



(10) **DE 10 2016 226 179 B4** 2022.11.03

(12) **Patentschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2016 226 179.7**
(22) Anmeldetag: **23.12.2016**
(43) Offenlegungstag: **03.05.2018**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **03.11.2022**

(51) Int Cl.: **H01L 51/48** (2006.01)
H01L 51/46 (2006.01)
H01L 51/44 (2006.01)
H01G 9/20 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
10-2016-0145867 03.11.2016 KR

(73) Patentinhaber:
**Hyundai Motor Company, Seoul, KR; University-
Industry Cooperation Group Of Kyung Hee
University, Yongin-si, Gyeonggi-do, KR**

(74) Vertreter:
**HOFFMANN - EITLE Patent- und Rechtsanwälte
PartmbB, 81925 München, DE**

(72) Erfinder:
**Kim, Sol, Suwon-si, Gyeonggi-do, KR; Song, Mi
Yeon, Seoul, KR; Kim, Sang Hak, Seoul, KR; Lee,
Eun Yeong, Seoul, KR; Eo, Moon Jung, Suwon-si,**

**Gyeonggi-do, KR; Im, Sang Hyuk, Yongin-si,
Gyeonggi-do, KR; Han, Hye Ji, Suwon-si,
Gyeonggi-do, KR**

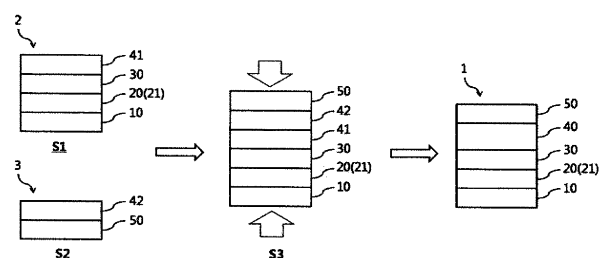
(56) Ermittelter Stand der Technik:

US 2016 / 0 111 223 A1

**Spyropoulos, G. D. [et al.]: Organic and
perovskite solar modules innovated by adhesive
top electrode and depth-resolved laser
patterning. In: Energy Environ. Sci., Vol. 9, 2016,
S. 2302-2313.**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung einer Perovskitsolarzelle vom gebundenen Typ**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung einer Perovskitsolarzelle vom gebundenen Typ (1), umfassend:
Laminieren einer Elektronentransportschicht (20), einer Lichtabsorptionsschicht (30) und einer ersten Lochtransportschicht (41) auf eine transparente Elektrode (10) durch ein Verfahren ohne Abscheidung, um ein erstes Substrat (2) bereitzustellen;
Bilden einer zweiten Lochtransportschicht (42) auf einer Gegenelektrode (50) durch ein Verfahren ohne Abscheidung, um ein zweites Substrat (3) bereitzustellen; und
Verbinden des ersten Substrats (2) und des zweiten Substrats (3), so dass die erste Lochtransportschicht (41) und die zweite Lochtransportschicht (42) in Kontakt stehen, worin die erste Lochtransportschicht (41) durch Beschichten mit einer Lösung, die einen Lochleiter und ein erstes Lösungsmittel enthält, auf die Lichtabsorptionsschicht (30) gebildet wird,
worin die zweite Lochtransportschicht (42) durch Beschichten mit einer Lösung, die einen Lochleiter und ein zweites Lösungsmittel enthält, auf die Gegenelektrode (50) gebildet wird, und
worin das Verbinden durchgeführt wird, während die erste Lochtransportschicht (41) oder die zweite Lochtransportschicht (42) in einem halb getrockneten Zustand vorliegt.



Beschreibung

Hintergrund

(a) Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Offenbarung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Perovskitsolarzelle durch ein Verfahren ohne Abscheidung.

(b) Technischer Hintergrund

[0002] Seit kurzem, als die Regelungen zu Kohlenstoffdioxidemissionen verschärft wurden und das Interesse an der Treibstoffeffizienz von Fahrzeugen gestiegen ist, ist der Markt für umweltfreundliche Fahrzeuge expandiert. Weiterhin steigt aufgrund des Anstiegs an im Fahrzeug montierten Komponenten der Energieverbrauch des Fahrzeugs kontinuierlich an.

[0003] Als Verfahren für die zusätzliche Energieversorgung eines Fahrzeugs wurden ein Verfahren zur Energieversorgung durch Einsatz einer Batterie mit einer größeren Kapazität oder Produktion eigenständiger Energie aus dem Rahmen des Fahrzeugs in Erwägung gezogen. Allerdings wird für den Fall des Einsatzes einer Batterie mit großer Kapazität das Gewicht des Fahrzeugkörpers selbst erhöht, und so kann die Treibstoffeffizienz verringert werden.

[0004] Dementsprechend stieg das Interesse an fahrzeugintegrierter Fotovoltaik (im Folgenden als VIPV bezeichnet), die in der Lage ist, das Fahrzeug mit Energie zu versorgen, während sie Umweltfreundlichkeit und hohe Treibstoffeffizienz erhöht.

[0005] Die VIPV kann sowohl auf einem transparenten Teil wie einem Sonnendach und einem Fenster und einem opaken Teil wie dem Fahrzeugkörper montiert werden, doch seit kurzem, da der Anteil der Sonnendach-Einbauten des Fahrzeugs schnell gestiegen ist, wurden viele Versuche gemacht, das VIPV am Sonnendach anzubringen.

[0006] Als Solarzelle, die als VIPV eingesetzt werden kann, sind eine Solarzelle mit kristallinem Silizium, eine Solarzelle mit amorphem Silizium, eine Verbund-Dünnschicht-Solarzelle, eine Farbstoff-sensitivierte Solarzelle, eine organische Solarzelle, eine Perovskitsolarzelle und Ähnliches eingeschlossen. Unter diesen wird die Perovskitsolarzelle, die aufgrund des dünnen Films eine hohe Transparenz aufweist und hervorragende Effizienz hat, als einflussreichster Kandidat betrachtet.

[0007] Die Arbeitsgruppe von Snaith (Snaith et al., ACS Nano 8, 591, 2014) stellte eine Perovskitsolarzelle vom Semi-Transmissionstyp durch Platzieren eines Lochleiters auf einem inselförmigen Perovskit-Dünnschicht und darauf Abscheiden einer dünnen Goldelektrode her, die Arbeitsgruppe von Mhaisalkar (Mhaisalkar et al., ACS Nano 8, 6797, 2014) stellte eine Perovskitsolarzelle vom Semi-Transmissionstyp durch Aufbringen einer Licht absorbierenden Perovskitschicht auf porösem Titandioxid und dann Abscheiden einer Kohlenstoffnanoröhre (CNT)-Filmelektrode oder einer CNT/Lochleiter-Komplexfilmelektrode her, und die Arbeitsgruppe von Cheng (Cheng et al, Nano Energy 13, 249, 2015) stellte eine Perovskitsolarzelle vom Semi-Transmissions-Flachtyp durch Aufbringen einer Licht absorbierenden Perovskitschicht auf flaches Titandioxid und dann Abscheiden von Molybdäntrioxid (MoO_3)/Gold (Au)/Molybdäntrioxid (MoO_3) her.

[0008] Allerdings sind diese Verfahren Herstellungsverfahren für Perovskitsolarzellen durch ein Abscheidungsverfahren, insbesondere ein Vakuum-Abscheidungsverfahren, und haben daher die Beschränkung, dass die Verarbeitungskosten hoch sind.

[0009] Dementsprechend stellte die Arbeitsgruppe von Zhou (Zhou et al., ACS Applied Materials & Interface 7, 17776, 2015) eine poröse Perovskitsolarzelle durch Aufbringen einer Licht absorbierenden Schicht auf porösem Titandioxid, Bilden eines Lochleiters durch Spincoaten und dann Übertragen eines leitfähigen PEDOT:PSS-Polymerfilms her. Das bedeutet, eine leitfähige Polymerelektrode wird auf dem Lochleiter durch ein Übertragungsverfahren anstelle des Abscheidungsverfahrens gebildet. Allerdings setzt dieses Verfahren auch ein hydrophiles leitfähiges Polymer ein und hat die Beschränkung, dass eine gegenüber Wasser empfindliche Perovskitschicht leicht zersetzt wird, wodurch sich die Haltbarkeit verschlechtert.

[0010] Die US 2016 / 0 111 223 A1 betrifft eine optoelektronische Vorrichtung, umfassend (a) eine obere Vorrichtungskomponente, die eine Gegenelektrode aus einem Metall, einem leitfähigen Oxid oder einer leitfähigen organischen Verbindung umfasst, (b) eine untere Vorrichtungskomponente, die ein Glas- oder Polymertägersubstrat, eine Arbeitselektrode, die eine transparente leitfähige Beschichtung angrenzend an das Glas- oder Polymersubstrat umfasst, eine Sperrschicht, eine aktive Schicht, und eine lochleitende Schicht umfasst, (c) einen leitfähigen Klebstoff, der zwischen der oberen Vorrichtungskomponente und der unteren Vorrichtungskomponente angeordnet ist, und (d) eine Kontaktschicht zum Erleichtern der Injektion von Elektronen in die aktive Schicht, zwischen und in Kontakt mit dem leitfähigen Klebstoff und der lochleitenden Schicht.

[0011] Die Arbeitsgruppe von George D. Spyropoulos et al. (Energy & Environmental Science, 2016, 9, 2302-2313) beschreibt ein Herstellungsverfahren von organischen und Perovskit-Solarmodulen durch tiefenselektive Laserstrukturierung einer klebenden Top-Elektrode.

