(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0157146
(43) 공개일자 2023년11월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/18 (2006.01) *H01L 31/0216* (2014.01)
H01L 31/036 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 31/1884 (2013.01)
H01L 31/02167 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0056776
(22) 출원일자 2022년05월09일
심사청구일자 2022년05월09일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
박혜성
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
최윤성
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
특허법인 무한

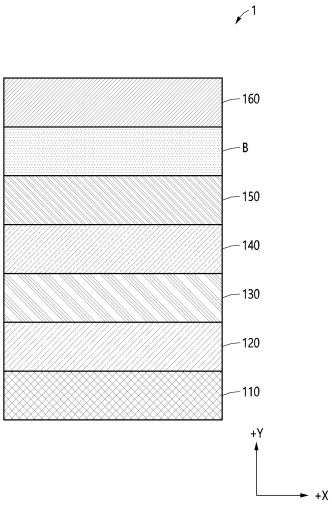
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **페로브스카이트 태양 전지의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 페로브스카이트 태양 전지의 제조방법에 대한 것으로서, 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 태양 전지의 제조방법은, 제1 전극 상에 정공 수송층을 형성하는 단계, 정공 수송층 상에 페로브스카이트 광흡수층을 형성하는 단계, 페로브스카이트 광흡수층 상에 페로브스카이트 패시베이션층을 형성하는 단계, 페로브스카이트 패시베이션층 상에 전자 수송층을 형성하는 단계, 전자 수송층 상에 버퍼층을 형성하는 단계, 및 버퍼층 상에 제2 전극을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01L 31/036 (2013.01)
H01L 31/1868 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711122640
과제번호 2019K1A3A1A61091347
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 전략형국제공동연구사업(R&D)
연구과제명 진공 증착 기반 대면적 유연 고효율 Si/Perovskite 텐덤화 기술 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2020.12.31 ~ 2021.12.30
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711127951
과제번호 2019M1A2A2072416
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 기후변화대응기술개발(R&D)
연구과제명 투광형 탠덤 지향 고효율 페로브스카이트 태양전지 기술과 상용화를 위한 대면적화 및 안정성 향상 기술 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2021.01.01 ~ 2021.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

제1 전극 상에 정공 수송층을 형성하는 단계;

상기 정공 수송층 상에 페로브스카이트 광흡수층을 형성하는 단계;

상기 페로브스카이트 광흡수층 상에 페로브스카이트 패시베이션층을 형성하는 단계;

상기 페로브스카이트 패시베이션층 상에 전자 수송층을 형성하는 단계;

상기 전자 수송층 상에 버퍼층을 형성하는 단계; 및

상기 버퍼층 상에 제2 전극을 형성하는 단계;

를 포함하는,

페로브스카이트 태양 전지의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 전극은, ITO, IZO, FTO 및 AZO로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것인,

페로브스카이트 태양 전지의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 정공 수송층은, PEDOT:PSS, NiO_X, PTAA 및 Spiro-OMeTAD로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것인,

페로브스카이트 태양 전지의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 광흡수층은, $MAPbI_3$, $FAPbI_3$ 및 $CsPbI_3$로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것인,

페로브스카이트 태양 전지의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 패시베이션층을 형성하는 단계는, BABr, BAI, BACl PEABr, PEAI, 및 PEACl로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 상기 페로브스카이트 광흡수층 상에 진공증착하여 수행되는 것인,

페로브스카이트 태양 전지의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 페로브스카이트 패시베이션층을 형성하는 단계는, 5분 내지 20분 동안 수행되는 것인,

페로브스카이트 태양 전지의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 패시베이션층은, 상기 페로브스카이트 광흡수층으로부터 상기 전자 수송층을 향하는 방향으로 배향되어 형성되는 것인,

페로브스카이트 태양 전지의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 전자 수송층은, $PC_{61}BM$, $PC_{71}BM$ 및 C_{60}로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것인,

페로브스카이트 태양 전지의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 버퍼층은, BCP, ZnO 또는 이 둘 모두를 포함하는 것인,

페로브스카이트 태양 전지의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 제2 전극은, Ag, Au 및 Al로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 것인,

페로브스카이트 태양 전지의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 광흡수층은, 3차원 구조의 페로브스카이트 구조물인 것이고,

상기 페로브스카이트 패시베이션층은, 2차원 구조의 페로브스카이트 구조물인 것인,

페로브스카이트 태양 전지의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 페로브스카이트 태양 전지의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 태양 전지는 태양광 발전의 핵심 부품으로, 광원인 빛에너지를 전기로 전환하여 발전한다. 태양 전지의 효율은 발전량과 직결되기 대문에 이를 높이기 위한 소재 연구가 계속되었고, 태양 전지는 다결정질(polycrystalline) 또는 단결정질(single crystalline) 실리콘을 이용하여 만들어진 1세대 태양 전지 및 박막(thin film)의 2세대 태양 전지를 거쳐 페로브스카이트 태양 전지(perovskite solar cell, PSC)를 포함하는 3세대 태양 전지까지 지속적으로 발전하고 있다.

[0003] 상용화된 1세대, 2세대 태양 전지는 약 10% 내지 15%의 광전 변환 효율을 가지고 있으며, 낮은 효율을 극복하고 고효율, 친환경 및 고안정성의 태양 전지를 제조하기 위해 다양한 페로브스카이트 소재들이 연구되고 있다. 페로브스카이트는 ABX_3의 구조를 가지는 화합물을 총칭하는 것으로서, 구성 원소에 따라 태양 전지의 성능과 성질이 달라질 수 있다.

[0004] 태양 전지는 P-N 접합면을 가지는 반도체 접합 영역에 특정 주파수 이상의 큰 에너지의 빛이 조사되면 전자와 정공이 발생하여 접합 영역에 형성된 내부 전기장이 전자는 N형 반도체로, 정공은 P형 반도체로 이동시켜 기전력이 발생하게 된다.

[0005] 페로브스카이트 태양 전지는 현재 널리 쓰이고 있는 실리콘 소재 태양 전지와 다르게 소재 특성상 동일한 페로브스카이트 결정 구조에서 다양한 조성으로 합성할 수 있다.

[0006] 전술한 배경기술은 발명자가 본원의 개시 내용을 도출하는 과정에서 보유하거나 습득한 것으로서, 반드시 본 출원 전에 일반 공중에 공개된 공지기술이라고 할 수는 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 페로브스카이트 태양 전지는 페로브스카이트 구조를 가진 물질을 광흡수층으로 사용하는 태양 전지로서, 열과 수분에 대한 안정성이 약해 이를 보호할 필요가 있다. 상술한 문제를 해결하기 위해, 본 발명은 페로브스카이트 패시베이션층이 형성된 페로브스카이트 태양 전지의 제조방법을 제공하고자 한다.

[0008] 구체적으로, 본 발명에 따르면, 페로브스카이트 광흡수층과 페로브스카이트 패시베이션층을 포함하는 페로브스카이트 태양 전지를 제조하기 위한 방법을 제공하고자 한다.

