 1의 유기태양전지의 장기안정성 실험 결과 그래프이다. 도 14(a)를 살펴보면, 약 1,000시간 경과 후, 비교예 1의 정공수송층 단일층만 도입된 태양전지에서는 4.1%의 에너지변환효율을 보여 49.38%의 효율감소율을 보였다. 실시예 1의 광안정성 전하수송층이 도입된 이중층 구조의 태양전지에서는 8.1%의 에너지변환효율을 보여 12.90%의 효율감소율을 보였다. 광안정성 전하수송층이 도입된 태양전지에서 광안정성이 크게 향상된 결과를 얻었다.

[0152] 또한, 도 14(b)는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3의 유기태양전지의 장기안정성 실험 결과 그래프이다. 도 14(b)를 살펴보면, 약 200 시간 경과 후, 비교예 1의 광안정성 전하수송층이 도입되지 않은 태양전지(도 6)에서는 4.4%의 에너지변환효율을 보여 38.88%의 효율감소율을 보였다. 실시예 1의 광안정성 전하수송층이 광활성층과 정공수송층 사이에 도입된 이중층 구조의 태양전지(도 7)에서는 7.8%의 에너지변환효율을 보여 11.36%의 효율감소율을 보였다. 또한, 실시예 2의 광안정성 전하수송층이 전자수송층과 광활성층 사이에 도입된 태양전지(도 9)에서는 6.0%의 에너지변환효율을 보여 15.49%의 효율감소율을 보였다. 또한, 실시예 3의 전자수송층과 광활성층 사이, 그리고 광활성층과 정공수송층 사이에 포함한 태양전지(도 11)에서는 6.1%의 에너지변환효율을 보여 16.43%의 효율감소율을 보였다. 상기 내용을 보면, 광안정성 전하수송층이 광활성층과 전하수송층 사이에 도입된 태양전지에서 장기안정성이 크게 향상된 결과를 얻었다. 반면에, 다른 위치에 광안정성 전하수송층이 도입된 유기태양전지에서는 30% 이상의 효율감소율을 보여 장기안정성이 저하된 결과를 보였다.

[0153] 도 15(a)는 실시예 4 및 비교예 4의 유기태양전지의 장기안정성 실험 결과 그래프이다. 도 15(a)를 살펴보면, 약 1,000시간 경과 후, 비교예 4의 정공수송층 단일층만 도입된 태양전지에서는 5.4%의 에너지변환효율을 보여 43.15%의 효율감소율을 보였다. 실시예 4의 광안정성 전하수송층이 도입된 이중층 구조의 태양전지에서는 8.1%의 에너지변환효율을 보여 19.00%의 효율감소율을 보였다. 광안정성 전하수송층이 도입된 태양전지에서 장기안정성이 크게 향상된 결과를 얻었다.

[0154] 도 15(b)는 실시예 4 내지 6 및 비교예 4 내지 6의 유기태양전지의 장기안정성 실험 결과 그래프이다. 도 15(b)를 살펴보면, 약 200 시간 경과 후, 비교예 4의 광안정성 전하수송층이 도입되지 않은 태양전지(도 12)에서는 4.7%의 에너지변환효율을 보여 34.72%의 효율감소율을 보였다. 실시예 4의 광안정성 전하수송층이 광활성층과 정공수송층 사이에 도입된 이중층 구조의 태양전지(도 13)에서는 7.5%의 에너지변환효율을 보여 11.76%의 효율감소율을 보였다. 또한, 실시예 5의 광안정성 전하수송층이 전자수송층과 광활성층 사이에 도입된 태양전지(도 15)에서는 6.5%의 에너지변환효율을 보여 16.67%의 효율감소율을 보였다. 또한, 실시예 6의 전자수송층과 광활성층 사이, 그리고 광활성층과 정공수송층 사이에 포함한 태양전지(도 17)에서는 6.4%의 에너지변환효율을 보여 17.94%의 효율감소율을 보였다. 광안정성 전하수송층이 광활성층과 전하수송층 사이에 도입된 태양전지에서 장기안정성이 크게 향상된 결과를 얻었다. 반면에, 다른 위치에 광안정성 전하수송층이 도입된 유기태양전지

에서는 30% 이상의 효율감소율을 보여 장기안정성이 저하된 결과를 보였다.

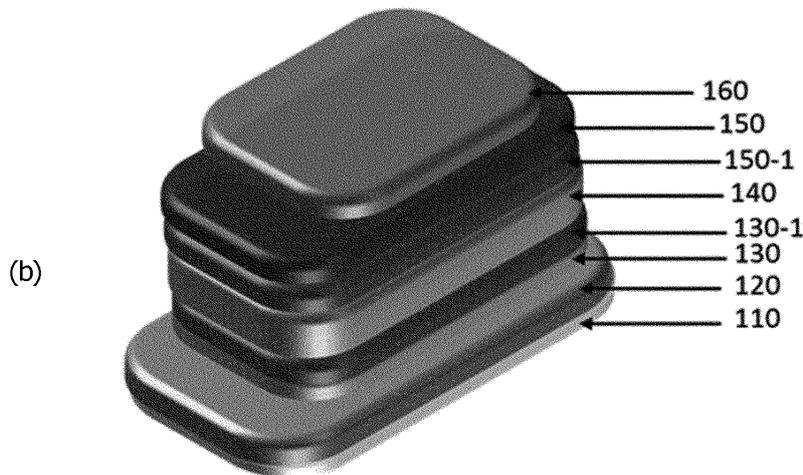
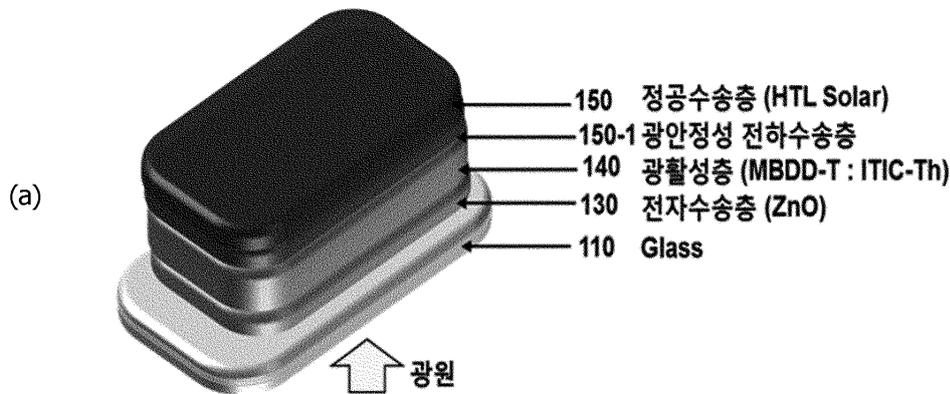
[0155] 이를 통해, 본 발명에 따른 유기태양전지는 광안정성 전하수송층을 광활성층과 정공수송층 사이; 광활성층과 전자수송층 사이; 및 상기 두 위치 모두에 포함함으로써 우수한 광 안정성 및 내구성(장기안정성)을 나타내는 것을 알 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 유기태양전지는 광안정성 전하수송층의 위치를 조절함으로써 우수한 광 안정성 및 내구성이 우수할 수 있다.

