

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 7월 17일 (17.07.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/109604 A1

- (51) 국제특허분류:
H01L 31/042 (2014.01) *H01L 51/42* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/000330
- (22) 국제출원일: 2014년 1월 10일 (10.01.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0003131 2013년 1월 10일 (10.01.2013) KR
10-2013-0003136 2013년 1월 10일 (10.01.2013) KR
- (71) 출원인: 한국화학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 305-343 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 석상일 (SEOK, Sang Il); 305-720 대전시 유성구 가정로 65, 103-407, Daejeon (KR). 임상혁 (IM, Sang Hyuk); 305-755 대전시 유성구 어은로 57, 106-902, Daejeon (KR). 노준홍 (NOH, Jun Hong); 305-313 대전

시 유성구 상대남로 26, 905-501, Daejeon (KR). 허진혁 (HEO, Jin Hyuck); 608-764 부산시 남구 용호로 42 번길 14, 101-1204, Busan (KR).

(74) 대리인: 권오식 (KWON, Oh-Sig) 등; 302-828 대전시 서구 한밭대로 809 10 층, Daejeon (KR).

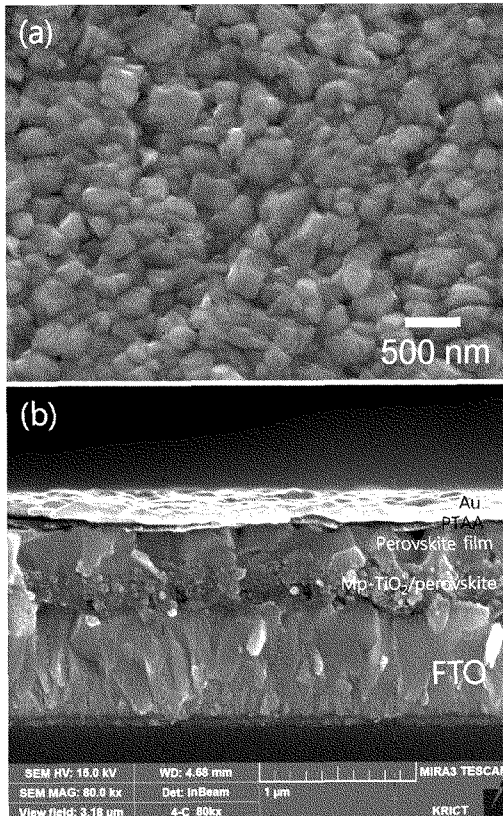
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: INORGANIC-ORGANIC HYBRID SOLAR CELL HAVING DURABILITY AND HIGH PERFORMANCE

(54) 발명의 명칭: 내구성과 고성능의 무-유기 하이브리드 태양전지



(57) Abstract: The present invention relates to a solar cell comprising: a first electrode; an electron transport layer positioned above the first electrode; a light absorption layer; a hole transport layer; and a second electrode, wherein the light absorption layer contains, as a light absorption body, an organic metal halide solid solution comprising at least two perovskite structures having different compositions.

(57) 요약서: 본 발명은 제 1 전극, 상기 제 1 전극 상에 위치하는 전자 전달층, 광흡수체, 정공전달층 및 제 2 전극을 포함하는 태양전지로서, 상기 광흡수체는 서로 상이한 조성을 갖는 둘 이상의 페로브스카이트 구조의 유기금속할로젠화물 고용체를 광 흡수체로 함유하는 태양전지에 관한 것이다.



ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, **공개:**

TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 내구성과 고성능의 무-유기 하이브리드 태양전지 기술분야

- [1] 본 발명은 태양전지에 관한 것으로, 상세하게, 우수한 효율을 가지면서도 수분에 대한 불안정성이 방지되고, 심미적 가치가 우수하며, 저가의 비용 및 간단한 공정으로 대량 생산 가능한 태양전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 화석 에너지의 고갈과 이의 사용에 의한 지구 환경적인 문제를 해결하기 위해 태양에너지, 풍력, 수력과 같은 재생 가능하며, 청정한 대체 에너지원에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [3] 이 중에서 태양 빛으로부터 직접 전기적 에너지를 변화시키는 태양전지에 대한 관심이 크게 증가하고 있다. 여기서 태양전지란 태양빛으로부터 광 에너지를 흡수하여 전자와 정공을 발생하는 광기전 효과를 이용하여 전류-전압을 생성하는 전지를 의미한다.
- [4] 현재 광에너지 변환효율이 20%가 넘는 n-p 다이오드형 실리콘(Si) 단결정 기반 태양전지의 제조가 가능하여 실제 태양광 발전에 사용되고 있으며, 이보다 더 변환효율이 우수한 갈륨아세나이드(GaAs)와 같은 화합물 반도체를 이용한 태양전지도 있다. 그러나 이러한 무기 반도체 기반의 태양전지는 고효율화를 위하여 매우 고순도로 정제된 소재가 필요하므로 원소재의 정제에 많은 에너지가 소비된다. 또한 원소재를 이용하여 단결정 혹은 박막화 하는 과정에 고가의 공정 장비가 요구되어 태양전지의 제조비용을 낮게 하는 데에는 한계가 있어 대규모적인 활용에 걸림돌이 되어왔다.
- [5] 이에 따라 태양전지를 저가로 제조하기 위해서는 태양전지에 핵심으로 사용되는 소재의 비용이나 제조 공정의 비용을 대폭 감소시킬 필요가 있으며, 무기 반도체 기반 태양전지의 대안으로 저가의 소재와 공정으로 제조가 가능한 염료 감응형 태양전지와 유기태양전지가 활발히 연구되고 있다.
- [6] 그러나, 전도성 고분자를 사용한 유기 태양전지의 경우 8 % 대 (Advanced Materials, 23 (2011) 4636)에 머물고 있고, 염료감응형 태양전지의 경우에도 액체 전해질을 사용한 경우 최대 12-13 %대(Science 334, (2011) 629), 고체형 홀전도체를 사용한 경우 7-8 %로 여전히 낮다. 무기반도체 나노입자와 홀전도성 고분자를 염료감응 태양전지 구조에 결합한 형태의 무-유기 하이브리드 태양전지도 그 효율이 아직 약 6 %의 효율 (Nano Letters, 11 (2011) 4789)을 보이고 있는 상황이다.
- [7] 이에 따라, 종래의 실리콘 단결정 기반 태양전지를 대체할 수 있을 정도로 우수한 효율을 가질 수 있는 태양전지의 개발이 절실하며, 이를 위하여 넓은 밴드갭을 가지는 태양전지의 개발이 시급한 상황이다. 또 외부에 태양전지를

설치할 시, 창문이나 건물외벽에 설치할 필요가 있는데, 현재 까지 다양한 칼라를 발현할 수있는 태양전지 소재를 개발이 제한되어 있어, 응용이 제한되어 있어서 다양한 칼라로 변화할 수 있는 소재의 개발이 시급히 필요하다. 또한 태양전지는 외부에 노출될 수 밖에 없는데, 장시간 습기에 노출되는 경우, 수분에 의해 태양발전의 성능이 낮아져 장시간 사용하지 못하는 등 환경적 문제 등을 해결해야 할 필요가 시급히 대두되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명은 보다 우수한 광전 변환효율을 가지는 태양전지를 제공하는 것이다. 또한 본 발명은 습한 환경에서도 성능의 저하가 방지되는 태양전지 및 그 제조 방법을 제공하는 것이며, 저가의 비용, 극히 간단한 공정을 통해 대량생산 가능한 태양전지를 제공하는 것이다. 또한 본 발명은 다양한 칼라를 구현할 수 있는 새로운 태양전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [9] 본 발명은 제1전극, 상기 제1전극 상에 위치하는 전자전달층, 광흡수체, 정공전달층 및 제 2전극을 포함하는 태양전지로서, 상기 광흡수체가 서로 상이한 조성을 갖는 둘 이상의 페로브스카이트 구조의 유기금속할로젠화물 고용체를 광 흡수체로 함유하는 복합 광흡수체에 의해 상기의 과제를 달성할 수 있다.
- [10] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지에 있어, 전자전달층은 무기물일 수 있으며, 금속산화물을 포함할 수 있다. 전자전달층은 편평한 금속산화물층, 표면 요철을 갖는 금속산화물층, 박막형상의 일 금속산화물 표면에 동종 내지 이종의 금속산화물의 나노구조가 형성된 복합구조의 금속산화물층 또는 다공성 금속산화물층일 수 있으며, 종계는 금속산화물 입자에 의해 다공 구조를 갖는 다공성 금속산화물층일 수 있다. 이때, 전자전달층의 금속산화물은 통상의 염료감응형 태양전지 또는 무기 양자점 감응형 태양전지에서 염료나 양자점이 부착되고 전자를 전달하는데 통상적으로 사용되는 어떠한 금속산화물이라도 무방하다.
- [11] 보다 좋게는, 본 발명의 태양전지는 제1전극; 제1전극상 위치하는 다공성 금속산화물층(전자전달층)의 기공구조에 광흡수체가 채워 형성되는 복합층; 상기 복합층 상부에 위치하며 광흡수체로 이루어진 광흡수 구조체; 상기 광흡수 구조체 상부에 위치하는 정공전달층 및 상기 정공전달층 상부에 위치하는 제2전극;을 포함하는 태양전지를 포함한다.
- [12] 더욱 좋게는 본 발명은 상기 광흡수체가 다공성 금속산화물층(전자전달층)의 기공을 채우고 또한 다공성지지층으로부터 연장된, 광흡수체 박막, 광흡수체 필라(pillar) 또는 광흡수체 박막상 돌출된 광흡수체 필라의 형태를 갖는 광흡수 구조체를 가지는 것에 의해 본 발명의 과제를 더욱 우수하게 달성할 수 있다.