[0009] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 태양 전지의 제조방법은, 제1 전극 상에 정공 수송층을 형성하는 단계, 정공 수송층 상에 페로브스카이트 광흡수층을 형성하는 단계, 페로브스카이트 광흡수층 상에 페로브스카이트 패시베이션층을 형성하는 단계, 페로브스카이트 패시베이션층 상에 전자 수송층을 형성하는 단계, 전자 수송층 상에 버퍼층을 형성하는 단계, 및 상기 버퍼층 상에 제2 전극을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제1 전극은, ITO (indium tin oxide), IZO (indium zinc oxide), FTO (fluorine-doped tin oxide) 및 AZO (aluminum-doped zinc oxide)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 정공 수송층은, PEDOT:PSS ((poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)), NiO_X (nickel oxdie), PTAA (poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine]) 및 Spiro-OMeTAD(2,2′,7,7′-tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenylamine)-9,9′-spirobifluorene)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 페로브스카이트 광흡수층은, $MAPbI_3$ (methylammonium lead iodide, $CH_3NH_3PbI_3$),

$FAPbI_3$ (foramidinium lead iodide, $HC(NH_2)_2PbI_3$) 및 $CsPbI_3$ (cesium lead iodide)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 페로브스카이트 패시베이션층을 형성하는 단계는, BABr (butyl ammonium bromide), BAI, BACl, PEABr (phenethylammonium bromide), PEAI, 및 PEACl로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 상기 페로브스카이트 광흡수층 상에 진공증착하여 수행되는 것일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 페로브스카이트 패시베이션층을 형성하는 단계는, 5분 내지 20분 동안 수행되는 것일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 페로브스카이트 패시베이션층은, 페로브스카이트 광흡수층으로부터 상기 전자 수송층을 향하는 방향으로 배향되어 형성되는 것일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전자 수송층은, $PC_{61}BM$ (phenyl-C_{61}-butyric acid methyl ester), $PC_{71}BM$ (phenyl-C_{71}-butyric acid methyl ester) 및 C_{60} (fullerene)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제2 전극은, Ag, Au 및 Al로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 것일 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 페로브스카이트 광흡수층은, 3차원 구조의 페로브스카이트 구조물인 것이고, 페로브스카이트 패시베이션층은, 2차원 구조의 페로브스카이트 구조물인 것일 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 버퍼층은, BCP (bathocuproine), ZnO (zinc oxide) 또는 이 둘을 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0021] 본 발명은 페로브스카이트 패시베이션층이 형성된 페로브스카이트 태양 전지의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0022] 구체적으로, 본 발명에 따르면, 페로브스카이트 광흡수층과 페로브스카이트 패시베이션층을 포함하는 페로브스카이트 태양 전지를 제조하기 위한 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른, 페로브스카이트 태양 전지의 단면도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른, 페로브스카이트 태양 전지의 제조 공정 흐름도이다.

도 3은 본 발명의 실험예에 따른, 태양 전지의 GIWAXS (grazing-incidence wide-angle X-ray scattering) 분석 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실험예에 따른, 태양 전지의 X선 회절법 (X-ray diffraction, XRD) 및 파장에 따른 광흡수 스펙트럼 분석 그래프이다.

도 5는 본 발명의 실시예에 따른, 페로브스카이트 태양 전지의 단면 개념도, 성능 및 전하 수송 능력을 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명의 실시예에 따른, 페로브스카이트 태양 전지의 수분 및 열 노출 환경 별 시간에 따른 광전 변환 효율을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 상세하게 설명한다. 그러나, 실시예들에는 다양한 변경이 가해질 수 있어서 특허출원의 권리 범위가 이러한 실시예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 실시예들에 대한 모든 변경, 균등물 내지 대체물이 권리 범위에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.

[0025] 실시예에서 사용한 용어는 단지 설명을 목적으로 사용된 것으로, 한정하려는 의도로 해석되어서는 안된다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이

존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0026] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 실시예가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0027] 또한, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 도면 부호에 관계없이 동일한 구성요소는 동일한 참조부호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0028] 또한, 실시예의 구성요소를 설명하는 데 있어서, 제1, 제2, A, B, (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성요소를 다른 구성요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다. 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "연결", "결합" 또는 "접속"된다고 기재된 경우, 그 구성요소는 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되거나 접속될 수 있지만, 각 구성요소 사이에 또 다른 구성요소가 "연결", "결합" 또는 "접속"될 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.

[0029] 어느 하나의 실시예에 포함된 구성요소와, 공통적인 기능을 포함하는 구성요소는, 다른 실시 예에서 동일한 명칭을 사용하여 설명하기로 한다. 반대되는 기재가 없는 이상, 어느 하나의 실시 예에 기재한 설명은 다른 실시예에도 적용될 수 있으며, 중복되는 범위에서 구체적인 설명은 생략하기로 한다.

[0030] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른, 페로브스카이트 태양 전지의 단면도이다.

[0031] 도 1을 참조하면, 페로브스카이트 태양 전지(1)는, 제1 전극(110), 제1 전극(110) 상에 형성되는 정공 수송층(120), 정공 수송층(120) 상에 형성되는 페로브스카이트 광흡수층(130), 페로브스카이트 광흡수층(130) 상에 형성되는 페로브스카이트 패시베이션층(140), 페로브스카이트 패시베이션층(140) 상에 형성되는 전자 수송층(150), 전자 수송층(150) 상에 형성되는 버퍼층(B) 및 버퍼층(B) 상에 형성되는 제2 전극(160)을 포함할 수 있다.

[0032] 일 실시예에 따르면, 제1 전극(110)은, ITO, IZO, FTO 및 AZO로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다. 일 실시예에 따르면, 제1 전극(110)은, 투명한 소재를 이용하는 것일 수 있다. 일 실시예에 따르면, 제1 전극(110)은, 예를 들어, 기판 상에 투명한 소재를 코팅하여 형성되는 것일 수 있다. 일 실시예에 따르면, 제1 전극(110)은, 유리 기판 상에 ITO, IZO, FTO 및 AZO로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 코팅하여 형성할 수 있다.

[0033] 일 실시예에 따르면, 정공 수송층(120)은, 제1 전극(110) 상에 형성되는 것으로서, 빛이 조사되어 페로브스카이트 광흡수층(130) 내에서 생성 및 분리된 정공이 주입될 수 있다. 일 실시예에 따르면, 정공 수송층(120)은, PEDOT:PSS, NiO_X, PTAA 및 Spiro-OMeTAD로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0034] 일 실시예에 따르면, 정공 수송층(120) 상에 페로브스카이트 광흡수층(130)이 형성될 수 있다. 일 실시예에 따르면, 페로브스카이트 광흡수층(130)은, $MAPbI_3$, $FAPbI_3$ 및 $CsPbI_3$로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0035] 또한, 일 실시예에 따르면, 고효율 페로브스카이트 태양전지의 구현을 위해서 페로브스카이트 구조의 혼합 조성(ABX_3)을 포함할 수 있으며, 즉, A site, B site 및 X site의 각 구성 성분이 2종 이상; 또는 3종 이상으로 포함되는 것으로, ABX_3에서 A site 양이온 (MA, FA, Cs 등), B site 양이온 (Pb,Sn 등), X site 할로젠 (I, Br, Cl)이며, 예를 들어, 혼합 조성인 $FA_AMA_BCs_CPb_DSn_EI_FBr_GCl_H$의 조성물을 가질 수 있다. 여기서 A, B, C, D, E, F, G 및 H는 각각 0.01 내지 3의 범위에서 선택되는 페로브스카이트일 수 있다.