**부호의 설명**

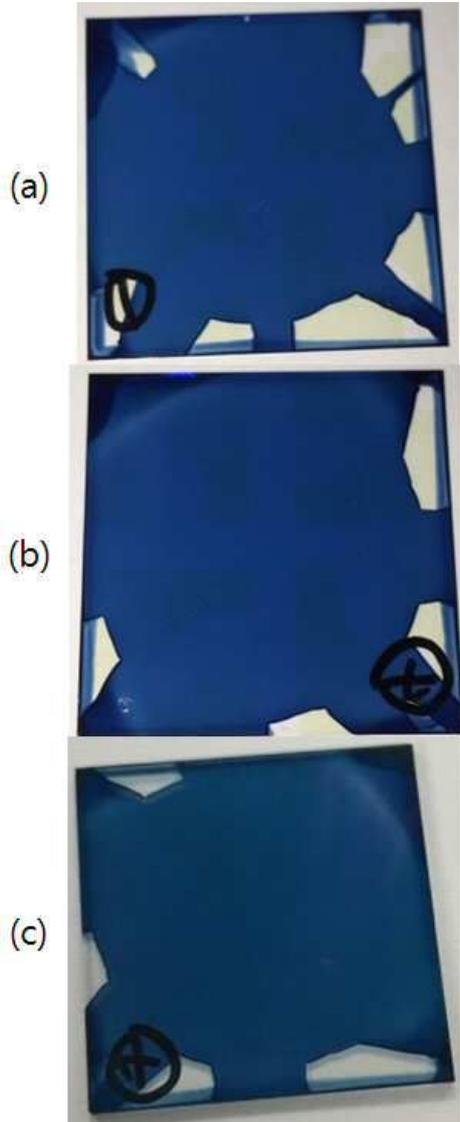
- [0156] 110:기재(유리)  
 120:제1 전극  
 130:제1 전하수송층 또는 전자수송층  
 130-1:제1 광안정성 전하수송층  
 140:광활성층  
 150:제2 전하수송층 또는 정공수송층  
 150-1:제2 광안정성 전하수송층  
 160:제2 전극