- [13] 본 발명에서 상기 고용체를 이루는 둘 이상의 유기-금속할로젠화물 중 일 유기-금속할로젠화물은 요오드화물이며, 다른 일 유기-금속할로젠화물은 브롬화물인 경우 우수한 내구성, 높은 발전효율을 가지면서도 태양전지 자체의 칼라 조절이 가능하여, 가장 우수한 특성을 나타낸다.
- [14] 본 발명에서 상기 고용체를 이루는 둘 이상의 유기-금속할로젠화물 중 일 유기-금속할로젠화물은 요오드화물이며 다른 일 유기-금속할로젠화물은 브롬화물이거나, 일 유기-금속할로젠화물은 염화물이며 다른 일 유기-금속할로젠화물은 브롬화물인 경우, 보다 다양한 칼라를 구현할 수 있다. 상세하게, 고용체에 함유되는 서로 상이한 할로젠 이온의 원소비에 의해 매우 다양한 조절된 칼라를 가질 수 있다.
- [15] 본 발명에서 상기 고용체를 이루는 둘 이상의 유기-금속할로젠화물 중 일 유기-금속할로젠화물은 하기 화학식 1을 만족하며, 다른 일 유기-금속할로젠화물은 화학식 2를 만족한다.
- [16] (화학식 1)
- [17] AMX_3
- [18] (화학식 1에서 A는 1가의 유기 암모늄 이온, 암모늄 이온 또는 Cs^+ 이며, M은 2가의 금속 이온이며, X는 Br이다)
- [19] (화학식 2)
- [20] $A'M'X'_3$
- [21] (화학식 2에서 A'는 1가의 유기 암모늄 이온, 암모늄 이온 또는 Cs^+ 이며, M'은 2가의 금속 이온이며, X'는 I 또는 Cl이다)
- [22] 본 발명에서 고용체를 이루는 둘 이상의 유기-금속할로젠화물로 이루어지는 복합 광흡수체는 하기 화학식 3일 수 있으며, 하기 화학식 3에서 A"는 1가의 유기 암모늄 이온, 암모늄 이온 또는 Cs^+ 이며, M"은 2가의 금속 이온이며, X_1 과 X_2 는 서로 상이한 할로젠원소이며, 다양한 칼라의 구현 측면에서 X_1 - X_2 는 I-Br 또는 Cl-Br이며, 다양한 칼라를 구현하며 우수한 내구성 및 높은 광전효율을 가질 수 있도록 종계는 X_1 은 I이며, X_2 는 Br이고, m은 $0 < m < 1$ 인 실수이며, 7% 이상의 발전효율을 갖기 위해, 종계는 m은 $0 < m \leq 0.5$ 이다.
- [23] (화학식 3)
- [24] $A''M''(X_{1(1-m)}X_{2(m)})_3$
- [25] 본 발명에서 상기 구성을 가지는 태양전지는 25 °C 및 상대습도 55 %의 항온항습 상태로 100시간 동안 방치하였을 때 발전효율이 초기 값(as fabricated) 대비 18 % 이상으로, 종계는 40%이상으로, 더욱 종계는 80%이상으로 유지되는 태양전지를 제공할 수 있다.
- [26] 또한 본 발명에서 놀랍게도 특히 상기 내습성과 더불어 발전효율이 각각의 하나의 페로브스카이트 구조를 가지는 유기-금속할로젠화물 단독(화학식 1 또는 화학식 2의 물질)에 비하여 우수한 특성을 동시에 가지는 것일 경우, 상기 화학식 3에서 X_1 은 I이며, X_2 는 Br이며, m은 종계는 $0 < m < 0.35$ 이며, 더욱 종계는

$0 < m \leq 0.3$ 이고, 더더욱 좋게는 $0.1 \leq m \leq 0.3$ 이며, 가장 좋게는 $0.15 \leq m \leq 0.3$ 이다. 상기 범위에서 유기-금속할로젠화물 단독이 사용에 의해서는 현저히 발전효율이 낮아 실질적으로 채택되지 못한 경우(특히 유기금속브롬계 페로브스카이트 광흡수체의 경우)나 내습성이 지나치게 낮아 실용화 할 수 없는 단점(특히 유기금속이오다이드계 페로브스카이트 경우)을 모두 극복하고, 각각을 단독으로 사용하는 경우에 비하여 발전효율과 내습성을 동시에 만족할 수 있는 태양전지를 제공할 수 있으며, 또한 m 의 값에 따라 칼라가 조절되어 심미적 가치가 우수한 태양전지를 제조할 수 있다.

[27] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지에 있어, 상기 고용체를 이루는 둘 이상의 유기-금속할로젠화물 중 일 유기-금속할로젠화물은 요오드화물이며, 다른 일 유기-금속할로젠화물은 브롬화물일 수 있다.

[28] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지에 있어, 상기 고용체에 함유되는 모든 할로젠 원소의 몰수를 1로 하여, 상기 고용체는 0보다 크고 1보다 적은 브롬이온을 함유할 수 있으며, 상기와 같이 특히 내습성을 가지는 태양전지의 경우에는 상기 고용체가 0.1 이상의 브롬이온을 함유하여 25 °C 및 상대습도 55 %의 항온항습 상태로 100시간 동안 방치하였을 때 발전효율이 초기 값(as fabricated) 대비 40%이상으로 유지될 수 있다. 더욱 좋게는 상기 고용체가 0.15 이상의 브롬이온을 함유하여 25 °C 및 상대습도 55 %의 항온항습 상태로 100시간 동안 방치하였을 때 발전효율이 초기 값(as fabricated) 대비 80%이상으로 유지될 수 있다. 내습성 측면에서 가장 좋게는 상기 고용체가 0.2 이상의 브롬이온을 함유하여 25 °C 및 상대습도 55 %의 항온항습 상태로 100시간 동안 방치하였을 때 발전효율이 초기 값(as fabricated) 내지 이에 근접하는 값으로 유지될 수 있다. 상기 고용체를 이루는 둘 이상의 유기-금속할로젠화물 중 일 유기-금속할로젠화물을 광 흡수체로 함유하는 기준 태양전지의 발전효율보다 큰 발전효율을 갖는 태양전지를 위해서는, 상기 고용체에 함유되는 모든 할로젠 원소의 몰수를 1로 하여, 상기 고용체는 0 보다 크고 0.35 보다 적은 브롬이온을 함유할 수 있으며, 더욱 좋게는 0 초과 0.3 이하의 브롬이온을 함유하는 좋으며 발전효율은 상기 기준 태양전지에 비하여 매우 우수한 발전효율을 가질 수 있다. 이러한 내습성과 발전효율을 모두 고려할 때, $0.1 \leq m < 0.35$ 인 것이 좋으며, $0.15 \leq m < 0.35$ 인 것이 보다 좋으며, 25 °C 및 상대습도 55 %의 항온항습 상태로 100시간 동안 방치하였을 때 발전효율이 초기 값(as fabricated) 내지 이에 근접하는 값으로 유지됨과 동시에, 상기 고용체를 이루는 둘 이상의 유기-금속할로젠화물 중 일 유기-금속할로젠화물을 광 흡수체로 함유하는 기준 태양전지의 발전효율보다 큰 발전효율을 갖도록 $0.2 \leq m < 0.35$, 좋게는 $0.2 \leq m \leq 0.3$ 것이 더욱 좋다. 그러나, 태양전지의 활용 환경 및 사용 조건에 따라 내습성 보다 태양전지의 발전효율 증진을 주로 고려하는 경우, $0.01 \leq m < 0.35$ 인 조건을 만족함으로써, 고용체를 이루는 둘 이상의 유기-금속할로젠화물 중 일 유기-금속할로젠화물(일 예로, 유기-금속브롬화물

또는 유기-금속요오드화물)을 광 흡수체로 함유하는 기준 태양전지의 발전효율보다 큰 발전효율을 가질 수 있다.

- [29] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지에 있어, 상기 고용체를 이루는 둘 이상의 유기-금속할로젠화물 중 일 유기-금속할로젠화물은 하기 화학식 1을 만족하며, 다른 일 유기-금속할로젠화물은 화학식 2를 만족할 수 있다.

[30] (화학식 1)

[31] AMX_3

- [32] 화학식 1에서 A는 1가의 유기 암모늄 이온, 1가의 암모늄 이온 또는 Cs^+ 이며, M은 2가의 금속 이온이며, X는 Br이다.

[33] (화학식 2)

[34] $A'M'X'_3$

- [35] 화학식 2에서 A'는 1가의 유기 암모늄 이온, 1가의 암모늄 이온 또는 Cs^+ 이며, M'은 2가의 금속 이온이며, X'는 I 또는 Cl이다.

- [36] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지에 있어, 상기 고용체는 하기 화학식 3을 만족할 수 있다.

[37] (화학식 3)

[38] $A''M''(X_{1(1-m)}X_{2(m)})_3$

- [39] 화학식 3에서 A''는 1가의 유기 암모늄 이온, 1가의 암모늄 이온 또는 Cs^+ 이며, M''은 2가의 금속 이온이며, X_1 은 I 또는 Cl이며, X_2 는 Br이며, 내습성을 가지는 태양전지를 제공하기 위하여는 m은 $0 < m < 1$ 인 실수이고, 종계는 m은 $0.1 \leq m \leq 0.9$ 이고 더욱 종계는 $0.15 \leq m \leq 0.9$ 이고 더욱 더 종계는 $0.2 \leq m \leq 0.9$ 의 실수가 좋으며, 고효율성을 위하여는 m은 $0 < m < 0.35$ 인 실수이며 더욱 종계는 m은 $0.01 \leq m \leq 0.3$ 인 실수일 경우 발전효율이 더욱 증가될 수 있어 각각의 기준태양전지에 비하여 우수한 효과를 발휘될 수 있어서 좋다.

- [40] 본 발명의 태양전지는 제1전극; 제1전극상 위치하며 광흡수체가 함입된 복합층; 상기 복합층 상부에 위치하며 광흡수체로 이루어진 광흡수 구조체; 상기 광흡수 구조체 상부에 위치하는 정공전달층; 및 상기 정공전달층 상부에 위치하는 제2전극;을 포함하는 태양전지를 포함한다.

- [41] 본 발명은 본 발명자의 PCT/KR2013/008270 및 PCT/KR2013/008268에 기재된 내용을 모두 포함한다. 본 발명의 상기 복합층, 복합층에 채워지는 광흡수체의 함량이나 광흡수 구조체의 구조 및 이의 상세 제조방법은 본 발명자가 선출원한 PCT/KR2013/008270 및 PCT/KR2013/008268에 잘 설명되어 있으므로 이를 참조할 수 있다.

- [42] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지는 광흡수체로 기공이 채워진 다공성 지지층으로부터 연장된, 광흡수체 박막, 광흡수체 필라(pillar) 또는 광흡수체 박막상 돌출된 광흡수체 필라의 형태를 갖는 광흡수 구조체일 때 더욱 우수한 광효율을 가지며 우수한 내습성을 가지는 태양전지를 제조할 수 있어 현저히 선호된다.

