	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0031353 (43) 공개일자 2014년03월12일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01L 31/072 (2006.01) H01L 31/18 (2006.01)		(71) 출원인 연세대학교 산학협력단 서울특별시 서대문구 연세로 50, 연세대학교 (신촌동)
(21) 출원번호	10-2014-0013413(분할)	(72) 발명자 백홍구 서울 강남구 압구정로29길 71, 23동 202호 (압구정동, 현대아파트) 정운룡 서울 서대문구 신촌동 134 오진영 서울특별시 서대문구 신촌동 연세대학교 제2공학관 225호
(22) 출원일자	2014년02월06일	(74) 대리인 이채형, 김승욱
심사청구일자	없음	
(62) 원출원	특허 10-2012-0013151	
원출원일자	2012년02월09일	
심사청구일자	2012년02월09일	

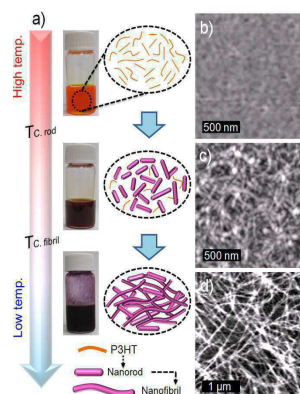
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **벌크 이종접합형 태양전지 및 그 제조방법**

(57) 요약

본 발명의 한 가지 양태에 따라서 제공되는 벌크 이종접합형 태양전지는 기관과; 상기 기관 상에 형성되고, 광활성층에서 생성되는 정공이 이동하여 오는 양극층과; 상기 양극층 상에 형성되어, 광활성층으로부터 비롯되는 전자와 정공이 재결합하는 것을 방지하는 제1 재결합 방지층과; 상기 재결합 방지층 상에 형성되어, 전자와 정공을 생성하는 광활성층과; 상기 광활성층 상에 형성되고, 광활성층으로부터 비롯되는 전자와 정공이 재결합하는 것을 방지하는 제2 재결합 방지층과; 광활성층에서 생성되는 전자가 이동하여 오는 음극층을 포함하고, 상기 광활성층은 poly(3-hexylthiophene)(P3HT)를 포함하고, 상기 P3HT는 나노미터 크기의 직경과 마이크로미터 크기의 길이를 갖는 나노소섬유(nanofibrils)들이 상호 결합되어 네트워크 구조를 형성하고 있는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2011-0029856
부처명	교육과학기술부
연구사업명	중견연구자지원사업(도약 연구사업)
연구과제명	액정성 자기조립법을 이용한 나노와이어의 정렬 및 전기적 특성평가
기 여 율	1/2
주관기관	연세대학교 산학협력단
연구기간	2011.09.01 ~ 2012.08.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2011-8-0139
부처명	교육과학기술부
연구사업명	선도연구센터-이공학분야(SRC/ERC)
연구과제명	패턴집적형 능동폴리머 소재센터
기 여 율	1/2
주관기관	연세대학교 산학협력단
연구기간	2011.03.01 ~ 2012.02.29

특허청구의 범위

청구항 1

기관과;

상기 기관 상에 형성되고, 광활성층에서 생성되는 정공이 이동하여 오는 양극층과;

상기 양극층 상에 형성되어, 광활성층으로부터 비롯되는 전자와 정공이 재결합하는 것을 방지하는 제1 재결합 방지층과;

상기 재결합 방지층 상에 형성되어, 전자와 정공을 생성하는 광활성층과;

상기 광활성층 상에 형성되고, 광활성층으로부터 비롯되는 전자와 정공이 재결합하는 것을 방지하는 제2 재결합 방지층과;

광활성층에서 생성되는 전자가 이동하여 오는 음극층

을 포함하고,

상기 광활성층은 용매와 용해도 파라미터 차이($\Delta\delta$)를 갖는 고분자 재료를 포함하고, 상기 광활성층에서 상기 고분자 재료는 적어도 일부가 나노미터 크기의 직경과 마이크로미터 크기의 길이를 갖는 나노소섬유(nanofibrils) 형태로 상호 결합되어 네트워크 구조를 형성하고 있는 것을 특징으로 하는 벌크 이중접합형 태양 전지.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 고분자 재료는 상기 용매에서 가열과 냉각에 따라 용해도 차이를 나타내는 이력 곡선을 형성하는 것을 특징으로 하는 벌크 이중접합형 태양전지.

청구항 3

청구항 2에 있어서, 상기 광활성층은 상기 고분자 재료와 용매를 포함하는 용액을 상온 이하의 온도로의 냉각 및 상온 이상의 온도로의 온도 상승의 사이클을 거친 후, 상기 용액을 상온에서 상기 제1 재결합 방지층 상에 스핀 코팅 또는 롤러 코팅하여 형성되는 것을 특징으로 하는 벌크 이중접합형 태양전지

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서, 상기 고분자 재료는 자기 조립성(self-assembly)을 갖는 반도체 고분자 재료인 것을 특징으로 하는 벌크 이중접합형 태양전지.

청구항 5

청구항 4에 있어서, 상기 고분자 재료는 poly(3-hexylthiophene)(P3HT)인 것을 특징으로 하는 벌크 이중접합형 태양전지.

청구항 6

청구항 5에 있어서, 상기 용매는 상기 P3HT의 용해도 파라미터(δ)와의 차이($\Delta\delta$)가 0.5 이상인 용매인 것을 특징으로 하는 벌크 이중접합형 태양전지.

청구항 7

청구항 6에 있어서, 상기 용매는 상기 P3HT의 용해도 파라미터(δ)와의 차이($\Delta\delta$)가 0.7 이상인 용매인 것을 특징으로 하는 벌크 이중접합형 태양전지.

청구항 8

청구항 7에 있어서, 상기 용매는 m-xylene 또는 p-xylene인 것을 특징으로 하는 벌크 이중접합형 태양전지.

청구항 9

벌크 이중접합형 태양전지 제조 방법으로서,

기판을 준비하는 단계와,

상기 기판 상에 광활성층에서 생성되는 정공이 이동하여 오는 양극층을 형성하는 단계와,

광활성층으로부터 비롯되는 전자와 정공이 재결합하는 것을 방지하는 제1 재결합 방지층을 상기 양극층 상에 형성하는 단계와,

고분자 재료를 용매에 용해시킨 용액에 대해 상온 이하의 온도로의 냉각 및 상온 이상의 온도로의 온도 상승의 사이클을 수행한 후 상기 용액을 상온에서 상기 제1 재결합 방지층 상에 스핀 코팅 또는 롤러 코팅하여 광활성층을 형성하는 단계로서, 상기 고분자 재료는 상기 용매와 용해도 파라미터 차이($\Delta\delta$)를 갖는 재료이고, 상기 광활성층에서 상기 고분자 재료는 적어도 일부가 나노미터 크기의 직경과 마이크로미터 크기의 길이를 갖는 나노소섬유(nanofibrils) 형태로 상호 결합되어 네트워크 구조를 형성하고 있는 것인, 상기 광활성층 형성 단계와,

상기 광활성층 상에 상기 광활성층으로부터 비롯되는 전자와 정공이 재결합하는 것을 방지하는 제2 재결합 방지층을 형성하는 단계와,

상기 제2 재결합 방지층 상에 상기 광활성층으로부터 생성되는 전자가 이동하여 오는 음극층을 형성하는 단계

를 포함하고, 상기 광활성층에 대해 어닐링 처리를 하지 않는 것을 특징으로 하는 벌크 이중접합형 태양전지의 제조 방법.

청구항 10

청구항 9에 있어서, 상기 고분자 재료는 상기 용매에서 가열과 냉각에 따라 용해도 차이를 나타내는 이력 곡선을 형성하는 것을 특징으로 하는 벌크 이중접합형 태양전지의 제조 방법.

청구항 11

청구항 9 또는 청구항 10에 있어서, 상기 고분자 재료는 자기 조립성(self-assembly)을 갖는 반도체 고분자 재료인 것을 특징으로 하는 벌크 이중접합형 태양전지의 제조 방법.

청구항 12

청구항 11에 있어서, 상기 고분자 재료는 poly(3-hexylthiophene)(P3HT)인 것을 특징으로 하는 벌크 이중접합형 태양전지의 제조 방법.

청구항 13

청구항 12에 있어서, 상기 용매는 상기 P3HT의 용해도 파라미터(δ)와의 차이($\Delta\delta$)가 0.5 이상인 용매인 것을 특징으로 하는 벌크 이중접합형 태양전지의 제조 방법.

청구항 14

청구항 13에 있어서, 상기 용매는 상기 P3HT의 용해도 파라미터(δ)와의 차이($\Delta\delta$)가 0.7 이상인 용매인 것을 특징으로 하는 벌크 이중접합형 태양전지의 제조 방법.

청구항 15

청구항 14에 있어서, 상기 용매는 m-xylene 또는 p-xylene인 것을 특징으로 하는 벌크 이중접합형 태양전지의 제조 방법.

명세서

기술분야

본 발명은 벌크 이중접합형 태양전지 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 신규의 방식으로 활

[0001]

성층(active layer)을 제조하는 방법, 이를 이용한 벌크 이종접합형 태양전지 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 지난 수십년 동안, 폴리머 기반 유기 광전지(OPV) 소자는 그 낮은 제조 비용, 현재의 프린팅 프로세스를 채용할 수 있는 능력, 플렉서블 폴리머 기재와의 호환성 때문에 집중적으로 연구되어 왔다. 폴리머 반도체에서의 엑시톤(exciton)의 강한 결합 에너지는 캐리어의 해리(dissociation) 및 확산을 억제하여, 낮은 광전지 변화 효율을 야기한다. 이러한 장애는 벌크 이종접합을 채용함으로써 크게 개선되었다. 도너와 억셉터 사이의 나노크기의 상호투과성 네트워크(nanoscale interpenetrating network)는 엑시톤의 해리와 캐리어의 수송을 개선하는 도너/억셉터 계면을 생성한다.
- [0003] 한편, 유연한 특성을 갖는 플렉서블한 저비용의 광전지 디바이스(photovoltaic devices)에 대한 요구가 폴리머 기반 유기 태양전지에서 관심을 받고 있다. 롤-투-롤(roll-to-roll), 잉크젯, 스프레이 및 스크린 프린팅과 같은 현재의 프린팅 기법 및 폴리머 기재에 대한 상기 폴리머의 양립성(compatibility)은 무기 기반 태양전지에 비하여 유리한 것으로 평가되고 있다. 현재, 대부분의 벌크 이종접합형(BHJ) 태양전지는 [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM) 및 poly(3-hexylthiophene)(P3HT) 또는 그 유도체에 기반하고 있다(예컨대, 등록특허 제10-1003109호 참조). 지금까지, 이러한 부분규칙적(regioregular) P3HT 및 PCBM은 주로 전자 도너 및 억셉터 물질로서 연구되어 왔다. 최근, 대면적 폴리머 태양전지의 경우, 실용적인 광전지 디바이스를 실현할 수 있는 가능성을 보여주었고 또 그 가능성을 증대시켰다.
- [0004] 그러나, 현재의 프린팅 기법을 이용하여 폴리머 태양전지를 산업화하는 데에 여러 장애가 있다. 재료 및 구조와 관련하여, 낮은 전류 밀도(J_{sc}), 낮은 개방 회로 전압(V_{oc}), 환경(산소, 습도, 빛, 열)에 대한 낮은 안정성이 문제가 되고 있다. 폴리머 태양전지의 낮은 전류 밀도는 π -결합된(conjugated) 반도체 폴리머 결정에서의 엑시톤의 짧은 확산 거리(약 10 nm) 및 느린 홀 수송(hole transport)에 기인한다. 전류 밀도는 벌크 이종접합(BHJ)의 개념을 고려하여 크게 개선되었다. 도너 상 및 억셉터 상 사이의 상호투과성 네트워크 구조(intrepenetrating network structure)는 접합 영역(junction area)을 확장함으로써 상기 짧은 확산 길이를 보상할 수 있었다. 밴드 정렬성(band alignment)이 좋은 낮은 밴드 갭의 폴리머를 사용하면, V_{oc} 를 개선할 수 있지만 디바이스의 J_{sc} 는 여전히 매우 낮다.
- [0005] 분자 구조를 조정하거나 또는 폴리머의 결정 구조를 제어하면 상기 안정성이 개선될 수도 있다. 즉 스핀 코팅이나 프린팅에 의해 얻어지는 초기 P3HT/PCBM 복합체 박막을 어닐링하여, P3HT의 결정성을 향상시키고, 삼투 경로(percolation path)를 뚜렷하게 한다. 즉 스핀 코팅 방식으로 형성된 박막은 그 용매가 증발하여 비평형 상태에 있게 되는데, 이러한 상태에서 어닐링을 하면 결정성이 증가하여, 변환 효율을 증대시킨다. 상기 열 어닐링에 의해 증대된 변환 효율로 상 분리의 평형 기하 형태(equilibrium morphology)를 얻기는 하지만, 상기 프로세스에 의해 원하지 않게도 본질적으로 n-type인 PCBM이 PEDOT:PSS 층으로 이동하여 광 변환 효율이 저하되고, PCBM은 큰 집단 형태로 뭉쳐진다(응집). 이러한 문제는 예상한 것보다 훨씬 더 변환 효율을 제한한다.
- [0006] 또한, 비용 효과적인 프린팅 가능한 디바이스와 관련하여, 활성층의 약 100 nm 레벨의 두께에서 열적 어닐링 또는 용매 어닐링 및 전류 최적화는 현재의 프린팅 프로세스와 양립되지 않고 있다. 따라서, 상기 어닐링은 제거할 필요성이 있다. 그러나, 많은 연구에 있어서, 코팅된 대로의 BHJ 필름을 열적 또는 용매 어닐링하여 사후 결정화(post crystallization)하는 것이 이용된다. 상기한 바와 같이, 어닐링은 BHJ 태양전지에서 폴리머 상의 결정화를 효과적으로 증대시켜, 전하 이동 및 변환 효율을 개선할 수 있다. 그러나, 어닐링은 통상 PCBM 상의 거대상 분리(macrophase separation)를 야기하고, 이로 인해 상기한 바와 같이 원하지 않는 조성의 분포가 야기된다. 또한, 어닐링 없이 효율적인 BHJ 태양전지를 제조할 수 있다면, 이는 비용면에서 더 효과적이다. 현재의 프린팅 기법에 의해 일상적으로 얻어질 수 있는 활성층의 최소 두께는 약 600 nm이고, 따라서 폴리머 태양전지의 활성층은 그 유사한 두께에서 최적화되어야 한다. 이러한 프로세스 이슈를 해결하기 위해, 새로운 제조 방법이 요구된다.