**도면**

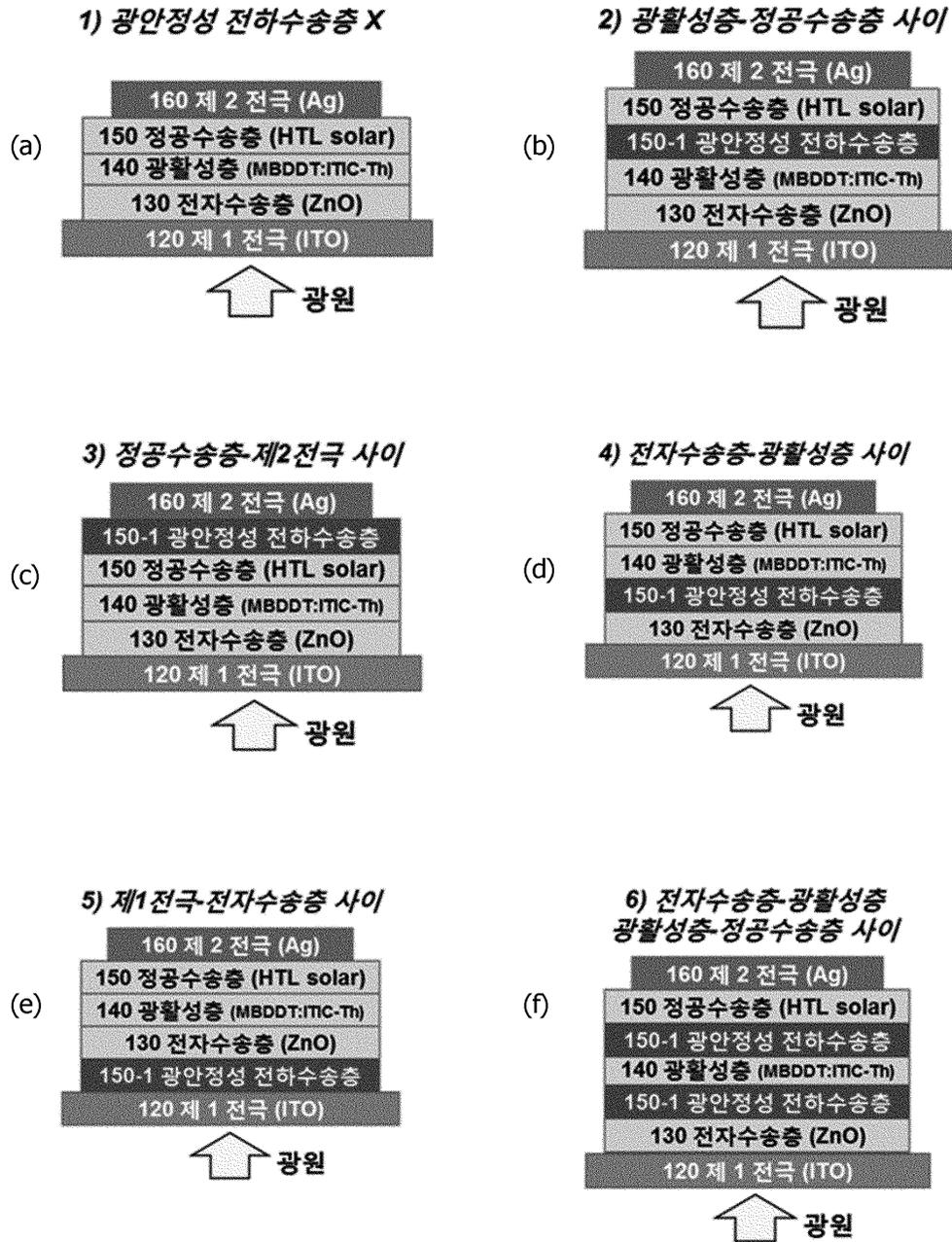
**도면1**



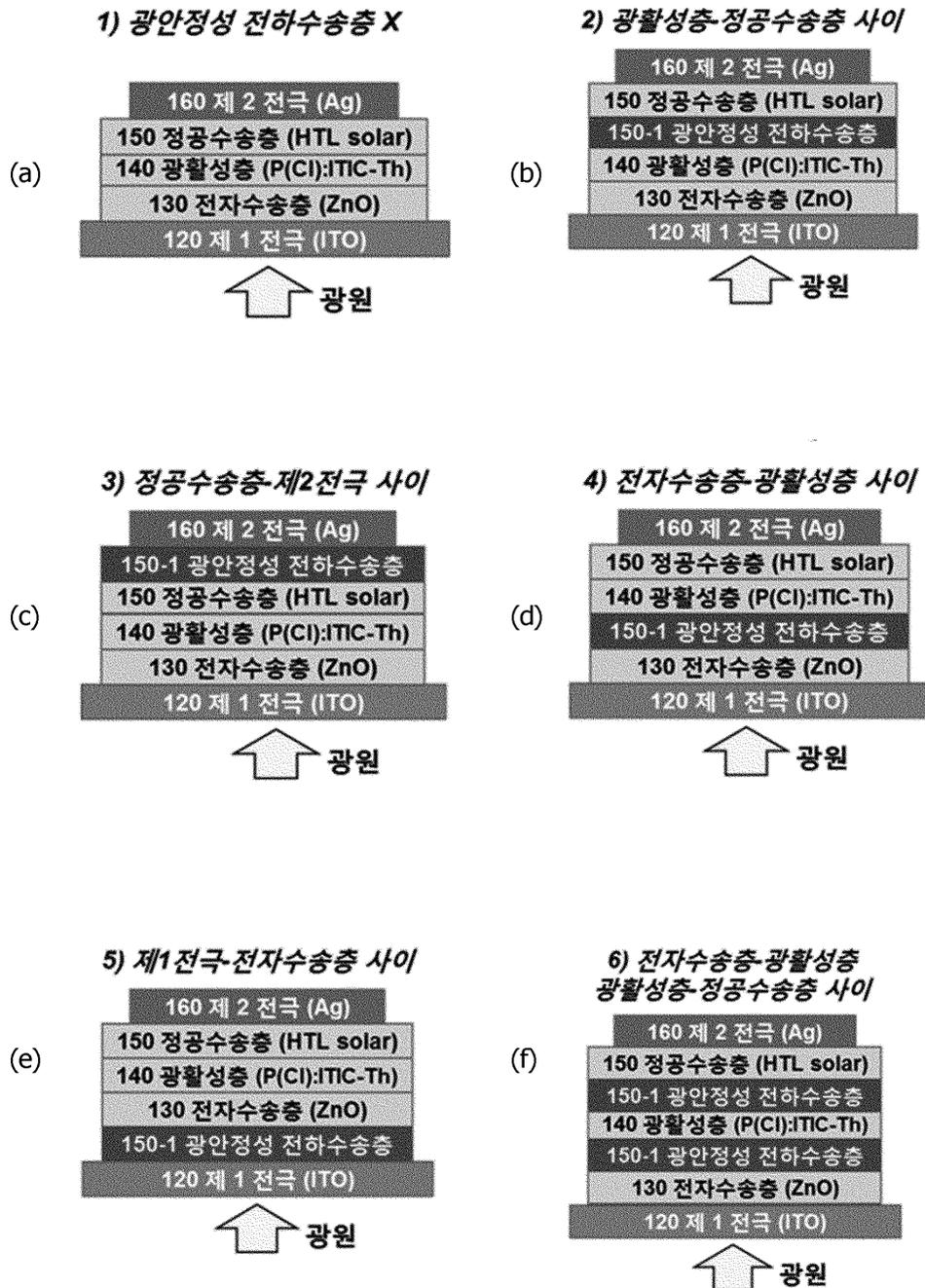
도면2



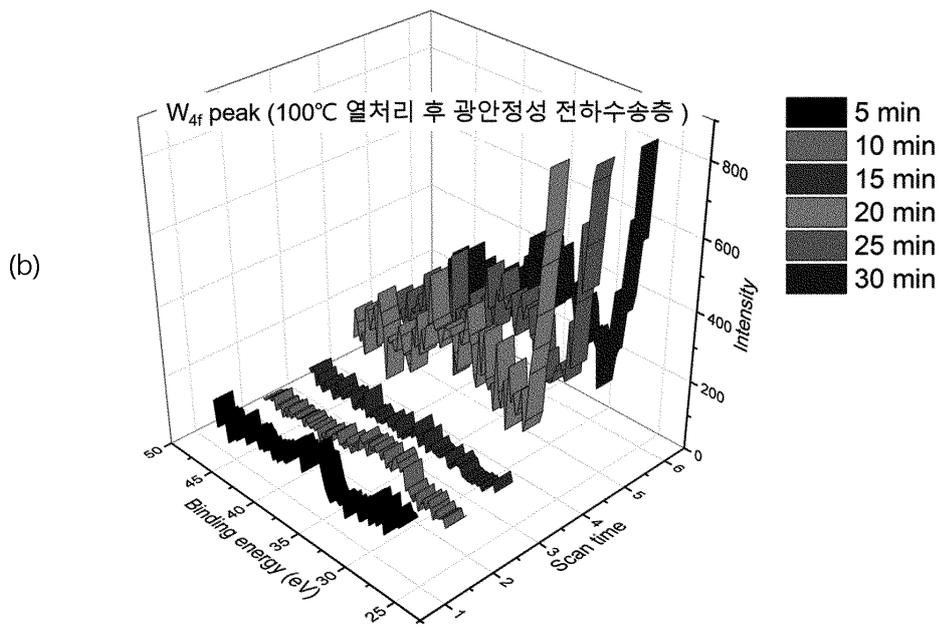
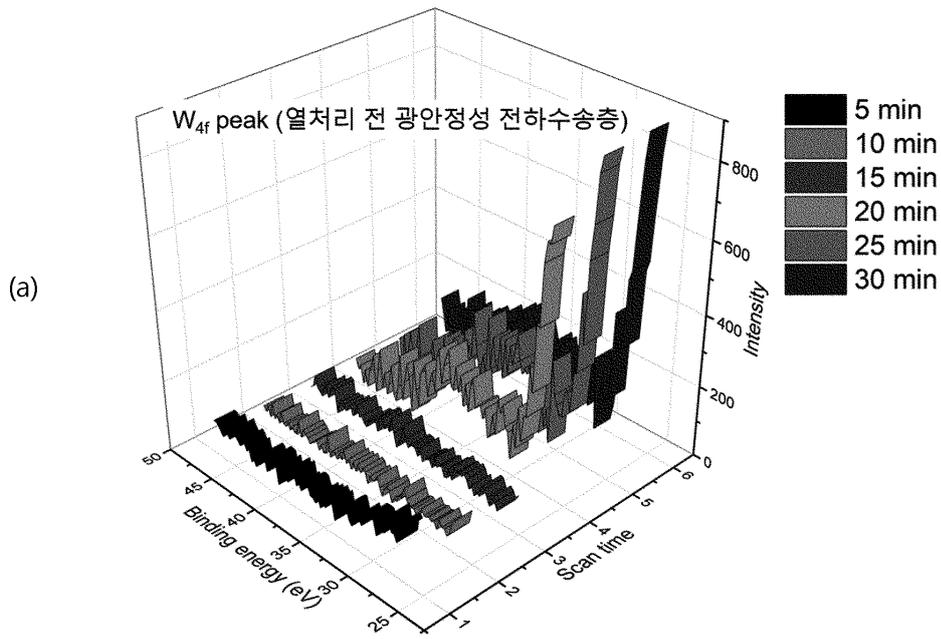
도면3