[0036] 페로브스카이트는 ABX_3 구조를 결정 구조를 가지는 소재로서, 페로브스카이트 광흡수층(130)은 전자와 정공을 두 전극으로 분리하고 전자 및 정공을 각각 전자 수송층 및 정공 수송층으로 분리하는 역할을 수행할 수 있다.

[0037] 일 실시예에 따르면, 페로브스카이트 광흡수층(130)은 외부의 열과 수분에 약하기 때문에, 페로브스카이트 패시베이션층(140)이 형성될 수 있다. 일 실시예에 따르면, 페로브스카이트 패시베이션층(140)은, 전구체를 도입하

여 페로브스카이트 광흡수층(130)의 페로브스카이트 화합물과 전구체를 반응시킴으로써 형성될 수 있다. 일 실시예에 따르면, 페로브스카이트 패시베이션층(140)은, BABr, BAI, BACl 등의 BA (butyl ammonium)계열 및 PEABr, PEAI, PEACl 등의 PEA (phenethylammonium) 계열의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 전구체를 페로브스카이트 광흡수층(130)에 도입하여 형성되는 것일 수 있다.

[0038] 예를 들어, 페로브스카이트 광흡수층(130)은, 하기 화학식 1과 같이 PbI_2와 MAI (methylammonium iodide)를 반응시켜 형성된 페로브스카이트 구조체일 수 있다.

[0039] [화학식 1]

[0040] $PbI_2 + MAI \rightarrow MAPbI_3$

[0041] 또한, 상기 $MAPbI_3$와 BABr를 하기 화학식 2와 같이 반응시켜 페로브스카이트 패시베이션층(140)을 페로브스카이트 광흡수층(130) 상에 형성할 수 있다.

[0042] [화학식 2]

[0043] $nMAPbI_3 + 2BABr \rightarrow (BA)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n-1}Br_2 + MAI$ (n은 정수)

[0044] 일 실시예에 따르면, 페로브스카이트 패시베이션층(140)은, 루들센-포퍼 상(Ruddlesden-Popper phase, RP)의 이차원 페로브스카이트 결정 구조를 형성할 수 있다.

[0045] 일 실시예에 따르면, 페로브스카이트 패시베이션층(140)은, 일방향으로 배향될 수 있고, 구체적으로, 페로브스카이트 태양 전지(1)의 적층되는 방향, 예를 들어, 도 1 상의 +Y 방향(수직 방향)과 나란한 방향으로 결정을 가질 수 있다. 일 실시예에 따르면, 페로브스카이트 패시베이션층(140)은, 페로브스카이트 광흡수층(130)으로부터 전자 수송층(150)을 향하는 방향으로 배향되어 형성될 수 있다.

[0046] 일 실시예에 따르면, 페로브스카이트 광흡수층(130) 및 페로브스카이트 패시베이션층(140)은, 진공 증착 공정을 통해 형성될 수 있다.

[0047] 일 실시예에 따르면, 전자 수송층(150)은, $PC_{61}BM$, $PC_{71}BM$ 및C_{60}로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0048] 본 발명의 일 실시예에서, 버퍼층(B)은, BCP 및 ZnO로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0049] 일 실시예에 따르면, 제2 전극(160)은, Ag, Au 및 Al로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함할 수 있다. 일 실시예에 따르면, 제2 전극(170)은, 불투명한 것이 바람직할 수 있다.

[0050] 일 실시예에 따르면, 페로브스카이트 광흡수층(130)은, 3차원 구조의 페로브스카이트 구조물인 것이고, 페로브스카이트 패시베이션층(140)은, 이차원 구조의 페로브스카이트 구조물인 것일 수 있다.

[0051] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른, 페로브스카이트 태양 전지의 제조 공정 흐름도이다.

[0052] 도 2를 참조하면, 페로브스카이트 태양 전지의 제조방법은, 제1 전극 상에 정공 수송층을 형성하는 단계(210), 정공 수송층 상에 페로브스카이트 광흡수층을 형성하는 단계(220), 페로브스카이트 광흡수층 상에 페로브스카이트 패시베이션층을 형성하는 단계(230), 페로브스카이트 패시베이션층 상에 전자 수송층을 형성하는 단계(240), 전자 수송층 상에 버퍼층을 형성하는 단계(250) 및 버퍼층 상에 제2 전극을 형성하는 단계(260)를 포함할 수 있다.

[0053] 일 실시예에 따르면, 제1 전극(도 1의 제1 전극(110))은, ITO, IZO, FTO 및 AZO로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다. 일 실시예에 따르면, 제1 전극(도 1의 제1 전극(110))은, 투명한 소재를 이용하는 것일 수 있다. 일 실시예에 따르면, 제1 전극(도 1의 제1 전극(110))은, 예를 들어, 기판 상에 투명한 소재를 코팅하여 형성되는 것일 수 있다. 일 실시예에 따르면, 제1 전극(도 1의 제1 전극(110))은, 유리 기판 상에 ITO, IZO, FTO 및 AZO로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 코팅하여 형성할 수 있다.

[0054] 일 실시예에 따르면, 정공 수송층(도 1의 정공 수송층(120))은, 제1 전극(도 1의 제1 전극(110)) 상에 형성되는 것으로서, 빛이 조사되어 페로브스카이트 광흡수층(도 1의 페로브스카이트 광흡수층(130)) 내에서 생성 및 분리된 정공이 주입될 수 있다. 일 실시예에 따르면, 정공 수송층(도 1의 정공 수송층(120))은, PEDOT:PSS, NiO_X,

PTAA 및 Spiro-OMeTAD로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0055] 일 실시예에 따르면, 정공 수송층(도 1의 정공 수송층(120)) 상에 페로브스카이트 광흡수층(도 1의 페로브스카이트 광흡수층(130))이 형성될 수 있다. 일 실시예에 따르면, 페로브스카이트 광흡수층(도 1의 페로브스카이트 광흡수층(130))은, $MAPbI_3$, $FAPbI_3$ 및 $CsPbI_3$로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0056] 또한, 일 실시예에 따르면, 고효율 페로브스카이트 태양전지의 구현을 위해서 페로브스카이트 구조의 혼합 조성(ABX_3)을 포함할 수 있으며, 즉, A site, B site 및 X site의 각 구성 성분이 2종 이상; 또는 3종 이상으로 포함되는 것으로, ABX_3에서 A site 양이온 (MA, FA, Cs 등), B site 양이온 (Pb,Sn 등), X site 할로젠 (I, Br, Cl)이며, 예를 들어, 혼합 조성인 $FA_AMA_BCs_CPb_DSn_EI_FBr_GCl_H$의 조성물을 가질 수 있다. 여기서 A, B, C, D, E, F, G 및 H는 각각 0.01 내지 3의 범위에 있을 수도 있는 페로브스카이트일 수 있다.

[0057] 페로브스카이트는 ABX_3 구조를 결정 구조를 가지는 소재로서, 페로브스카이트 광흡수층(도 1의 페로브스카이트 광흡수층(130))은 전자와 정공을 두 전극으로 분리하고 전자 및 정공을 각각 전자 수송층 및 정공 수송층으로 분리하는 역할을 수행할 수 있다. 일 실시예에 따르면, 페로브스카이트 광흡수층(도 1의 페로브스카이트 광흡수층(130))은, 둘 이상의 페로브스카이트 전구체(예: MAI, PbI_2)를 순차적으로 정공 수송층(도 1의 정공 수송층(120)) 상에 진공 증착함으로써 형성되는 것일 수 있다.