[0007] 도너 상(donor phase)에 대한 대안으로서, 폴리머 나노소섬유(nanofibrils)를 사용하는 것이 제안된다. 코팅된 필름을 사후 어닐링하는 종래의 프로세스에 있어서, 작은 크기의 P3HT 결정의 성장은 긴-거리의 π - π 스택킹(stacking)을 갖는 방향성 성장을 방해한다. 폴리머 나노상(nanophase)의 랜덤한 결정 배향(orientation)은 홀 이송을 제한하고 전하의 재결합을 증대시킨다. 대조적으로, P3HT 나노소섬유는 방향성 있는 π - π 스택킹을 통해 홀 이송을 개선한다는 것이 발견되었고 엑셉터 상으로부터 나노스케일의 분리를 효과적으로 달성한다. 이와 관련하여, P3HT 나노소섬유를 성장시키는 여러 방법이 제안되고 있지만, 너무나 많은 시간을 필요로 하여, 현재의 프린팅 프로세스에 적용할 수 없다는 근본적인 한계를 갖고 있다. 따라서, 나노소섬유 접근법의 이점 전체를 이용하기 위하여, P3HT 나노소섬유 및 PCBM의 복합물을 생성하는 간단하고도 빠른 프로세스가 필요하다. 또한, 코팅된 대로의 활성층은 두께와 관련하여 큰 허용 한도를 가져야 하고(즉, BHJ 태양전지에서 프린팅 기법에 의해 활성층 형성하는 경우, 그 두께를 감소시키는 데에는 일정한 한계가 있다. 따라서, 활성층은 소정 두께 이상으로 형성할 수 밖에 없게 되는데, 두께가 증가함에 따라 저항이 증가하게 되지만(BHJ 태양전지에서 전류는 두께 방향, 즉 수직 방향으로 흐르므로, 두께가 증가함에 따라 그 저항도 증가) 그러한 두께에 따른 저항 증가에 대해 소정의 저항성을 갖고 있어야 한다), 그 기하 형태(morphology)는 어닐링이 필요 없는 디바이스를 달성하기 위해 원하는 형태에 가까워야 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기한 종래 기술에서 나타나는 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 그 한 가지 목적은 이종접합형 태양전지에서 광활성층으로 이용되는 이종 물질 중 P3HT를 상온에서 나노소섬유 형태로 성장시켜 태양전지의 특성을 향상시킬 수 있는 나노소섬유 기반 광활성층 제조 방법, 이를 이용한 벌크 이종접합형 태양전지 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 상온에서 P3HT를 나노소섬유 형태로 간단하고 빠르게 성장시킬 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 또 다른 목적은 상온에서 나노소섬유 형태로 유지되기가 어려운 P3HT를 간단한 열적 사이클을 이용하여 P3HT를 상온에서 비정질 또는 나노로드 형태가 아닌 나노소섬유 형태로 유지하고, 이를 이용하여 광활성층을 제조하는 방법, 이를 이용한 벌크 이종접합형 태양전지 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 또 다른 목적은 광활성층의 결정성을 향상시키기 위하여 종래에 수행하였던 열 어닐링 과정 없이도, 태양전지의 광 변환 효율을 향상시킬 수 있는 P3HT 나노소섬유 기반 광활성층 제조 방법 및 이를 이용한 벌크 이종접합형 태양전지 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 또 다른 목적은 고분자, 예컨대 자기 조립성(self-assembly)을 갖는 반도체 고분자가 용매와의 용해도 차이 및 온도에 따른 이력을 이용하여, 상기 고분자를 상온에서 나노소섬유 형태로 성장시킬 수 있는 제조 방법 및 이를 이용하여 전자소자를 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 한 가지 양태에 따라서 제공되는 벌크 이종접합형 태양전지는 기판과; 상기 기판 상에 형성되고, 광활성층에서 생성되는 정공이 이동하여 오는 양극층과; 상기 양극층 상에 형성되어, 광활성층으로부터 비롯되는 전자와 정공이 재결합하는 것을 방지하는 제1 재결합 방지층과; 상기 재결합 방지층 상에 형성되어, 전자와 정공을 생성하는 광활성층과; 상기 광활성층 상에 형성되고, 광활성층으로부터 비롯되는 전자와 정공이 재결합하는 것을 방지하는 제2 재결합 방지층과; 광활성층에서 생성되는 전자가 이동하여 오는 음극층을 포함하고, 상기 광활성층은 용매와 용해도 파라미터 차이($\Delta\delta$)를 갖는 고분자 재료를 포함하고, 상기 광활성층에서 상기 고분자 재료는 적어도 일부가 나노미터 크기의 직경과 마이크로미터 크기의 길이를 갖는 나노소섬유(nanofibrils) 형태로 상호 결합되어 네트워크 구조를 형성하고 있는 것을 특징으로 한다.

- [0014] 한 가지 실시예에 있어서, 상기 고분자 재료는 상기 용매에서 가열과 냉각에 따라 용해도 차이를 나타내는 이력 곡선을 형성할 수 있다.
- [0015] 한 가지 실시예에 있어서, 상기 광활성층은 상기 고분자 재료와 용매를 포함하는 용액을 상온 이하의 온도로의 냉각 및 상온 이상의 온도로의 온도 상승의 사이클을 거친 후, 상기 용액을 상온에서 상기 제1 재결합 방지층 상에 스핀 코팅 또는 롤러 코팅에 의해 형성될 수 있다.
- [0016] 한 가지 실시예에 있어서, 상기 고분자 재료는 자기 조립성(self-assembly)을 갖는 반도체 고분자 재료일 수 있고, 바람직하게는 poly(3-hexylthiophene)(P3HT)일 수 있다.
- [0017] 한 가지 실시예에 있어서, 상기 용매는 상기 P3HT의 용해도 파라미터(δ)와의 차이($\Delta\delta$)가 0.5 이상, 바람직하게는 0.7 이상인 용매일 수 있다.
- [0018] 한 가지 실시예에 있어서, 상기 용매는 m-xylene 또는 p-xylene일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 다른 양태에 따라서 제공되는 벌크 이종접합형 태양전지 제조 방법은 기판을 준비하는 단계와, 상기 기판 상에 광활성층에서 생성되는 정공이 이동하여 오는 양극층을 형성하는 단계와, 광활성층으로부터 비롯되는 전자와 정공이 재결합하는 것을 방지하는 제1 재결합 방지층을 상기 양극층 상에 형성하는 단계와, 고분자 재료를 용매에 용해시킨 용액에 대해 상온 이하의 온도로의 냉각 및 상온 이상의 온도로의 온도 상승의 사이클을 수행한 후 상기 용액을 상온에서 상기 제1 재결합 방지층 상에 스핀 코팅 또는 롤러 코팅하여 광활성층을 형성하는 단계로서, 상기 고분자 재료는 상기 용매와 용해도 파라미터 차이($\Delta\delta$)를 갖는 재료이고, 상기 광활성층에서 상기 고분자 재료는 적어도 일부가 나노미터 크기의 직경과 마이크로미터 크기의 길이를 갖는 나노소섬유(nanofibrils) 형태로 상호 결합되어 네트워크 구조를 형성하고 있는 것인, 상기 광활성층 형성 단계와, 상기 광활성층 상에 상기 광활성층으로부터 비롯되는 전자와 정공이 재결합하는 것을 방지하는 제2 재결합 방지층을 형성하는 단계와, 상기 제2 재결합 방지층 상에 상기 광활성층으로부터 생성되는 전자가 이동하여 오는 음극층을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 한다.
- [0020] 한 가지 실시예에 있어서, 상기 고분자 재료는 상기 용매에서 가열과 냉각에 따라 용해도 차이를 나타내는 이력 곡선을 형성할 수 있다.
- [0021] 한 가지 실시예에 있어서, 상기 고분자 재료는 자기 조립성(self-assembly)을 갖는 반도체 고분자 재료(poly(3-hexylthiophene)(P3HT))일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 다른 양태에 따라서, 상온에서 용매 중에 나노소섬유 형태로 존재하는 고분자 재료를 포함하는 전자 소자 제조용 용액이 제공된다. 상기 고분자 재료는 상기 용매와 소정의 용해도 파라미터 차이($\Delta\delta$)를 나타내는 고분자 재료이고, 상기 용액은 상온 이하의 온도로의 냉각 과정과 상온 이상의 온도로의 온도 상승 과정의 사이클을 거쳐 제조된 용액이며, 상기 고분자 재료는 상기 사이클에서 온도에 따라 용해도 차이를 나타내는 이력곡선을 형성하는 고분자 재료이며, 상기 용액 중에서 상기 고분자 재료는 나노미터 크기의 직경과 나노미터 크기의 길이를 갖는 나노로드(nanorods)와 나노미터 크기의 직경과 마이크로미터 크기의 길이를 갖는 나노소섬유(nanofibrils)의 형태로 존재하는 것을 특징으로 한다.
- [0023] 한 가지 실시예에 있어서, 상기 고분자 재료는 자기 조립성(self-assembly)을 갖는 반도체 고분자 재료(예컨대, poly(3-hexylthiophene)(P3HT))일 수 있다.

[0024] 한 가지 실시예에 있어서, 상기 용매는 상기 P3HT의 용해도 파라미터(δ)와의 차이($\Delta\delta$)가 0.5 이상, 바람직하게는 0.7 이상인 용매일 수 있다.

[0025] 한 가지 실시예에 있어서, 상기 용액은 태양전지의 광활성층 제조에 사용될 수 있다.

[0026] 본 발명의 다른 양태에 따라서, (a) 고분자 재료가 용매에 용해된 용액을 준비하는 단계로서, 상기 고분자 재료는 상기 용매에 대해 용해도 파라미터 차이($\Delta\delta$)를 갖는 재료이고, 상기 용매에서 가열과 냉각에 따라 용해도 차이를 나타내는 이력 곡선을 형성하는 것인, 상기 용액 준비 단계와, (b) 상기 용액에 대해 상온 이하의 온도로의 냉각 및 상온 이상의 온도로의 온도 상승의 사이클을 수행하는 단계로서, 상기 냉각 중 상기 고분자 재료는 나노미터 크기의 직경과 나노미터 크기의 길이를 갖는 나노로드(nanorods)와 나노미터 크기의 직경과 마이크로미터 크기의 길이를 갖는 나노소섬유(nanofibrils)의 형태로 성장하는 것인, 상기 사이클을 수행하는 단계와, (c) 상기 사이클을 거친 용액을 전자 소자 중의 특정의 층 형태로 스핀 코팅 또는 롤러 코팅하여 활성층을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 형성된 활성층에서 상기 고분자 재료의 나노소섬유들이 상호 결합되어 네트워크 구조를 형성하고 있는 것인, 전자소자 제조 방법이 제공된다.

[0027] 한 가지 실시예에 있어서, 상기 활성층은 태양전지의 광활성층일 수 있다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 따라서, 종래와는 전혀 다른 방식으로 빠르고 쉽게 BHJ 태양전지의 광활성층을 형성할 수 있다. P3HT가 용해된 용액을 냉각과 가열의 사이클을 통해 나노소섬유를 형성하고, 이 용액을 스핀 코팅이나 롤러 프린팅을 이용하여 재결합 방지층 상에 광활성층을 형성하면, 나노소섬유들이 상호 결합된 네트워크 구조를 형성한다. 종래 기술과 달리, 광활성층을 어닐링 처리하여 결정화하는 단계를 필요로 하지 않아 어닐링 처리와 관련한 공정이나 비용의 절감이 가능하다. 또, 종래 기술과 달리, 나노소섬유들이 광활성층에 네트워크 형태로 존재하여, 전하의 이동을 촉진시켜, 광 변환 효율을 크게 개선할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 용액의 온도가 감소함에 따라 P3HT 사슬이 무작위(random) 코일 형태에서 나노로드(nanorods) 및 나노소섬유(nanofibrils) 형태로 변화되는 것을 개략적으로 보여주는 도면이다.

도 2는 냉각(-20℃) 및 가열(40℃)의 사이클 중에 P3HT 용액의 UV-가시광선 흡수 스펙트럼을 보여주는 도면이다 ((a)는 chlorobenzene 용매, (b)는 m-xylene 용매).

도 3은 m-xylene 용매 중의 P3HT 용액의 3개 피크(P_1 , P_2 , P_3)의 피크를 분해한 것과, 여러 용매에서의 피크 면적의 상대 비 및 강도의 상대 비율(P_3^*/P_1^*)을 보여주는 도면이다.

도 4는 냉각(-20℃) 및 가열(40℃)의 사이클 중에 여러 유기 용매의 UV-가시광선 흡수 스펙트럼을 보여주는 도면이다.

도 5는 여러 P3HT 용액에서의 피크 강도 비율(P_3^*/P_1^*)의 온도에 따른 이력 곡선(hysteresis)을 보여주는 도면이다.

도 6의 (a)는 여러 용매의 용해도 파라미터(δ) 및 P3HT와의 용해도 파라미터 차이($\Delta\delta$)를 보여주는 도면이고, (b)는 605 nm 부근에서의 어깨 피크(P_3)와 450 nm에서의 메인 피크(P_1)의 이력 곡선 면적을 보여주며, (c)는 $(\Delta\delta)^2$ 에 따른 이력 곡선의 면적을 보여주는 도면이다.

도 7의 (a)는 -20℃로부터 40℃로의 가열시 여러 P3HT 용액으로부터 얻어지는 P_3/P_1 곡선이고, (b)는 냉각 및 가열의 사이클 중에 여러 용액 중의 P3HT의 기하 형태를 보여주는 도면이다.

도 8은 용액((a) 클로로벤젠, (b) m-xylene) 중의 P3HT 농도의 함수로서 P3HT 용액의 UV-가시광선 흡수 스펙트럼을 보여주며, (c)는 여러 용매 중의 P3HT 농도의 함수로서 피크 강도 비율(P_3^*/P_1^*)의 변화를 보여주는 도면이다.