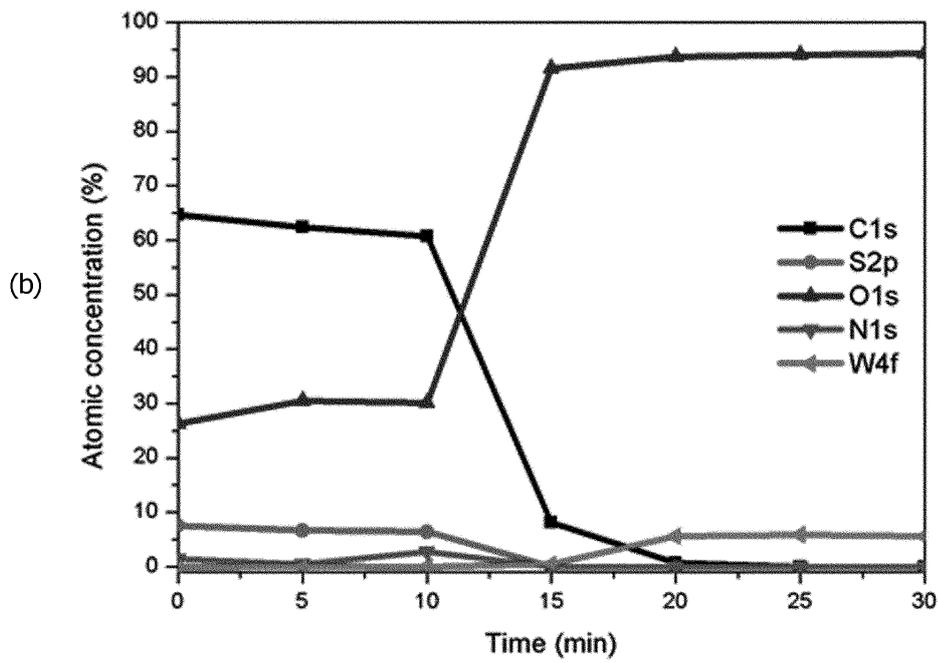
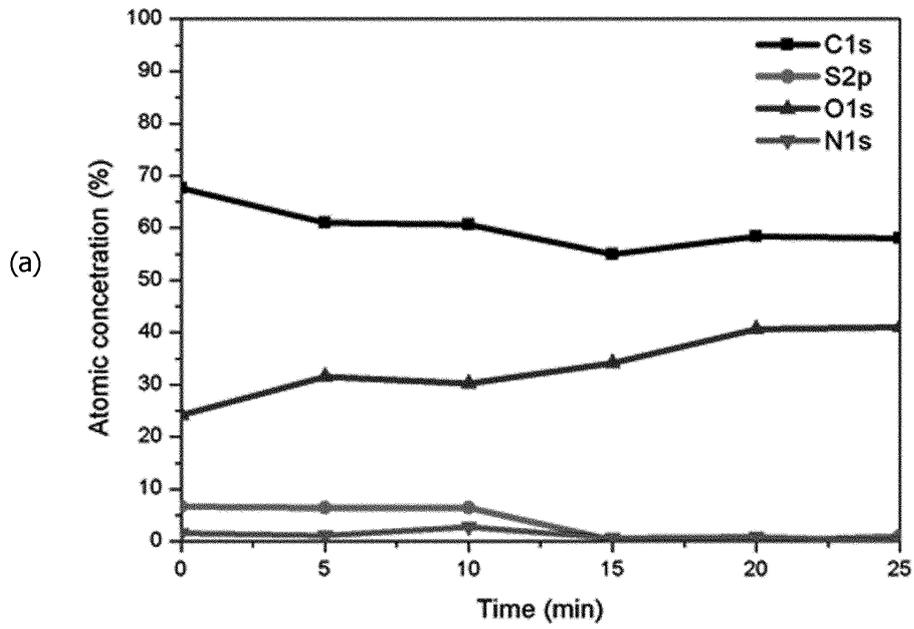
도면4