[0012] Die obigen in diesem Abschnitt zum Hintergrund offenbarten Informationen dienen lediglich der Verbesserung des Verständnisses des Hintergrunds und können daher Information enthalten, die nicht Stand der Technik bildet, der in diesem Land einem Durchschnittsfachmann bereits bekannt ist.

Zusammenfassung der Offenbarung

[0013] Die vorliegende Offenbarung wurde in einem Bestreben gemacht, die oben beschriebenen Probleme in Verbindung mit dem Stand der Technik zu lösen. Ein Ziel der vorliegenden Offenbarung ist die Bereitstellung eines Herstellungsverfahrens für eine Perovskitsolarzelle durch ein Verfahren ohne Abscheidung.

[0014] Ein weiteres Ziel der vorliegenden Offenbarung ist die Bereitstellung eines Herstellungsverfahrens für eine Perovskitsolarzelle vom gebundenen Typ, die die Verbindungsausbeute deutlich verbessern kann.

[0015] Die Ziele der vorliegenden Offenbarung sind nicht auf die oben beschriebenen Ziele beschränkt. Die Ziele der vorliegenden Offenbarung werden in der folgenden Beschreibung deutlicher ersichtlich und werden durch die in den Ansprüchen beschriebenen Mittel und Kombinationen davon implementiert.

[0016] Die vorliegende Offenbarung schließt die folgenden Konfigurationen ein, um die obigen Ziele zu erreichen.

[0017] Unter einem Gesichtspunkt wird ein Herstellungsverfahren für eine Perovskitsolarzelle vom gebundenen Typ bereitgestellt, das folgendes einschließt: 1) Laminieren einer Elektronentransportschicht, einer Lichtabsorptionsschicht und einer ersten Lochtransportschicht auf eine transparente Elektrode durch ein Verfahren ohne Abscheidung, um ein erstes Substrat bereitzustellen; (2) Bilden einer zweiten Lochtransportschicht auf einer gegenüberliegenden Elektrode durch ein Verfahren ohne Abscheidung, um ein zweites Substrat bereitzustellen; und (3) Verbinden des ersten Substrats und des zweiten Substrats, während die erste Lochtransportschicht und die zweite Lochtransportschicht in Kontakt kommen, worin die erste Lochtransportschicht durch Beschichten mit einer Lösung, die einen Lochleiter und ein erstes Lösungsmittel enthält, auf die Lichtabsorptionsschicht gebildet wird, worin die zweite Lochtransportschicht durch Beschichten mit einer Lösung, die einen Lochleiter und ein zweites Lösungsmittel enthält, auf die Gegenelektrode gebildet wird, und worin das Verbinden durchgeführt wird, während die erste Lochtransportschicht oder die zweite Lochtransportschicht in einem halb getrockneten Zustand vorliegt.

[0018] In einer Ausführungsform kann die Licht absorbierende Schicht aus einer Verbindung mit Perovskitstruktur gebildet sein, die die folgende chemische Formel AMX_3 erfüllt, worin: A ein einwertiges kationisches Metallion, ein einwertiges organisches Ammoniumion oder eine Mischung davon sein kann; M ein zweiwertiges Metallion sein kann; und X ein Halogenion sein kann.

[0019] In einer weiteren Ausführungsform kann das erste Lösungsmittel zumindest eine der folgenden Bedingungen (a) bis (c) erfüllen: (a) ein Siedepunkt des ersten Lösungsmittels ist höher als der Siedepunkt des zweiten Lösungsmittels; (b) der Dampfdruck des ersten Lösungsmittels ist niedriger als der Dampfdruck des zweiten Lösungsmittels; und (c) die Flüchtigkeit des ersten Lösungsmittels ist niedriger als die Flüchtigkeit des zweiten Lösungsmittels.

[0020] In einer weiteren Ausführungsform kann das zweite Lösungsmittel mindestens eines aus Toluol, Benzol und Methylethylketon sein, und das erste Lösungsmittel kann mindestens eines aus Dichlorbenzol, Chlorbenzol und Xylol sein.

[0021] In einer weiteren Ausführungsform kann der Verbindungsvorgang durchgeführt werden, während die zweite Lochtransportschicht in einem halb getrockneten Zustand vorliegt.

[0022] In einer weiteren Ausführungsform kann das zweite Lösungsmittel mindestens eine der folgenden Bedingungen (a) bis (c) erfüllen: (a) der Siedepunkt des zweiten Lösungsmittels ist höher als der Siedepunkt des ersten Lösungsmittels; (b) der Dampfdruck des zweiten Lösungsmittels ist niedriger als der Dampfdruck des ersten Lösungsmittels; und (c) die Flüchtigkeit des zweiten Lösungsmittels ist niedriger als die Flüchtigkeit des ersten Lösungsmittels.

[0023] In einer weiteren Ausführungsform kann das erste Lösungsmittel mindestens eines aus Toluol, Benzol und Methylethylketon sein, und das zweite Lösungsmittel kann mindestens eines aus Dichlorbenzol, Chlorbenzol und Xylol sein.

[0024] In einer weiteren Ausführungsform kann der Lochleiter mindestens einer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Spiro-MeOTAD(2,2',7'-tetrakis-(N,N-di-p-methoxyphenyl-amin)-9,9'spirofluoren), P3HT (Poly[3-hexylthiophen]), MDMO-PPV (Poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)]-1,4-phenylenvinyl), MEH-PPV (Poly[2-methoxy-5-(2"-ethylhexyloxy)-p-phenylenvinyl]), P3OT (Poly(3-octylthiophen)), P3DT (Poly(3-decylthiophen)), P3DDT (Poly(3-dodecylthiophen)), PPV (Poly(p-phenylenvinyl)), TFB (Poly(9,9'-dioctylfluoren-co-N-(4-butylphenyl)diphenylamin)), PCPDTBT (Poly[2,1,3-benzothiadiazol-4,7-diyl[4,4-bis(2-ethylhexyl-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-2,6-diyl)])), Si-PCPDTBT (Poly[(4,4'-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]silol)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzothiadiazol)-4,7-diyl]), PBDTTPD (Poly[(4,8-diethylhexyloxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen-2,6-diyl-alt-((5-octylthieno[3,4-c]pyrrol-4,6-dion)-1,3-diyl)], PFDTBT (Poly[2,7-(9-(2-ethylhexyl)-9-hexyl-fluoren)-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazol)]), PFO-DBT (Poly[2,7-.9,9-(dioctyl-fluoren)-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazol)]), PSiFDTBT (Poly[(2,7-dioctylsilafluoren)-2,7-diyl-alt-(4,7-bis(2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazol)-5,5'-diyl]), PSBTBT (Poly[(4,4'-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]silol)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzothiadiazol)-4,7-diyl]), PCDTBT (Poly[(9-(1-octylinoxy)-9H-carbazol-2,7-diyl)-2,5-thiophenediyl-2,1,3-benzothiadiazol-4,7-diyl-2,5-thiophenediyl]), PFB (Poly(9,9'-dioctylfluoren-co-bis(N,N'-(4-butylphenyl))bis(N,N'-phenyl-1,4-phenylen)diamin)), F8BT (poly(9,9'-dioctylfluoren-co-benzothiadiazol)), PEDOT (Poly(3,4-ethylendioxythiophen)), PEDOT:PSS (Poly(3,4-ethylendioxythiophen):poly(styrolsulfonat)), PTAA (Poly(triarylamin)), Poly(4-butylphenyl-diphenyl-amin) und Copolymere davon.

[0025] In einer weiteren Ausführungsform können im Verbindungsschritt das erste Substrat und das zweite Substrat laminiert und dann getrocknet werden unter Bedingungen von 10°C bis 60°C und 10 Stunden bis 30 Stunden in einem Zustand unter Druck.

[0026] In einer weiteren Ausführungsform kann die transparente Elektrode durch Beschichten mit mindestens einem aus Indiumzinnoxid (ITO), Fluorzinnoxid (FTO), Aluminium-dotiertem Zinkoxid (AZO), Indiumzinkoxid (IZO), ZnO-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃ oder Antimonzinnoxid (ATO) auf einem transparenten Substrat gebildet werden.

[0027] In einer weiteren Ausführungsform kann die gegenüberliegende Elektrode durch Beschichten mit mindestens einem aus Indiumzinnoxid (ITO), Fluorzinnoxid (FTO), Aluminium-dotiertem Zinkoxid (AZO), Indiumzinkoxid (IZO), ZnO-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃ oder Antimonzinnoxid (ATO) auf dem transparenten Substrat gebildet werden oder eine Metallelektrode aus mindestens einem Metall aus Silber (Ag), Aluminium (Al), Platin (Pt), Wolfram (W), Kupfer (Cu), Molybdän (Mo), Gold (Au), Nickel (Ni) oder Palladium (Pd) sein.

[0028] In einer weiteren Ausführungsform kann die Elektronentransportschicht eine blockierende Elektronentransportschicht sein, in der mindestens eines aus TiO₂, SnO₂, ZnO, WO₃, Nb₂O₅ oder TiSrO₃ auf der transparenten Elektrode in Form eines Dünnschichtfilms gebildet ist.