발명의 효과

- [43] 본 발명에 따른 태양전지는 우수한 광전 변환 효율을 가지면서도 수분에 의한 열화가 방지되어, 다습한 환경에 태양전지가 노출된 경우에도, 장기간 안정적으로 태양전지의 사용이 가능한 장점이 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지에 있어, 상기 태양전지의 발전 효율은 11.0 % 이상일 수 있다.
- [44] 또한 본 발명에 따른 태양전지는 극히 우수한 발전효율을 갖는 장점이 있으며, 단순 용액 공정에 의해 고용상의 광흡수체가 형성됨에 따라, 극히 용이하고 간단하며 저가의 공정으로 단시간에 극히 높은 효율을 갖는 태양전지의 대량생산이 가능한 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [45] 도 1은 실시예 4의 광흡수체 형성후 표면을 관찰한 주사현미경 사진이고
- [46] 도 2는 본 발명의 실시예 2에 따라, 광흡수체 형성 후 표면을 관찰한 주사전자현미경 사진이고,
- [47] 도 3은 FTO 기판위 TiO_2 다공성 지지층에 형성된 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-m}\text{Br}_m)_3$ 광흡수체가 형성된 기판을 관찰한 광학 사진이며,
- [48] 도 4는 FTO 기판위 TiO_2 다공성 지지층에 형성된 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-m}\text{Br}_m)_3$ 광흡수체의 m에 따른 자외선-가시광선(UV-VIS) 흡수 스펙트럼 측정 결과를 도시한 도면이며,
- [49] 도 5는 FTO 기판위 TiO_2 다공성 지지층에 형성된 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-m}\text{Br}_m)_3$ 광활성층의 1-m에 따른 자외선-가시광선(UV-VIS) 흡수 스펙트럼 측정 결과를 도시한 도면이며,
- [50] 도 6은 FTO 기판위 TiO_2 다공성 지지층에 형성된 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-m}\text{Cl}_m)_3$ 광활성층의 m에 따른 자외선-가시광선(UV-VIS) 흡수 스펙트럼 측정 결과를 도시한 도면이며,
- [51] 도 7은 실시예에서 제조된 광흡수체 필름의 광흡수 구조체를 관찰한 주사전자현미경 사진이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [52] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지는 서로 상이한 조성을 갖는 둘 이상의 페로브스카이트 구조 유기-금속할로젠화물의 고용체를 광 흡수체로 함유하는 것을 특징으로 한다.
- [53] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 광흡수체 고용체를 이루는 둘 이상의 유기-금속할로젠화물 중 일 유기-금속할로젠화물을 광 흡수체로 함유하는 기준 태양전지의 발전효율보다 큰 발전효율을 가질 수 있으며, 25°C 및 상대습도 55 %의 항온항습 상태로 100시간 동안 방치하였을 때 발전효율이 초기 값 대비 18 % 이상으로 유지된다. 바람직하게, 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지는 서로 상이한 조성을 갖는 둘 이상의 페로브스카이트 구조 유기-금속할로젠화물의 고용체를 광 흡수체로 함유하며, 25°C 및 상대습도 55 %의 항온항습 상태로

100시간 동안 방치하였을 때 발전효율이 초기 값 대비 총계는 40 % 이상으로 유지된다. 보다 좋게, 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지는 서로 상이한 조성을 갖는 둘 이상의 페로브스카이트 구조 유기-금속할로젠화물의 고용체를 광 흡수체로 함유하며, 25 °C 및 상대습도 55 %의 항온항습 상태로 100시간 동안 방치하였을 때 발전효율이 초기 값 대비 80 % 이상으로 유지된다.

- [54] 상세하게, 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지는 서로 다른 조성을 갖는 둘 이상의 페로브스카이트 구조 유기-금속할로젠화물((무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물)이 고용상을 이루는 고용체를 광 흡수체로 함유함으로써, 이유를 명확히 알 수 없지만 수분에 의한 열화를 방지할 수 있는 효과를 가진다. 또한 둘 이상의 페로브스카이트구조를 갖는 유기-금속할로젠화물의 고용상을 채택함으로써, 각각을 채택하는 기준 태양전지보다 우수한 발전효율을 가지는 효과를 가진다. 또한, 고용체를 둘 이상의 페로브스카이트구조를 갖는 유기-금속할로젠화물의 고용상을 채택함으로써, 태양전지 자체의 색상 조절이 가능하여 우수한 상업성을 가질 수 있다.
- [55] 이러한 수분에 의한 열화 방지 특성과 보다 향상된 발전효율은 기후 변화에 따른 다습한 환경에 태양전지가 노출된 경우에도, 태양전지의 열화가 방지되어, 장기간 안정적으로 태양전지의 성능이 발현되도록 하여 장시간 사용이 가능해지므로, 실제 상용화시에 매우 중요한 특징을 부여하는 특성임에도 본 발명 이외에는 이에 대한 연구가 거의 이루어지지 않고 있다. 나아가, 태양전지를 건물 외장등에 활용할 때, 태양전지 자체에서 다양한 칼라가 구현되는 경우 그 심미적 가치가 높아 태양전지의 상업화를 촉진할 수 있다.
- [56] 본 발명을 상술함에 있어, 제조 직후의 발전효율인 초기값은 태양전지가 제조된 직후 측정된 발전효율을 의미하며, 제조된 직후 의도적으로 습기에 노출되지 않은 상태에서 측정된 발전 효율을 의미한다.
- [57] 본 발명을 상술함에 있어, 발전효율은 4.8 % 이상일 수 있으며, 특히 우수한 발전효율인 경우에는 11%이상 일 수 있으며, 이러한 태양전지의 효율은 태양 스펙트럼에 해당하는 광이 100 mW/cm²의 세기로 입사되는 경우 측정된 발전효율로서 보다 구체적으로 인공태양장치(ORIEL class A solar simulator, Newport, model 91195A)를 이용하여 AM1.5의 조건으로 측정된 발전효율이다.
- [58] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지에 있어, 고용체를 이루는 상기 둘 이상의 유기-금속할로젠화물은 서로 상이한 할로젠 이온을 함유하는 것으로서, 구체적으로 서로 상이하며 단일한 종류의 할로젠 이온을 함유할 수 있다. 이에 따라, 고용체는 적어도 2종 이상의 할로젠 이온을 함유할 수 있다.
- [59] 보다 구체적으로, 고용체를 이루는 둘 이상의 유기-금속할로젠화물 중 일 유기-금속할로젠화물은 요오드화물일 수 있으며, 다른 일 유기-금속할로젠화물은 브롬화물일 수 있으며, 고용체는 브롬 및 요오드를 함유할 수 있다.

- [60] 보다 구체적으로, 고용체를 이루는 둘 이상의 유기-금속할로젠화물 중 일 유기-금속할로젠화물은 염화물일 수 있으며, 다른 일 유기-금속할로젠화물은 브롬화물일 수 있으며, 고용체는 염소 및 브롬을 함유할 수 있다.
- [61] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지에 있어, 보다 구체적으로 상기 고용체에 함유되는 모든 할로젠 원소의 몰수를 1로 하여, 상기 고용체는 0보다 크고 1보다 적은 브롬이온을 함유할 수 있다.
- [62] 본 발명에서 특히 내습성을 가지는 태양전지의 경우에 종게는 상기 고용체는, 상기 고용체에 함유되는 모든 할로젠 원소의 몰수를 1로 하여, 0 몰 초과 1몰 미만의 브롬 이온을 함유할 수 있으며, 바람직하게는 0.1몰 이상 0.9몰 이하, 보다 바람직하게는 0.15몰 이상 및 0.9몰 이하의 브롬 이온을 함유할 수 있다. 또한 7% 이상의 발전효율을 가지면서도 향상된 내습성을 가지는 태양전지의 경우에 종게는 상기 고용체는, 상기 고용체에 함유되는 모든 할로젠 원소의 몰수를 1로 하여, 바람직하게는 0.1몰 이상 0.5몰 이하, 보다 바람직하게는 0.15몰 이상 및 0.5몰 이하의 브롬 이온을 함유할 수 있다. 상기 고용체에 함유되는 모든 할로젠 원소의 몰수를 1로 하여, 상기 고용체는 0보다 크고 0.35보다 적은 브롬이온을 함유할 경우에는 발전효율이 유기-금속요오드화물 또는 유기-금속브롬화물을 광흡수체로 갖는 동일 구조의 기준 태양전지에 비하여 보다 증가된 발전효율을 가질 수 있다. 더욱 종게는 상기 고용체는, 상기 고용체에 함유되는 모든 할로젠 원소의 몰수를 1로 하여, 0.1몰 이상 0.35몰 미만의 브롬이온, 종게는 0.15몰 이상 0.35몰 미만의 브롬이온, 보다 종게는 0.2몰 이상 0.35몰 미만의 브롬이온을 함유하는 것이 발전효율을 증가 및 내습성의 달성에 특히 좋다.
- [63] 상술한 바와 같이, 고용체는 적어도 2종 이상의 할로젠 이온을 함유할 수 있으며, 고용체를 형성하는 2종 이상의 할로젠 이온 간의 원소비에 의해 광흡수 파장 및/또는 밴드갭 에너지가 제어될 수 있다. 이때, 광흡수 파장은 300nm 내지 1200nm 파장의 광이 태양전지에 조사될 때, 조사되는 광의 파장을 x축으로, 광흡수체의 흡수도(absorbance)를 y축으로 한 파장별 흡수 스펙트럼상, 광흡수체의 흡광이 발생하기 시작하며 직선상으로 흡광의 강도가 증가하는 영역에서 상기 직선을 가상적으로 연장하여 얻어지는 x축 절편에 해당하는 파장일 수 있다.
- [64] 구체적으로, 고용체를 이루는 상기 둘 이상의 유기-금속할로젠화물 중 일 유기-금속할로젠화물은 I 또는 Cl의 할로젠 이온을 함유할 수 있으며, 고용체를 이루는 상기 둘 이상의 유기-금속할로젠화물 중 다른 일 유기-금속할로젠화물은 Br의 할로젠 이온을 함유할 수 있다. 이에 따라, 고용체에 함유되는 상이한 할로젠 이온은 I와 Br; 또는 Cl과 Br일 수 있다.
- [65] 보다 구체적으로, 고용체는 고용체에 함유되는 I와 Br; 또는 Cl과 Br의 할로젠 이온간의 원소비, 즉, I: Br의 원소비 또는 Cl: Br의 원소비에 의해 광흡수 파장 및/또는 밴드갭 에너지가 제어될 수 있다.
- [66] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지에 있어, 상기 고용체는 광 흡수파장(λ_1

(ss))이 $530\text{nm} < \lambda_1(\text{ss}) < 800\text{nm}$ 일 수 있다. 상술한 바와 같이 고용체는 서로 상이한 조성, 구체적으로 서로 상이한 할로젠 이온은 함유하는 둘 이상의 유기-금속할로젠화물의 고용상일 수 있다. 이때, 고용체를 형성하는 2종 이상의 할로젠 이온 간의 원소비에 의해 고용체의 광흡수 파장이 제어될 수 있다. 즉, 고용체를 이루는 둘 이상의 유기-금속할로젠화물간의 몰비에 의해 고용체의 광흡수 파장이 제어될 수 있다.

[67] 구체적으로, 상기 고용체는 흡수파장($\lambda_1(\text{ss})$)이 $530\text{nm} < \lambda_1(\text{ss}) < 800\text{nm}$ 일 수 있으며, 고용체에 함유되는 서로 상이한 두 할로젠 이온은 I 및 Br일 수 있다. 보다 상세하게, 고용체는 광 흡수파장이 540nm 내지 790nm일 수 있으며, 상기 고용체는 상기 고용체에 함유되는 모든 할로젠 원소의 몰수를 1로 하여, 0.01몰 이상 0.99몰 이하의 브롬이온을 함유할 수 있다.

[68] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지에 있어, 상기 고용체는 흡수파장($\lambda_2(\text{ss})$)이 $400\text{nm} < \lambda_2(\text{ss}) < 530\text{nm}$ 일 수 있으며, 고용체에 함유되는 서로 상이한 두 할로젠 이온은 Cl 및 Br일 수 있다. 고용체는 광 흡수파장이 410 nm 내지 520 nm일 수 있으며, 상기 고용체는 상기 고용체에 함유되는 모든 할로젠 원소의 몰수를 1로 하여, 0.01몰 이상 0.99몰 이하의 브롬이온을 함유할 수 있다.

[69] 이러한 흡수파장은 육안으로 용이하게 식별 가능하며, 주황, 노랑과 같은 심미적 요구조건을 만족시킬 수 있는 칼라를 가질 수 있는 범위이다.