도 9의 (a) 내지 (d)는 0.01 wt%부터 2 wt%의 용액 농도의 함수로서 P3HT 용액의 UV-가시광선 흡수 스펙트럼을 보여주며((a)는 chloroform, (b)는 o-xylene, (c)는 toluene, (d)는 p-xylene), (e)는 여러 용액으로부터 얻어지는 박막의 흡수 스펙트럼을 보여준다.

도 10은 -20℃로의 냉각 및 40℃로의 가열의 사이클 후의 용액으로 제조한 스핀-코팅된 P3HT 박막의 AFM 이미지이다((a) 클로로벤젠(chlorobenzene), (b) 클로로포름(chloroform), (c) 오쏘-자일렌(o-xylene), (d) 톨루엔(toluene), (e) 메타-자일렌(m-xylene), (f) 파라-자일렌(p-xylene)).

도 11은 0℃로의 냉각 및 40℃로의 가열의 사이클 후의 m-xylene 용액으로 제조한 스핀 코팅된 P3HT 나노소섬유의 TEM 이미지이다.

도 12의 (a)는 혼합 박막 중 P3HT (100)의 out-of-plane x-선 회절 강도를 보여주며, (b)는 (100) 면의 2θ 각도 및 층간 간격의 변화를 보여준다.

도 13은 P3HT 나노소섬유 및 PCBM의 복합물 박막의 TEM 이미지이다.

도 14는 각 용액 온도(실온, 0℃, -15℃)에서 P3HT:PCBM 박막의 UV-가시광선 흡수 스펙트럼을 보여주는 도면이다((a)는 초기 박막, (b)는 열 어닐링 처리된 박막).

도 15의 (a)는 BHJ 태양전지 디바이스의 구조를 개략적으로 보여주고, (b)는 다양한 용액으로부터 제조한 여러 활성층으로부터 얻어진 J-V 곡선을 나타내며, (c)는 해당 태양 전지의 광 변환 효율(PCE)을 보여주는 도면이다.

도 16은 P3HT 나노소섬유:PCBM 복합물 박막의 두께에 대한 전류 밀도-전압(J-V) 곡선의 의존성을 보여주는 도면으로서, 용매는 모두 m-xylene이다.

도 17의 (a)는 롤러 프린팅에 의해 제조한 광전지 소자의 J-V 곡선이고, (b)는 상기 소자의 활성층 면적에 대한 PCE의 의존성을 보여주는 도면이다.

도 18은 거친 환경에서의 나노소섬유 기반 태양전지의 안정성 시험 결과를 보여주는 도면으로서, (a)는 불활성 N₂ 환경에서 70℃, 150℃, 200℃에서의 열적 내구성 시험 결과를 보여주고, (b)는 공기 중의 태양 조건(100 mW/cm², AM 1.5)에서의 광 산화 시험(조명 시험) 결과를 보여주며, (c)는 공기 중의 27℃에서, 95%의 습도에서의 습도 노출 시험 결과를 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하에서는 첨부 도면을 참조하여, 본 발명의 바람직한 실시예를 설명한다. 이하의 설명에 있어서, 벌크 이중 접합형(BHJ) 태양전지와 관련하여 이미 널리 알려진 구조, 그 기능, 기술적 용어 등에 대한 설명은 생략한다. 이러한 설명을 생략하더라도, 당업자라면 이하의 설명을 통해 본 발명의 특징적 구성을 쉽게 이해할 수 있을 것이다.

[0031] *종래에는 BHJ 태양전지의 광활성층을 제조함에 있어서, 예컨대 P3HT/PCBM을 포함하는 용액을 소정의 기재 상에 스핀 코팅한 후, 어닐링 열처리를 하여 그 결정성을 증대시켜 왔다. 이때, 광활성층 박막 중에 분포하는 P3HT는 나노로드 또는 나노도메인(나노결정) 형태로 존재한다. 나노로드는 일반적으로 그 직경이 nm 크기이고, 그 길이 역시 nm 크기 이하를 갖는 것으로 정의된다. 그러나, 그 크기가 너무 작아, 입계가 많이 존재하고 따라서 이들이 저항으로 작용하여, 원활한 전류의 흐름을 방해하게 되고 결국 태양전지의 광 변환 효율을 떨어뜨리게 된다.

[0032] 이와 관련하여, 나노로드가 아닌 나노소섬유(nanofibrils)(나노소섬유는 나노로드와 달리, 그 직경이 nm 크기이고 길이가 μm 단위이며, 본 발명에서 나노로드와 나노소섬유는 이러한 기술적 의미로 정의된다) 형태로 P3HT를 성장시켜 광활성층에 이용하고자 하는 시도가 있어 왔다. 그러나, 상기한 바와 같이, 이들 방법은 너무나 많은 시간을 필요로 하여, 현재의 프린팅 프로세스에는 적용할 수 없는 근본적인 한계가 있다. 또한, P3HT 나노소섬

유는 상온에서 그 형태를 유지하기가 어려워, 사실상 P3HT가 나노소섬유 형태로 결정화되어 있는 광활성층을 상온에서 제조할 수가 없고 또 나노소섬유 형태의 P3HT를 포함하는 광활성층을 적용하여 BHJ 태양전지에 적용하지 못하고 있다. 또한, 기존의 프로세스에 따르면, 광활성층에 대하여 반드시 어닐링 열처리를 수행하는 단계를 포함하고 있어, 어닐링에 따른 물질 이동과 이에 따른 효율 저하 그리고 비용 상승이라는 문제점을 나타내고 있다.

[0033] 상기 종래 기술의 문제점과 관련하여, 본 발명에 따르면, 실온 프린팅을 달성하기 위한 저온 프로세스가 제시된다. 본 발명자는 폴리머의 농도가 증가함에 따라 나노소섬유의 성장 키네틱스(kinetics)뿐만 아니라, 여러 용매에서의 냉각 및 가열에서의 P3HT의 용해도 이력(solubility hysteresis)을 연구하였다. 상기 이력 및 성장 키네틱스에 기초하여, 본 발명자는 긴 P3HT 나노소섬유로 구성된 BHJ 태양전지용 실온 코팅을 개발하였다. 성공의 주요 요인은, 온도에 따른 용해도 이력을 이용하여 용액 중에 P3HT 나노로드(및 나노소섬유)를 형성한 것이다. π - π 스택킹의 정도는 냉각 및 가열 사이클에서 용해도 갭(solubility gap)에 비례하였다. 용해도 이력이 큰 용액으로부터 생성된 나노소섬유가 최대의 결정성을 갖고 있어, 어닐링이 없는 BHJ 태양전지를 실온에서 제조할 수 있었다. 나노소섬유 기반 태양전지는 종래의 열적으로 어닐링된 BHJ 태양전지와 비교하여, 개선된 안정성 및 더 큰 태양 변환 효율을 나타내었다. 변환 효율은 활성층의 두께와 관련하여 큰 허용 한도(tolerance)를 나타내었으며, 100 nm 내지 500 nm의 두께에서 거의 동일한 값을 유지하였다.

[0034] 이하에서는 첨부 도면을 참조하여, 본 발명의 구체적인 실시예를 통해 본 발명의 특징들을 더욱 상세하게 설명한다.

[0035] 도 1의 (a)는 용액 온도가 감소함에 따른 P3HT 나노소섬유의 형성을 보여주는 개략도이다. 카메라 이미지는 m-xylene(용매) 중의 P3HT 용액의 예이다(혼합된 상태 그대로의 P3HT 용액에서 P3HT는 거의 비정질 상태로 존재한다). 용액 온도가 40℃에서 -20℃로 감소함에 따라, 용액의 색깔은 밝은 오렌지색에서 자주색(나노로드)으로 그리고 어두운 자주색(나노소섬유)으로 변화하였다. 이는 P3HT 사슬이 랜덤한 코일(거의 비정질의 상태)로부터 나노로드 형태로 그리고 나노소섬유 형태로 그 형태가 변화하였다는 것을 나타낸다. 도 1의 (b), (c) 및 (d)의 AFM(Atomic Force Microscopy) 이미지는 상기 사슬 형태의 각 단계에서의 스핀 코팅된 P3HT 필름을 나타낸다. 도면을 통해 알 수 있는 바와 같이, 냉각에 따른 용해도의 감소는 P3HT 필름의 형태에 큰 차이를 나타내었다.

[0036] 냉각 및 가열(본 발명에서 가열은 인위적인 가열, 저온상태에서 상온으로의 자연스러운 온도 상승, 즉 상온에의 방치도 포함하는 개념이다)의 사이클 동안 P3HT 나노소섬유의 성장 및 용해는 용매의 종류에 크게 의존하였다. 도 2는 2개의 용매, 즉 (a) 클로로벤젠(chlorobenzene)과 (b) m-xylene에 대한 UV-가시광선 스펙트럼의 변화를 보여준다. P3HT의 농도는 0.01 wt%로 고정하였다. 클로로벤젠 중의 P3HT의 흡수율은 용액의 온도에 약하게 의존하였다(도 2a 참조). 상기 용액은 P3HT(P₁)의 결합된 백본(conjugated backbone)에 의해 흡수율이 무시할만한 정도의 편이(shift)를 나타내었다. 560 nm(P₂) 및 604 nm(P₃) 부근에서의 어깨 흡수 피크(shoulder peaks)는 40℃와 -20℃ 사이에서의 냉각 및 가열 사이클 중에 두드러지지 않았다.

[0037] 이와는 대조적으로, m-xylene 용액은 P₁에서 상당한 적색 편이를 나타내었는데, 이는 유효 결합 길이(effective conjugation length)의 증가에 의해 여기 에너지(excitation energy)가 감소하였다는 것을 나타낸다(도 2b 참조). 냉각 프로세스(상단 도면) 중에 어깨 피크가 나타났고, 40℃로의 가열시(하단 도면) 사라졌다. 어깨 피크(P₂, P₃)의 증가는 π - π 상호작용을 의미하는데, 이는 평탄한 싸이오펜 백본(thiophene backbones)의 face-on 스택킹(π - π 스택킹과 실질상 거의 동일한 의미이다)에 의해 P3HT 나노소섬유가 성장하였다는 것을 나타낸다. 한편, 상기과 같은 피크는 분자 진동에 따라 나타나는 피크로서, P₁ 피크는 main peak로서 가장 큰 피크이고, P₂ 및 P₃ 피크는 어깨 피크로서 π - π 스택킹에 따라 거의 비례적으로 증가하여 나타나는 피크이다. 도 3에 나타낸 바와 같이 P₂ 피크는 P₁ 피크와 부분적으로 많이 겹치므로, 본 발명에서는 P₁ 피크와 P₃ 피크의 상대적인

비율을 이용한다. 이에 대해서는 이하에서 상세히 설명한다.

[0038] 나노소섬유의 형성을 정량 비교하기 위하여, P3HT 용액의 UV-가시광선 흡수율 스펙트럼을 도 3a에 도시한 것과 같이, m-xylene 용액에 대하여 3개의 피크로 분해 분석하였다(deconvolution). 피크(P_1 , P_3)는 P3HT 사슬의 농도 및 P3HT 사슬 사이의 π - π 스택킹의 정도에 비례하기 때문에, P_1 과 P_3 사이의 상대적인 흡수율을 이용하여 P3HT 결정의 일차원 성장을 관찰할 수 있었다. 피크 면적(peak area)은 총 체적 흡수(volumetric total absorption)를 나타내고, 가장 큰 피크 강도는 평균 π 결합 길이(average π length)를 갖는 사슬 및 π - π 스택킹의 평균 길이를 갖는 결정으로부터의 흡수율을 의미한다. 따라서 피크가 Gaussian 분포를 따른다면, 피크 P_1 과 P_3 의 상대적인 피크 면적($\text{Int}(P_3)/\text{Int}(P_1)$) 및 상대적인 피크 강도(P_3^*/P_1^*)는 유사해야 한다. 예를 들어, 같은 피크 면적 비율 대비 낮은 피크 강도 비율을 갖는다면, π - π 스택킹의 유도가 이상적으로 이루어지지 않았다는 것을 의미하고 다른 형태의 구조를 갖고 있음을 나타낸다. 도 3b는 여러 용매에서의 피크 면적의 상대적인 비율($\text{Int}(P_3)/\text{Int}(P_1)$) 및 가장 큰 피크 강도의 비율(P_3^*/P_1^*)을 비교하고, 피크의 면적의 상대적인 비율과 강도의 상대적인 비율이 유사함을 보여준다. 본 발명자는 본 발명에서 실험한 모든 용액에서 실질상 동일한 관계를 발견하였는데, 이는 π 결합 및 π - π 스택킹에서의 평균 상태가 상기 체적 흡수율을 잘 나타낸다는 것을 의미한다. 결과적으로, 분석을 위해 유사한 관계를 갖는 상대적인 비율($\text{Int}(P_3)/\text{Int}(P_1)$) 및 상대 강도 비율(P_3^*/P_1^*)을 모두 사용해도 무방하며, 본 발명자는 상대 강도 비율(P_3^*/P_1^*)을 이용하였다. 상기 각종 용매의 UV-가시광선 흡수율 스펙트럼을 추가로 도 4에 나타내었다.

[0039] 도 5는 냉각 및 가열의 사이클 중에 여러 유기 용매((a) chlorobenzene, (b) chloroform, (c) o-xylene, (d) toluene, (e) m-xylene, (f) p-xylene)에서의 P_3^*/P_1^* 의 변화를 보여준다(도 5에서, 상기한 바와 같이, P_3^*/P_1^* 은 용질, 즉 P3HT의 용매에 용해되는 정도에 따라서 나타나는 파라미터이므로, 도 5의 이력 곡선은 용해도 이력곡선이라고 지칭하여도, 기술적 의미에서는 차이가 없다). y-축의 스케일은 변화의 비교를 위해 동일하게 하였다. 결정질 폴리머의 용융(melting)은 냉각시 결정화가 시작되는 온도보다 높은 온도에서 일어난다. 이러한 결정화 및 용융의 불일치(mismatch)로 인해, 온도와 관련하여 P_3^*/P_1^* 의 반시계 방향의 이력 곡선(hysteresis loop)이 얻어졌다. 도 5에 나타난 바와 같이, P_3^*/P_1^* 에서의 이력 궤는 용매에 크게 의존적이라는 것을 알 수 있다. 즉 chlorobenzene 용액(good solvent)은 최소의 이력 곡선을 나타내었다. 이 이력 곡선은 P3HT가 0°C보다 높은 온도에서 용해성이 있고, 핵생성은 0°C 미만의 온도에서 일어나지만, 그 핵의 성장은 -20°C에서조차 자연적이지 않다는 것을 암시한다. 상기 이력은 chloroform에서 약간 증가하였다. 큰 이력이 toluene(도 4d) 및 m-xylene(도 4e)에서 관찰되었다. p-xylene 역시 큰 이력을 갖고 있을 것이라 예상하지만(도 4f), 그 높은 용융점(15°C) 때문에 온도 범위가 제한된 이력 곡선을 나타내었다.