[0029] In einer weiteren Ausführungsform kann die Elektronentransportschicht weiterhin eine poröse Elektronentransportschicht einschließen, die durch Beschichten mit einer Paste, die mindestens eines aus TiO₂, SnO₂, ZnO, WO₃, Nb₂O₅ oder TiSrO₃ enthält, auf der blockierenden Elektronentransportschicht gebildet werden.

[0030] Die vorliegende Offenbarung schließt die obigen Konfigurationen ein und hat somit die folgenden Wirkungen.

[0031] Da die vorliegende Offenbarung ein Nicht-Abscheidungs-Herstellungsverfahren für eine Perovskitsolarzelle ist, das keine teure Ausrüstung einsetzt, können die Verarbeitungskosten deutlich verringert werden. Dementsprechend kann die Preis-Wettbewerbsfähigkeit im Markt stark verbessert werden.

[0032] Da die erste Lochtransportschicht oder die zweite Lochtransportschicht als Verbindungsmedium fungieren, kann eine Perovskitsolarzelle mit hervorragender Haltbarkeit aufgrund der sehr guten Verbindungsausbeute ohne ein Abscheidungsverfahren hergestellt werden.

[0033] Die Wirkungen der vorliegenden Offenbarung sind nicht auf die vorgenannten Wirkungen beschränkt. Es versteht sich, dass die Wirkungen der vorliegenden Offenbarung alle Wirkungen einschließen, die aus der nachfolgenden Beschreibung gefolgert werden können.

[0034] Weitere Gesichtspunkte und Ausführungsformen der Offenbarung werden unten beschrieben.

[0035] Es versteht sich, dass der Ausdruck „Fahrzeug“ oder „Fahrzeug-“ oder weitere ähnliche Ausdrücke, wie hier verwendet, Motorfahrzeuge wie Personenwagen einschließlich Sports Utility Vehicles (SUV), Busse, Lastwagen, verschiedene gewerbliche Fahrzeuge, Wasserfahrzeuge einschließlich verschiedener Boote und Schiffe, Flugzeuge und Ähnliches einschließt, und Hybridfahrzeuge, elektrische Fahrzeuge, Plug-in Hybrid elektrische Fahrzeuge, Wasserstoff-betriebene Fahrzeuge oder andere mit alternativem Treibstoff betriebene Fahrzeuge (beispielsweise Treibstoffen, die von Ressourcen außer Erdöl abgeleitet sind) einschließt. Wie hier verwendet, ist ein Hybridfahrzeug ein Fahrzeug, das zwei oder mehr Energiequellen aufweist, beispielsweise sowohl Benzin- als auch elektrisch betriebene Fahrzeuge.

[0036] Die obigen und weiteren Merkmale der Offenbarung werden unten diskutiert.

Figurenliste

[0037] Die obigen und weiteren Merkmale der vorliegenden Offenbarung werden nun im Detail unter Bezugnahme auf gewisse beispielhafte Ausführungsformen davon beschrieben, die in den begleitenden Zeichnungen illustriert sind, die nachfolgend lediglich zur Illustration angegeben sind, und daher die vorliegende Offenbarung nicht beschränken.

Fig. 1 illustriert eine Ausführungsform eines Herstellungsverfahrens für eine Perovskitsolarzelle vom gebundenen Typ.

Fig. 2 illustriert eine weitere Ausführungsform eines Herstellungsverfahrens für eine Perovskitsolarzelle vom gebundenen Typ; und

Fig. 3 illustriert eine weitere Ausführungsform eines Herstellungsverfahrens für eine Perovskitsolarzelle vom gebundenen Typ.

[0038] Bezugsziffern, die in den Zeichnungen verwendet werden, beinhalten den Bezug auf die folgenden Elemente, die unten beschrieben werden, worin 1 eine Perovskitsolarzelle vom gebundenen Typ bezeichnet; 2 ein erstes Substrat bezeichnet; 3 ein zweites Substrat bezeichnet; 10 eine transparente Elektrode bezeichnet; 20 eine Elektronentransportschicht bezeichnet; 21 eine blockierende Elektronentransportschicht bezeichnet; 22 eine poröse Elektronentransportschicht bezeichnet; 30 eine Licht absorbierende Schicht bezeichnet; 40 eine Lochtransportschicht bezeichnet; 41 eine erste Lochtransportschicht bezeichnet; 42 eine zweite Lochtransportschicht bezeichnet; und 50 eine Gegenelektrode bezeichnet.

[0039] Die beigefügten Zeichnungen sind nicht notwendigerweise maßstabgetreu und liefern eine etwas vereinfachte Darstellung verschiedener Merkmale, die für die Grundprinzipien der Offenbarung illustrativ sind. Die speziellen Designmerkmale, wie hier offenbart, einschließlich beispielsweise spezieller Abmessungen, Orientierungen, Orte und Formen werden teilweise durch die beabsichtigte Verwendung und die Umgebung des Einsatzes bestimmt.

[0040] In den Figuren beziehen sich Bezugsziffern auf die gleichen oder äquivalente Teile über mehrere Figuren der Zeichnungen hinweg.

Detaillierte Beschreibung

[0041] Im Folgenden wird nun im Detail auf verschiedene Ausführungsformen Bezug genommen, deren Beispiele in den begleitenden Zeichnungen illustriert sind, und die unten beschrieben werden. Während die

Offenbarung in Verbindung mit beispielhaften Ausführungsformen beschrieben wird, versteht es sich, dass die vorliegende Beschreibung nicht auf die Offenbarung dieser beispielhaften Ausführungsformen beschränkt sein soll. Im Gegenteil soll die vorliegende Offenbarung nicht nur die beispielhaften Ausführungsformen sondern auch verschiedene Alternativen, Modifikationen, Äquivalente und andere Ausführungsformen, die im Geist und Bereich der Offenbarung, wie durch die beigefügten Ansprüche definiert, abdecken.

[0042] Im Folgenden wird die vorliegende Offenbarung im Detail durch beispielhafte Ausführungsformen beschrieben. Die beispielhaften Ausführungsformen können auf verschiedene Weise modifiziert werden, solange das Grundprinzip nicht geändert wird. Allerdings ist der Bereich der vorliegenden Offenbarung nicht auf die folgenden beispielhaften Ausführungsformen beschränkt.

[0043] Wenn festgestellt wird, dass die Beschreibung zu bekannten Konfigurationen und Funktionen das Grundprinzip verdecken kann, so wird die Beschreibung für die bekannten Konfigurationen und Funktionen weggelassen. In dieser Beschreibung bedeutet der Ausdruck „umfassen“, dass weitere aufbauende Bestandteile zusätzlich beinhaltet sein können, soweit es nicht anders angegeben ist.

[0044] Im Folgenden werden verschiedene Ausführungsformen eines Herstellungsverfahrens für eine Perovskitsolarzelle vom gebundenen Typ im Detail beschrieben.

[0045] **Fig. 1** illustriert eine Ausführungsform. In Bezug auf **Fig. 1** enthält ein Herstellungsverfahren für eine Perovskitsolarzelle vom gebundenen Typ 1 (1) einen ersten Substratbildungsschritt (S1), in dem eine Elektronentransportschicht 20, eine Lichtabsorptionsschicht 30 und eine erste Lochtransportschicht 41 auf einer transparenten Elektrode 10 durch ein Verfahren ohne Abscheidung laminiert und gebildet werden, (2) einen zweiten Substratbildungsschritt (S2), in dem eine zweite Lochtransportschicht 42 auf einer Gegenelektrode 50 durch ein Verfahren ohne Abscheidung gebildet wird, und (3) das Verbinden des ersten Substrats 2 und des zweiten Substrats 3, um die erste Lochtransportschicht 41 und die zweite Lochtransportschicht 42 miteinander in Kontakt zu bringen.

[0046] Das Bilden „durch ein Verfahren ohne Abscheidung“ bedeutet folgendes. Der Begriff „Abscheidung“ bezieht sich auf ein kleines Stück aus Metall oder Salz, das in einem Hochvakuumbehälter elektrisch erwärmt, geschmolzen und verdampft wird, und der Dampf haftet auf der Oberfläche eines Objekts als dünner Film. Als Ergebnis bezeichnet das Verfahren ohne Abscheidung ein Verfahren des Aufbringens eines Rohmaterials auf die Oberfläche eines anderen Objekts oder des Beschichtens mit einem Rohmaterial in Filmform durch ein Verfahren wie Sputtern, Spincoating, Sprühen, Siebdruck, Tintenstrahldruck, Auftragsdruck oder Gravurdruck.

[0047] Der erste Substrat-Bildungsschritt (S1) ist ein Schritt, in dem die Elektronentransportschicht 20, die Lichtabsorptionsschicht 30 und die erste Lochtransportschicht 41 auf der transparenten Elektrode 10 gebildet werden.

[0048] Die transparente Elektrode 10 kann durch Beschichten mit mindestens einem aus Indiumzinnoxid (ITO), Fluorzinnoxid (FTO), Aluminium-dotiertem Zinkoxid (AZO), Indiumzinkoxid (IZO), ZnO-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃ und Antimzinnoxid (ATO) auf einem transparenten Substrat gebildet werden.

[0049] Das transparente Substrat kann Glas sein; oder ein flexibles transparentes Harz wie Polyethylenterephthalat, Polyethylenaphthalat, Polycarbonat, Polypropylen, Polyimid oder Triacetylcellulose. Die Elektronentransportschicht 20 kann eine blockierende Elektronentransportschicht 21 sein, in der mindestens eines aus TiO₂, SnO₂, ZnO, WO₃, Nb₂O₅ oder TiSrO₃ auf der transparenten Elektrode in Dünnschichtform gebildet ist.