[0058] 일 실시예에 따르면, 페로브스카이트 광흡수층(도 1의 페로브스카이트 광흡수층(130))은 외부의 열과 수분에 약하기 때문에, 페로브스카이트 패시베이션층(도 1의 페로브스카이트 패시베이션층(140))이 형성될 수 있다. 일 실시예에 따르면, 페로브스카이트 패시베이션층(도 1의 페로브스카이트 패시베이션층(140))은, 전구체를 도입하여 페로브스카이트 광흡수층(도 1의 페로브스카이트 광흡수층(130))의 페로브스카이트 화합물과 전구체를 반응시킴으로써 형성될 수 있다. 일 실시예에 따르면, 페로브스카이트 패시베이션층(도 1의 페로브스카이트 패시베이션층(140))은, BABr, BAI, BACl 등의 BA 계열 및 PEABr, PEAI, PEACl 등의 PEA 계열의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 전구체를 페로브스카이트 광흡수층(도 1의 페로브스카이트 광흡수층(130))에 도입하여 형성되는 것일 수 있다.

[0059] 일 실시예에 따르면, 페로브스카이트 패시베이션층(도 1의 페로브스카이트 패시베이션층(140))은, BABr, BAI, BACl 등의 BA 계열 및 PEABr, PEAI, PEACl 등의 PEA 계열의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 페로브스카이트 광흡수층(도 1의 페로브스카이트 광흡수층(130)) 상에 진공 증착하여 형성되는 것일 수 있다. 이 때, 페로브스카이트 패시베이션층(도 1의 페로브스카이트 패시베이션층(140))을 형성하는 단계는, 5분 내지 20분 동안 수행되는 것일 수 있다. 구체적으로, 페로브스카이트 패시베이션층(도 1의 페로브스카이트 패시베이션층(140))은, 5분 내지 20분 동안 전구체를 도입함으로써 페로브스카이트 광흡수층(도 1의 페로브스카이트 광흡수층(130)) 상에 진공 증착되어 형성되는 것일 수 있다.

[0060] 예를 들어, 페로브스카이트 광흡수층(도 1의 페로브스카이트 광흡수층(130))은, 하기 화학식 1과 같이 PbI_2와 MAI를 반응시켜 형성된 페로브스카이트 구조체일 수 있다.

[0061] [화학식 1]

[0062] $PbI_2 + MAI \rightarrow MAPbI_3$

[0063] 또한, 상기 $MAPbI_3$와 BABr을 하기 화학식 2와 같이 반응시켜 페로브스카이트 패시베이션층(도 1의 페로브스카이트 패시베이션층(140))을 페로브스카이트 광흡수층(도 1의 페로브스카이트 광흡수층(130)) 상에 형성할 수 있다.

[0064] [화학식 2]

[0065] $nMAPbI_3 + 2BABr \rightarrow (MA)_{n-1}Pb_nI_{3n-1}Br_2 + MAI$ (n은 정수)

[0066] 일 실시예에 따르면, 페로브스카이트 패시베이션층(도 1의 페로브스카이트 패시베이션층(140))은, 루들센-포퍼 상의 이차원 페로브스카이트 결정 구조를 형성할 수 있다.

[0067] 일 실시예에 따르면, 페로브스카이트 패시베이션층(도 1의 페로브스카이트 패시베이션층(140))은, 일방향으로 배향될 수 있고, 구체적으로, 페로브스카이트 태양 전지(도 1의 페로브스카이트 태양 전지(1))의 적층되는 방향, 예를 들어, 도 1 상의 +Y 방향(수직 방향)과 나란한 방향으로 결정을 가질 수 있다. 일 실시예에 따르면,

페로브스카이트 패시베이션층(도 1의 페로브스카이트 패시베이션층(140))은, 페로브스카이트 광흡수층(도 1의 페로브스카이트 광흡수층(130))으로부터 전자 수송층(도 1의 전자 수송층(150))을 향하는 방향으로 배향되어 형성될 수 있다.

[0068] 일 실시예에 따르면, 페로브스카이트 광흡수층(도 1의 페로브스카이트 광흡수층(130)) 및 페로브스카이트 패시베이션층(도 1의 페로브스카이트 패시베이션층(140))은, 진공 증착 공정을 통해 형성될 수 있다.

[0069] 일 실시예에 따르면, 전자 수송층(도 1의 전자 수송층(150))은, $PC_{61}BM$, $PC_{71}BM$ 및C_{60}로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0070] 일 실시예에 따르면, 버퍼층(도 1의 버퍼층(B))은, BCP 및 ZnO로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0071] 일 실시예에 따르면, 제2 전극(도 1의 제2 전극(160))은, Ag, Au 및 Al로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함할 수 있다. 일 실시예에 따르면, 제2 전극(도 1의 제2 전극(160))은, 불투명한 것이 바람직할 수 있다.

[0072] 일 실시예에 따르면, 페로브스카이트 광흡수층(도 1의 페로브스카이트 광흡수층(130))은, 3차원 구조의 페로브스카이트 구조물인 것이고, 페로브스카이트 패시베이션층(도 1의 페로브스카이트 패시베이션층(140))은, 이차원 구조의 페로브스카이트 구조물인 것일 수 있다.

[0073] 일 실시예에 따르면, 페로브스카이트 태양 전지(예: 도 1의 페로브스카이트 태양 전지(1))는, 일 실시예에 따른 페로브스카이트 태양 전지의 제조방법에 따라 제조되는 것일 수 있다.

[0074] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.

[0075] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0076] 실시예 1

[0077] 유리 기판 상에 ITO를 진공 증착한 이후, PTAA를 스핀 코팅하였다. 이후, PbI_2와 MAI(methylammonium iodide)를 각각 차례로 진공 증착하여 $MAPbI_3$ 페로브스카이트 광흡수층을 제조하였다. 추가적으로 BABr을 진공 증착하여 $MAPbI_3$와 반응시킴으로써 $BA_2MAPb_2I_7$ 및 $BA_2MA_2Pb_3I_{10}$의 RP phase의 페로브스카이트 패시베이션층을 제조하였다. 이후, $PC_{61}BM$ 및 ZnO를 순차적으로 스핀 코팅 하였다. 이어서 Ag를 증착하여 페로브스카이트 태양 전지를 제조하였다.

[0078] 비교예 1

[0079] 상기 실시예 1에 있어서, BABr을 진공 증착하여 패시베이션층을 제조하는 단계를 생략하는 것을 제외하고 나머지는 동일하게 공정을 수행하여 페로브스카이트 태양 전지를 제조하였다.

[0080] 비교예 2

[0081] 상기 실시예 1에 있어서, BABr을 스핀코팅하여 패시베이션층을 제조하는 것을 제외하고 나머지는 동일하게 공정을 수행하여 페로브스카이트 태양 전지를 제조하였다.