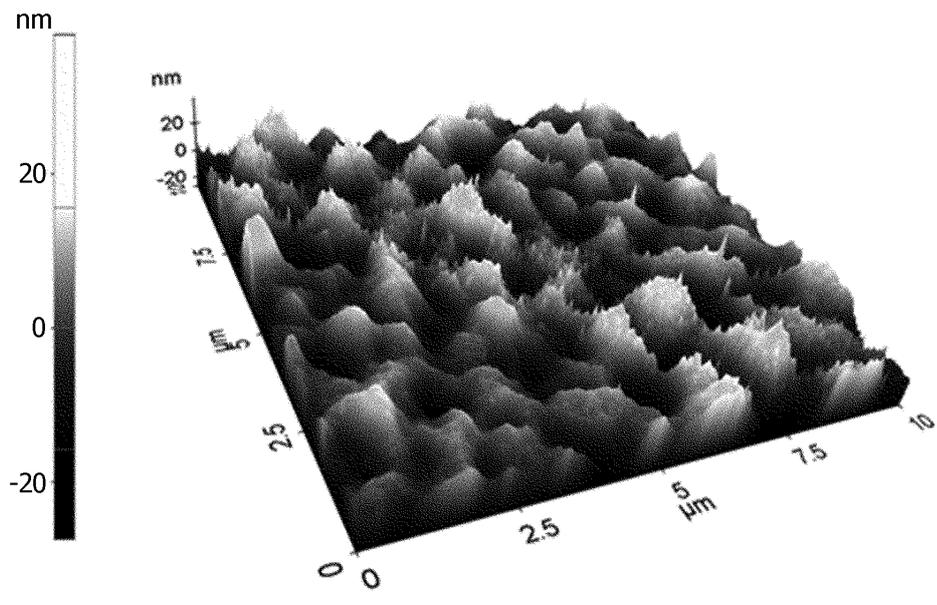
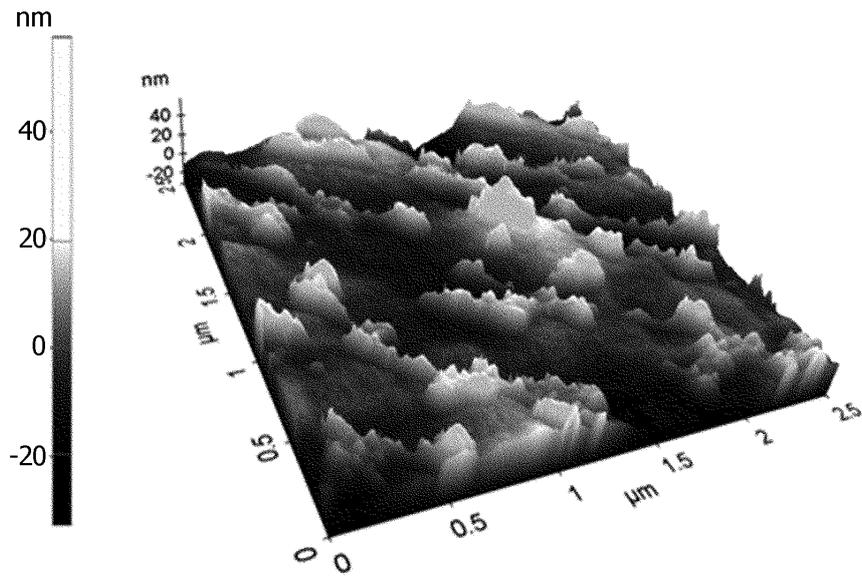
도면5



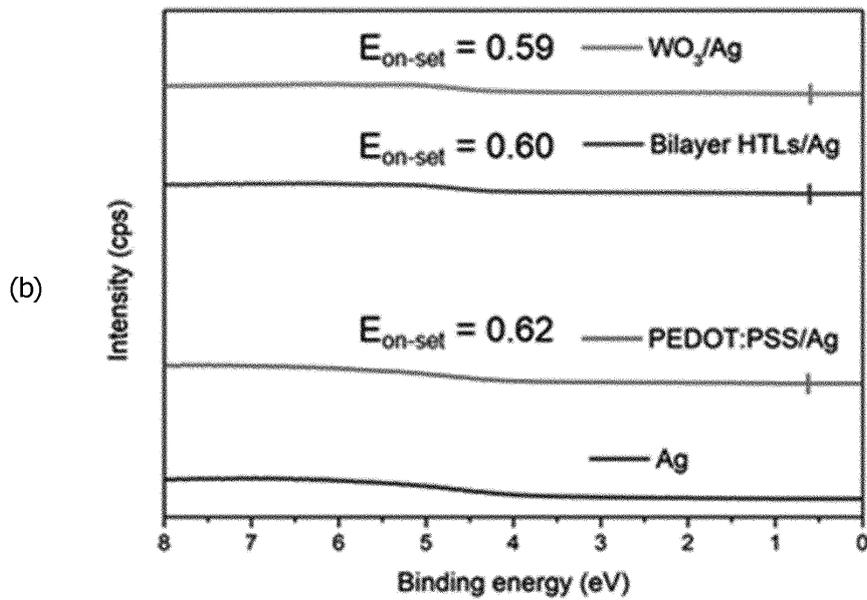
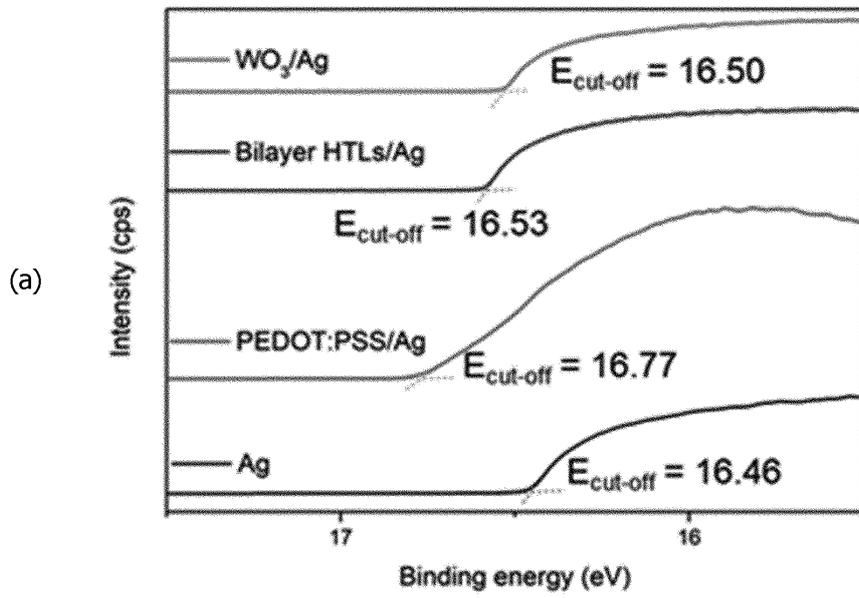
도면6