[0050] Die blockierende Elektronentransportschicht 21 ist eine Konfiguration, die Elektronen empfängt, die erzeugt werden, wenn Licht absorbierende Moleküle in der Lichtabsorptionsschicht durch Sonnenlicht angeregt werden, um die Elektronen zur transparenten Elektrode zu transportieren, und kann in einem Typ von Dünnschichtform gebildet sein, um zu verhindern, dass die Elektronen mit der ersten Lochtransportschicht rekombinieren, indem durch Blockierung verhindert wird, dass die transparente Elektrode und die erste Lochtransportschicht direkt miteinander in Kontakt kommen. Dementsprechend kann die blockierende Elektronentransportschicht eine Bindungseigenschaft der transparenten Elektrode und der Lichtabsorptionsschicht verbessern.

[0051] Die blockierende Elektronentransportschicht 21 kann auf der transparenten Elektrode durch das vorgenannte Verfahren ohne Abscheidung gebildet werden, und kann beispielsweise durch Sprühen einer

Lösung, die ein Precursormaterial wie TiO_2 , SnO_2 , ZnO , WO_3 , Nb_2O_5 , oder TiSrO_3 enthält, auf die transparente Elektrode gebildet werden. Allerdings ist das Verfahren zum Bilden der blockierenden Elektronentransportschicht nicht darauf beschränkt.

[0052] Die Lichtabsorptionsschicht 30 kann durch Aufbringen oder Beschichten mit einer Verbindung, die Perovskitstruktur aufweist, als Licht absorbierende Moleküle auf die Elektronentransportschicht gebildet werden.

[0053] Wenn Sonnenlicht auf die Lichtabsorptionsschicht 30 einstrahlt, wird in den Licht absorbierenden Molekülen ein Elektronenübergang aus einem Grundzustand zu einem angeregten Zustand bewirkt, um ein Elektronen-Loch-Paar zu erzeugen. Die Elektronen werden zur transparenten Elektrode durch die Elektronentransportschicht transportiert und bewegen sich dann zur Gegenelektrode, die der transparenten Elektrode gegenüber liegt, durch einen externen Stromkreis. Indessen werden die Licht absorbierenden Moleküle, die einen Elektronenübergang eingegangen sind (beispielsweise oxidiert sind) durch Oxidation-Reduktion-gekoppelte Ionen in der ersten Lochtransportschicht reduziert, und die oxidierten Oxidations-Reduktions-gekoppelten Ionen gehen eine Reduktionsreaktion mit den Elektronen ein, die die Gegenelektrode erreichen, um eine Ladungsneutralisierung zu bewirken, und so wird die Perovskitsolarzelle betrieben.

[0054] Die Verbindung mit Perovskitstruktur kann eine Verbindung sein, die die folgende chemische Formel erfüllt: AMX_3 , worin A ein einwertiges kationisches Metallion, ein einwertiges organisches Ammoniumion oder eine Mischung davon ist; M ein zweiwertiges Metallion ist und X ein Halogenion ist.

[0055] Insbesondere kann die Verbindung mit Perovskitstruktur mindestens eine Verbindung aus $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{PbI}_3$, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{PbBr}_3$, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{PbCl}_3$, CsPbI_3 , CsPbBr_3 , oder CsPbCl_3 sein.

[0056] Die Lichtabsorptionsschicht 30 wird auf der Elektronentransportschicht durch das zuvor beschriebene Verfahren ohne Abscheidung gebildet und kann beispielsweise durch Spincoaten einer Lösung, die die Verbindung mit Perovskitstruktur enthält, auf die Elektronentransportschicht gebildet werden. Allerdings ist das Verfahren zum Bilden der Lichtabsorptionsschicht nicht darauf beschränkt.

[0057] Die erste Lochtransportschicht 41 kann durch Aufbringen oder Beschichten einer Lösung, die einen Lochleiter, ein erstes Lösungsmittel, ein Lithiumsalz und ein Additiv enthält, auf die Lichtabsorptionsschicht gebildet werden.

[0058] Die erste Lochtransportschicht 41 hat eine Konfiguration zum Transportieren von Löchern, die in der Lichtabsorptionsschicht gebildet werden, zur Gegenelektrode, und fungiert gleichzeitig als Verbindungsmedium des ersten Substrats und des zweiten Substrats.

[0059] Um die erste Lochtransportschicht 41 als Verbindungsmedium einzusetzen, wird die erste Lochtransportschicht in einem halb getrockneten Zustand gebildet. Der „halb getrocknete Zustand“ kann sich auf einen klebrigen Zustand beziehen, in der eine flüssige Komponente teilweise aus der ersten Lochtransportschicht, die durch Aufbringen einer Lösung, die den Lochleiter, das erste Lösungsmittel, das Lithiumsalz und das Additiv enthält, gebildet wurde, entfernt ist. Der halb getrocknete Zustand kann vom Durchschnittsfachmann verstanden werden.

[0060] Durch Bilden der ersten Lochtransportschicht 41 im halb getrockneten Zustand, wie nachfolgend beschrieben, löst, wenn das erste Substrat und das zweite Substrat miteinander durch Druckausübung und Trocknen verbunden werden, das verbleibende erste Lösungsmittel der ersten Lochtransportschicht die Oberfläche der zweiten Lochtransportschicht des zweiten Substrats, und schließlich können die erste Lochtransportschicht und die zweite Lochtransportschicht eine gleichförmige oder gleiche Phase bilden.

[0061] Um die erste Lochtransportschicht 41 im halb getrockneten Zustand zu bilden, kann die Lösung, die den Lochleiter, das erste Lösungsmittel, das Lithiumsalz und das Additiv enthält, auf die Licht absorbierende Schicht unter Bedingungen von 2.000 Upm bis 4.000 Upm und 5 bis 30 Sekunden spingecoated werden. Allerdings ist die vorliegende Offenbarung nicht darauf beschränkt und die erste Lochtransportschicht kann durch ein beliebiges Verfahren gebildet werden, solange die erste Lochtransportschicht im halb getrockneten Zustand ausreichend gebildet werden kann, um als Verbindungsmedium eingesetzt zu werden.

[0062] Der Lochleiter kann mindestens einer sein, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Spiro-MeO-TAD(2,2',7'-tetrakis-(N,N-di-p-methoxyphenyl-amin)-9,9'spirobifluoren), P3HT (Poly[3-hexylthiophen]), MDMO-PPV (Poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)]-1,4-phenylenvinyl), MEH-PPV (Poly[2-methoxy-5-(2"-ethylhexyloxy)-p-phenylenvinyl]), P3OT (Poly(3-octylthiophen)), P3DT (Poly(3-decylthiophen)), P3DDT (Poly(3-dodecylthiophen)), PPV (Poly(p-phenylenvinyl)), TFB (Poly(9,9'-dioctylfluoren-co-N-(4-butylphenyl)diphenylamin)), PCPDTBT (Poly[2,1,3-benzothiadiazol-4,7-diyl[4,4-bis(2-ethylhexyl-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-2,6-diyl)]]), Si-PCPDTBT (Poly[(4,4'-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]silol)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzothiadiazol)-4,7-diyl]), PBDTPD (Poly((4,8-diethylhexyloxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen)-2,6-diyl-alt-((5-octylthieno[3,4-c]pyrrol-4,6-dion)-1,3-diyl)), PFDTBT (Poly[2,7-(9-(2-ethylhexyl)-9-hexyl-fluoren)-alt-5,5-(4',7,-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazol)]), PFO-DBT (Poly[2,7-9,9-(dioctyl-fluoren)-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazol)]), PSiFDTBT (Poly[(2,7-dioctylsilafuoren)-2,7-diyl-alt-(4,7-bis(2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazol)-5,5'-diyl]), PSBTBT (Poly[(4,4'-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]silol)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzothiadiazol)-4,7-diyl]), PCDTBT (Poly[[9-(1-octylnonyl)-9H-carbazol-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl-2,1,3-benzothiadiazol-4,7-diyl-2,5-thiophenediyl]), PFB (Poly(9,9'-dioctylfluoren-co-bis(N,N'-(4-butylphenyl))bis(N,N'-phenyl-1,4-phenylen)diamin)), F8BT (Poly(9,9'-dioctylfluoren-co-benzothiadiazol)), PEDOT (Poly(3,4-ethylenedioxythiophen)), PEDOT:PSS (Poly(3,4-ethylenedioxythiophen):Poly(styrolsulfonat)), PTAA (Poly(triarylamin)), Poly(4-butylphenyl-diphenyl-amin) und Copolymeren davon.

[0063] Das erste Lösungsmittel kann mindestens eines aus Dichlorbenzol, Chlorbenzol oder Xylol sein. Die detaillierte Beschreibung davon wird unten wiedergegeben.

[0064] Das Lithiumsalz kann Lithium-bis(trifluoromethansulfonyl)imid (Li-TFSI) und ähnliches sein.

[0065] Das Additiv kann Harnstoff, Thioharnstoff, n-Butylpyridin, Guanidinthiocyanat oder ähnliches sein.

[0066] Der zweite Substratbildungsschritt (S2) ist ein Schritt zum Bilden der zweiten Lochtransportschicht 42 auf der gegenüberliegenden Elektrode 50.