[70] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지에 구비되는 광흡수체를 상술함에 있어, 상기와 같이 흡수파장을 기준으로 광흡수체의 특성을 기술하였으나, 광흡수 파장(λ)과 밴드갭 에너지(E_g)는 $E_g = 1240/\lambda$ 의 관계식을 가짐에 따라, 상술한 광흡수 파장으로부터 광흡수체의 밴드갭 에너지가 산출될 수 있음은 물론이다.

[71] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지에 있어, 고용체를 이루는 둘 이상의 유기-금속할로젠화물 중 일 유기-금속할로젠화물은 화학식1을 만족할 수 있다.

[72] (화학식 1)

[73] AMX_3

[74] 화학식 1에서 A는 1가의 유기 암모늄 이온, 1가의 암모늄 이온 또는 Cs^+ 이며, M은 2가의 금속 이온이며, X는 Br이다.

[75] 상세하게, 화학식 1에서 M은 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} 및 Yb^{2+} 에서 하나 또는 둘 이상 선택된 금속 이온일 수 있다.

[76] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지에 있어, 고용체를 이루는 둘 이상의 유기-금속할로젠화물 중 다른 일 유기-금속할로젠화물은 화학식2를 만족할 수 있다.

[77] (화학식 2)

[78] $\text{A}'\text{M}'\text{X}'_3$

[79] 화학식 2에서 A'는 1가의 유기 암모늄 이온, 1가의 암모늄 이온 또는 Cs^+ 이며, M'은 2가의 금속 이온이며, X'는 I 또는 Cl이다.

[80] 실질적으로, 화학식 2에서 A'는 화학식 1의 A와 동일할 수 있다.

- [81] 상세하게, 화학식 2에서 M' 은, 화학식 1의 M 와 독립적으로, Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} 및 Yb^{2+} 에서 하나 또는 둘 이상 선택된 금속 이온일 수 있다. 실질적으로, 화학식 2에서 M' 은 화학식 1의 M 과 동일할 수 있다.
- [82] 상세하게, 고용체를 형성하는 일 유기-금속할로젠화물은 하기 화학식 1-1을 만족하고 다른 일 유기-금속할로젠화물은 하기 화학식 2-1를 만족할 수 있다.
- [83] (화학식 1-1)
- [84] $(R_1-NH_3^+)MX_3$
- [85] 화학식 1-1에서 R_1 은 C1-C24의 알킬, C3-C20의 시클로알킬 또는 C6-C20의 아릴이며, M 은 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} 및 Yb^{2+} 에서 하나 또는 둘 이상 선택된 금속 이온이며, X 는 Br이다. 보다 상세하게, 화학식 1-1에서 R_1 은 C1-C24의 알킬, 구체적으로 C1-C7의 알킬일 수 있다. C1-C7의 알킬은 다공성 금속산화물층의 미세 기공에도 광흡수체가 용이하게 형성되는 측면에서 좋다.
- [86] (화학식 2-1)
- [87] $(R_1'-NH_3^+)M'X'_3$
- [88] 화학식 2-1에서 R_1' 은 화학식 1-1의 R_1 과 동일하고, M' 은 화학식 1-1의 M 과 동일하며, X' 는 I 또는 Cl이다.
- [89] 상세하게, 고용체를 형성하는 일 유기-금속할로젠화물은 하기 화학식 1-2를 만족하고, 다른 일 유기-금속할로젠화물은 하기 화학식 2-2를 만족할 수 있다.
- [90] (화학식 1-2)
- [91] $(R_2-C_3H_3N_2^+-R_3)MX_3$
- [92] 화학식 1-2에서 R_2 는 C1-C24의 알킬, C3-C20의 시클로알킬 또는 C6-C20의 아릴이며, R_3 은 수소 또는 C1-C24의 알킬이며, M 은 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} 및 Yb^{2+} 에서 하나 또는 둘 이상 선택된 금속 이온이며, X 는 Br이다. R_2 는 C1-C24의 알킬, 구체적으로 C1-C7의 알킬일 수 있으며, R_3 은 수소 또는 C1-C7의 알킬일 수 있는데, 이는 다공성 금속산화물층의 미세 기공에도 광흡수체가 용이하게 형성되는 측면에서 좋다.
- [93] (화학식 2-2)
- [94] $(R_2'-C_3H_3N_2^+-R_3')M'X'_3$
- [95] 화학식 2-2에서 R_2' 은 화학식 1-2의 R_2 와 동일하며, R_3' 은 화학식 1-2의 R_3 와 동일하며, M' 은 화학식 2-1의 M 과 동일하며, X' 는 I 또는 Cl이다.
- [96] 본 발명의 일 실시예에 따른 고용체는 페로브스카이트 구조가 유지되며 화학식 1 및 화학식 2와 같은 서로 상이한 조성의 유기-금속할로젠화물이 고용상을 형성하며 단일한 결정상을 형성함에 따라, $M(M')$ 이 페로브스카이트 구조에서 단위셀(unit cell)의 중심에 위치하며, $X(X')$ 가 단위셀의 각 면 중심에 위치하여, $M(M')$ 을 중심으로 옥타헤드론(octahedron) 구조를 형성하며, $A(A')$ 가 단위셀의 각 코너(corner)에 위치할 수 있다.
- [97] 이때, A 또는 A' 가 1가의 암모늄 이온인 경우, 고용체를 형성하는 일

유기-금속할로젠화물은 화학식 1-1과 유사하게 NH_4MX_3 일 수 있고, 이때, M 및 X는 화학식 1-1에서 정의된 바와 같다. 또한, A 또는 A'가 1가의 암모늄 이온인 경우, 고용체를 형성하는 다른 일 유기-금속할로젠화물은 화학식 2-1과 유사하게 $\text{NH}_4\text{M}'\text{X}'_3$ 일 수 있고, 이때, M' 및 X'는 화학식 2-1에서 정의된 바와 같다.

[98] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지에 있어, 상기 고용체는 하기 화학식 3을 만족할 수 있다.

[99] (화학식 3)

[100] $\text{A}^m\text{M}(\text{X}_{1(1-m)}\text{X}_{2(m)})_3$

[101] 화학식 3에서 A"는 1가의 유기 암모늄 이온, 1가의 암모늄 이온 또는 Cs^+ 이며, M"은 2가의 금속 이온이며, X_1 은 I 또는 Cl이며, X_2 는 Br이다.

[102] 상기 화학식 3에서 m은 $0 < m < 1$ 이며, 특히 내습성이 우수한 태양전지를 위해서는 X_1 은 I이며, X_2 는 Br이고, m은 종계는 $0.1 \leq m \leq 0.9$ 이고 더욱 종계는 $0.15 \leq m \leq 0.9$ 이고 더욱 더 종계는 $0.2 \leq m \leq 0.9$ 의 실수인 것이 좋다. 화학식 3에서 m이 상기 수치를 만족함으로써, 25 °C 및 상대습도 55 %의 항온항습 상태로 100시간 동안 방치하였을 종계는 40% 이상의 발전 효율이 유지될 수 있으며, 더욱 종계는 80% 이상의 발전 효율이 유지될 수 있고, 더욱 더 종계는 발전 효율의 저하를 실질적으로 방지할 수 있다. 태양전지가 7% 이상으로 높은 발전 효율을 가지면서도 내습성이 우수한 태양전지를 위해서는 X_1 은 I이며, X_2 는 Br이고, m은 종계는 $0.1 \leq m \leq 0.5$ 이고 더욱 종계는 $0.15 \leq m \leq 0.5$ 이고 더욱 더 종계는 $0.2 \leq m \leq 0.5$ 의 실수인 것이 좋다.

[103] 우수한 내습성을 가지면서도 화학식 1 또는 화학식 2의 단독 페로브스카이트 구조의 유기-금속할로젠화물을 광흡수체로 사용하는 경우보다도 더 우수한 태양전지의 발전효율을 갖기 위해, X_1 은 I이며, X_2 는 Br이고, m은 종계는 $0.1 \leq m < 0.35$ 이고, $0.15 \leq m < 0.35$ 일 수 있다.

[104] 또한 상기 고용체를 이루는 둘 이상의 유기-금속할로젠화물이 상기 화학식 3의 구조를 가질 때, 상기 각각의 유기-금속할로젠화물을 가지는 기준 태양전지에 비하여 우수한 발전효율을 가지게 되어 좋다. 특히 기준전지보다 높은 우수한 발전효율과 동시에 현저히 높은 발전효율 값을 가지며 우수한 내습성을 동시에 나타내기 위해서는 종계는 $0.1 \leq m \leq 0.3$, 더욱 종계는 $0.15 \leq m \leq 0.3$,을 만족할 때, 11%이상의 극히 높은 발전효율을 가지게 되어 좋다.

[105] 광 흡수파장이 달라지며 태양전지가 발현하는 칼라가 달라질 수 있는데, X_1 은 I이며, X_2 는 Br이고, m이 종계는 $0.01 \leq m \leq 0.99$ 인 실수 값을 가짐으로써, 상기 고용체는 540nm 내지 790nm의 광흡수 파장을 가질 수 있다. 이와 독립적으로, X_1 은 Cl이며, X_2 는 Br이고, m이 종계는 $0.01 \leq m \leq 0.99$ 인 실수 값을 가짐으로써, 상기 고용체는 410 nm 내지 520 nm의 광흡수 파장을 가질 수 있다. 이러한 광흡수 파장 범위는 주황, 노랑과 같은 심미적 요구조건을 만족시킬 수 있는 칼라를 가질 수 있는 범위이다.

[106] A"가 일가의 암모늄 이온인 경우, 상기 고용체는 하기 화학식 3과 유사하게,

$\text{NH}_4\text{M}''(\text{X}_{1(1-m)}\text{X}_{2(m)})_3$ 일 수 있고, 이때, M'' , X_1 , X_2 는 화학식 3에서 정의된 바와 같다.

[107] A'' 가 일가의 유기 암모늄 이온인 경우, 상기 고용체는 하기 화학식 3-1을 만족할 수 있다.

[108] (화학식 3-1)

[109] $(\text{R}_1''\text{-NH}_3^+)\text{M}''(\text{X}_{1(1-m)}\text{X}_{2(m)})_3$

[110] 화학식 3-1에서 R_1'' 은 C1-C24의 알킬, C3-C20의 시클로알킬 또는 C6-C20의 아릴이며, M'' 은 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} 및 Yb^{2+} 에서 하나 또는 둘 이상 선택된 금속 이온이며, X_1 은 I 또는 Cl이며, X_2 는 Br이며 m 은 상기에서 정의한 바와 같다

[111] A'' 가 일가의 유기 암모늄 이온인 경우, 상기 고용체는 하기 화학식 3-2를 만족할 수 있다.