[0040] 본 발명자의 연구에 따르면, 상기 이력의 차이는 용매 중의 P3HT의 용해도에서 비롯된 것이다. 용해도를 추정하는 간단한 개념은 용해도 파라미터(δ)로 혼합 엔탈피(ΔH_m)를 계산하는 것인데, $\Delta H_m = V_m \phi_1 \phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 = V_m \phi_1 \phi_2 (\Delta \delta)^2$ 이고, 여기서 V_m 은 혼합물 체적, ϕ_1 은 용질의 체적분율(volume fraction), ϕ_2 는 용매의 체적분율이다. 고정된 폴리머 농도에서, 용해도 파라미터 차이($\Delta \delta$)(즉, P3HT와 용매의 용해도 파라미터 차이)는 두드러진 인자이다. P3HT의 용해도 파라미터는 $9.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 이다. 도 6a는 여러 용매의 용해도 파라미터(δ) 및 P3HT와의 $\Delta \delta$ 를 보여준다. chlorobenzene, chloroform, o-xylene, toluene, m-xylene, p-xylene의 순으로 $\Delta \delta$ 가 증가한다. 도 6b는 냉각 및 가열의 사이클 중에 $\Delta(P_3^*/P_1^*)$ 변화를 보여준다. 도 6c는 용액 온도 상의 $\Delta(P_3^*/P_1^*)$ 곡선의 면적과 $(\Delta \delta)^2$ 사이의 관계를 보여준다. 선형적인 관계는 P3HT의 π - π 스택킹에서의 전체 이력과 그 분해(dissociation)가 혼합 엔탈피와 직접적으로 관련되어 있다는 것을 나타낸다.

[0041]

도 7a는 -20°C 로부터 40°C 까지 다시 가열시 P3HT 용액으로부터 얻어지는 P_3^*/P_1^* 곡선을 요약한 그래프이다. 본 발명은 나노소섬유의 현장 형성에 의한 실온 코팅 프로세스의 개발에 초점을 맞추고 있으므로, 실온에서의 P3HT 형태는 중요하다. P_3^*/P_1^* 곡선으로부터(P_3^*/P_1^* 값이 클수록 나노소섬유 형태의 P3HT가 많다는 것을 알 수 있는데, 이러한 개념은 본 발명의 중요한 한 가지 특징을 구성한다), chlorobenzene 및 chloroform 중의 P3HT는 25°C 에서 완전히 용해되었다는 것을 알 수 있다. $\pi-\pi$ 스택킹의 흔적(trace)이 o-xylene에서 검출되었지만, 시드 결정(seed crystals)은 나노소섬유에 대한 P3HT의 방향성 첨가를 안내할 정도로 크게 충분한 것으로는 고려되지 않았다. toluene에서, $\pi-\pi$ 스택킹의 정도는 상당하였고, 기관에 스핀 코팅되었을 때 방향성 성장이 관찰되었다. m-xylene 및 p-xylene에서, $\pi-\pi$ 스택킹은 용액 중에서 두드러졌다. 25°C 에서 m-xylene 및 p-xylene의 형태는 나노소섬유를 포함하는 나노로드인 것으로 고려되는데, 소량의 P3HT가 $1\text{ }\mu\text{m}$ 의 기공 크기를 갖는 PTFE 막에 의해 필터링되었기 때문이다. 필터링된 용액의 색깔은 어두운 갈색에서 갈색으로 변하였는데, 이는 모든 나노소섬유가 필터링되었다는 것을 나타낸다. 용액을 200 nm 기공 사이즈를 갖는 막에 의해 필터링한 경우, 용액의 색깔은 진한 오렌지색으로 변하였는데, 이는 용액에서 나노로드가 제거되었다는 것을 의미한다. 여러 온도에서 용액을 두 개의 막($1\text{ }\mu\text{m}$ 및 200 nm)에 의해 필터링하여, 용해 상태(비정질), 나노로드 형성 및 나노소섬유 형성 사이의 경계를 유도하였다. 상기 경계들은 나노로드와 나노소섬유가 필터링되기 시작한 온도에 의해 결정하였다. 상기 경계에서의 P_3^*/P_1^* 값은 P3HT 용액에 관계 없이 동일하였다. 도 7a에서 P_3^*/P_1^* 의 값으로 경계를 묘사하였다. 상기 분석에 기초하여, 나노소섬유의 현장 형성으로 실온 코팅하기 위한 실험적 조건은 명확하다. 도 7b는 코팅을 위한 용액 제조의 개념을 묘사한다. chlorobenzene의 경우, 단순히 온도를 -20°C 으로 저하시킴으로써, 나노로드를 형성할 수 없었다. 가열 프로세스 중에, 나노로드 형태의 최고 온도는 $\Delta\delta$ 가 증가함에 따라 증가하였다. P3HT 나노로드는 chloroform에서 약 -10°C 까지 o-xylene에서 약 17°C 까지 그 구조를 유지할 수 있었다. 따라서, 실온 코팅을 위한 용매로서 적절하지 않았다. toluene의 경우, P3HT는 냉각 중에 약 0°C 부근에서 나노소섬유 형태로 성장하였다. 이들 나노소섬유는 가열 중에 나노로드 형태로 짧아졌다. 나노로드의 형태는 약 25°C 까지 유지될 수 있었다. m-xylene 및 p-xylene에서, P3HT 나노소섬유는 냉각 중에 약 5°C 에서 생성되었다. 가열 프로세스에서, 실온이 나노소섬유와 나노로드의 경계였는데, 이는 실온 코팅을 위한 이상적인 것으로 고려된다. 왜냐하면, 이는 코팅 조건에 대한 용액 온도에서 약간의 허용 한도(tolerance)를 줄 수 있기 때문이다. 또한, $\Delta\delta \geq 0.5$, 특히 바람직하게는 $\Delta\delta \geq 0.7$ 의 경우, 실온에서의 P3HT의 기하 형태는 거의 나노로드와 나노소섬유의 경계에 해당하였으며, 이는 실온 코팅에 의한 나노소섬유 형성을 위해 적당한 기하 형태라는 것을 나타낸다.

[0042]

본 발명의 코팅 프로세스는 용매 증발에 의해 폴리머 농도를 증가시키는 것을 포함한다. 농도의 증가로서 나노소섬유의 성장을 이해하는 것은 P3HT 필름의 구조를 제어하는 데에 중요하다. 도 8은, P3HT 농도가 0.01 wt%에서 2 wt%로 변하였을 때 chlorobenzene 용액(a) 및 m-xylene(b)에서의 UV-가시광선 스펙트럼의 변화를 보여준다. 0.01 wt% 용액을 2 wt%로 천천히 증발시켜 측정을 하였다. 용액 농도가 2 wt%보다 커진 경우, 약 460 nm 에서의 흡수율은 m-xylene 용액에서 포화되었다. chlorobenzene에서, 농도의 증가는 흡수율의 차이를 만들어 내지 않았다. 한편, m-xylene에서, $\pi-\pi$ 스택킹을 나타내는 P_2 , P_3 피크가 두드러졌다. 다른 용액의 농도의 의존성은 추가로 도 9에 나타내었다. 도 8c는 농도 증가에 따른 P_3^*/P_1^* 의 변화를 요약하여 보여준다. 그래프는 대응하는 스핀 코팅된 박막의 P_3^*/P_1^* 값을 갖고 있는데, 이는 크게 농축된 용액의 값을 나타낸다. $\Delta\delta < 0.2$ (chlorobenzene 및 chloroform)인 경우, P_3^*/P_1^* 값은 변화가 거의 없었다. 이는 상기 범위의 농도 변화에 의해 분자 및 분자간의 상호작용이 미미하였음을 의미하고, 로드 형성은 더 큰 농도에서 일어나는 것으로 생각된다. 흥미롭게도, $\Delta\delta \geq 0.5$ 인 경우, P_3^*/P_1^* 값은, 최종 P_3^*/P_1^* 값이 $\Delta\delta$ 에 따라 달랐지만, 1.0 wt%에서 포화되었다. 특히, m-xylene 및 p-xylene에서, P_3^*/P_1^* 값은 1.0 wt% 미만에서 포화되었다. 상기 관찰 결과는, P3HT 나노소섬유의 형성이 코팅 프로세스 중 매우 초기 단계에서 완결된다는 것을 의미한다. 즉 상기한 바와 같이, 사이클 중 냉각시 용액중의 P3HT가 나노소섬유 형태로 성장하지만, 상온에서는 P3HT 나노소섬유가 일부 다시 녹는다. 그러나, 스핀 코팅하면, 용매가 증발함에 따라 농도가 증가하여 저온 냉각과 같이 나노소섬유가 형성된다.

[0043] 도 10은 냉각 및 가열 후 실온에서 용액을 스핀 코팅하여 제조한 P3HT 박막들의 AFM 이미지이다. P_3^*/P_1^* 곡선으로부터 예상한 바와 같이, 기하 형태는 용매에 크게 의존적이었다. chlorobenzene 및 chloroform(good solvents)에서, 어떠한 일차원 구조도 관찰되지 않았다(도 10의 (a), (b) 참조). 나노로드형 구조가 o-xylene에서 보였다(도 10의 (c)). 높은 비율의 P3HT가 짧은 나노로드 형태의 잔해(debris)로 존재하였다. 나노소섬유는 톨루엔에서 관찰되었지만(도 10의 (d)), 구조는 명확하게 전개되지 않았다. 톨루엔 용액은 저온 용액이 스핀 코팅되거나 또는 실온 용액이 저온 기판에 스핀 코팅된 경우 나노소섬유를 생성할 수 있다는 것이 주목할만하다. m-xylene 및 p-xylene(poor solvents)에서, 잘 형성된 나노소섬유들이 표면을 덮었다. 도 11은 본 발명에 따라서, m-xylene 용액으로부터 얻은 나노소섬유들의 TEM 이미지이다. 나노소섬유의 직경은 균일하였고(약 10 nm), 그 길이는 10 μ m 이상이었다.

[0044] 도 12는 냉각 및 가열 사이클 없이 m-xylene 용액을 스핀 코팅하여 제조한 스핀 코팅된 P3HT(1), 그리고 그것을 열적으로 어닐링한 박막(2), 냉각 및 가열 사이클 후에 m-xylene을 스핀 코팅하여 제조한 것(3) 그리고 그것을 열적으로 어닐링한 박막의 XRD 분석 결과를 보여준다. 즉, (1) 및 (2)는 종래 기술에 따른 것이고, (3)이 본 발명의 한 가지 실시예에 대응되며, (4)는 (3)에 대하여 추가로 어닐링 열처리한 것을 나타낸다. $2\theta=5^\circ \sim 6^\circ$ 에서의 피크는 $\pi-\pi$ 스택킹의 (100) 면을 나타낸다. 냉각 및 가열 사이클을 거친 샘플들은, 종래의 코팅 및 열적 어닐링에 의한 샘플들과 비교하여, 상당히 더 큰 FWHM(full-width-at-half-maximum)을 나타내었다. 피크는 나노소섬유에서 더 큰 각도로 이동하였는데, 이는 더 작은 (100) 층 간격(16.1Å)을 제공한다. 작은 층간 간격은 나노소섬유의 길이 방향을 통한 전하 이송을 촉진시킨다.

[0045] 태양전지를 제조하기 위하여, 냉각 및 가열의 사이클을 거쳐 제조한 샘플들에 대하여 P3HT 및 PCBM의 분포를 검토하였다. m-xylene 용액에 대한 도 13에 나타난 바와 같이, P3HT는 잘 형성된 나노소섬유를 나타내었고, PCBM은 복합물 필름 중에 균일하게 분포되었다. P3HT 나노소섬유들의 상호 연결된 네트워크는 PCBM을 혼합후 후 PCBM 상과 양 연속성 구조(bicontinuous structure)를 만들어낸다. 이러한 형태는 BHJ 태양전지가 갖고 있는 현재의 단점들을 개선할 수 있다. UV-가시광선 스펙트럼은 복합물 박막의 열적 어닐링 전후 P_3^*/P_1^* 의 변화가 없다는 것을 보여준다(도 14 참조). 냉각 깊이는 최종 형태에 영향을 주지 않았다. 예컨대, -15°C 까지의 냉각 및 실온까지의 가열의 사이클을 통해 제조한 샘플은 0°C 까지의 냉각 사이클에 의해 제조한 샘플과 실질상 동일한 스펙트럼을 나타내었다.

[0046] 도 15a는 본 발명의 한 가지 실시예에 따라 제조한 태양전지의 디바이스 구조를 나타낸다(기판-ITO(양극)-PEDOT:PSS-P3HT 나노소섬유:PCBM-LiF-Al(음극)). 이러한 구조에서, PEDOT:PSS와 LiF 층은 광활성층(P3HT 나노소섬유:PCBM)에서 생성되는 전자와 정공이 재결합하여 광 변환 효율을 저하시키는 것을 방지하는 삽입층 역할을 한다(소자의 제조과정 및 그 특성 측정 과정은 별도로 설명한다).