[0082] 실험예 1

[0083] 실시예 및 비교예에 따른, 페로브스카이트 태양 전지의 패시베이션층에 대해 다양한 입사각에 따른 GIWAXS 분석을 수행하였다. 비교예 1은 control 군, 비교예 2는 BABr(S), 실시예는 BABr(V)로 지칭하였다.

[0084] 도 3은 본 발명의 실험예에 따른, 태양 전지의 GIWAXS 분석 그래프이다.

[0085] 도 3에 따르면, 각각의 실험예 및 비교예에 따른 페로브스카이트 태양 전지의 광흡수층 및 패시베이션층의 배향을 확인할 수 있으며, 구체적으로 비교예 1은, 무작위 배향의 $MAPbI_3$ 페로브스카이트 박막이 형성되어 있고(도 3의 (a)), 비교예 2의 경우 $MAPbI_3$ 페로브스카이트 박막 상부에 무작위 배향의 이차원 RP 페로브스카이트 패시베이션층이 형성되어 있으며(도 3의 (b)), 실시예의 경우 $MAPbI_3$ 페로브스카이트 박막 상부에 수직한 방향으로 결정을 가지는 패시베이션층이 형성(도 3의 (c))된 것을 확인할 수 있다.

[0086] 실험예 2

[0087] 실시예 및 비교예에 따른, 페로브스카이트 태양 전지의 패시베이션층에 대해 XRD 및 파장에 따른 광흡수 스펙트럼 분석을 통해 박막에 대한 분석을 수행하였다. 진공 증착을 통해 패시베이션층이 형성된 실시예의 태양 전지를 진공 증착 시간을 달리하여, 5분, 10분 또는 20분 동안 진공 증착을 수행한 BABr(V) 군으로 태양 전지를 나누어 XRD 및 파장에 따른 광흡수 스펙트럼을 분석하여 도 4에 나타내었다.

[0088] 도 4는 본 발명의 실험예에 따른, 태양 전지의 XRD 및 파장에 따른 광흡수 스펙트럼 분석 그래프이다.

[0089] 도 4를 참조하면, BABr(V)의 BABr 증착 시간이 증가할수록 XRD 신호의 위치가 변화하는 것을 통해 페로브스카이트 결정 구조가 변화함을 확인하였으며(도 4의 (a-e) 참조), 이차원 페로브스카이트 관련 신호도 강하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다(도 4의 (f)). 또한, 분광광도계로 측정된 광흡수 스펙트럼 분석을 통해 BABr(V)의 BABr 증착 시간이 증가할수록 $MAPbI_3$의 I의 일부가 Br로 치환되는 것을 확인할 수 있다(도 4의 (g-i)).

[0090] 실험예 3

[0091] 실시예 및 비교예에 따른, 페로브스카이트 태양 전지의 성능을 확인하였다. 도 5는 본 발명의 실시예에 따른, 페로브스카이트 태양 전지의 단면 개념도, 성능 및 전하 수송 능력을 나타낸 것이다.

[0092] 도 5의 (a)를 참조하면, 페로브스카이트 태양 전지의 단면 개념도를 확인할 수 있다. 이차원 페로브스카이트 패시베이션층의 도입에 따라 배향성이 증가하고, 페로브스카이트 광흡수층의 결함이 감소하고, 광흡수층에서 전자 수송층으로 전자 수송 성능의 향상이 이루어지며 이러한 요인에 의해 비교예 1(control), 비교예 2(BABr(S)) 및 실시예(BABr(V))에 따른 태양 전지의 순서대로 순차적인 개방 전압(V_{OC}, open circuit voltage) 향상을 확인할 수 있다(도 5의 (b)).

[0093] 또한, 활성화된 영역대에서의 외부 양자 효율이 향상되어 전체적인 페로브스카이트 태양 전지의 단락 전류(J_{SC}, short circuit current)는 큰 변화가 없는 것을 확인할 수 있다(도 5의 (c)). 실시예 및 비교예 각각 30개의 태양 전지를 제작하여 재현성을 확인하였다(도 5d). 이차원 페로브스카이트 패시베이션층의 도입과 배향성 증가에 따른 전자 수송 성능 향상은 TRPL(time-resolved photoluminescence)와 전기화학적 임피던스 분광법을 통해 확인할 수 있다(도 5의 (e), 5의 (f)). 또한, 정공 전용 소자 및 전자 전용 소자를 제작하여 트랩 밀도, 캐리어 이동도 측정을 진행하여 비교예 1(control), 비교예 2(BABr(S)) 및 실시예(BABr(V))의 순서대로 트랩 밀도는 감소하고 캐리어 이동도는 증가한 것을 확인할 수 있고(도 5의 (g-i)), 이차원 페로브스카이트 패시베이션층의 도입에 따라 패시베이션 효과와 전하 이동 성능이 향상된 것을 볼 수 있다.

[0094] 실험예 4

[0095] 실시예 및 비교예에 따른, 페로브스카이트 태양 전지의 안정성을 측정하였다. 구체적으로, 상대습도 60% 내지 70% 및 상온의 환경에서 시간에 따른 광전 변환 효율(장기 안정성)과 질소 환경 하 80 ℃의 온도에서 광전 변환 효율(열 안정성)을 측정하였다.

[0096] 도 6은 본 발명의 실시예에 따른, 페로브스카이트 태양 전지의 시간에 따른 광전 변환 효율을 나타낸 그래프이다.

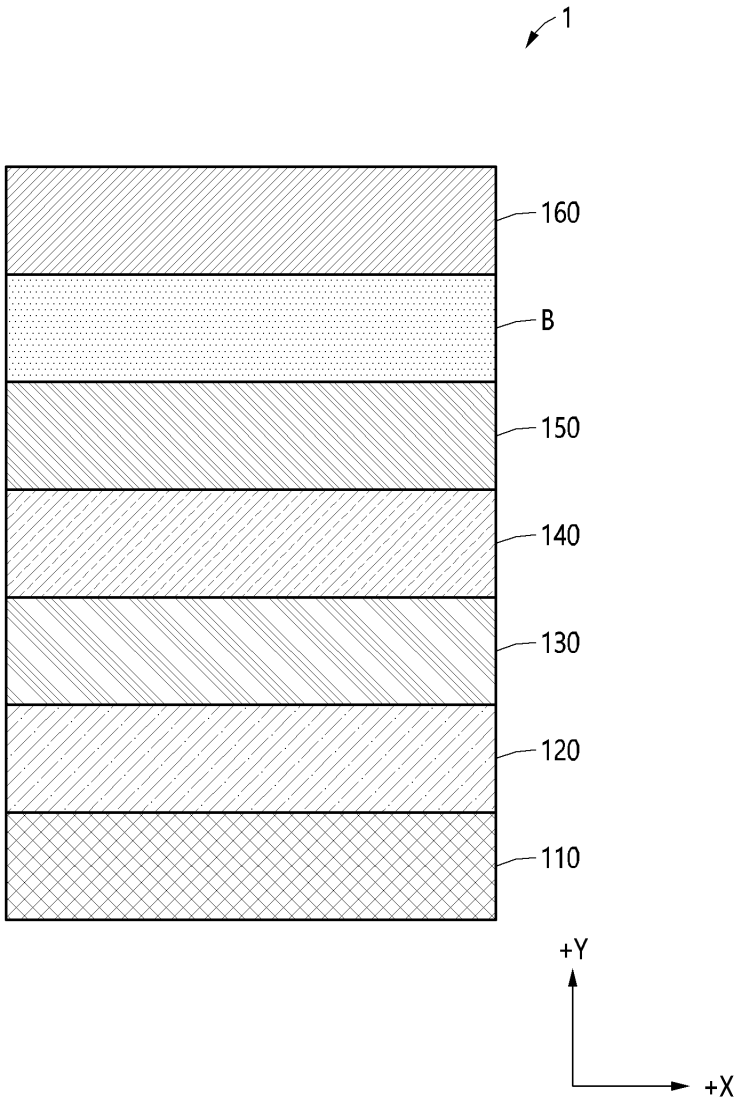
[0097] 도 6을 참조하면, (a) 수분 및 (b) 열 등 외부 요인에 의한 손상에 취약한 페로브스카이트 광흡수층의 결함을 보호하고, 소수성을 띠는 이차원 페로브스카이트의 특성에 의해 이를 기반으로 한 태양 전지가 열 및 수분에 대한 안정성이 향상되는 것을 확인할 수 있다.