[112] (화학식 3-2)

[113] $(\text{R}_2''\text{-C}_3\text{H}_3\text{N}_2^+\text{-R}_3'')\text{M}''(\text{X}_{1(1-m)}\text{X}_{2(m)})_3$

[114] 화학식 3-2에서 R_2'' 은 C1-C24의 알킬, C3-C20의 시클로알킬 또는 C6-C20의 아릴이며, R_3'' 은 수소 또는 C1-C24의 알킬이며, M'' 은 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} 및 Yb^{2+} 에서 하나 또는 둘 이상 선택된 금속 이온이며, X_1 은 I 또는 Cl이며, X_2 는 Br이며, m 은 상기에서 정의한 바와 같다.

[115] 상술한 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지는 서로 상이한 조성을 갖는 둘 이상의 페로브스카이트 구조 유기-금속할로젠화물이 고용상을 이루는 고용체를 광 흡수체로 함유함으로써, 극히 우수한 수분 안정성과 우수한 발전효율을 가지며 상업적으로 요구되는 심미적 가치를 충족시킬 수 있다.

[116] 본 발명에 따른 태양전지는 상술한 고용상을 광 흡수체로 함유하는 태양전지를 포함한다.

[117] 상세하게, 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지는 제1전극, 상기 제1전극 상에 위치하는 전자전달층, 광흡수체, 정공전달층 및 제 2전극을 포함하는 태양전지로서, 상기 광흡수체가 서로 상이한 조성을 갖는 둘 이상의 페로브스카이트 구조의 유기금속할로젠화물 고용체를 광 흡수체로 함유할 수 있다.

[118] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지에 있어, 전자전달층은 무기물일 수 있으며, 금속산화물을 포함할 수 있다. 전자전달층은 편평한 금속산화물층, 표면 요철을 갖는 금속산화물층, 박막형상의 일 금속산화물 표면에 동종 내지 이종의 금속산화물의 나노구조(금속산화물 나노와이어 및/또는 나노튜브를 포함함)가 형성된 복합구조의 금속산화물층 또는 다공성 금속산화물층일 수 있으며, 종계는 금속산화물 입자에 의해 다공 구조를 갖는 다공성 금속산화물층일 수 있다. 표면 요철을 갖는 금속산화물층은 인위적인 스크래핑과 같은 물리적 힘에 의해 금속산화물층의 표면에 형성된 요철을 포함할 수 있으며, 열적 및/또는 화학적 에칭(인위적인 부분 에칭)에 의해 금속산화물층의 표면에 형성된 요철을

포함할 수 있다. 나아가, 표면 요철은 단순히 높은 표면 거칠기를 갖는 것으로 한정되어 해석될 수 없다. 일 예로, 화학적 에칭시 에칭 마스크를 사용하여 금속산화물층 표면에 인위적으로 요철 구조를 형성시킨 것 또한 포함하여 해석되어야 한다.

- [119] 일정한 두께의 전자전달층을 가정할 때, 광흡수체와의 접촉 계면 면적을 향상시키며, 원활한 전자전달이 가능한 바람직한 구조는 전자전달층이 다공성 금속산화물층인 경우이다. 이에 따라, 특히 바람직한 구조인 다공성 금속산화물층(다공성 전자전달층)을 다공성 지지체로 칭하며, 본 발명에 따른 바람직한 태양전지의 구조를 상술한다. 이때, 다공성 금속산화물층은 금속산화물 입자들을 포함할 수 있으며, 이러한 입자들 사이의 빈 공간에 의해 열린 다공 구조를 가질 수 있다.
- [120] 본 발명의 태양전지는 제1전극; 제1전극상 위치하며 다공성지지층의 입자들 간의 기공구조 내에 광흡수체가 함입된 복합층; 상기 복합층 상부에 위치하며 광흡수체로 이루어진 광흡수 구조체; 상기 광흡수 구조체 상부에 위치하는 정공전달층; 및 상기 정공전달층 상부에 위치하는 제2전극;을 포함하는 태양전지의 경우에 더욱 우수한 효과를 가지므로 좋다.
- [121] 또한 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지는 제1전극; 상기 제1전극 상에 위치하며 금속산화물 입자를 포함하는 다공성 지지층 및 상기 다공성 지지층의 입자들 간의 기공에 상기 고용체를 함유하는 광흡수체로 채워져서 이루어지는 복합층; 상기 복합층 상에 위치하며 유기 정공전달물질을 함유하는 정공전달층; 및 상기 정공 전달층 상부에 위치하며 상기 제1전극과 대향하는 제2전극;을 포함할 수 있다.
- [122] 본 발명은 본 발명자가 선출원한 PCT/KR2013/008270 및 PCT/KR2013/008268에 기재된 내용을 모두 포함한다. 본 발명의 상기 복합층, 복합층에 채워지는 광흡수체의 함량이나 광흡수 구조체의 구조 및 이의 상세 제조방법은 본 발명자가 선출원한 PCT/KR2013/008270 및 PCT/KR2013/008268에 잘 설명되어 있으므로 이를 참조할 수 있다.
- [123] 또한 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지는 제1전극; 상기 제1전극 상에 위치하며 금속산화물 입자를 포함하는 다공성 지지층; 상기 다공성 지지층의 기공에 위치하며 상기 고용체를 함유하는 광흡수체; 상기 광흡수체가 형성된 다공성 지지층 상에 위치하며 유기 정공전달물질을 함유하는 정공 전달층; 및 상기 정공 전달층 상부에 위치하며 상기 제1전극과 대향하는 제2전극;을 포함할 수도 있다.
- [124] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지는 광흡수체로 기공이 채워진 다공성 지지층으로부터 연장된, 광흡수체 박막, 광흡수체 필라(pillar) 또는 광흡수체 박막상 돌출된 광흡수체 필라의 형태를 갖는 광흡수 구조체 일 때 더욱 우수한 광효율을 가지며 우수한 내습성을 가지는 태양전지를 제조할 수 있어서 현저히 선호된다.

- [125] 이때, 금속산화물 입자를 포함하는 다공성 지지층(다공성 금속산화물층)은 광흡수체를 담지하는 지지체 역할을 수행하며, 지지체 역할과 함께 광흡수체에서 광을 흡수하여 발생하는 광전자-광정공 중, 광전자를 제1전극으로 전달하는 전자 전달층의 역할을 동시에 수행할 수 있다.
- [126] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지에 있어, 상기 제1전극은 투명 전극이 구비된 투명 기판일 수 있으며, 태양전지 분야에 통상적으로 사용되는 투명 전극 및 투명 기판이면 무방하다. 투명 기판은 리지드 기판 또는 플렉시블 기판일 수 있다. 상기 투명 전극은 다공성 지지층을 이루는 금속산화물(입자상)과 오믹 접합되는 투명 전도성 전극일 수 있다. 실질적인 일 예로, 투명 전극은 불소 함유 산화주석(FTO; Fluorine doped Tin Oxide), 인듐 함유 산화주석(ITO; Indium doped Tin Oxide), ZnO, CNT(카본 나노튜브), 그래핀(Graphene) 및 이들의 복합물에서 하나 이상 선택된 것일 수 있다. 상기 투명 기판은 기판 상부의 구조물을 지지하기 위한 지지체의 역할 및 광이 투과되는 투명 기판이면 사용 가능하며, 일 예로, 유리 기판을 포함하는 딱딱한(rigid) 기판 또는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET); 폴리에틸렌나프탈레이트 (PEN); 폴리이미드(PI); 폴리카보네이트(PC); 폴리프로필렌(PP); 트리아세틸셀룰로오스(TAC); 폴리에테르술폰(PES) 등을 포함하는 유연한(flexible) 기판일 수 있다.
- [127] 전자를 전달하는 전자전달체 및/또는 광흡수체의 지지체로 기능하는 다공성 지지층의 기공률(겔보기 기공률)은 통상의 염료 감응형 태양전지 또는 무기 반도체 양자점을 염료로 사용하는 통상의 무기 반도체 기반 태양전지에서 염료(무기 반도체 양자점)가 담지되는 지지체나 전자전달체가 갖는 통상의 기공률을 가질 수 있으나, 종게는 30% 내지 65%, 보다 종게는 40% 내지 60%일 수 있다. 이러한 기공률에 의해, 다공성 금속산화물에서의 전자의 용이하고 연속적인 흐름을 담보할 수 있고, 복합층 내 광흡수체의 상대적 함량을 증진시킬 수 있으며, 금속산화물과 광흡수체간의 접촉 면적을 향상시킬 수 있다.
- [128] 전자를 전달하는 전자전달체 및/또는 광흡수체의 지지체로 기능하는 다공성 지지층의 비표면적은, 통상의 염료 감응형 태양전지 또는 무기 반도체 양자점을 염료로 사용하는 통상의 무기 반도체 기반 태양전지에서 염료(무기 반도체 양자점)가 담지되는 지지체나 전자전달체가 갖는 통상의 비표면적을 가질 수 있으나, 종게는 10 내지 100 m²/g일 수 있다. 이러한 비표면적은 태양전지의 두께를 과도하게 증가시키지 않고도 광흡수도를 증가시키고, 광에 의하여 생성된 광전자-정공이 재결합되어 소멸되기 전에 금속산화물 또는 광흡수체 자신을 통해 광전자-정공이 서로 분리 및 이동하는데 용이한 정도의 비표면적이다.
- [129] 다공성 지지층의 두께는 통상의 염료 감응형 태양전지 또는 무기 반도체 양자점을 염료로 사용하는 통상의 무기 반도체 기반 태양전지에서 염료(무기 반도체 양자점)가 담지되는 지지체나 전자전달체가 갖는 통상의 두께를 가질 수 있으나, 종게는 10 μ m 이하, 보다 종게는 5 μ m 이하, 보다 더 종게는 1 μ m 이하, 더욱

더 좋게는 800nm 이하일 수 있다. 10 μm 를 초과하는 두께에서는 광으로부터 발생된 광전자를 외부 회로까지 전달시키는 거리라 길어지게 되어 태양전지의 효율이 저하될 수 있다. 나아가, 다공성 금속산화물(층)의 두께가 1000nm 이하, 좋게는 800nm 이하인 경우 광흡수체가 용해된 광흡수체 용액의 도포 및 건조라는 단일 공정에 의해 다공성 금속산화물에 광흡수체가 함입된 복합층; 및 광흡수 구조체;를 동시에 안정적으로 형성할 수 있으며, 복합층 표면의 15% 이상이 광흡수 구조체에 의해 덮일 수 있다.