[0047] 구체적으로, 롤러 프린팅을 제외한 광활성층의 코팅은 N_2 환경에서 수행하였다. 본 발명자는 실온에서 흡 후드(fume hood) 중의 공기 중에서 제조한 디바이스들은 변환 효율에 있어서 큰 차이를 일으키지 않는다는 것을 발견하였다. 도 15b는 냉각(-20°C) 및 가열의 사이클 후에 실온에서의 스핀 코팅에 의해 제조한 디바이스들의 광전류 밀도-전압(J-V) 곡선을 나타낸다. 도 15c는 용매에 따른 광 변환 효율(Power Conversion Efficiency; PCE)을 보여준다. $\Delta\delta$ 가 증가함에 따라, J_{sc} 및 충전팩터(FF)가 두드러지게 증가하였고, V_{oc} 는 약간 감소하였다. 가장 큰 성능은 m-xylene에서 달성되었다($J_{sc}=9.80 \text{ mA/cm}^2$, $FF=0.61$, $V_{oc}=0.59\text{V}$, $PCE=3.5\%$). 전류의 증가는 P3HT 나노소섬유를 통한 상호 결합된 네트워크에서 비롯된다. V_{oc} 의 감소는 P3HT 내의 유효 에너지 갭의 감소 때문인데, 이로 인해 P3HT의 가장 크게 점유된 분자 오비탈(highest occupied molecular orbital; HOMO)과 가장 낮은 비점유 분자 오비탈(lowest unoccupied molecular orbital; LUMO) 사이의 에너지 갭을 감소시킨다.

[0048] 본 발명자는 여러 용액에 대한 다양한 코팅 조건을 연구하였다. 광전지 특성을 표 1에 나타내었다. 표 1은 냉각시 용액 온도의 함수로서, P3HT 나노소섬유:PCBM 복합물 박막의 대표적인 광전지 특성을 보여준다. Voc는 개방 회로 전압, Jsc는 단락 전압(short circuit voltage), FF는 충전 팩터(fill factor), PCE는 광 변환 효율을 나타낸다.

표 1

Solvent	P3HT	Solution temp.	V _{oc} [V]	J _{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]
Chlorobenzene	Film	R.T (pristine)	0.66	-2.95	46	0.886
		R.T (annealed)	0.60	-9.16	53	3.160
	Fibril	R.T from -15°C	0.62	-3.93	48	1.160
		0°C	0.61	-5.63	46	1.593
		-15°C	0.60	-6.65	49	1.959
chloroform	Film	R.T (pristine)	0.67	-2.34	29	0.448
		R.T (annealed)	0.61	-8.00	52	2.553
	Fibril	R.T from -15°C	0.60	-5.80	53	1.835
		0°C	0.60	-6.55	54	2.154
		-15°C	0.60	-7.09	53	2.317
o-xylene	Film	R.T (pristine)	0.67	-4.55	36	1.087
		R.T (annealed)	0.62	-9.54	48	2.726
	Fibril	R.T from -15°C	0.60	-8.32	56	2.817
		0°C	0.58	-8.53	60	2.975
		-15°C	0.57	-8.23	58	2.738
toluene	Film	R.T (pristine)	0.66	-2.91	42	0.814
		R.T (annealed)	0.62	-9.15	48	2.713
	Fibril	R.T from -15°C	0.60	-8.27	55	2.749
		0°C	0.58	-9.17	56	3.000
		-15°C	0.59	-8.05	54	2.567
m-xylene	Film	R.T (pristine)	0.66	-3.94	31	0.816
		R.T (annealed)	0.60	-8.88	57	3.036
	Fibril	R.T from -15°C	0.59	-9.80	61	3.525
		0°C	0.60	-9.60	60	3.444
		-15°C	0.58	-9.65	57	3.169
p-xylene	Film	R.T (pristine)	0.68	-4.35	36	1.057
		R.T (annealed)	0.62	-8.95	47	2.619
	Fibril	R.T from 15°C	0.60	-9.67	56	3.269
		15°C	0.60	-9.22	57	3.130

[0049]

[0050] chlorobenzene 및 chloroform에서, 냉각 및 가열 사이클은 PCE를 증가시키지 않았다. 다른 한편으로, o-xylene 및 톨루엔으로부터 코팅된 대로의 필름은 종래의 열적으로 어닐링한 디바이스와 비견할만한 PCE를 나타내었다. m-xylene 및 p-xylene으로, -15°C까지 냉각한 후 실온에서 스핀 코팅한 코팅된 대로의 디바이스로부터 최상의 PCE 값(3.5% 및 3.3%)이 얻어졌다.

[0051] 프린팅 가능한 프로세스를 달성하기 위하여, 코팅층의 최적의 두께는 종래의 스핀 코팅한 프로세스에서의 현재 조건(약 100 nm)보다 훨씬 두꺼울 필요가 있다. P3HT:PCBM 층의 두께가 증가함에 따라 태양광의 흡수가 증가하지만, 전하의 재결합 역시 더 긴 수송 경로 때문에 증가하게 된다. 이러한 서로 대립되는 요소 사이의 균형(trade-off)에 의해 최적의 두께 조건이 결정된다. 나노소섬유 기반 태양전지에서, 높은 방향성 π - π 스택킹을 통해 더 빨리 이동할 수 있고, 감소된 수의 입계에 마주치게 된다. 이러한 전하 수송에서의 이점은 활성층의 두께와 관련하여 더 큰 허용 한도를 가능하게 할 수 있다. PCE의 필름 두께에 대한 의존성을 m-xylene 용액을 이용하여 검사하였다. 도 16에 요약한 바와 같이, PCE와 Jsc는 필름 두께가 60 nm에서 150 nm로 증가함에

따라 증가하였고, 500 nm 두께에서 유지되었다. 개선된 광자 흡수에 의한 J_{sc} 의 증가는 전하 수송에 대한 증대된 저항으로 인한 FF의 감소를 보상하였다. 광전지 특성을 표 2에 나타내었다. 이 결과는 최적화된 필름 두께와 관련하여 개선된 허용 한도를 보여주며, 이는 종래의 프린팅 프로세스에 적합한 것이다.

표 2

Photoactive layer thickness (nm)	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]
60	0.59	-7.46	60	2.642
100	0.60	-8.15	62	3.022
150	0.60	-9.51	61	3.473
200	0.60	-9.34	60	3.369
500	0.60	-10.10	53	3.214
800	0.59	-8.78	47	2.410

[0052]

[0053]

프린팅 프로세스에의 상기 나노소섬유 기반 접근법의 가능성을 연구하기 위하여, 본 발명자는 롤러 프린팅 프로세스를 이용하여 공기 중에서 광전지 디바이스를 제조하였다. 상기 프로세스를 도 17의 (a)에 나타내었다. 250 nm 두께의 활성층을 갖는 P3HT 박막 기반 디바이스는 2.2%의 PCE를 나타내었다($V_{oc}=0.6V$, $J_{sc}=-7.51$ mA/cm², FF=0.49). 디바이스의 면적은 5.4 mm²이었다. 상기 값은 어닐링하지 않은 종래의 스핀 코팅한 디바이스와 비교하여 훨씬 큰 값인데, 상기 프로세스에 의해 용매의 느린 증발을 통한 P3HT, PCBM의 상분리 및 결정화가 유도되었기 때문이다. 한편, 동일한 두께를 갖는 P3HT 나노소섬유 기반 디바이스는 더 큰 성능을 나타내었는데(PCE=3.18%, $V_{oc}=0.59V$, $J_{sc}=-9.59$ mA/cm², FF=0.56), 이는 전술한 스핀 코팅한 디바이스의 것과 유사하다(디바이스 면적=5.4 mm²). 도 17의 (b)는 디바이스 면적에 따른 PCE의 변화를 보여준다. 이미 알려진 바와 같이, 박막형 디바이스의 PCE는 디바이스 면적이 증가함에 따라 크게 감소한다. 박막형 디바이스에서, PCE 감소는 1 cm² 활성 면적 이상에서 두드러진다. 대조적으로, 본 발명의 P3HT 나노소섬유에 기반한 디바이스는 1 cm² 이상의 면적에서 동일한 PCE를 유지하였고, 10.5 cm²에서 2.1%의 PCE를 보존하였다. 삽입 이미지는 PCE의 표준화한 변화를 나타낸다. 박막형 디바이스에서 PCE는 10.5 cm²에서 19%까지 감소하였지만, 나노소섬유형 디바이스의 경우, 66%가 보존되었다.

[0054]

광전지 디바이스를 산업화하는 데에는 장기간의 안정성을 필요로 하는데, 이러한 안정성은 폴리머 태양전지가 갖고 있는 약점 중 하나이다. 본 발명자는 0°C까지의 냉각 및 실온까지의 가열 후의 m-xylene 용액을 스핀 코팅하여 제조한 나노소섬유 기반 P3HT:PCBM 복합층의 안정성을 테스트하였다. 이때 광활성층의 안정성에 주안점을 두고 있다는 점을 고려하여, 음극(캐소드)의 산화에 의해 야기된 태양전지의 성능 열화는 피하였다. 따라서, PEDOT:PSS 층 상의 P3HT:PCBM 복합 박막을 캐소드가 없는 상태에서 열, 집중광 및 습기에 노출시킨 후,

음극층을 증착하였다.

[0055] 도 18의 (a)는 N_2 환경에서 여러 온도에서의 열 어닐링($70^\circ C$, $150^\circ C$, $200^\circ C$) 중에 PCE의 변화를 보여준다. "박막(film)"이라는 용어는 종래의 실온 코팅에 의해 제조한 디바이스를 나타내고, "소섬유(fibril)"라는 용어는 냉각 및 가열의 사이클 후 실온 코팅에 의해 제조한 나노소섬유 기반 디바이스를 나타낸다. 용매는 공통적으로 m-xylene이었다. 종래의 "박막" 디바이스의 PCE는 $200^\circ C$ 및 $150^\circ C$ 에서의 10분 동안의 어닐링에 의해 증가하였지만, 곧 90분 이내에 최대 값의 절반으로 감소하였다. "소섬유" 디바이스의 PCE는 $70^\circ C$ 및 $150^\circ C$ 에서의 어닐링 중에 약간 증가한 후, 감소하기 시작하였다. 그러나, 전체적인 감소 속도는 종래의 '박막' 디바이스보다 훨씬 작았다. 이러한 개선된 열적 안정성은 PCBM 상이 마이크로 스케일에서 상분리되는 것을 제한하는 잘 형성된 결정 구조에 기인한다. 광-산화 및 습도 역시 폴리머 기반 태양전지에서의 주요 열화 기구이다. 도 18의 (b) 및 (c)는 태양 조명(100 mW/cm^2 , AM 1.5) 및 주변 공기 조건에서의 $27^\circ C$ 에서 95% 습도에서 PCE의 변화를 나타낸다. '박막'과 '소섬유' 디바이스 모두 PCE의 열화를 나타내었지만, 그 열화 속도는 '소섬유' 디바이스에서 느렸다. P3HT 나노소섬유의 높은 결정성이 산소 및 물분자의 침투를 지연시킨다고 생각된다. 따라서, P3HT 나노소섬유의 산화는 종래의 박막보다 훨씬 더 느릴 수 있다. 음극이 있는 경우, 광활성층의 진짜 열화는 상기 결과보다 훨씬 작아야 한다.

[0056] 이와 같이, 본 발명에 따르면 실온에서의 간단한 코팅에 의해 P3HT 나노소섬유를 생성하는 간단하고도 빠른 수단이 제공된다. 본 발명에 따르면, 용액에서의 결정질 폴리머의 침전 및 해리 사이의 온도 갭이 채용된다. 싸이오펜 사이의 강한 $\pi-\pi$ 인력은 사슬들의 자발적인 face-on stacking을 유도하였고, 이로 인해 나노소섬유로의 성장이 이루어진다. 냉각시 나노소섬유의 성장과 가열시 나노소섬유의 분해는 P3HT와 용매 사이의 용해도 파라미터 차이($\Delta\delta$)가 0.5보다 큰 경우 큰 이력을 나타내었다. 바람직하게는, $\Delta\delta(\geq 0.7)$ 를 갖는 용매(m-xylene, p-xylene)의 경우 긴 고품질의 나노소섬유를 생성하였다. 또한, 나노소섬유의 성장이 코팅 프로세스의 초기 단계에서 완료된다. 예컨대, $0^\circ C$ 까지의 냉각과 실온까지의 가열의 사이클에 의해, 간단히 실온에서 스핀 코팅 또는 롤러 코팅에 의해 긴 P3HT 나노소섬유로 이루어진 박막을 제조할 수 있다. 상기 프로세스는 P3HT 나노소섬유와 PCBM의 균질한 복합물을 성공적으로 생성하였다. 나노소섬유 기반 광전지 디바이스는 열 어닐링된 종래의 디바이스와 비교하여 더 나은 성능을 나타내었다. 또한, 활성층은 두께와 관련하여 훨씬 개선된 허용 한계를 보여주었다. 복합물 박막은 두께(150 nm~500 nm)와 상관 없이, 동일한 PCE를 나타내었는데, 이는 PCE의 손실 없이 롤러 프린팅을 가능케 하였다. 더욱이, 나노소섬유 기반 디바이스는 열, 광-산화, 습기 노출에 대한 안정성을 증대시켰다. 이러한 결과는, 온도 상의 용해도 이력을 이용하는 것은 장기간 안정성 및 뛰어난 변환 효율을 갖는 실온 대면적 프린팅을 실현하는 데에 간단하고도 파워풀한 수단이 될 수 있다는 것을 의미한다.