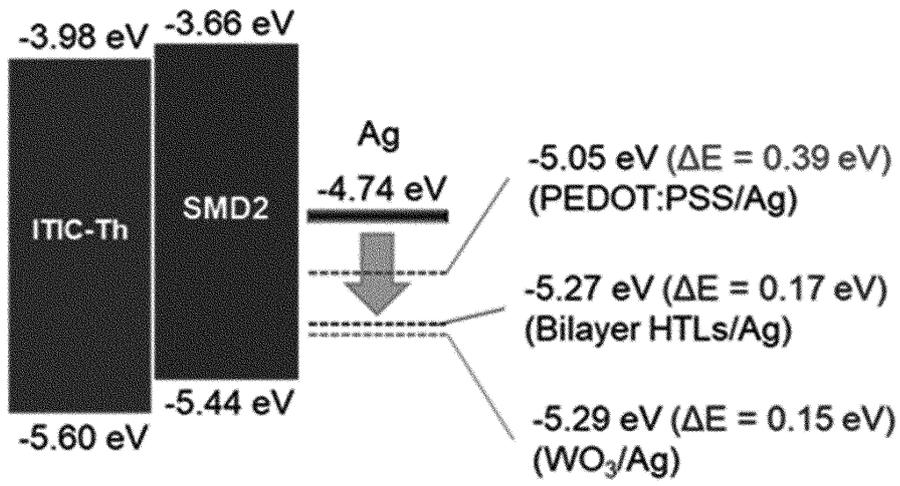
도면7



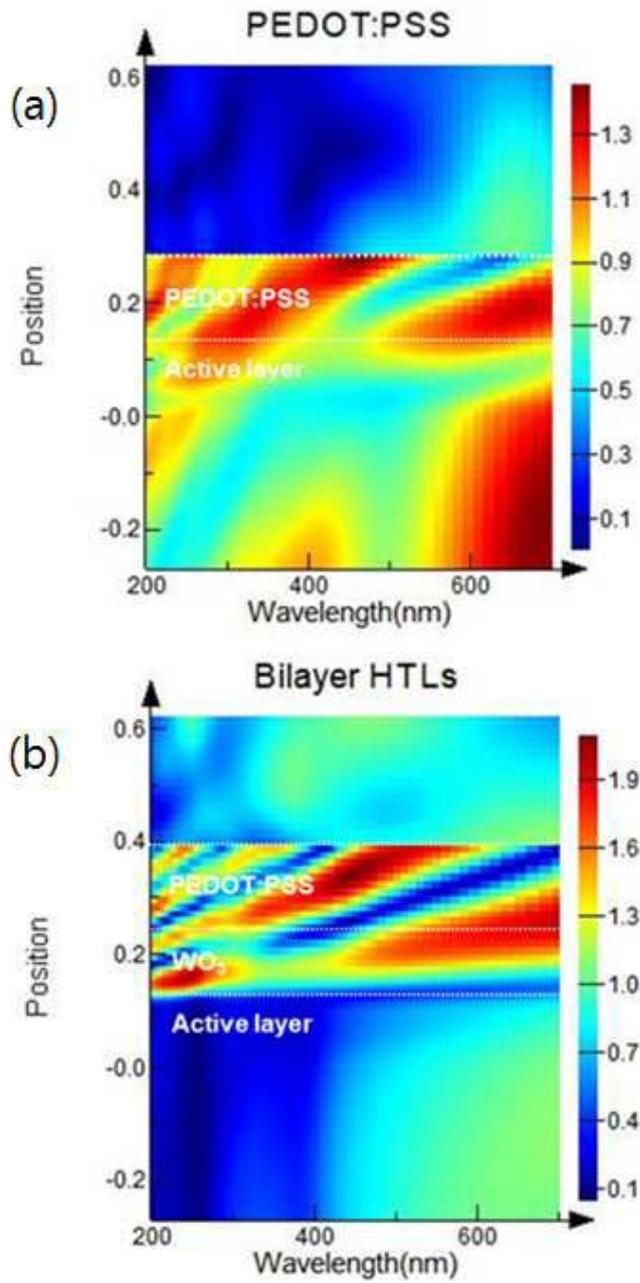
도면8



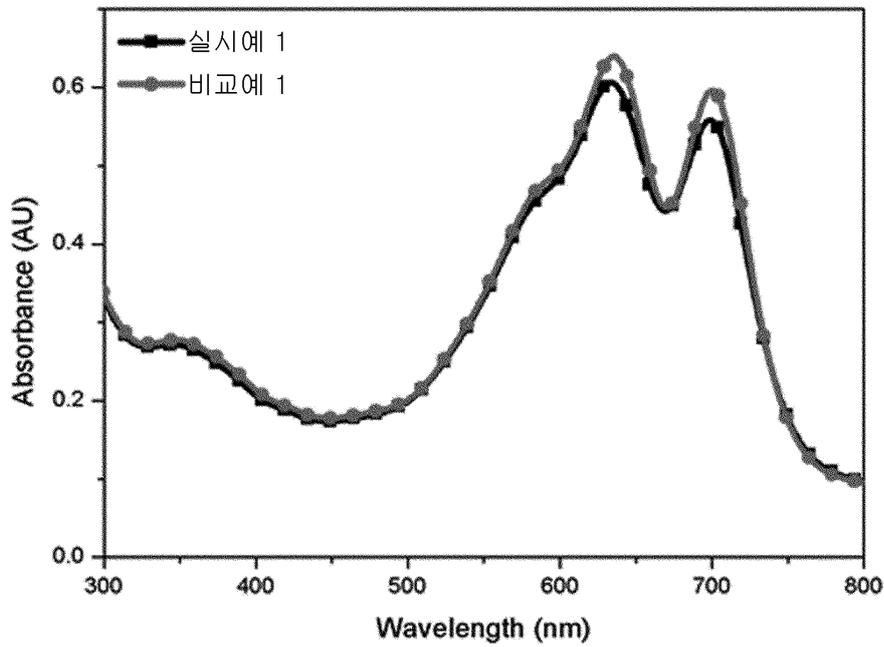
도면9



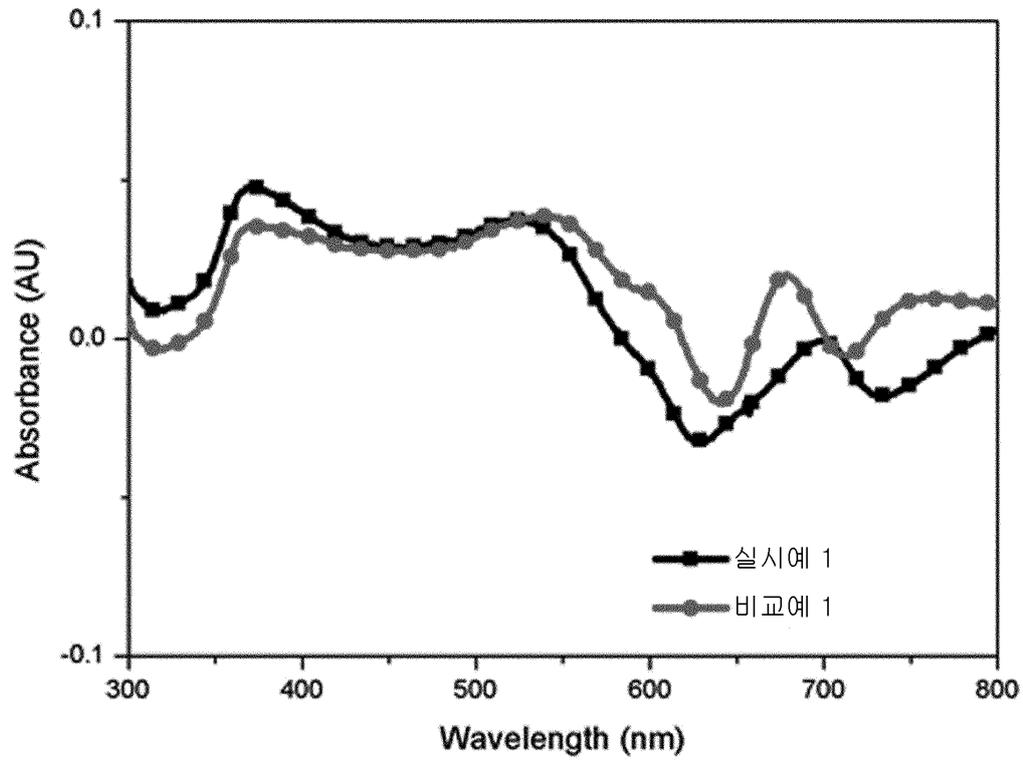