- [130] 상기 전자전달체 혹은 광흡수체의 지지체로 기능하는 다공성 지지층은 태양전지 분야에서 광전자의 전도에 사용되는 통상의 금속산화물일 수 있으며, 일 예로, Ti산화물, Zn산화물, In산화물, Sn산화물, W산화물, Nb산화물, Mo산화물, Mg산화물, Zr산화물, Sr산화물, Yr산화물, La산화물, V산화물, Al산화물, Y산화물, Sc산화물, Sm산화물, Ga산화물, In산화물 및 SrTi산화물에서 하나 또는 둘 이상 선택된 물질일 수 있으며, 이들의 혼합물 또는 이들의 복합체(composite)일 수 있다.
- [131] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지에 있어, 다공성 지지층은 다수개의 금속산화물 입자로 구성된 열린 기공을 갖는 층(다공성 금속산화물층)일 수 있다.
- [132] 또한 다공성 지지층을 구성하는 금속산화물 입자의 입경은 5 내지 500 nm 인 것이 좋은데, 5 nm 미만의 입경에서는 공극이 너무 작아서 공극 속에 충분한 양의 광흡수체가 부착될 수 없는 단점이 있고 500 nm 초과인 입경에서는 단위 면적당 다공성 지지층의 표면적이 줄어들어 상대적으로 단위 면적당 광흡수체의 양이 줄어 태양전지의 효율이 저하될 수 있다.
- [133] 또한 다공성 지지층은 지지층을 구성하는 금속산화물 입자간 계면 접촉을 향상시키기 위하여, Ti산화물, Zn산화물, In산화물, Sn산화물, W산화물, Nb산화물, Mo산화물, Mg산화물, Zr산화물, Sr산화물, Yr산화물, La산화물, V산화물, Al산화물, Y산화물, Sc산화물, Sm산화물, Ga산화물, In산화물, 및 SrTi산화물 및 이들의 복합물 중에서 하나 또는 둘 이상의 선택된 코팅 층을 가질 수 있다. 통상적으로 계면 접촉의 향상을 위해서는 상기 다공성 금속산화물층의 공극을 메우지 않는 범위 내에서 코팅 할 수 있다.
- [134] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지는 상기 제1전극과 상기 다공성 지지층 사이에 위치하는 금속산화물 박막;을 더 포함할 수 있다. 즉, 제1전극과 상기 다공성 지지층 사이에 치밀한 전자전달막이 더 구비될 수 있으며, 이러한 전자전달막은 금속산화물 박막일 수 있다.
- [135] 이때, 상기 금속산화물 박막의 물질은 예를 들면 Ti산화물, Zn산화물, In산화물, Sn산화물, W산화물, Nb산화물, Mo산화물, Mg산화물, Zr산화물, Sr산화물, Yr산화물, La산화물, V산화물, Al산화물, Y산화물, Sc산화물, Sm산화물, Ga산화물, In산화물, 및 SrTi산화물 및 이들의 복합물 중에서 하나 이상 선택된 물질일 수 있으며, 상기 다공성 지지층의 금속산화물 입자와 동일 내지 상이한 물질일 수 있다.

- [136] 상기 금속산화물 박막은 다공성 지지층으로부터 제1전극으로 전자의 이동이 보다 원활히 발생할 수 있도록 하는 역할을 주로 수행할 수 있다.
- [137] 제1전극과 다공성 지지층 사이에서 전자의 원활한 이동경로를 제공하기 위해, 상기 금속산화물 박막의 두께는 30 nm 이상인 것이 바람직하며, 실질적으로 50 nm 내지 100 nm일 수 있다.
- [138] 상술한 고용체를 포함하는 광흡수체는 상술한 다공성 지지층의 기공에 위치할 수 있는데, 다공성 지지층의 열린 기공은 광흡수체에 의해 일부 내지 전부 채워질 수 있다. 구체적으로, 광흡수체는 다공성 지지층의 열린 기공에 위치할 수 있으며, 열린 기공의 기공 표면을 형성하는 금속산화물 입자의 표면에 부착되거나, 열린 기공의 기공 내부를 모두 채울 수 있으며, 열린 기공의 내부를 모두 채울 경우 더욱 발전효율이 증가되어 좋다.
- [139] 즉, 본 발명은 광흡수체가 다공성 지지층의 기공구조를 채우지 않는 구조와 광흡수체가 다공성 지지층의 열린 기공 내부를 채우는 구조로 구별할 수 있는데, 본 발명에서는 상기의 광흡수체가 다공성 지지층의 다공성 입자들 간의 빈 공간을 채운 복합층일 경우에 더욱 우수한 효과를 가지므로, 이를 별도로 복합층으로 지칭하여 설명하도록 한다.
- [140] 이하, 먼저 광흡수체가 다공성 지지층의 열린 기공 내에 위치하며, 다공성 지지층의 기공을 모두 채우지 않는 경우를 상술한다.
- [141] 이럴 경우에는, 광흡수체가 위치하는 상기 다공성 지지층의 표면은 다공성 지지층의 열린 기공에 의한 표면을 포함한다. 상기 광흡수체가 열린 기공에 의한 표면에 구비되는 것은 상기 광흡수체가 다공성 지지층의 기공 내에 상기 금속산화물 입자와 접하여 구비되는 상태를 포함한다. 상기 광흡수체가 상기 다공성 지지층의 표면에 구비됨으로써, 상기 광흡수체는 상기 다공성 지지층의 금속산화물 입자와 접하게 되며, 상기 다공성 지지층의 기공을 채우며 다공성 지지층을 덮게 되는 정공전달층의 유기 정공전달물질과도 접할 수 있다. 이에 따라, 상기 정공 전달층은 상기 다공성 지지층의 상부를 덮으며, 다공성 지지층의 열린 기공 속으로 채워지면서 서로 연결된 구조를 가질 수 있다.
- [142] 상세하게, 광흡수체가 기공 표면을 형성하는 금속산화물 입자의 표면에 부착되는 경우, 고용체 입자가 섬을 이루며 서로 분리된 입자 형상, 고용체 입자들이 불연속적으로 연결된 막 형상인 불연속 층 또는 고용체 입자들이 연속적으로 연결된 막 형상인 연속층을 이룰 수 있다.
- [143] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지에 있어, 광흡수체는 기공 표면을 형성하는 금속산화물 입자의 표면에 부착될 수 있다.
- [144] 상기 광흡수체는 고용체 입자가 다공성 지지층의 금속산화물 표면상 서로 이격되어 균일하게 분포하는 섬(island) 혹은 막의 형태일 수 있다.
- [145] 상기 광흡수체는 고용체 입자가 다공성 지지층의 금속산화물 표면상 불연속 막 혹은 균일한 막을 이룰 수 있다.
- [146] 상기 광흡수체가 고용체 입자의 불연속 막(discontinuous layer)을 포함하여

구성되는 경우, 상기 불연속 막의 형태를 갖는 광흡수체는 고용체 입자가 적어도 하나 이상의 인접 고용체 입자와 입계를 이루며 접하며 고용체 입자 사이에 입자들을 서로 분리시키는 기공이 균질하게 존재하여 전체적으로 고용체 입자로 이루어진 막의 형상을 가지나, 막을 관통하는 기공이 존재하는 다공 구조를 포함할 수 있다.

- [147] 또 상기 광흡수체는 고용체 입자가 다공성 지지층의 금속 산화물 입자 표면상 연속 막인 균일한 막을 이룰 수 있다. 상기 광흡수체가 고용체 입자의 균일 막(continuous layer)을 포함하여 구성되는 경우, 상기 균일 막의 형태를 갖는 광흡수체는 고용체 입자가 인접하는 모든 고용체 입자와 입계를 이루며 접하여 있어, 입자끼리 연속적으로 서로 연결된 구조를 가지며, 전체적으로 막의 형상을 갖는 구조를 의미할 수 있다. 이때, 상기 균일 막은 기공이 없는 치밀한 막, 입계의 트리플 포인트(triple-point)에 닫힌 기공이 존재하는 막, 또는 막을 두께 방향으로 관통하는 기공이 부분적으로 불균일하게 존재하는 막을 포함할 수 있다.
- [148] 상기 고용체 입자는 2 nm 내지 500 nm의 평균 입자 크기를 가질 수 있으며, 고용체 입자의 막(균일막 또는 불연속 막)은 그 두께가 2 nm 내지 500 nm 일 수 있다.
- [149] 이하, 본 발명에서 더욱 선호되는 광흡수체가 다공성 지지층의 열린 기공을 모두 채워 복합층을 형성하는 경우를 상술한다.
- [150] 복합층은 전자전달체 및/또는 광흡수체의 지지체로 기능하는 다공성 지지층과 광흡수체가 혼재하는 층일 수 있다. 상기 복합층은 다공성 지지층의 열린 기공 내부에 광흡수체가 위치하며, 다공성 지지층의 기공 일부 또는 전부를 광흡수체가 채우는(filling) 구조이며 전부를 채우는 구조가 더욱 선호된다.
- [151] 상세하게, 상기 복합층은 전자 전달체 및/또는 광흡수체의 지지체로 기능하는 다공성 지지층을 구성하는 다수개의 금속산화물 입자 및 광흡수체를 포함하며, 상기 광흡수체가 상기 금속산화물 입자를 포함하는 다공성 지지층의 기공을 채우는 구조일 수 있다. 상기 복합층에 함유된 광흡수체의 고용체 입자는 2 nm 내지 500 nm의 평균 입자 크기를 가질 수 있다.
- [152] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지는 광흡수체로 기공이 채워진 다공성 지지층, 즉, 상기 복합층으로부터 연장된, 광흡수체 박막, 광흡수체 필라(pillar) 또는 광흡수체 박막상 돌출된 광흡수체 필라의 형태를 갖는 광흡수 구조체를 더 포함하는 것을 가장 선호한다. 이는 태양전지의 발전효율이 현저하게 우수하기 때문이다.
- [153] 상술한 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지는 전자전달체 혹은 광흡수체의 지지체로 기능하는 다공성 지지층과 광흡수체를 함유하는 복합층;과 상기 복합층으로부터 연장되어 상기 복합층 상부에 위치하는 광흡수 구조체;를 포함할 수 있으며, 광흡수 구조체는 상기 복합층으로부터 연장된 광흡수체 박막; 상기 복합층으로부터 연장된 광흡수체 필라(pillar); 또는 상기

복합층으로부터 연장된 광흡수체 박막 및 광흡수체 박막 상 돌출된 광흡수체 필라;의 형태를 가질 수 있다.

[154] 즉, 광흡수 구조체는 박막 구조, 필라와 같은 표면 요철이 형성된 박막 구조 또는 다수개의 필라(서로 이격된 다수개의 돌출 구조)가 배열된 구조일 수 있다.

[155] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지에 있어, 광을 흡수하여 광정공 및 광전자의 쌍을 생성하는 상술한 고용체를 포함하는 광흡수체는 복합층 및 광흡수 구조체에 존재하게 되는데, 이러한 구조에 의해, 매우 얇은 박막형 태양전지일지라도 높은 광흡수율을 가질 수 있다.

[156] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지에 있어, 광흡수 구조체는 복합층으로부터 연장된 구조를 가질 수 있다. 이러한 연장된 구조는 복합층에 함유된 광흡수체와 광흡수 구조체가 일체인 구조를 의미한다. 상기 광흡수체 구조체는 이 건 출원전에 본 발명자에 의해 출원된 국제출원번호 PCT/KR2013/008270 및 PCT/KR2013/008268에서 상세히 설명하고 있어서 구체적으로 설명하지 않지만, 간략히 설명하면, 광흡수체 용액의 양, 광흡수체 용액의 농도 및/또는 다공성 전자전달체의 두께를 조절하여 광흡수 구조체를 형성하는 방법, 비용매를 이용하는 방법, 혼합용매를 이용하는 방법, 에칭방법등 다양한 방법 등이 있으며, 특히 상기와 같이 노광흡수체 용액을 수회 도포하는 수단 및/또는 상기의 방법을 결합함으로써 상기 구조를 안정적으로 조절할 수 있어서 선호된다.