[0067] Im Fall der Herstellung einer transparenten Perovskitsolarzelle oder einer transluzenten Perovskitsolarzelle kann die Gegenelektrode 50 durch Beschichten mit mindestens einem aus Indiumzinnoxid (ITO), Fluorzinnoxid (FTO), Aluminium-dotiertes Zinkoxid (AZO), Indiumzinkoxid (IZO), ZnO-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃ oder Antimonzinnoxid (ATO) auf dem transparenten Substrat gebildet werden, wie bei der transparenten Elektrode.

[0068] Falls indessen eine opake Perovskitsolarzelle hergestellt wird, kann die Gegenelektrode 50 eine Metallelektrode aus mindestens einem Metall aus Silber (Ag), Aluminium (Al), Platin (Pt), Wolfram (W), Kupfer (Cu), Molybdän (Mo), Gold (Au), Nickel (Ni) oder Palladium (Pd) einsetzen.

[0069] Die zweite Lochtransportschicht 42 kann durch Aufbringen oder Beschichten mit einer Lösung, die einen Lochleiter, ein zweites Lösungsmittel, ein Lithiumsalz und ein Additiv enthält, auf der Gegenelektrode gebildet werden.

[0070] Die zweite Lochtransportschicht 42 wird mit der ersten Lochtransportschicht integriert, um Löcher, die in der Licht absorbierenden Schicht gebildet werden, zur Gegenelektrode zu transportieren. Allerdings wird in einer Ausführungsform die zweite Lochtransportschicht nicht als Verbindungsmedium des ersten und zweiten Substrats eingesetzt, im Gegensatz zur ersten Lochtransportschicht.

[0071] Der Lochleiter, das Lithiumsalz und das Additiv wurden beschrieben und werden weggelassen, um eine doppelte Aufführung zu vermeiden.

[0072] Das zweite Lösungsmittel kann mindestens eines aus Toluol, Benzol oder Methylethylketon sein. Die detaillierte Beschreibung davon wird nachfolgend wiedergegeben.

[0073] Die zweite Lochtransportschicht 42 wird auf der Gegenelektrode durch ein Verfahren ohne Abscheidung, wie oben beschrieben, gebildet und kann beispielsweise durch Spincoaten mit einer Lösung, die den Lochleiter, das zweite Lösungsmittel, das Lithiumsalz und das Additiv enthält, auf der Gegenelektrode gebildet werden. Allerdings ist das Verfahren zum Bilden der zweiten Lochtransportschicht nicht darauf beschränkt.

[0074] Der erste Substratbildungsschritt (S1) und der zweite Substratbildungsschritt (S2) können nacheinander durchgeführt oder diskontinuierlich durchgeführt werden und es kann beispielsweise, während nur die Elektronentransportschicht und die Lichtabsorptionsschicht auf der transparenten Elektrode im ersten Substratbildungsschritt gebildet werden, der zweite Substratbildungsschritt durchgeführt werden und die erste Lochtransportschicht wird auf der Licht absorbierenden Schicht wieder gebildet und es kann der Verbindungsschritt (3) durchgeführt werden.

[0075] Der Verbindungsschritt (3) ist ein Schritt, in dem das erste Substrat 2 und das zweite Substrat 3 durch Verwendung der ersten Lochtransportschicht 41 als Verbindungsmedium verbunden werden. Dementsprechend werden, wie in **Fig. 1** illustriert, das erste Substrat 2 und das zweite Substrat 3 aneinander durch Laminieren der ersten Lochtransportschicht 41 und der zweiten Lochtransportschicht 42, so dass sie miteinander in Kontakt kommen, und dann Druck ausüben und Trocknen der ersten Lochtransportschicht 41 und der zweiten Lochtransportschicht 42 verbunden.

[0076] Der Bindungsschritt (3) wird durchgeführt, während die erste Lochtransportschicht 41 im halbtrockenen Zustand vorliegt, und die erste Lochtransportschicht 41 fungiert als eine Art Verbindungsmedium, das an der zweiten Lochtransportschicht 42 angebracht und in diesem Zustand unter Druck gesetzt und getrocknet wird, und so hat die Perovskitsolarzelle 1 vom gebundenen Typ eine hervorragende Verbindungsausbeute.

[0077] Im Druckausübungs- und Trocknungsprozess des Verbindungsschritts 3 wird das erste Lösungsmittel der ersten Lochtransportschicht 41 schnell verdampft, und so tritt eine Volumenkontraktion auf. Als Ergebnis wird, um eine Verschlechterung der Verbindungsausbeute des ersten Substrats 2 und des zweiten Substrats 3 zu verhindern, als erstes Lösungsmittel ein Lösungsmittel mit hohem Siedepunkt, niedrigem Dampfdruck oder niedriger Flüchtigkeit eingesetzt.

[0078] Insbesondere kann das erste Lösungsmittel ein Lösungsmittel mit einem hohen Siedepunkt, niedrigem Dampfdruck oder niedriger Flüchtigkeit im Vergleich zum zweiten Lösungsmittel sein. Da sowohl die erste Lochtransportschicht als auch die zweite Lochtransportschicht in einem vollständig getrockneten Zustand gebildet werden, wenn das erste Lösungsmittel nicht die obigen Bedingungen erfüllt, kann im Verbindungsschritt 3 die erste Lochtransportschicht und die zweite Lochtransportschicht nicht als gleichförmige oder gleiche Phase gebildet werden. Das erste Lösungsmittel kann mindestens eines aus Dichlorbenzol, Chlorbenzol und Xylol einsetzen und das zweite Lösungsmittel kann mindestens eines aus Toluol, Benzol oder Methylethylketon einsetzen.

[0079] Der Verbindungsschritt (3) kann durch Laminieren des ersten Substrats und des zweiten Substrats und Trocknen des ersten Substrats und des zweiten Substrats unter Bedingungen von 10°C bis 60°C und 10 Stunden bis 30 Stunden in einem Zustand unter Druck durchgeführt werden.

[0080] Als Ergebnis hat die Perovskitsolarzelle vom gebundenen Typ 1, hergestellt durch das in **Fig. 1** illustrierte Verfahren, eine laminierte Struktur der transparenten Elektrode 10, der Elektronentransportschicht 20, der Licht absorbierenden Schicht 30, der Lochtransportschicht 40 und der Gegenelektrode 50.

[0081] **Fig. 2** illustriert eine weitere Ausführungsform. Die in **Fig. 2** illustrierte Ausführungsform unterscheidet sich von der in **Fig. 1** illustrierten Ausführungsform darin, dass eine poröse Elektronentransportschicht 22 zusätzlich zur blockierenden Elektronentransportschicht 21 als Elektronentransportschicht 20 gebildet wird. Im Folgenden wird die weitere Ausführungsform im Detail beschrieben. Allerdings sind die weiteren Konfigurationen und Verfahren außer dem obigen Unterschied die gleichen und werden deshalb weggelassen, um eine doppelte Beschreibung zu vermeiden.

[0082] In Bezug auf **Fig. 2** kann eine weitere Ausführungsform weiterhin das Bilden einer porösen Elektronentransportschicht 22 auf der blockierenden Elektronentransportschicht 21 nach dem Bilden der blockierenden Elektronentransportschicht 21 durch die vorgenannte Konfiguration und das Verfahren im ersten Substratbildungsschritt (S1) beinhalten.

[0083] Die poröse Elektronentransportschicht 22 hat eine ähnliche Funktion wie die blockierende Elektronentransportschicht und weist gleichzeitig eine Konfiguration auf, die es ermöglicht, dass mehr Licht in der Licht absorbierenden Schicht absorbiert wird, da ein Teil der Licht absorbierenden Schicht in das Innere absorbiert ist, das eine große spezifische Oberfläche der porösen Elektronentransportschicht aufweist.

[0084] Die poröse Elektronentransportschicht 22 kann auf der blockierende Elektronentransportschicht durch ein Verfahren ohne Abscheidung gebildet werden und beispielsweise durch Spincoaten einer Paste, die mindestens eines aus TiO_2 , SnO_2 , ZnO , WO_3 , Nb_2O_5 oder TiSrO_3 enthält, auf der blockierenden Elektronentransportschicht gebildet werden. Allerdings ist das Verfahren zum Bilden der porösen Elektronentransportschicht nicht darauf beschränkt.

[0085] Als Ergebnis weist die Perovskitsolarzelle 1 vom gebundenen Typ, die durch das in **Fig. 2** illustrierte Verfahren hergestellt wurde, eine laminierte Struktur der transparenten Elektrode 10, der blockierenden Elektronentransportschicht 21, der porösen Elektronentransportschicht 22, der Licht absorbierenden Schicht 30, der Lochtransportschicht 40 und der Gegenelektrode 50 auf.

[0086] **Fig. 3** illustriert noch eine weitere Ausführungsform. Die in **Fig. 3** illustrierte Ausführungsform unterscheidet sich von der in **Fig. 1** illustrierten Ausführungsform darin, dass das Verbindungsmedium des ersten Substrats 2 und des zweiten Substrats 3 die zweite Lochtransportschicht 42' ist.

[0087] Dementsprechend wird im zweiten Substratbildungsschritt (S2) die zweite Lochtransportschicht 42' in einem halb getrockneten Zustand gebildet. Zu diesem Zweck kann die zweite Lochtransportschicht durch Spincoaten einer Lösung, die einen Lochleiter, ein zweites Lösungsmittel, ein Lithiumsalz und ein Additiv enthält, auf der Gegenelektrode unter Bedingungen von 2.000 Upm bis 4.000 Upm und 5 Sekunden bis 30 Sekunden gebildet werden. Allerdings ist die vorliegende Offenbarung nicht darauf beschränkt, und die zweite Lochtransportschicht kann durch ein beliebiges Verfahren gebildet werden, solange die zweite Lochtransportschicht im halb getrockneten Zustand ausreichend gebildet werden kann, um als Bindungsmedium eingesetzt zu werden.