도면10



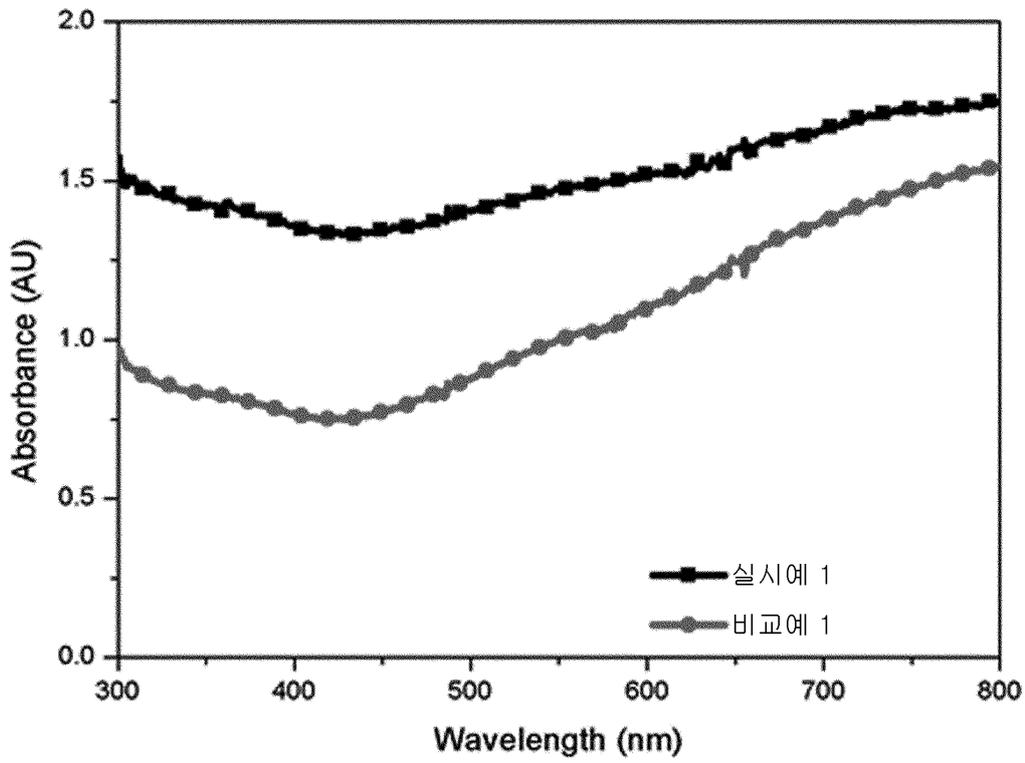
도면11



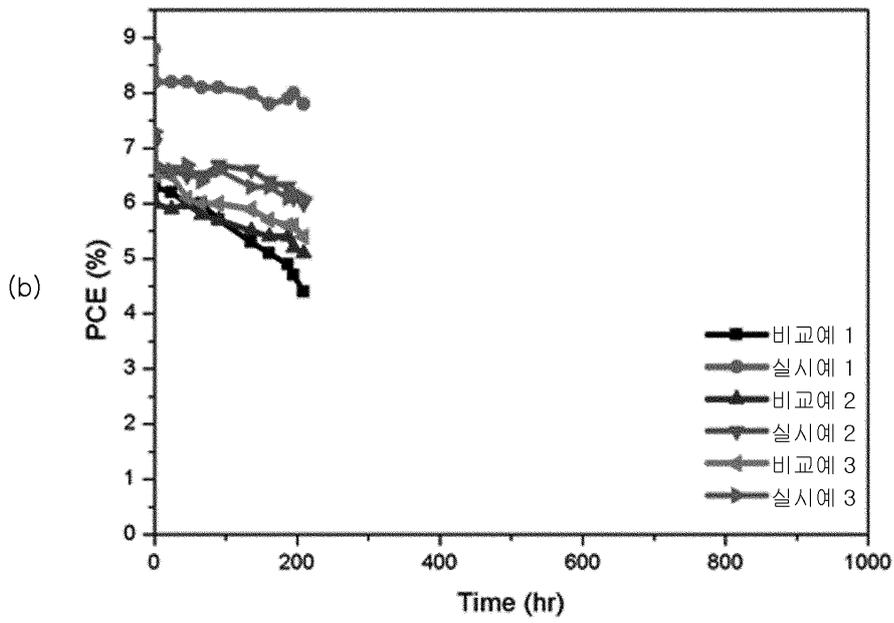
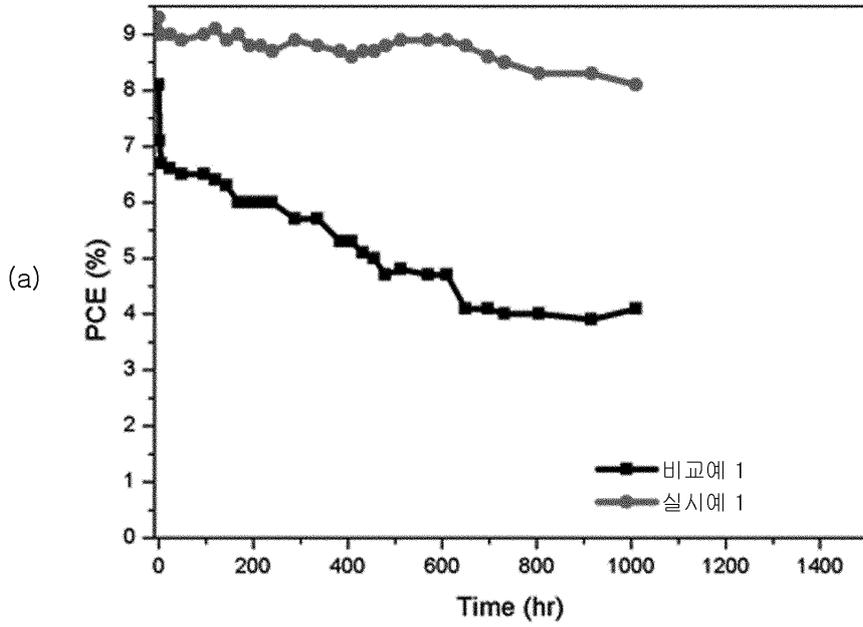
도면12