[157] 상기 광흡수 구조체는 단일 공정에 의해 복합층에 함유된 광흡수체와 동시에 형성되거나, 복합층에 함유된 광흡수체로부터 성장된 것일 수 있다.

[158] 상술한 바와 같이, 광흡수 구조체가 복합층으로부터 연장된 구조를 가짐에 따라 복합층과 광흡수 구조체간의 광정공 이동시 산란(scattering)에 의한 손실을 방지할 수 있어서 발전효율이 높은 태양전지를 제조할 수 있다. 즉, 상술한 연장된 광흡수 구조체의 필라의 일 단이 복합층과 결합된 구조 또는 광흡수 구조체의 박막의 일 표면이 복합층과 결합된 구조를 의미할 수 있으며, 상기 광흡수 구조체와 상기 복합층이 일체인 구조를 의미할 수 있으며, 상기 광흡수 구조체가 상기 복합층에 함유된 광흡수체와 일체인 구조를 의미할 수 있으며, 상기 광흡수 구조체가 상기 복합층으로부터 성장하여 형성된 것을 의미할 수 있으며, 상기 광흡수 구조체가 상기 복합층에 함유된 광흡수체로부터 성장하여 형성된 것을 의미할 수 있다.

[159] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지에 있어, 광흡수 구조체가 필라와 같은 요철 구조를 가질 수 있다.

[160] 본 발명이 필라를 포함하는 광흡수 구조체가 구비되는 경우, 광흡수체에서 생성된 광전자는 복합층의 다공성 지지층과 광흡수체간의 넓은 접촉 면적에 의해 극히 원활하고 효과적으로 전자의 분리 및 이동이 이루어질 수 있으며, 광흡수체에서 생성된 광정공은 복합층으로부터 돌출 연장된 필라에 의해 일정한 방향, 즉 제2전극 방향으로 이동될 수 있으며, 전극(제2전극)과

평행면으로의 이동이 최소화되어 광정공의 효과적인 이동이 가능하며, 및 재결합에 의한 손실이 방지될 수 있다.

- [161] 또한, 광흡수 구조체 상부에 정공전달층을 더 형성하는 경우, 필라에 의한 요철에 의해 제2전극 또는 정공전달층의 유기 정공전달물질과 광흡수체(광흡수 구조체의 광흡수체) 간의 접촉 면적이 넓어져, 광정공을 극히 효과적으로 분리시킬 수 있으며, 광정공의 효과적인 이동을 담보할 수 있다. 또한, 광전류의 손실이 방지되면서도 증대된 광 활성 영역을 가지며, 광전자 광정공의 효과적인 분리 및 이동이 가능함에 따라, 동일 출력의 태양전지를 설계하는 경우 보다 소형화된 태양전지가 구현될 수 있다.
- [162] 필라의 길이(즉, 필라의 다공성 지지층에서 제2전극 방향으로의 크기), 필라의 직경(즉, 필라의 길이 방향에 수직 방향으로의 크기), 필라의 형상 및 필라의 밀도에서 하나 또는 둘 이상 선택된 인자(factor)는 광흡수체와 정공전달층의 유기 정공전달물질간의 접촉 면적, 필라를 통한 광정공이 이동 효율, 필라와 정공전달층간의 계면저항 등에 영향을 미칠 수 있다.
- [163] 상세하게, 필라의 길이, 필라의 직경 및 필라의 밀도는 주로 복합층 상부에 위치하는 광흡수 구조체에 의한 표면 요철 구조 및 요철 정도에 영향을 미칠 수 있다.
- [164] 광흡수 구조체에 의한 표면 요철 구조 및 정도는 주로 광흡수체와 제2전극 또는 광흡수체와 정공전달층의 유기 정공전달물질간의 접촉 면적에 영향을 미칠 수 있으며, 광흡수 구조체에 의한 광활성 영역 증가에 따른 추가적 광 흡수 정도에 영향을 미칠 수 있다.
- [165] 필라의 길이 및 직경은 광흡수 구조체를 통해 이동하는 광정공의 이동 경로에 주로 영향을 미칠 수 있다. 상세하게, 정공 전달층의 유기 정공전달물질에 의해 상기 필라 표면이 덮임에 따라 복합층으로 부터 필라로 이동한 광정공은 필라의 측면 및 필라의 끝단을 통해 정공 전달층의 유기 정공전달물질로 이동할 수 있다. 또한 필라의 직경은 복합층의 광활성체로부터 필라로 이동하는 광정공의 이동 용이성 즉, 복합층의 광활성체로부터 필라로 이동하는 광정공의 복합층 내부 이동 길이에 영향을 미칠 수 있으며, 필라와 복합층 간의 계면 저항에 영향을 미칠 수 있다.
- [166] 이때, 필라의 직경이 너무 큰 경우, 광정공의 필라 측면 방향으로의 이동 경로가 길어 필라 내에서 재결합에 의한 소멸이 발생할 수 있으며, 필라의 직경이 너무 작은 경우 복합층 내부의 광정공이 필라로 빠져나오기까지의 저항이 증가하게 되어 광전자-정공간의 재결합이 증가할 위험이 있으며, 필라와 복합층간의 계면 저항이 커질 위험이 있다.
- [167] 또한, 필라의 길이가 너무 긴 경우, 광정공의 필라 길이 방향으로의 이동 경로가 길어 필라 내에서 재결합에 의한 소멸이 발생할 수 있으며, 필라의 길이가 너무 짧은 경우 상술한 표면 요철 증가에 의한 접촉 면적 증가 효과가 미미할 수 있다.
- [168] 필라의 직경 및 길이와 함께, 필라의 밀도(복합층 단위 표면적당 존재하는

필라의 수)는 복합층에서 정공 전달층의 유기 정공 전달물질로 이동할 수 있는 광정공의 시간당 흐름량, 즉, 광흡수 구조체의 광정공의 이동량에 영향을 미칠 수 있다. 또한 동일 부피의 광활성체로 이루어진 필라라 할지라도 필라의 형상에 따라 광정공의 이동 경로, 필라와 복합층간의 접촉의 면적, 필라와 정공 전달층의 유기 정공 전달물질과의 접촉 면적에 영향을 미칠 수 있다.

- [169] 상술한 기술적 이유를 바탕으로, 설계되는 태양전지의 용도, 용량, 크기 등에 따라, 필라의 직경, 길이 및/또는 밀도가 적절히 제어될 수 있다.
- [170] 일 예로, 상기 필라는 나노 필라일 수 있다. 상기 필라가 나노 필라임에 따라, 필라와 정공 전달층의 유기 정공 전달물질과의 접촉 면적을 극대화시키면서도, 필라 내에서의 광정공 이동시 광정공의 소멸을 최소화할 수 있으며, 필라의 끝단(제2전극 방향으로의 일 단) 및 필라의 측면을 통한 광정공의 이동 효율을 극대화시킬 수 있다.
- [171] 일 예로, 상기 필라는 다각 기둥, 원 기둥 및 타원 기둥에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 기둥 형상이거나, 침상형 또는 와이어형일 수 있다. 특히, 기둥 형상의 필라가 보다 바람직한데, 이는 필라와 정공 전달층의 유기 정공 전달물질과의 접촉 면적을 증대시키면서도 필라 내부에서의 광정공 이동시 재결합에 의한 소멸을 최소화할 수 있을 뿐만 아니라, 필라와 복합층간의 접촉 면적을 증대시킬 수 있기 때문이다. 이때, 기둥 형상은 필라의 길이가 필라의 직경보다 짧을 때 플레이트(판) 형상으로 지칭될 수 있음은 물론이다.
- [172] 일 예로, 상기 필라의 직경은 100 nm 내지 100,000 nm 이며 필라의 두께는 10 nm 내지 1,000 nm 일 수 있다. 상술한 바와 같이, 단일공정에 의해 복합층의 광흡수체와 광흡수 구조체가 동시에 형성되거나, 복합층의 광흡수체로부터 광흡수 구조체가 성장하여 연장된 구조를 가질 수 있음에 따라, 필라의 일 단이 복합체 내부에 위치할 수 있다. 이때, 복합체 내부 필라의 직경은 10 nm 내지 5,000 nm 이고 길이는 50 nm 내지 5000 nm 일 수 있으며, 복합층 상부에 돌출된 필라의 직경은 100 nm 내지 100,000 nm 이며 필라의 두께는 10 nm 내지 1,000nm 일 수 있다. 이러한 필라의 직경 및/또는 길이는 복합층으로부터 필라로 광정공이 보다 짧은 경로로 이동할 수 있으며, 복합층과 필라의 접촉 면적을 증대시키고, 필라에 의해 광 활성 영역을 증대시키면서도 필라 내부에서의 광정공 소멸을 방지할 수 있는 직경 및/또는 길이이다.
- [173] 일 예로, 상기 복합층 상부에 돌출되어 존재하는 필라의 밀도는 광흡수 구조체가 위치하는 복합층의 상부 표면의 전체 표면적을 기준으로, 표면적의 5 % 이상을 덮는 정도이면 무방하며 바람직하게는 30 % 이상이다. 상기 필라의 밀도가 복합층 상부 표면적의 5 % 미만 일 때는, 필라 구조에 의한 효과가 미미할 수 있다.
- [174] 필라의 밀도가 극히 높은 경우, 광흡수 구조체는 서로 이격된 섬(island) 형태가 아닌 다공성 막 내지 치밀막의 광흡수체 박막 구조에 상응함에 따라, 필라 밀도의 상한은 100 %에 이를 수 있다. 그러나, 서로 이격 위치하는 섬 형태의

필라 구조 측면에서 필라의 밀도는 복합층의 상부 표면의 전체 표면적을 기준으로, 80% 이하일 수 있다.