[0098] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기를 기초로 다양한 기술적 수정 및 변형을 적용할 수 있다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 시스템, 구조, 장치, 회로 등의 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.

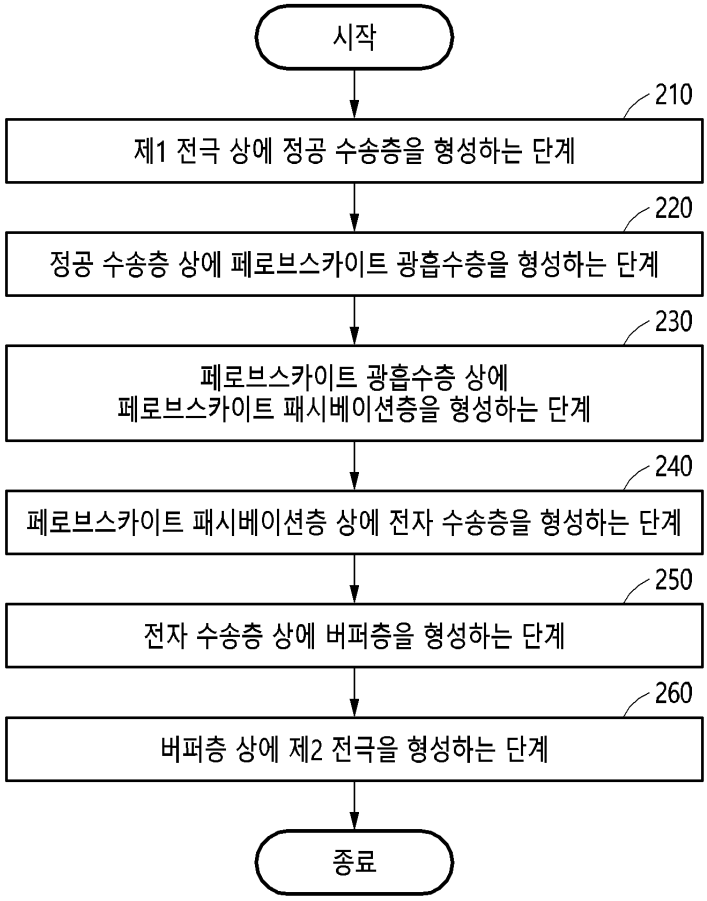
[0099] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