[0057] 소자 제조

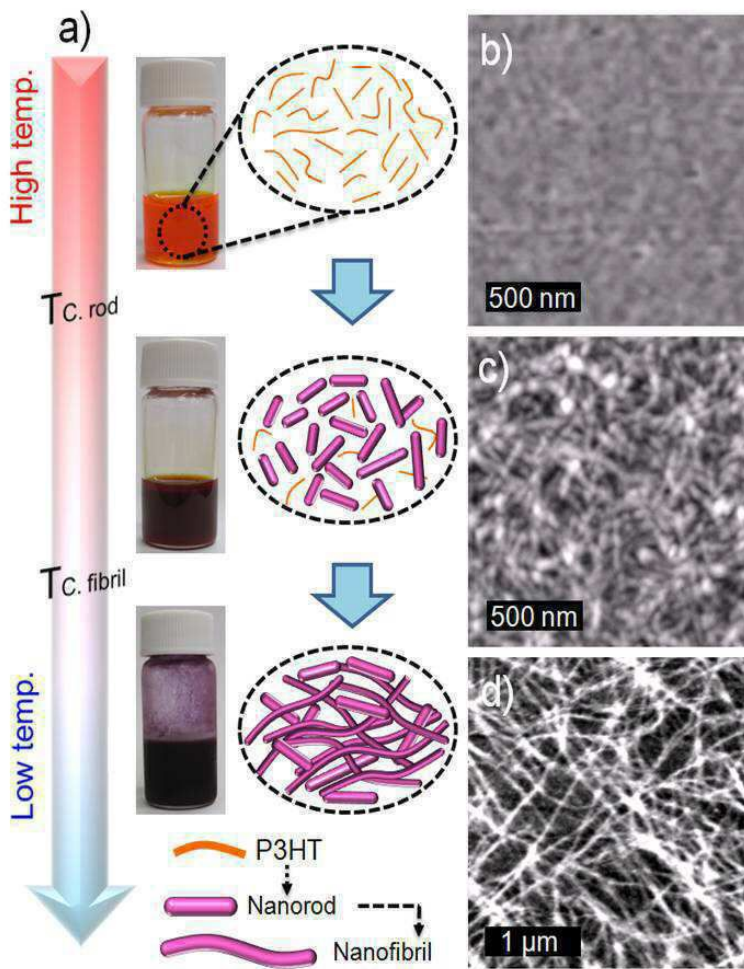
[0058] BHJ 태양전지의 구조는 기판/ITO/PEDOT:PSS/P3HT 나노소섬유:PCBM/LiF/Al이었다. 스핀 코팅한 디바이스의 디바이스 면적은 5.4 mm^2 이었다. 롤러 프린팅을 위해, 디바이스 면적을 5.4 mm^2 에서 10.5 cm^2 까지 변화시켰다. 인듐 틴 옥사이드(ITO) 코팅된 기판($15\Omega/\text{sq}$)을 트리클로로에틸렌, 아세톤 및 이소프로필 알코올에서의 일련의 초음파 처리로서 세정하였다. 기판을 39분 동안 UV-오존 처리하여 잔여 유기 원소들을 제거하고 PEDOT:PSS 층의 습윤성을 증대시켰다(Baytron P, Bayer, 40 nm 두께). PEDOT:PSS를 기판 위에 스핀 코팅하였고, 10분 동안 $140^\circ C$ 에서 베이킹하였다. P3HT:PCBM 혼합 용액(P3HT:PCBM=1:1 w/w, P3HT 1 wt% in solution)의 냉각을 다음과 같이 수행하였다. 완전히 용해된 혼합 용액을, 그 용액의 온도가 $-20^\circ C$ 가 될때까지 액체 질소 욕에 담근 후, 욕에서 꺼내었다. 용액을 실온에 도달하도록 놔두었다. P3HT:PCBM 박막의 두께는 용매에 따라 약간 상이하였지만, 대부분 약 150 nm로 고정되었다. 이어서, 샘플들을 1시간 동안 건조하여 잔여 용매를 제거하였다. LiA(8\AA) 및 Al 전극(100 nm)을 고진공 레벨(5×10^{-6} torr) 하에서 열적 증발에 의해 증착하였다. 박막형 디바이스로부터 나노소섬유들의 효과를 비교하기 위한 작은 디바이스의 경우, 질소가스-퍼지된 글로브 박스 내에서 활성층을 스핀 코팅하였다. 대면적 디바이스 내의 롤러-프린팅된 활성층의 경우, 상기 프로세스에 이어 공기 중에서 코팅을 수행하였다. 소자 성능은 두 코팅 조건에서 유사하였다.

[0059] 측정

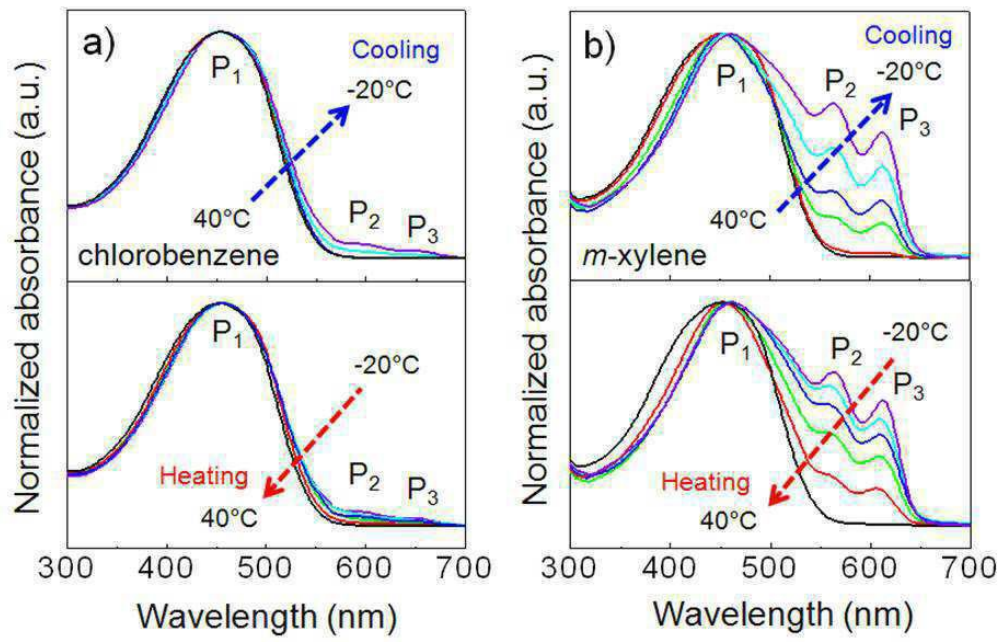
- [0060] 광전지 디바이스의 성능은 100 mW/cm^2 의 강도에서 AM 1.5 태양 조명 하에서 J-V 특성으로부터 측정하였다. 측정은 Keithley 236 sourcemeter 및 Oriel 300W solar simulator에 의해 수행하였다. 전기적 특성의 측정은 디바이스를 공기 중에 노출시킨 후 1시간 이내에 수행하였다. UV-가시광선 흡수율 스펙트럼은 Jasco V-570 spectrophotometer를 이용하여 얻었다. 나노소섬유 박막의 기하 형태는 120 kV에서 동작하는 AFM(Asylum Research MFP-3D-SA) 및 TEM(HR-TEM; JEOL JEM-2011HC)에 의해 검사하였다. P3HT 결정성은 박막의 두께를 동등하게 150 nm에서 고정된 채 out-of-plane XRD spectrometry(Rikacu Ultra IV)를 이용하여 얻었다. 모든 박막의 두께는 ellipsometer(Nano view, SE MG-1000 Vis) 및 표면 프로파일러(KLA-Tencor, AS500)에 의해 측정하였다.
- [0061] 이상 본 발명을 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 본 발명은 이러한 실시예에 제한되지 않는다. 즉 본 발명의 범위 내에서 상기 실시예를 다양하게 변형 및 수정할 수 있다.
- [0062] 예컨대, 용매에 투입하는 용질의 예로서 P3HT를 설명하였다. 그러나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니며, 용매에 대해 용해 가능한 고분자, 자기 조립성(self-assembly)을 갖는 고분자에 대해 본 발명을 적용할 수 있다.
- [0063] 또한, 용질, 예컨대 P3HT가 용해되는 용매로서, 클로로벤젠(chlorobenzene), 클로로포름(chloroform), 오쏘-자일렌(o-xylene), 톨루엔(toluene), 메타-자일렌(m-xylene), 파라-자일렌(p-xylene)을 예로 들었지만, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다. 예컨대, P3HT를 비롯한 고분자, 자기조립성을 갖는 고분자 등이 용해 가능하고 또 그 용질의 용해도가 온도에 따라 변화되어 온도에 따른 큰 용해도 이력곡선을 나타내며, 용질과의 용해도 파라미터가 큰 용매를 널리 이용할 수 있다.
- [0064] 또한, 상기 실시예에서, 본 발명에 따라 제조되는 용액, 즉 냉각 및 가열의 사이클을 통해, 용매 중에 용해된 용질이 나노로드 및 나노소섬유 형태로 성장되어 상온에서 그 상태로 유지된 용액을 이용하여 소정의 층을 형성한 디바이스로서, 벌크 이종접합형 태양전지를 예로 들어 설명하였으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다. 즉, 나노소섬유는 벌크 이종접합형 태양전지뿐만 아니라, 일반 태양전지, 기타 전자 소자에도 적용할 수 있으며, 본 발명 역시 이들 소자에 대해서도 적용 가능하다. 이러한 소자에 적용함으로써, 코팅 또는 프린팅 후, 어닐링을 통해 결정화하는 기존의 프로세스를 생략할 수가 있게 된다.