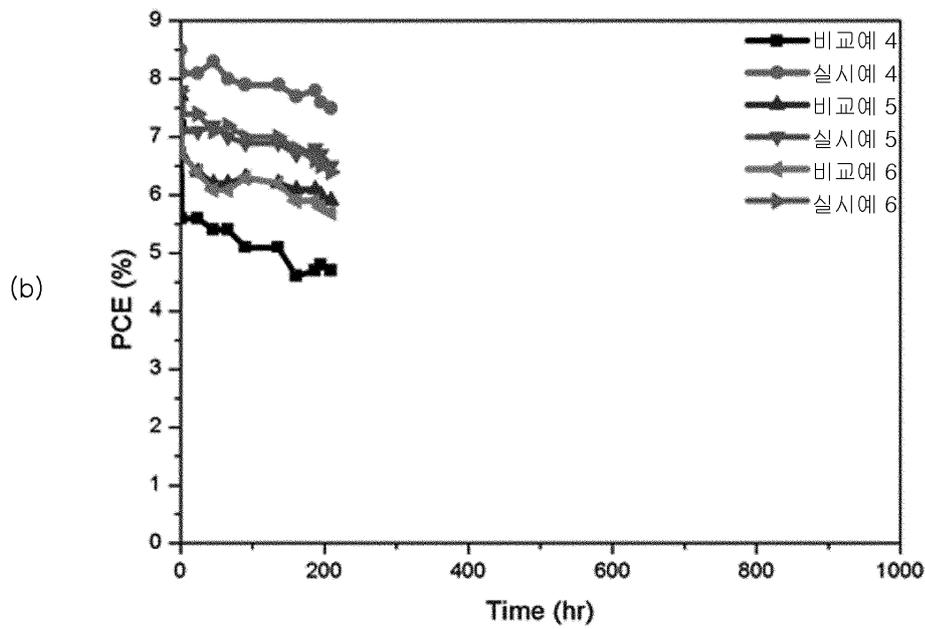
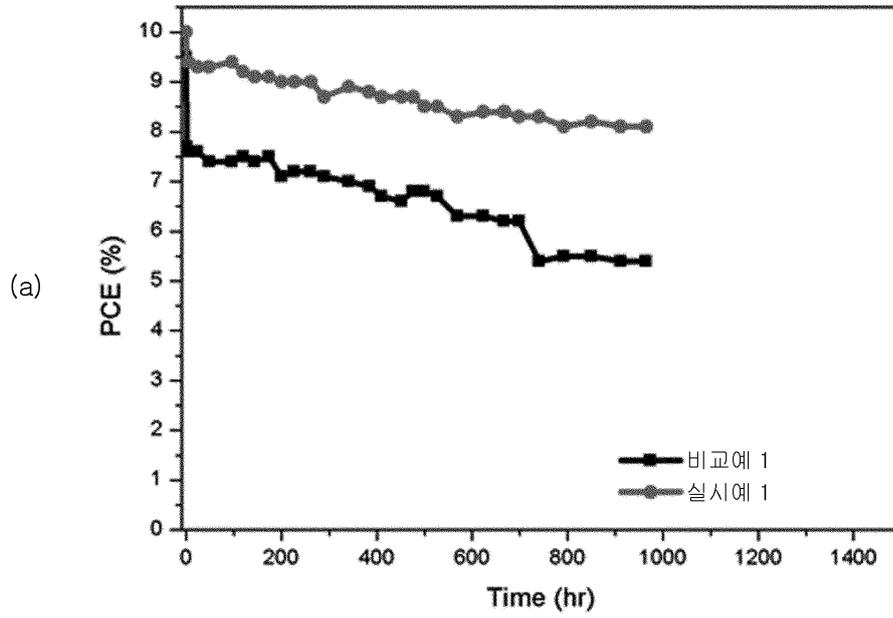
도면13



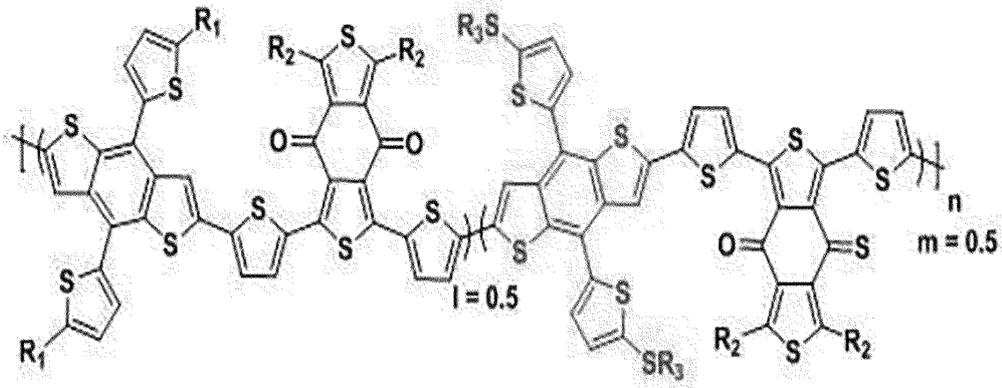
도면14



도면15



도면16



SMD2( $R_1, R_2, R_3=2$ -Ethylhexyl)