[0088] Im Druckausübungs- und Trocknungsprozess des Verbindungsschritts (3) verdunstet das zweite Lösungsmittel der zweiten Lochtransportschicht schnell, und so tritt eine Volumenkontraktion auf. Als Ergebnis wird zur Verhinderung einer Verschlechterung der Verbindungsausbeute des ersten Substrats 2 und des zweiten Substrats 3 als zweites Lösungsmittel ein Lösungsmittel mit hohem Siedepunkt, niedrigem Dampfdruck oder niedriger Flüchtigkeit eingesetzt.

[0089] Insbesondere kann das zweite Lösungsmittel ein Lösungsmittel mit einem hohen Siedepunkt, niedrigem Dampfdruck oder niedriger Flüchtigkeit im Vergleich zum ersten Lösungsmittel ein. Das zweite Lösungsmittel kann mindestens eines aus Dichlorbenzol, Chlorbenzol oder Xylol einsetzen und das erste Lösungsmittel kann mindestens eines aus Toluol, Benzol oder Methyläthylketon einsetzen.

[0090] Da die weiteren Konfigurationen und Verfahren die gleichen sind wie bei der in **Fig. 1** illustrierten Ausführungsform, werden im Folgenden die weiteren Konfigurationen und Verfahren weggelassen, um eine doppelte Beschreibung zu vermeiden.

[0091] Als Ergebnis weist die Perovskitsolarzelle 1 vom gebundenen Typ, die durch das in **Fig. 3** illustrierte Verfahren hergestellt wurde, eine laminierte Struktur der transparenten Elektrode 10, der Elektronentransportschicht 20, der Lichtabsorptionsschicht 30, der Lochtransportschicht 40 und der Gegenelektrode 50 auf.

[0092] Im Folgenden werden detaillierte Beispiele gegeben. Allerdings dienen die folgenden Beispiele dazu, die vorliegende Offenbarung im Detail zu exemplifizieren oder zu beschreiben, und die vorliegende Offenbarung ist nicht darauf beschränkt.

Beispiele

[0093] Die folgenden Beispiele illustrieren die Offenbarung und sollen diese nicht beschränken.

Beispiel 1

(1) Bilden des ersten Substrats

[0094] 1) Bilden der transparenten Elektrode: Mit Fluor dotiertes Fluorzinnoxid (FTO, TEC8) wurde auf 2,5 cm x 2,5 cm geschnitten und das FTO wurde durch Ätzen eines Endstücks teilweise entfernt.

[0095] 2) Bilden der Elektronentransportschicht (blockierende Elektronentransportschicht): Eine Lösung von Titanacetylacetonat/Ethanol (Volumenverhältnis 1/9) wurde auf eine auf 450°C erwärmte transparente Elektrode mehrmals aufgesprüht, um einen Titandioxid-Dünnschicht mit einer Dicke von etwa 50 nm zu bilden.

[0096] 3) Bilden der Lichtabsorptionsschicht: 10 Vol.% einer wässrigen HI-Lösung wurden in 40 Gew.-% einer $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (Perovskit)/Dimethylformamid-Lösung gegeben und die Lösung wurde auf die Elektronentransportschicht getropft und bei etwa 3.000 Upm 200 Sekunden spinge-coated, um eine Lichtabsorptionsschicht zu bilden.

[0097] 4) Bilden der ersten Lochtransportschicht: Eine Lösung, die Poly-3-hexylthiophen (P3HT) als Lochleiter, Dichlorbenzol als erstes Lösungsmittel, Li-bis(trifluoromethansulfonyl)imid (Li-TFSI) als Lithiumsalz und t-Butylpyridin als Additiv enthält, wurde auf die Lichtabsorptionsschicht aufgetropft und bei etwa 3.000 Upm 10 Sekunden spinge-coated, um eine erste Lochtransportschicht in einem halb getrockneten Zustand zu bilden.

(2) Bilden des zweiten Substrats

[0098] 1) Herstellung der Gegenelektrode: Indiumzinnoxid (ITO) mit einer Größe von 2,5 cm x 2,5 cm wurde bereitgestellt.

[0099] 2) Bilden der zweiten Lochtransportschicht: Eine Lösung, die Poly-3-hexylthiophen (P3HT) als Lochleiter, Toluol als zweites Lösungsmittel, Li-bis(trifluoromethansulfonyl)imid (Li-TFSI) als Lithiumsalz und t-Butylpyridin als Additiv enthält, wurde auf die Gegenelektrode aufgetropft und bei etwa 3.000 Upm 60 Sekunden spinge-coated, um eine zweite Lochtransportschicht zu bilden.

(3) Verbindungsschritt

[0100] Während die erste Lochtransportschicht im halb getrockneten Zustand vorlag, wurden die erste Lochtransportschicht und die zweite Lochtransportschicht miteinander in Kontakt gebracht und dann 18 Stunden in einem Ofen bei 60°C getrocknet, während ein vorbestimmter Druck ausgeübt wurde, um das erste Substrat und das zweite Substrat durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels zu verbinden.

Beispiel 2

[0101] Außer der nachfolgenden Bildung der porösen Elektronentransportschicht nach dem Bilden der blockierenden Elektronentransportschicht im ersten Substratbildungsschritt von Beispiel 1 wurde eine Perovskitsolarzelle vom gebundenen Typ auf die gleiche Weise wie im Beispiel 1 hergestellt.

[0102] Bilden der porösen Elektronentransportschicht: Eine Titandioxidpaste (diSol: 18NR-T), verdünnt auf ein Niveau von 20 nm, wurde auf die blockierende Elektronentransportschicht spinge-coated, um eine poröse Elektronentransportschicht mit einer Dicke von etwa 200 nm zu bilden. Danach wurde die Festigkeit der porösen Elektronentransportschicht durch Erwärmen auf 500°C über 1 Stunde erhöht. Weiterhin wurde das erste Substrat (die poröse Elektronentransportschicht/die blockierende Elektronentransportschicht/die transparente Elektrode) in 20 mM einer wässrigen Tetrachloro-Titandioxidlösung bei 60°C über etwa 1 Stunde eingebracht, mit entmineralisiertem Wasser und Ethanol gewaschen und getrocknet und erneut auf 500°C über 30 Minuten erwärmt.

Beispiel 3

[0103] Anders als in Beispiel 1 wurde eine Perovskitsolarzelle vom gebundenen Typ hergestellt, indem die zweite Lochtransportschicht als Verbindungsmedium des ersten Substrats und des zweiten Substrats eingesetzt wurde. Der Unterschied zu Beispiel 1 war wie folgt und ansonsten wurde die Perovskitsolarzelle vom gebundenen Typ durch das gleiche Verfahren wie in Beispiel 1 hergestellt.

[0104] Bilden der ersten Lochtransportschicht: Eine Lösung, die Poly-3-hexylthiophen (P3HT) als Lochleiter, Toluol als erstes Lösungsmittel, Li-bis(trifluoromethansulfonyl)imid (Li-TFSI) als Lithiumsalz und t-Butylpyridin als Additiv enthält, wurde auf die Licht absorbierende Schicht aufgetropft und bei etwa 3.000 Upm 60 Sekunden spinge-coated, um eine erste Lochtransportschicht zu bilden.

[0105] Bilden der zweiten Lochtransportschicht: Eine Lösung, die Poly-3-hexylthiophen (P3HT) als Lochleiter, Dichlorbenzol als zweites Lösungsmittel, Li-bis(trifluoromethansulfonyl)imid (Li-TFSI) als Lithiumsalz und

t-Butylpyridin als Additiv enthält, wurde auf die Gegenelektrode aufgetropft und bei etwa 3.000 Upm 10 Sekunden spingecoated, um eine zweite Lochtransportschicht im halb getrockneten Zustand zu bilden.

Beispiel 4

[0106] Außer dem Bilden der porösen Elektronentransportschicht durch das gleiche Verfahren wie in Beispiel 2 nach dem Bilden der blockierenden Elektronentransportschicht im ersten Substratbildungsschritt von Beispiel 3 wurde die Perovskitsolarzelle vom gebundenen Typ durch das gleiche Verfahren wie in Beispiel 3 hergestellt.

Beispiel 5

[0107] Außer dem Einsatz von Chlorbenzol anstelle von Dichlorbenzol beim Bilden der ersten Lochtransportschicht in Beispiel 1 wurde die Perovskitsolarzelle vom gebundenen Typ auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt.

Beispiel 6

[0108] Außer dass im Verbindungsschritt von Beispiel 1 das Lösungsmittel durch Trocknen bei Raumtemperatur (25°C) über 28 Stunden langsam verdampft wurde, wurde die Perovskitsolarzelle vom gebundenen Typ durch das gleiche Verfahren wie in Beispiel 1 hergestellt.

Beispiel 7

[0109] Außer dass eine Kupferplatte anstelle von ITO als Gegenelektrode von Beispiel 1 eingesetzt wurde, wurde die Perovskitsolarzelle vom gebundenen Typ durch das gleiche Verfahren wie in Beispiel 1 hergestellt.