도면

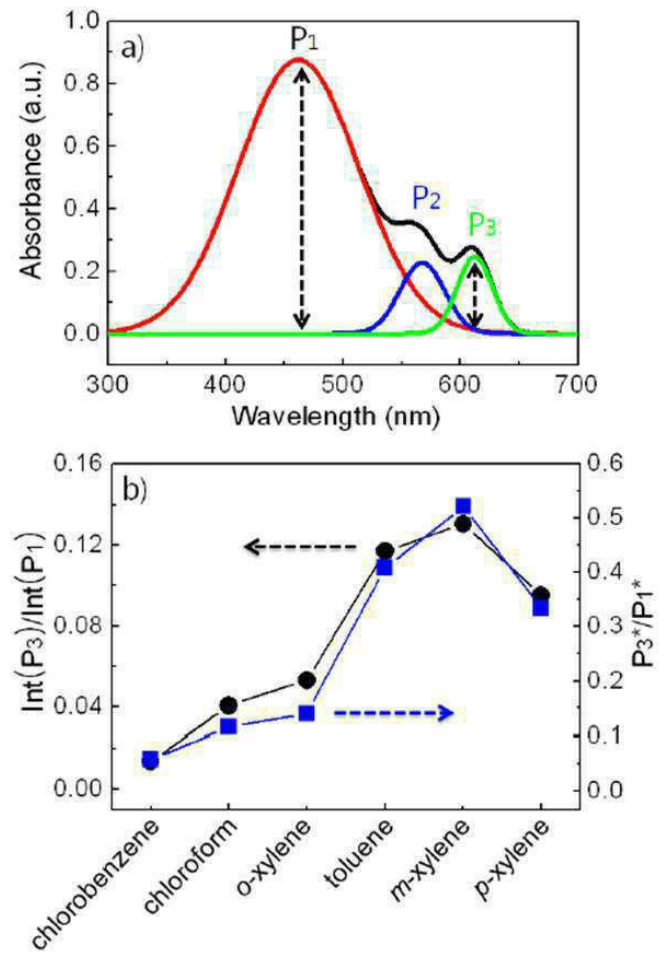
도면1



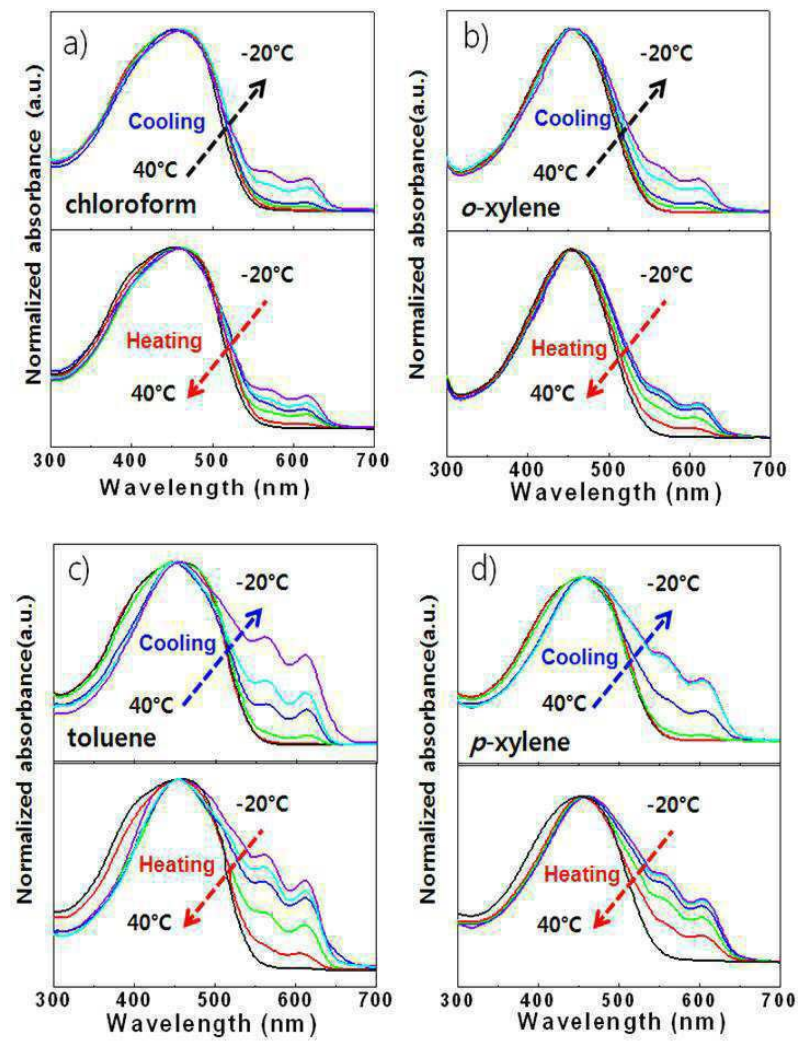
도면2



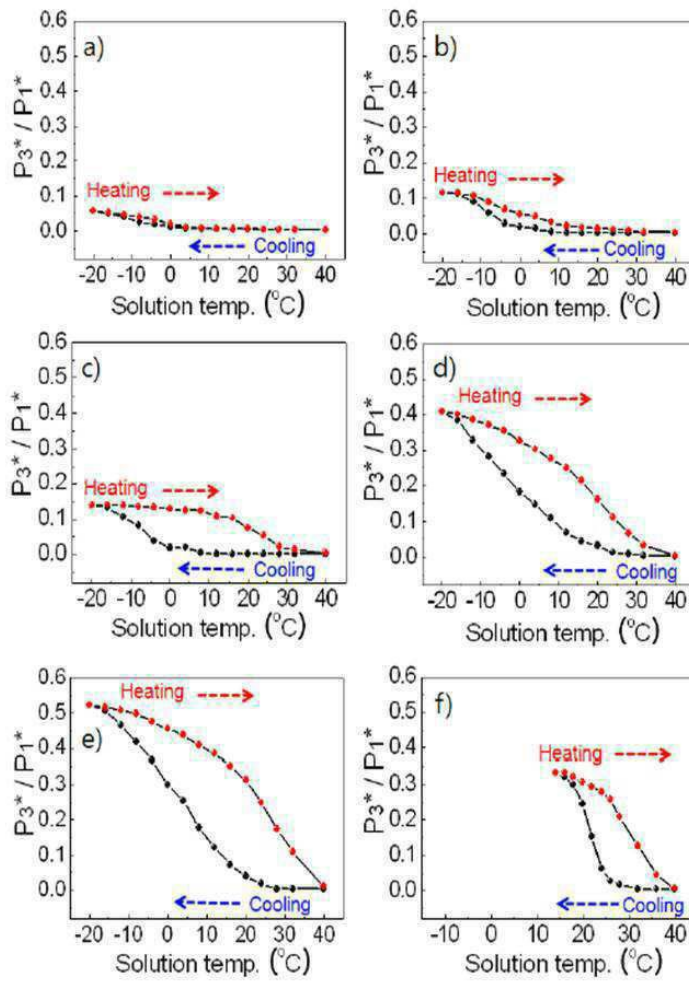
도면3



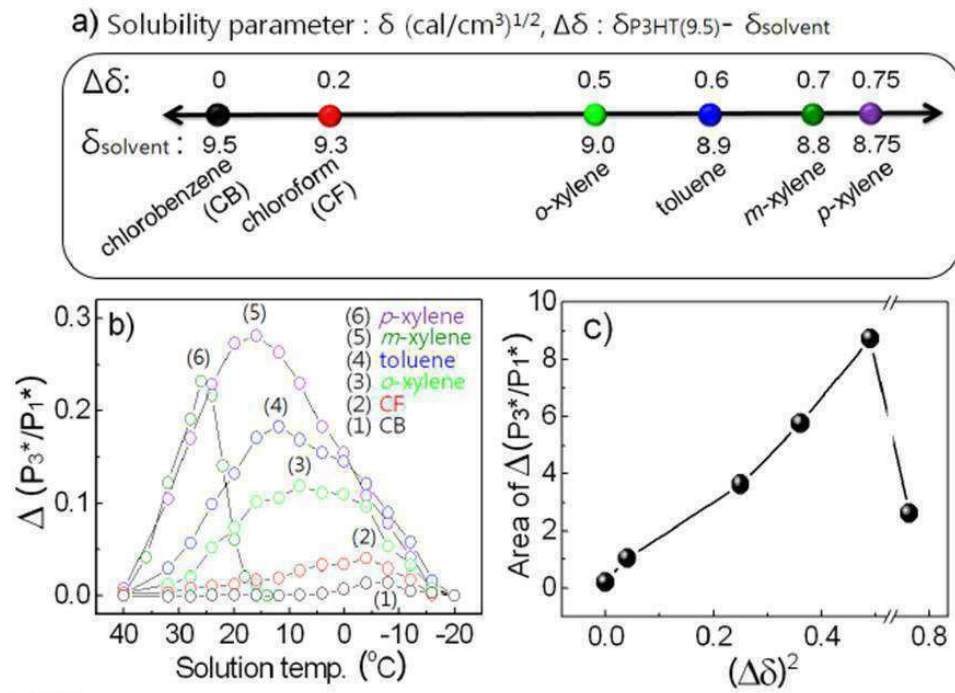
도면4



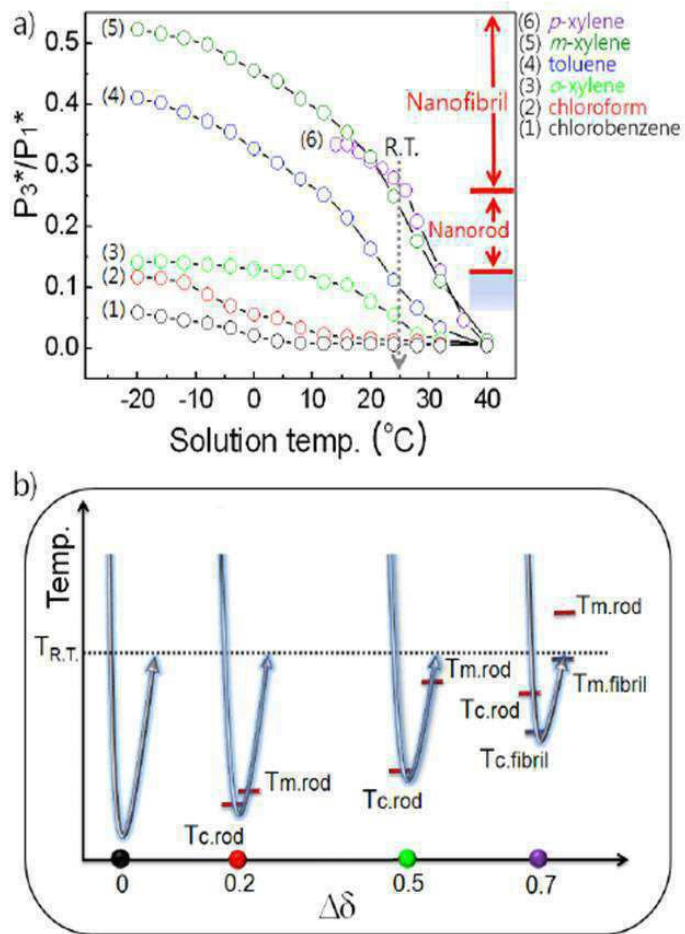
도면5



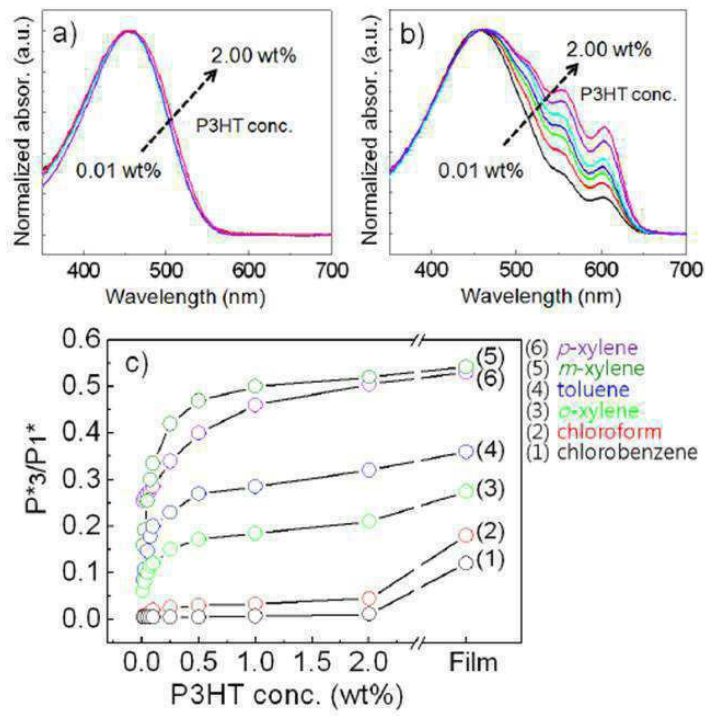
도면6



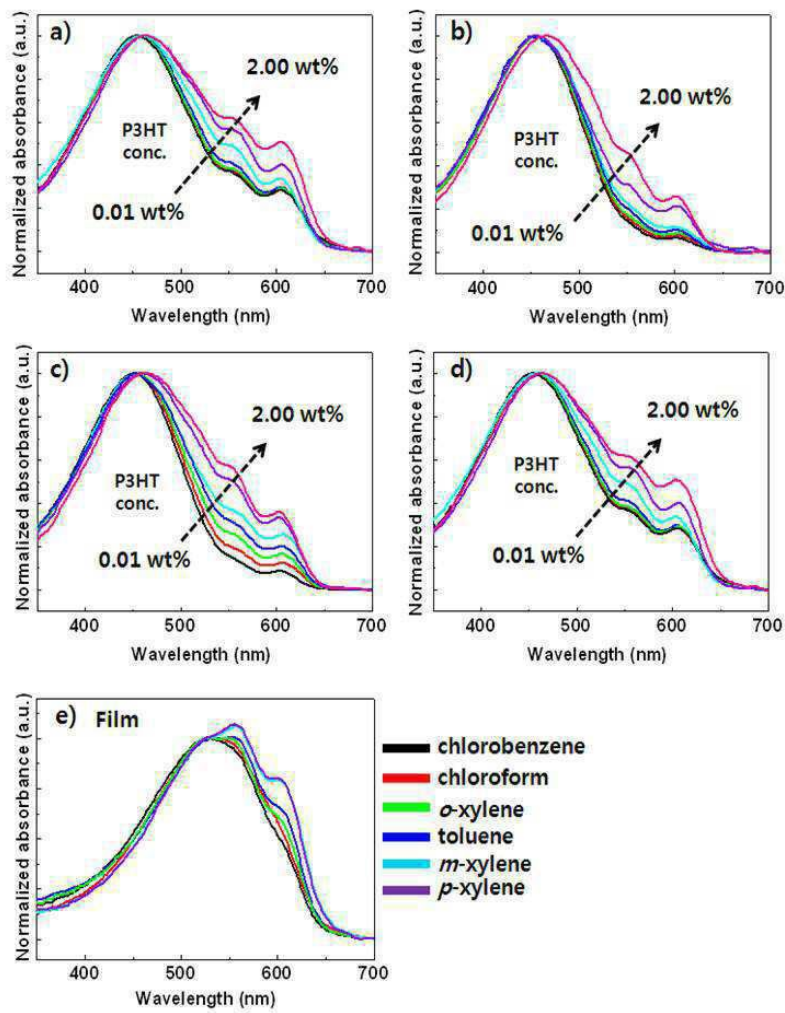
도면7



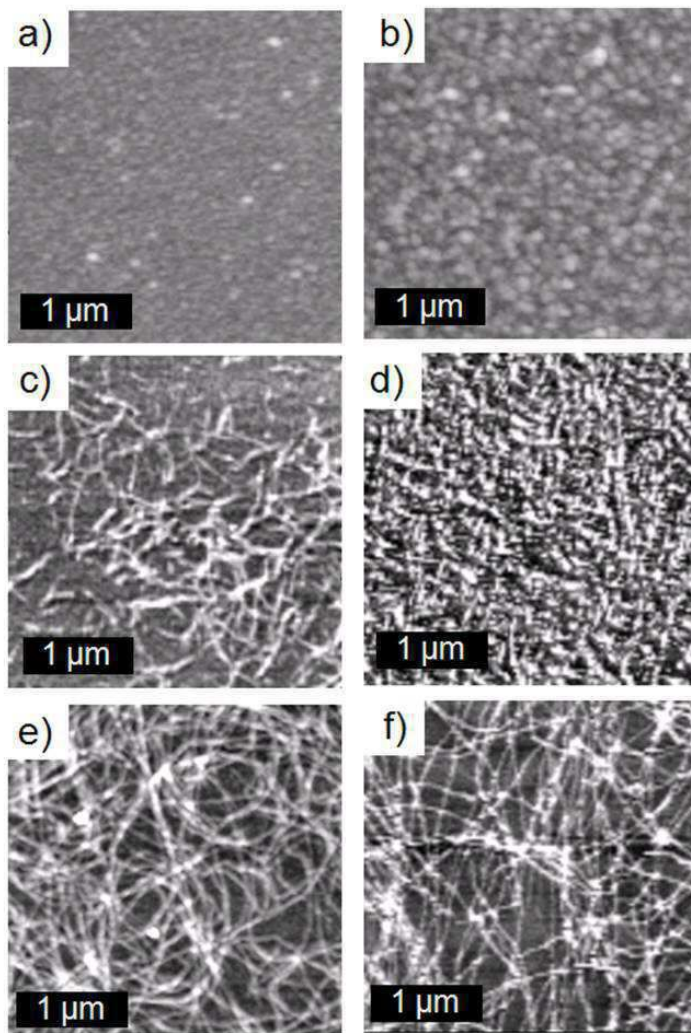