도면

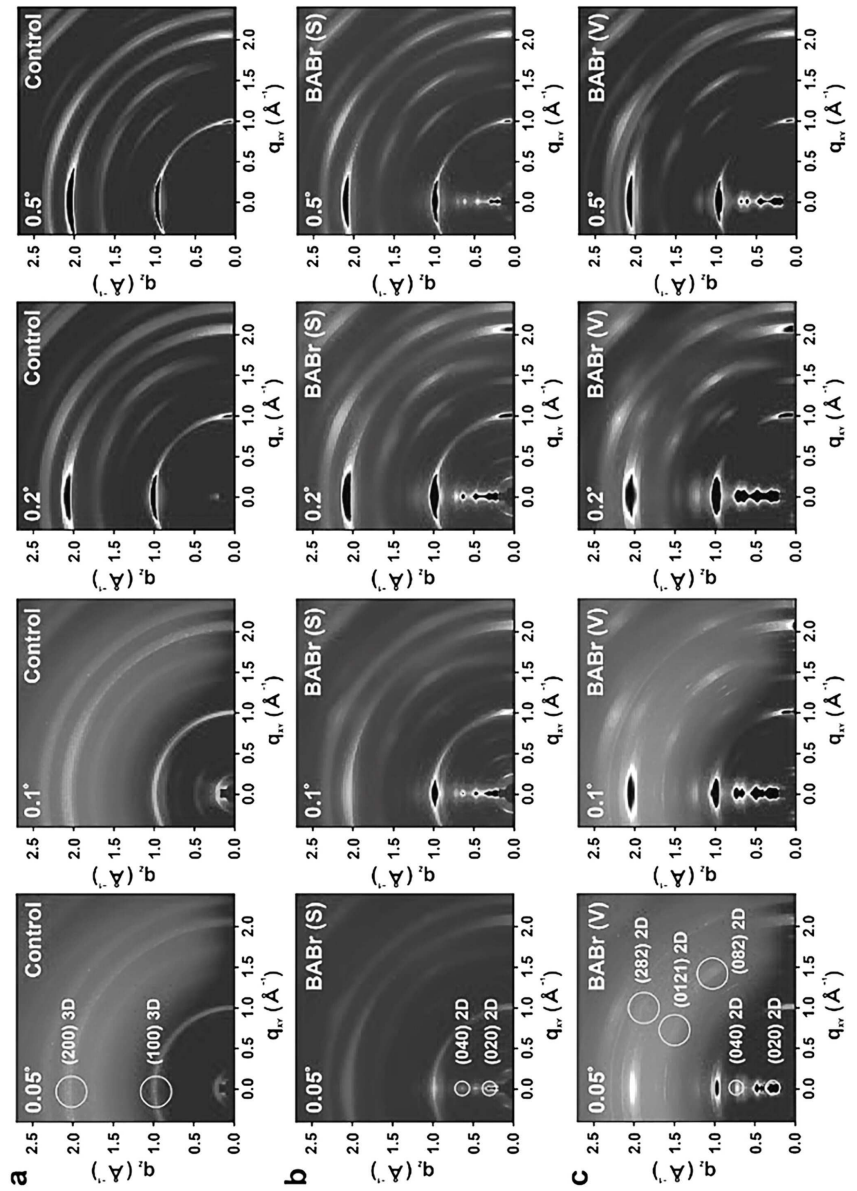
도면1



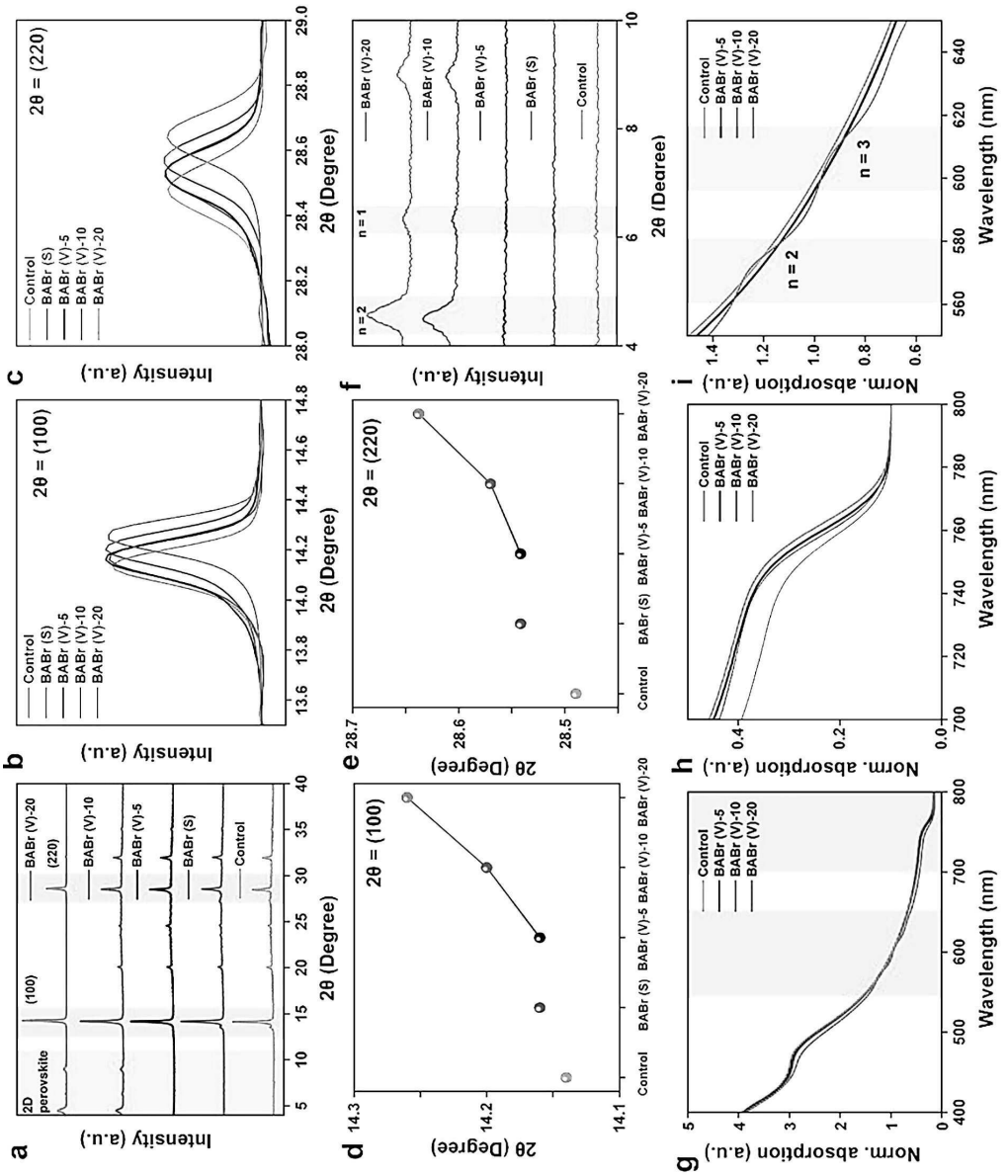
도면2


시작
210
제1 전극 상에 정공 수송층을 형성하는 단계
220
정공 수송층 상에 페로브스카이트 광흡수층을 형성하는 단계
230
페로브스카이트 광흡수층 상에
페로브스카이트 패시베이션층을 형성하는 단계
240
페로브스카이트 패시베이션층 상에 전자 수송층을 형성하는 단계
250
전자 수송층 상에 버퍼층을 형성하는 단계
260
버퍼층 상에 제2 전극을 형성하는 단계
종료

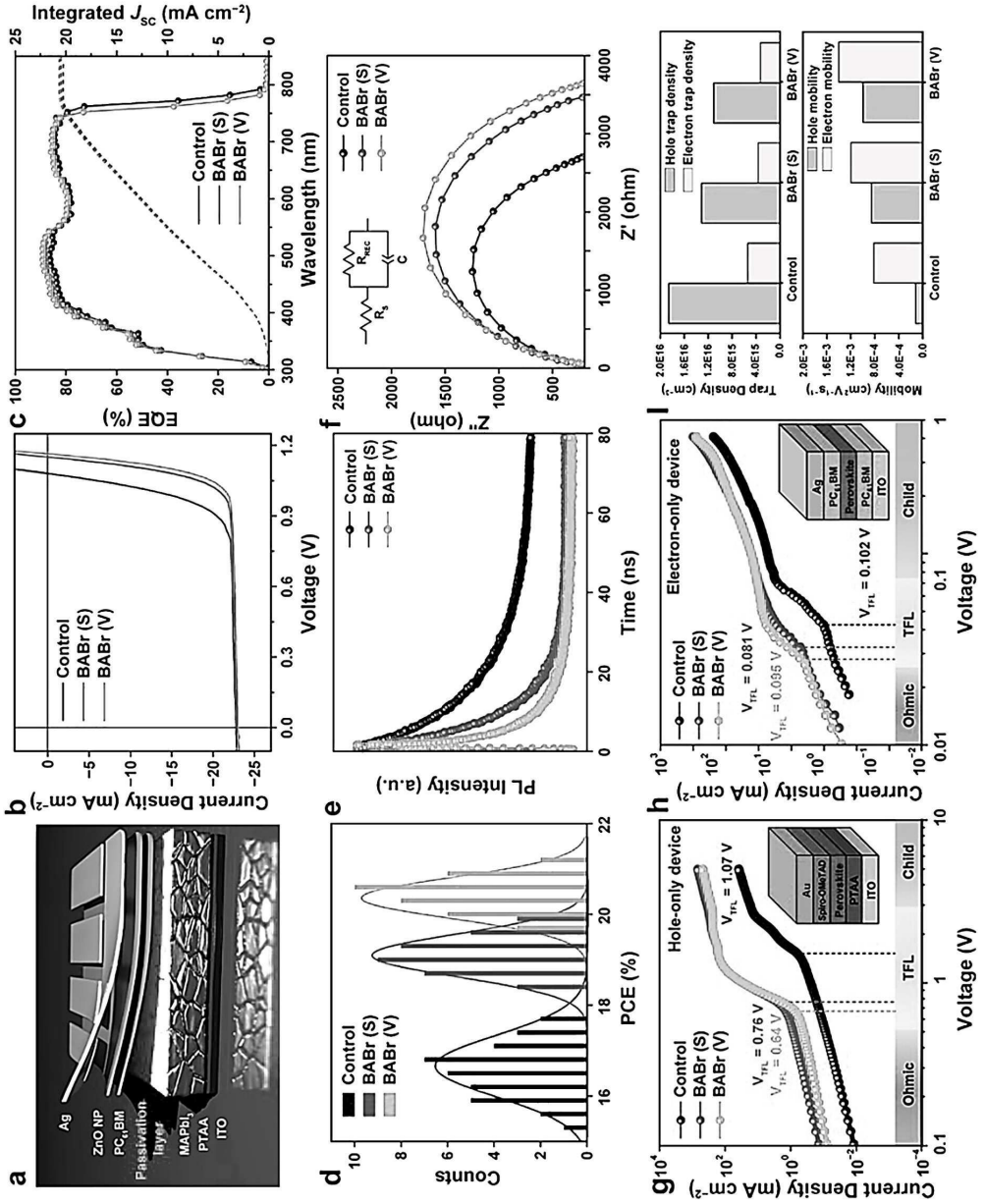
도면3


a
b
c
0.05°
0.1°
0.2°
0.5°
Control
BABr (S)
BABr (V)
(200) 3D
(100) 3D
(040) 2D
(020) 2D
(282) 2D
(0121) 2D
(082) 2D
q_z (Å^{-1})
q_{xy} (Å^{-1})