Beispiel 8

[0110] Außer dass Polytriarylamin (PTAA) als Lochleiter von Beispiel 1 eingesetzt wurde, wurde die Perovskitsolarzelle vom gebundenen Typ durch das gleiche Verfahren wie in Beispiel 1 hergestellt.

Vergleichsbeispiel 1

[0111] Wie in Beispiel 1 wurde die Perovskitsolarzelle durch sequenzielles Laminieren der entsprechenden Komponenten anstelle des Bildens und dann Verbindens des ersten Substrats und des zweiten Substrats hergestellt.

- 1) Herstellung der transparenten Elektrode: Wie in Beispiel 1
- 2) Bilden der Elektronentransportschicht (blockierende Elektronentransportschicht): Wie in Beispiel 1
- 3) Bilden der Lichtabsorptionsschicht: Wie in Beispiel 1
- 4) Bilden der Lochtransportschicht und Anbinden der Gegenelektrode: Eine Lösung, die Poly-3-hexylthiophen (P3HT) als Lochleiter, Toluol als Lösungsmittel, Li-bis(trifluoromethansulfonyl)imid (Li-TFSI) als Lithiumsalz und t-Butylpyridin als Additiv enthielt, wurde auf die Lichtabsorptionsschicht aufgetropft und bei etwa 3.000 Upm 10 Sekunden spingecoated, um eine Lochtransportschicht zu bilden.

[0112] Indiumzinnoxid (ITO) mit einer Größe von 2,5 cm x 2,5 cm wurde auf die Lochtransportschicht gelegt und 18 Stunden in einem Ofen bei 60°C getrocknet, während ein vorbestimmter Druck ausgeübt wurde, um das Lösungsmittel langsam zu verdampfen, und dann wurde die Perovskitsolarzelle hergestellt.

Vergleichsbeispiel 2

[0113] Außer dass nach dem Bilden der blockierenden Elektronentransportschicht in Vergleichsbeispiel 1 eine poröse Elektronentransportschicht durch das gleiche Verfahren wie in Beispiel 2 gebildet wurde, wurde eine Perovskitsolarzelle durch das gleiche Verfahren wie in Vergleichsbeispiel 1 hergestellt.

Testbeispiele

[0114] Beim Aufnehmen einer Ecke der transparenten Elektrode von jeder der Perovskitsolarzellen von Beispiel 1 bis 9 und Vergleichsbeispiel 1 bis 3 wurde die Verbindungsausbeute bestimmt, darauf basierend, ob das erste Substrat und das zweite Substrat nicht voneinander abgetrennt wurden, sondern der gebundene Zustand bestehen blieb. Das Ergebnis ist in den nachfolgenden Tabellen 1 und 2 illustriert.

Tabelle 1

Klassifizierung	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5
Verbindungsausbeute	20/20	20/20	19/20	19/20	19/20

Tabelle 2

Klassifizierung	Beispiel 6	Beispiel 7	Beispiel 8	Vergleichsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 2
Verbindungsausbeute	20/20	20/20	18/20	1/20	1/20

[0115] In Bezug auf Vergleichsbeispiel 1 ist ersichtlich, dass es schwierig ist, einen halb getrockneten Zustand bereitzustellen, weil Toluol, das einen niedrigen Siedepunkt aufweist, als Lösungsmittel zum Bilden der Lochtransportschicht verwendet wurde, und so ist die Verbindungsausbeute stark verschlechtert.

[0116] Im Gegensatz dazu kann in Bezug auf die Beispiele 1 bis 8 verifiziert werden, dass gemäß der vorliegenden Offenbarung, obgleich die erste Lochtransportschicht oder die zweite Lochtransportschicht in einem halb getrockneten Zustand als Bindungsmedium gebildet wurden und durch ein Verfahren ohne Abscheidung durch geeignete Auswahl des ersten Lösungsmittels und des zweiten Lösungsmittels eine Perovskitsolarzelle vom gebundenen Typ mit hervorragender Haltbarkeit aufgrund der hervorragenden Verbindungsausbeute hergestellt werden kann.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Perovskitsolarzelle vom gebundenen Typ (1), umfassend:
 Laminieren einer Elektronentransportschicht (20), einer Lichtabsorptionsschicht (30) und einer ersten Lochtransportschicht (41) auf eine transparente Elektrode (10) durch ein Verfahren ohne Abscheidung, um ein erstes Substrat (2) bereitzustellen;
 Bilden einer zweiten Lochtransportschicht (42) auf einer Gegenelektrode (50) durch ein Verfahren ohne Abscheidung, um ein zweites Substrat (3) bereitzustellen; und
 Verbinden des ersten Substrats (2) und des zweiten Substrats (3), so dass die erste Lochtransportschicht (41) und die zweite Lochtransportschicht (42) in Kontakt stehen, worin die erste Lochtransportschicht (41) durch Beschichten mit einer Lösung, die einen Lochleiter und ein erstes Lösungsmittel enthält, auf die Lichtabsorptionsschicht (30) gebildet wird, worin die zweite Lochtransportschicht (42) durch Beschichten mit einer Lösung, die einen Lochleiter und ein zweites Lösungsmittel enthält, auf die Gegenelektrode (50) gebildet wird, und worin das Verbinden durchgeführt wird, während die erste Lochtransportschicht (41) oder die zweite Lochtransportschicht (42) in einem halb getrockneten Zustand vorliegt.

2. Verfahren zur Herstellung einer Perovskitsolarzelle vom gebundenen Typ (1) gemäß Anspruch 1, worin die Lichtabsorptionsschicht aus einer Verbindung gebildet ist, die Perovskitstruktur aufweist und die chemische Formel AMX_3 hat, worin:
 A ein einwertiges kationisches Metallion, ein einwertiges organisches Ammoniumion oder eine Mischung daraus ist,
 M ein zweiwertiges Metallion ist und
 X ein Halogenion ist.

3. Verfahren zur Herstellung einer Perovskitsolarzelle vom gebundenen Typ (1) gemäß Anspruch 1, worin, wenn die erste Lochtransportschicht (41) in einem halb getrockneten Zustand vorliegt, das erste Lösungsmittel mindestens eine der folgenden Bedingungen (a) bis (c) erfüllt:
 (a) ein Siedepunkt des ersten Lösungsmittels ist höher als ein Siedepunkt des zweiten Lösungsmittels;

- (b) ein Dampfdruck des ersten Lösungsmittels ist niedriger als ein Dampfdruck des zweiten Lösungsmittels; und
 (c) eine Flüchtigkeit des ersten Lösungsmittels ist niedriger als eine Flüchtigkeit des zweiten Lösungsmittels.

4. Verfahren zur Herstellung einer Perovskitsolarzelle vom gebundenen Typ (1) gemäß Anspruch 3, worin das zweite Lösungsmittel mindestens eines aus Toluol, Benzol oder Methylethylketon ist und worin das erste Lösungsmittel mindestens eines aus Dichlorbenzol, Chlorbenzol oder Xylol ist.

5. Verfahren zur Herstellung einer Perovskitsolarzelle vom gebundenen Typ (1) gemäß Anspruch 1, worin, wenn die zweite Lochtransportschicht (42) in einem halb getrockneten Zustand vorliegt, das zweite Lösungsmittel mindestens eine der folgenden Bedingungen (a) bis (c) erfüllt:

- (a) ein Siedepunkt des zweiten Lösungsmittels ist höher als ein Siedepunkt des ersten Lösungsmittels;
 (b) ein Dampfdruck des zweiten Lösungsmittels ist niedriger als ein Dampfdruck des ersten Lösungsmittels; und
 (c) eine Flüchtigkeit des zweiten Lösungsmittels ist niedriger als eine Flüchtigkeit des ersten Lösungsmittels.

6. Verfahren zur Herstellung einer Perovskitsolarzelle vom gebundenen Typ (1) gemäß Anspruch 5, worin das erste Lösungsmittel mindestens eines aus Toluol, Benzol oder Methylethylketon ist und worin das zweite Lösungsmittel mindestens eines aus Dichlorbenzol, Chlorbenzol oder Xylol ist.

7. Verfahren zur Herstellung einer Perovskitsolarzelle vom gebundenen Typ (1) gemäß einem der Ansprüche 1-6, worin der Lochleiter mindestens einer ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Spiro-MeOTAD(2,2',7'-tetrakis-(N,N-di-p-methoxyphenyl-amin)-9,9'spirobifluoren), P3HT (Poly[3-hexylthiophen]), MDMO-PPV (Poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)]-1,4-phenylvinyl), MEH-PPV (Poly[2-methoxy-5-(2"-ethylhexyloxy)-p-phenylvinyl]), P3OT (Poly(3-octylthiophen)), P3DT (Poly(3-decylthiophen)), P3DDT (Poly(3-dodecylthiophen)), PPV (Poly(p-phenylvinyl)), TFB (Poly(9,9'-dioctylfluoren-co-N-(4-butylphenyl)diphenylamin)), PCPDTBT (Poly[2,1,3-benzothiadiazol-4,7-diyl[4,4-bis(2-ethylhexyl-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-2,6-diyl)])), Si-PCPDTBT (Poly[(4,4'-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]silol)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzothiadiazol)-4,7-diyl]), PBDTPD (Poly((4,8-diethylhexyloxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen)-2,6-diyl-alt-((5-octylthieno[3,4-c]pyrrol-4,6-dion)-1,3-diyl)), PFDTBT (Poly[2,7-(9-(2-ethylhexyl)-9-hexyl-fluoren)-alt-5,5-(4',7,-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazol)]), PFO-DBT (Poly[2,7-9,9-(dioctylfluoren)-alt-5,5-(4',7,-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazol)]), PSiFDTBT (Poly[(2,7-dioctylsilfluoren)-2,7-diyl-alt-(4,7-bis(2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazol)-5,5'-diyl]), PSBTBT (poly[(4,4'-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]silol)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzothiadiazol)-4,7-diyl]), PCDTBT (Poly[[9-(1-octylnonyl)-9H-carbazol-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl-2,1,3-benzothiadiazol-4,7-diyl-2,5-thiophenediyl]), PFB (poly(9,9'-dioctylfluoren-co-bis(N,N'-(4-butylphenyl))bis(N,N'-phenyl-1,4-phenylen)diamin)), F8BT (Poly(9,9'-dioctylfluoren-co-benzothiadiazol)), PEDOT (Poly(3,4-ethylenedioxythiophen)), PEDOT:PSS (Poly(3,4-ethylenedioxythiophen):poly(styrolsulfonat)), PTAA (Poly(triarylamin)), Poly(4-butylphenyl-diphenylamin) und Copolymeren davon.