도면8



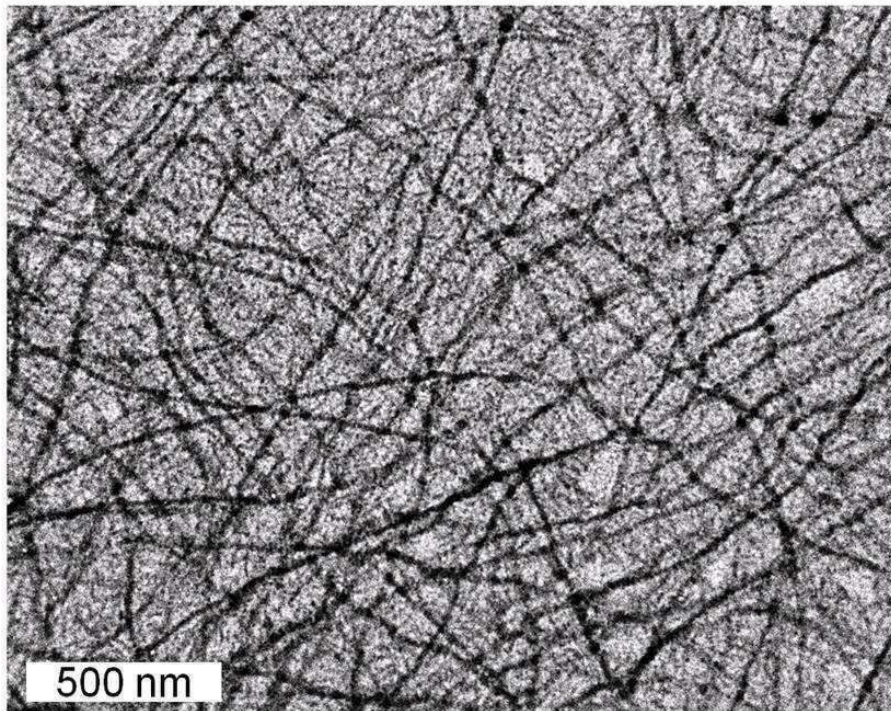
도면9



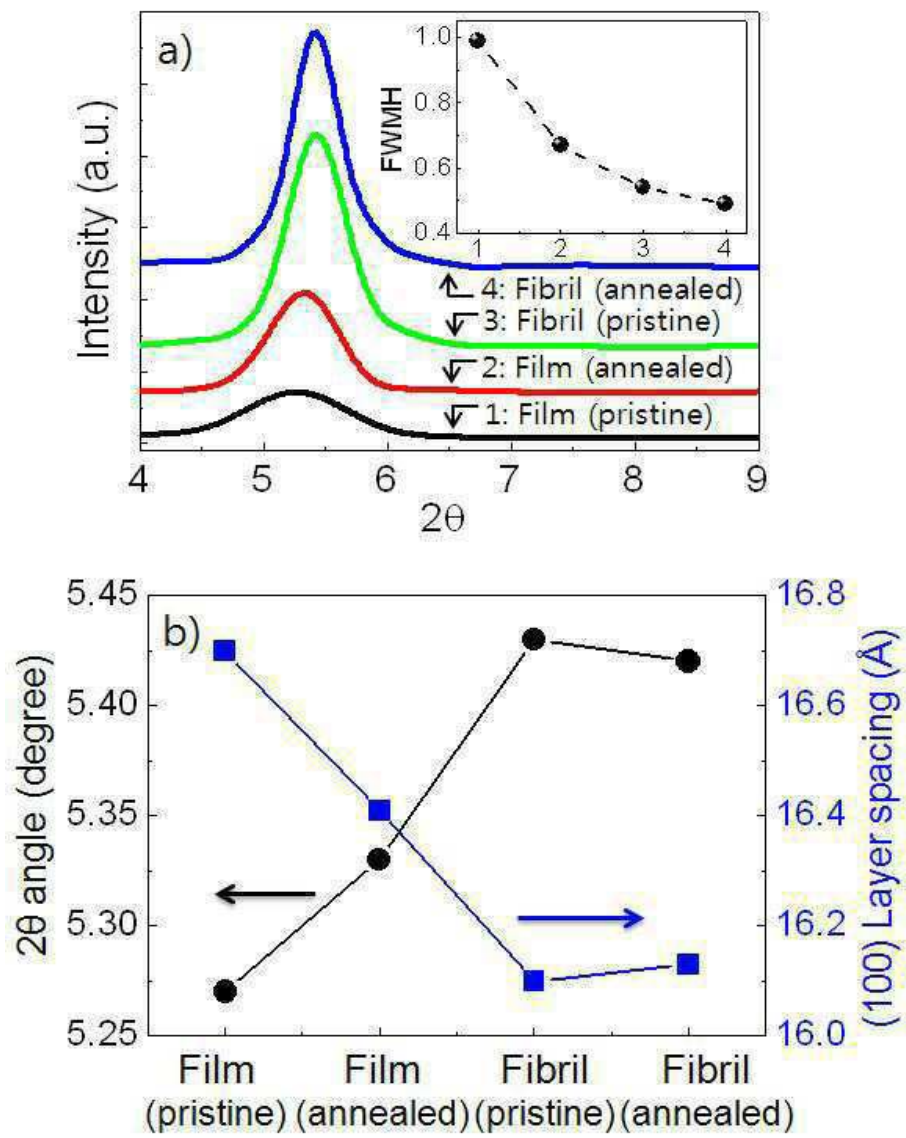
도면10



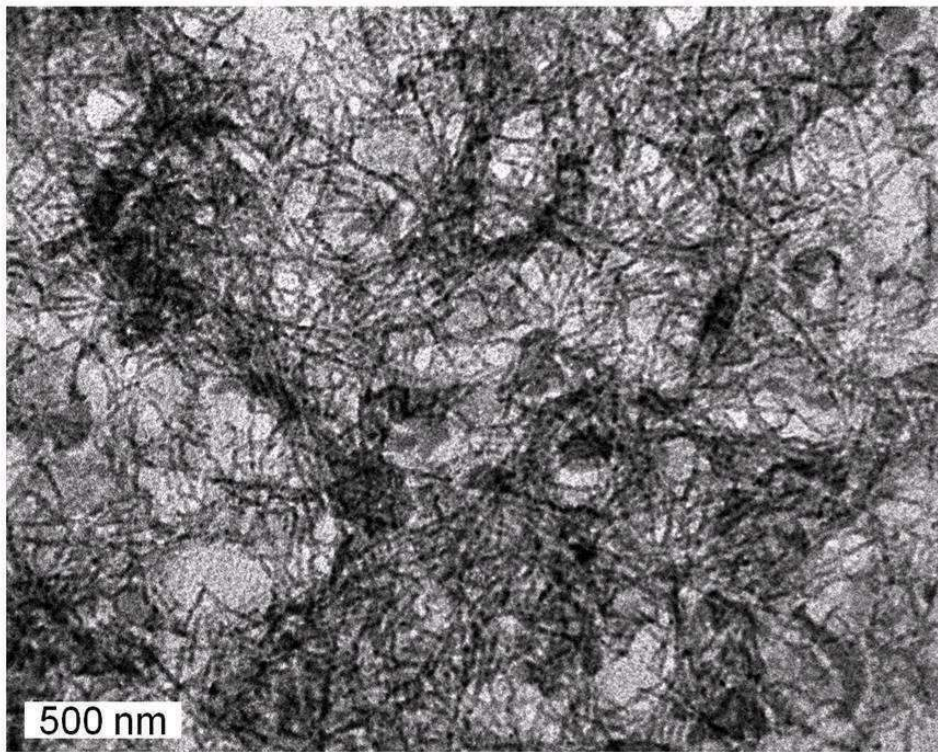
도면11



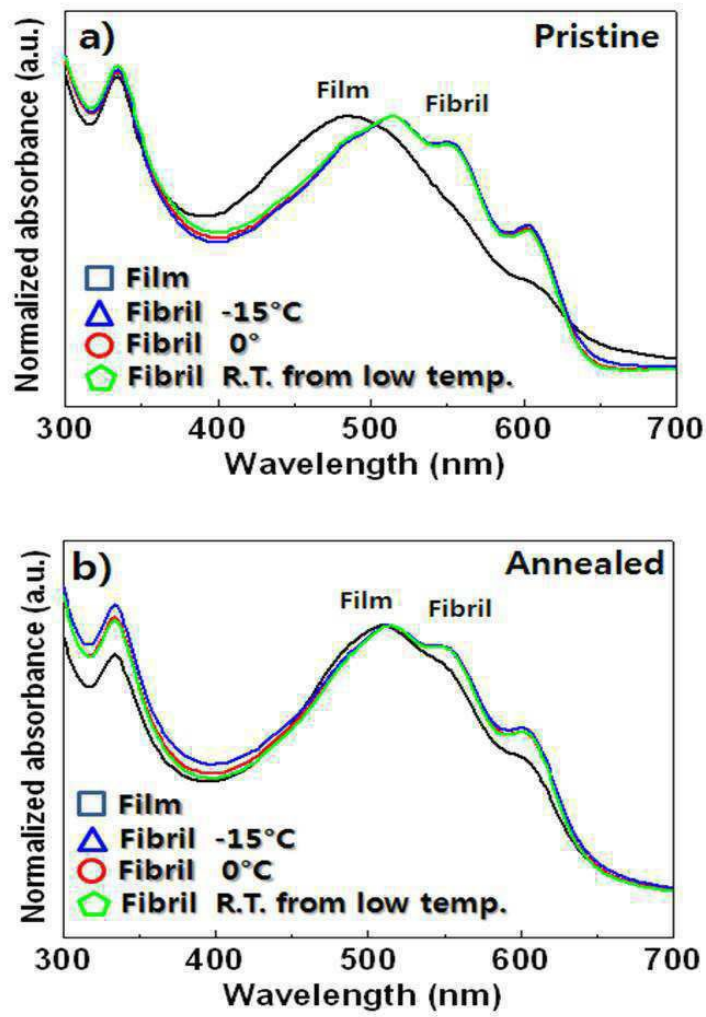
도면12



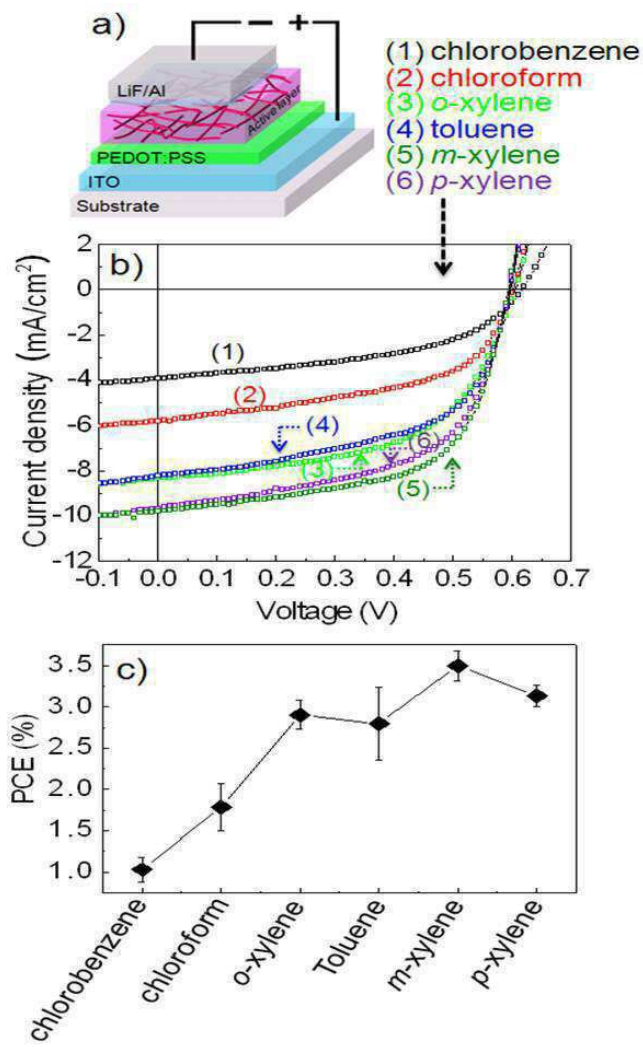
도면13



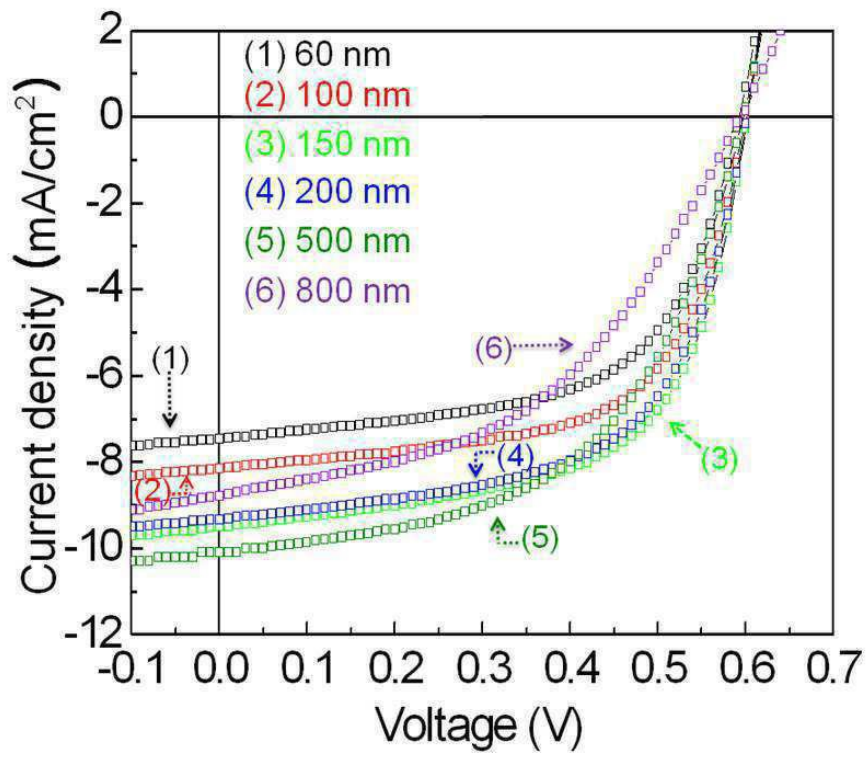
도면14



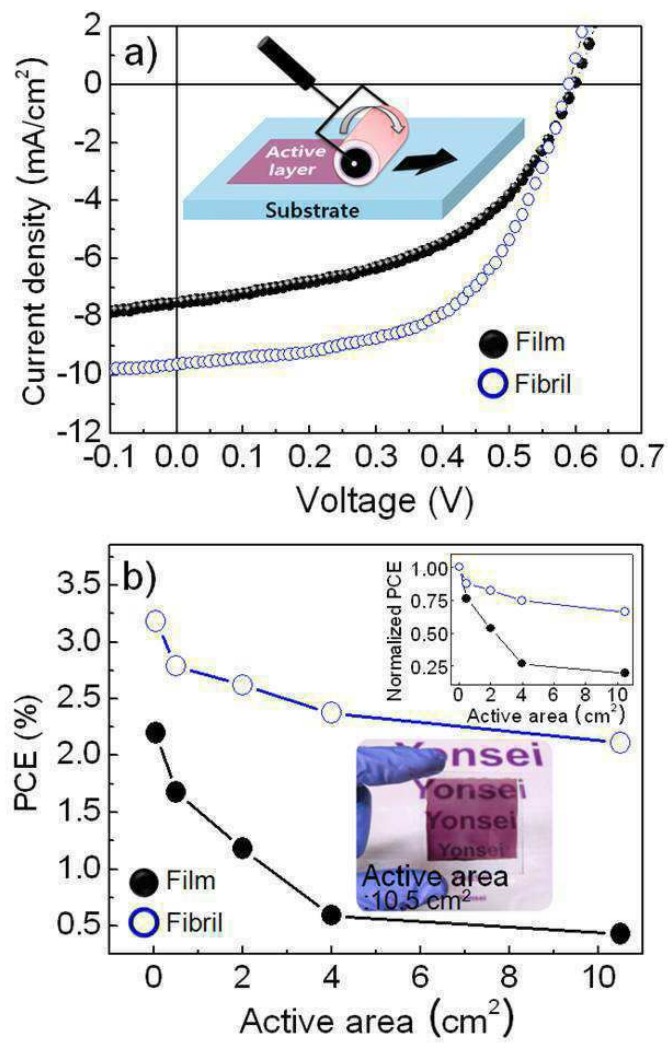
도면15



도면16



도면17



도면18