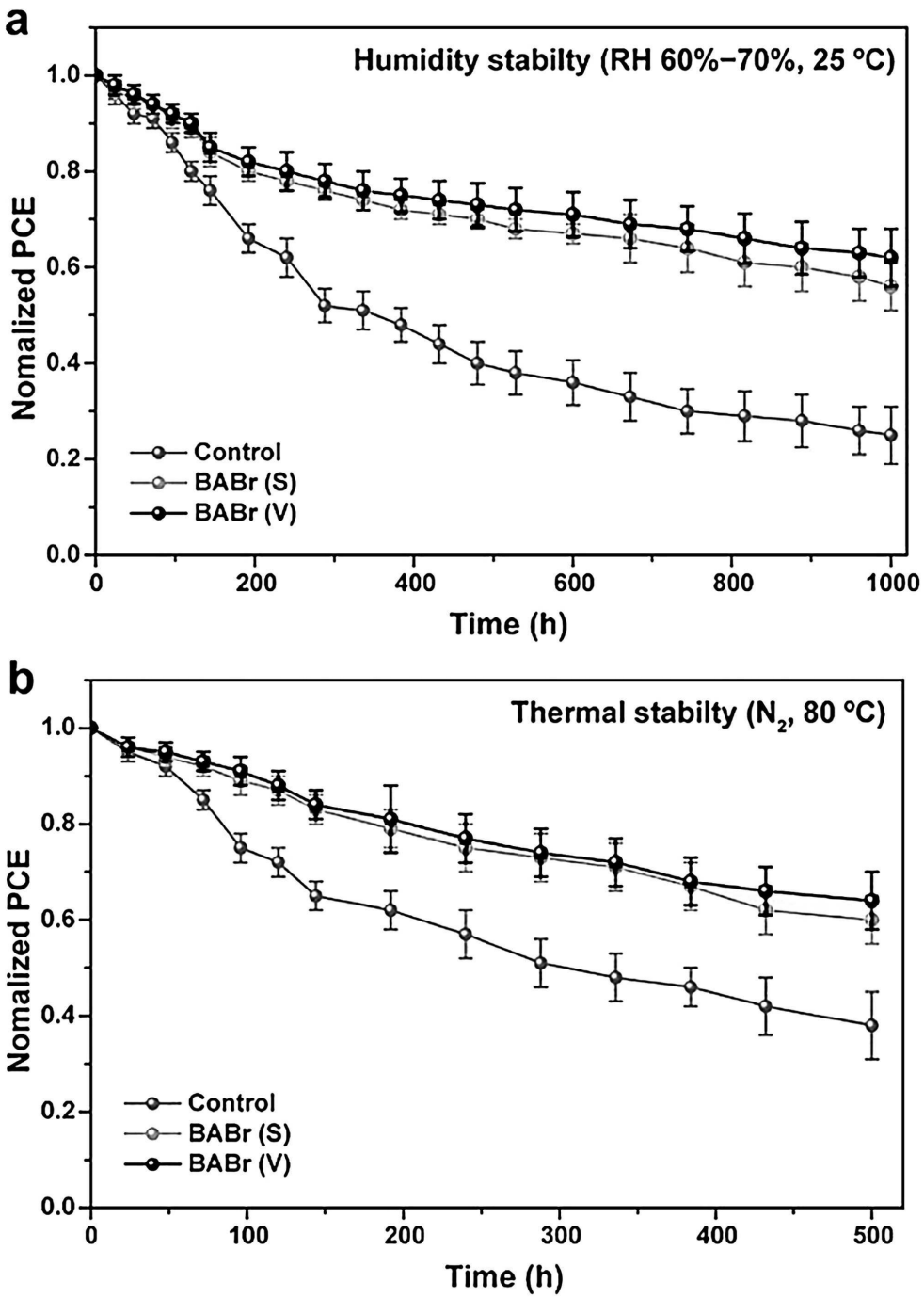
도면4


a
Intensity (a.u.)
2D perovskite
(100)
(220)
BABr (V)-20
BABr (V)-10
BABr (V)-5
BABr (S)
Control
2θ (Degree)
b
Intensity (a.u.)
2θ = (100)
Control
BABr (S)
BABr (V)-5
BABr (V)-10
BABr (V)-20
2θ (Degree)
c
Intensity (a.u.)
2θ = (220)
Control
BABr (S)
BABr (V)-5
BABr (V)-10
BABr (V)-20
2θ (Degree)
d
2θ (Degree)
2θ = (100)
Control
BABr (S)
BABr (V)-5
BABr (V)-10
BABr (V)-20
e
2θ (Degree)
2θ = (220)
Control
BABr (S)
BABr (V)-5
BABr (V)-10
BABr (V)-20
f
Intensity (a.u.)
n = 2
n = 1
BABr (V)-20
BABr (V)-10
BABr (V)-5
BABr (S)
Control
2θ (Degree)
g
Norm. absorption (a.u.)
Control
BABr (V)-5
BABr (V)-10
BABr (V)-20
Wavelength (nm)
h
Norm. absorption (a.u.)
Control
BABr (V)-5
BABr (V)-10
BABr (V)-20
Wavelength (nm)
i
Norm. absorption (a.u.)
n = 2
n = 3
Control
BABr (V)-5
BABr (V)-10
BABr (V)-20
Wavelength (nm)

도면5


a
Ag
ZnO NP
PC61BM
Passivation layer
MAPbI3
PTAA
ITO
b
Current Density (mA cm-2)
Voltage (V)
Control
BABr (S)
BABr (V)
c
EQE (%)
Integrated Jsc (mA cm-2)
Wavelength (nm)
d
Counts
PCE (%)
e
PL Intensity (a.u.)
Time (ns)
f
Z'' (ohm)
Z' (ohm)
Rs
Rrec
C
g
Hole-only device
VTFL = 0.76 V
VTFL = 0.64 V
VTFL = 1.07 V
Ohmic
TFL
Child
Au
Spiro-OMeTAD
Perovskite
PTAA
ITO
h
Electron-only device
VTFL = 0.081 V
VTFL = 0.095 V
VTFL = 0.102 V
Ag
PC61BM
Perovskite
PC61BM
ITO
i
Trap Density (cm-3)
Mobility (cm2V-1s-1)
Hole trap density
Electron trap density
Hole mobility
Electron mobility

도면6


a
Humidity stabilty (RH 60%~70%, 25 °C)
Nomalized PCE
Time (h)
Control
BABr (S)
BABr (V)
b
Thermal stabilty (N_2, 80 °C)
Nomalized PCE
Time (h)
Control
BABr (S)
BABr (V)