8. Verfahren zur Herstellung einer Perovskitsolarzelle vom gebundenen Typ (1) gemäß Anspruch 1, worin beim Verbinden das erste Substrat (2) und das zweite Substrat (3) laminiert und dann getrocknet werden, unter Bedingungen von 10°C bis 60°C und 10 Stunden bis 30 Stunden in einem Zustand unter Druck.

9. Verfahren zur Herstellung einer Perovskitsolarzelle vom gebundenen Typ (1) gemäß einem der Ansprüche 1-8, worin die transparente Elektrode (10) durch Beschichten mit mindestens einem aus Indiumzinnoxid, Fluorzinnoxid, Aluminium-dotiertem Zinkoxid, Indiumzinkoxid, ZnO-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃ oder Antimonzinnoxid auf einem transparenten Substrat gebildet wird.

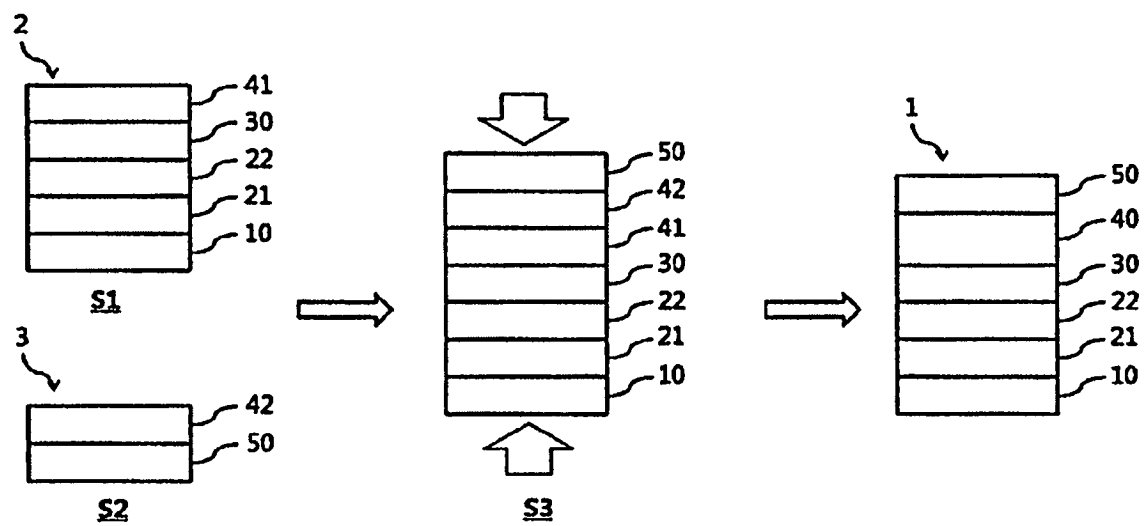
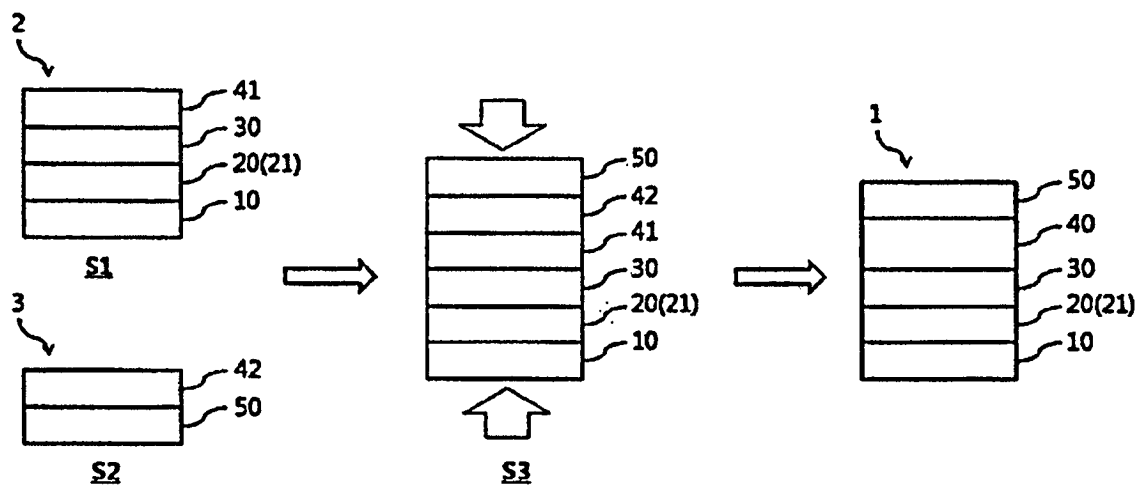
10. Verfahren zur Herstellung einer Perovskitsolarzelle vom gebundenen Typ (1) gemäß einem der Ansprüche 1-9, worin die Gegenelektrode (50) durch Beschichten mit mindestens einem aus Indiumzinnoxid, Fluorzinnoxid, Aluminium-dotiertem Zinkoxid, Indiumzinkoxid, ZnO-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃ oder Antimonzinnoxid auf einem transparenten Substrat gebildet wird oder eine Metallelektrode aus mindestens einem Metall aus Silber, Aluminium, Platin, Wolfram, Kupfer, Molybdän, Gold, Nickel oder Palladium ist.

11. Verfahren zur Herstellung einer Perovskitsolarzelle vom gebundenen Typ (1) gemäß einem der Ansprüche 1-10, worin die Elektronentransportschicht (20) eine blockierende Elektronentransportschicht (21) ist, in der mindestens eines aus TiO₂, SnO₂, ZnO, WO₃, Nb₂O₅ oder TiSrO₃ auf der transparenten Elektrode (10) in Form eines Dünnschichtfilms gebildet ist.

12. Verfahren zur Herstellung einer Perovskitsolarzelle vom gebundenen Typ (1) gemäß Anspruch 11, worin die Elektronentransportschicht (20) weiterhin eine poröse Elektronentransportschicht (22) umfasst, gebildet durch Aufbringen einer Paste, die mindestens eines aus TiO_2 , SnO_2 , ZnO , WO_3 , Nb_2O_5 oder TiSrO_3 enthält, auf die blockierende Elektronentransportschicht (21).

Es folgen 2 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



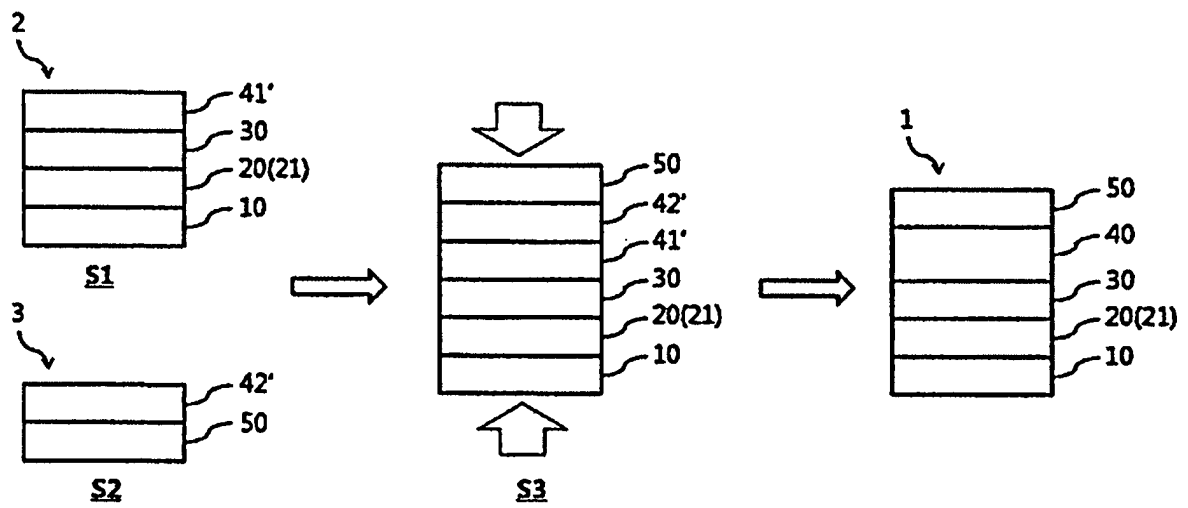


FIG. 3