- [175] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지에 있어, 상기 광흡수 구조체는 다수개의 필라가 응집되어 다각 기둥, 원 기둥 또는 타원 기둥형상을 이루는 응집 구조체를 포함할 수 있다.
- [176] 즉, 상기 광흡수 구조체는 다수개의 필라가 서로 이격 응집되어, 그 응집된 형상이 다각 기둥, 원 기둥 또는 타원 기둥 형상을 이룰 수 있으며, 이러한 응집 구조체가 다수개 이격 배열된 형상을 가질 수 있다.
- [177] 상기 응집 구조체는 응집 구조체를 이루는 필라 각각이 서로 독립적으로 복합층으로부터 연장된 구조를 가질 수 있으며, 응집 구조체 자체가 복합층으로부터 단일한 뿌리로 연장되어 다수개의 필라로 나뉘지는 형상을 가질 수 있다.
- [178] 즉, 상기 응집 구조체를 이루는 다수개의 필라는 필라 각각이 복합층으로부터 연장되거나, 다수개의 필라가 그 밀둥(복합층 인접 영역) 부분에서 서로 결합하여 응집 구조체 자체가 복합층으로부터 연장될 수 있다.
- [179] 상세하게, 상기 복합층으로부터 단일한 뿌리로 연장되어 다수개의 필라로 나뉘어지는 응집 구조체는 복합층으로부터 연장된 다각 기둥, 원 기둥 또는 타원 기둥 형상의 광흡수체가 플라즈마 에칭을 포함하는 건식 에칭에 의해 부분 식각되어 형성될 수 있다.
- [180] 즉, 복합층으로부터 성장하여 다각 기둥, 원 기둥 또는 타원 기둥 형상으로 돌출된 광흡수체를, 밀둥 부분은 단일한 기둥 형상을 유지하되, 끝 부분(제2전극측 일단)을 다수개의 필라들이 형성되도록 건식 에칭하여 형성된 것일 수 있다.
- [181] 단일한 밀둥으로 다수개의 필라가 복합층과 연장된 구조는 복합층과 필라간의 접촉 면적을 넓히면서도 극미세구조의 필라가 형성되어, 필라와 정공전달물질간의 접촉면적을 넓힐 수 있을 뿐만 아니라, 필라의 밀도를 높일 수 있으며, 광정공의 소멸을 보다 효과적으로 방지할 수 있다.
- [182] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지에 있어, 광흡수 구조체는 복합층으로부터 연장된 광흡수체 박막 또는 상술한 광흡수체 필라가 형성된 광흡수체 박막일 수 있다. 이때, 광흡수체 박막의 두께는 10 nm 내지 1,000 nm 일 수 있다.
- [183] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지에 있어, 박막형태, 필라형태 또는 필라가 형성된 박막 형태의 광흡수 구조체는 건식 에칭에 의해 부분 식각된 것일 수 있다. 광흡수 구조체의 건식 에칭은 플라즈마 에칭을 포함하며, 광흡수 구조체가 건식 에칭에 의해 부분 식각됨에 따라, 필라의 경우 더욱 미세화가 가능하고, 필라 본연에 의한 요철 이외의 추가적인 요철이 형성될 수 있으며, 박막의 경우, 박막 표면에 요철을 형성시킬 수 있다. 이에 따라, 정공전달층과의 접촉 면적의 향상 및 광흡수체에서 생성된 광정공의 이동 경로 제한(제2전극 방향으로의

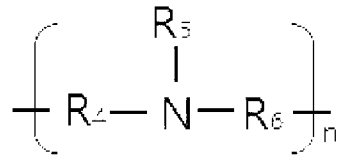
이동)이 보다 효과적으로 이루어질 수 있다.

- [184] 상술한 바와 같이, 광흡수 구조체가 복합층으로부터 연장된 구조를 가짐에 따라, 광흡수 구조체가 필라를 포함하는 경우, 상기 필라는 상기 복합층에 일 단이 장입된 구조를 가질 수 있다. 즉, 광흡수 구조체가 단일 공정에 의해 복합층에 함유된 광흡수체와 동시에 형성되거나, 복합층에 함유된 광흡수체로부터 성장됨에 따라, 필라의 광흡수체 측 일 단은 광흡수체 표면 내지 광흡수체 내부에 위치할 수 있으며, 필라의 다른 일 단이 광흡수체 표면 상부로 돌출되어, 섬(island)과 같은 돌출구조를 형성할 수 있다. 필라의 일 단이 광흡수체에 장입된 구조는 광흡수 구조체에서 생성된 광전하의 분리 및 이동 효율을 향상시킬 수 있다.
- [185] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지에 있어, 상기 정공전달층은 유기 정공전달물질을 함유하는 고상의 유기 정공전달층일 수 있다.
- [186] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지에 있어, 상기 광흡수체가 서로 독립된 입자상, 불연속막 또는 연속막 형태로 다공성 지지층에 구비되는 경우, 상기 정공전달층은 다공성 지지층의 공극을 메우며, 상기 다공성 지지층 상부를 덮도록 형성될 수 있다. 즉, 열린 기공구조를 갖는 다공성 지지층의 기공 내부에 금속산화물 입자와 접하며 광흡수체가 구비되고, 정공 전달층의 유기 정공전달물질이 다공성 지지층의 공극을 채우는 구조는 유기 태양전지의 퍼콜레이션(percolation) 구조와 유사하게 광을 흡수할 수 있는 영역인 광 감응 영역이 극대화시키며, 엑시톤의 분리 효율을 증가시킬 수 있다.
- [187] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지에 있어, 상기 광흡수체가 다공성 지지층의 열린 기공구조를 채워 복합층을 형성하는 경우, 또는 상기 복합층 상부로 광흡수 구조체가 형성된 경우, 태양전지는 상기 제2전극과 복합층 또는 상기 제2전극과 광흡수 구조체가 형성된 복합층 사이에 위치하는 고상의 정공전달층을 포함할 수 있다.
- [188] 광흡수 구조체가 형성된 복합층인 경우, 상기 정공전달층은 광흡수 구조체의 표면을 덮는 막의 형상이거나, 광흡수체 필라의 표면 및 필라가 존재하지 않는 복합층의 표면 모두를 덮는 막일 수 있다.
- [189] 상기 정공전달층의 제2전극측 표면은 상기 필라에 의한 표면 요철을 가질 수도 있으며, 제2전극측 표면이 편평한 표면일 수도 있다.
- [190] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지에 있어, 상기 정공전달층의 유기 정공전달물질은 티오펜계, 파라페닐렌비닐렌계, 카바졸계 및 트리페닐아민계에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다. 상기 광흡수체가 고용체의 유기-금속 할로젠화물을 함유할 때, 상기 유기 정공전달물질은 티오펜계 및 트리페닐아민계에서 하나 또는 둘 이상 선택된 것이 바람직하며, 보다 좋게는 트리페닐아민계 정공전달물질일 수 있다. 이를 통해 고용체의 유기-금속 할로젠화물과의 에너지 매칭에 의해 보다 향상된 광전변환효율을 얻을 수 있다.

[191] 상세하게, 상기 유기 정공전달물질은 하기 화학식 4를 만족할 수 있다.

[192] (화학식 4)

[193]



[194] 상기 R₄ 및 R₆는 서로 독립적으로 C6-C20의 아릴렌이며, R₅는 C6-C20의 아릴이며, 상기 R₄ 또는 R₆의 아릴렌; 또는 R₅의 아릴;은 할로젠, 할로젠이 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아릴이 치환 또는 비치환된 (C2-C30)헤테로아릴, 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 방향족고리가 하나이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, (C3-C30)시클로알킬, 방향족고리가 하나 이상 융합된 (C6-C30)시클로알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, 시아노, 카바졸릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, 나이트로 및 하이드록실로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상이 치환될 수 있으며, 상기 n은 2 내지 100,000인 자연수이다.

[195] 상기 화학식 4에서 R₄ 및 R₆는 서로 독립적으로, 페닐렌, 나프틸렌, 비페닐렌, 터페닐렌, 안트릴렌, 인데닐렌, 플루오레닐렌, 페난트릴렌, 트리페닐레닐렌, 피렌일렌, 페릴렌일렌, 크라이세닐렌, 나프타세닐렌 또는 플루오란텐일렌이며, R₅는 페닐, 나프틸, 비페닐, 터페닐, 안트릴, 인데닐(indenyl), 플루오레닐, 페난트릴, 트리페닐레닐, 피렌일, 페릴렌일, 크라이세닐, 나프타세닐 또는 플루오란텐일인일 수 있다.

[196] 상세하게, 상기 유기 정공전달물질은 P3HT(poly[3-hexylthiophene]), MDMO-PPV(poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)]-1,4-phenylene vinylene), MEH-PPV(poly[2-methoxy-5-(2"-ethylhexyloxy)-p-phenylene vinylene]), P3OT(poly(3-octyl thiophene)), POT(poly(octyl thiophene)), P3DT(poly(3-decyl thiophene)), P3DDT(poly(3-dodecyl thiophene)), PPV(poly(p-phenylene vinylene)), TFB(poly(9,9'-dioctylfluorene-co-N-(4-butylphenyl)diphenyl amine), Polyaniline, Spiro-MeOTAD ([2,22',7,77'-tetrakis (N,N-di-p-methoxyphenyl amine)-9,9,9'-spirobi fluorine]), CuSCN, CuI, PCPDTBT(Poly[2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl[4,4-bis(2-ethylhexyl-4H- cyclopenta [2,1-b:3,4-b']dithiophene-2,6-diyl]]), Si-PCPDTBT(poly[(4,4'-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzothiadiazole)-4,7-diyl]), PBDTPD(poly((4,8-diethylhexyloxy) benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl)-alt-((5-octylthieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione)-1,3-diyl)), PFDTBT(poly[2,7-(9-(2-ethylhexyl)-9-hexyl-fluorene)-alt-5,5-(4',7, -di-2-thienyl-2',1', 3'-benzothiadiazole)]), PFO-DBT(poly[2,7-9,9-(dioctyl-fluorene)-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2', 1', 3'-benzothiadiazole)]),

PSiFDTBT(poly[(2,7-dioctylsilfluorene)-2,7-diyl-alt-(4,7-bis(2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole)-5,5'-diyl]),

PSBTBT(poly[(4,4'-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzothiadiazole)-4,7-diyl]), PCDTBT(Poly [[9-(1-octylnonyl)-9H-carbazole-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl-2,5-thiophenediyl]),

PFB(poly(9,9'-dioctylfluorene-co-bis(N,N'-(4-butylphenyl))bis(N,N'-phenyl-1,4-phenylene)diamine), F8BT(poly(9,9'-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole), PEDOT (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)), PEDOT:PSS poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate), PTAA (poly(triarylamine)),

Poly(4-butylphenyl-diphenyl-amine) 및 이들의 공중합체에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다. 상기의 화합물명은 이 분야에서 통상적으로 사용되는 약어로만 표현될 수 있다.

[197] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지에 있어, 상기 정공전달층은 TBP(tertiary butyl pyridine), LiTFSI(Lithium Bis(Trifluoro methanesulfonyl)Imide) 및 Tris(2-(1H-pyrazol-1-yl)pyridine)cobalt(III)에서 하나 또는 둘 이상 선택된 첨가제를 더 함유할 수 있다. 상기 정공전달층이 상기 첨가제를 함유함으로써, 필 팩터 (fill factor) 혹은 단락전류 혹은 개방전압을 증가시킬 수 있다. 상기 첨가제는 정공전달층의 유기 정공전달물질 1g 당 0.05mg 내지 100mg 첨가될 수 있다.

[198] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지에 있어, 상기 제2전극은 다공성 지지층의 대전극으로 태양전지 분야에서 통상적으로 사용되는 전극이면 무방하다. 실질적인 일 예로, 제2전극은 금, 은, 백금, 팔라듐, 구리, 알루미늄, 탄소, 황화코발트, 황화구리, 산화니켈 및 이들의 복합물에서 하나 이상 선택된 물질일 수 있다.

[199] 광흡수 구조체가 형성된 경우, 제2전극의 표면은 상기 광흡수 구조체에 의한 표면 요철을 가질 수 있다. 그러나, 제2전극 표면이 편평한 면일 수 있음은 물론이다.

[200] 상술한 태양전지는 태양전지 표면을 감싸는 투명 수지층으로 피복(encapsulation)된 상태일 수 있으며, 이러한 투명 수지층은 태양전지의 표면을 보호함과 동시에, 수분 및/또는 산소의 투과를 방지하는 역할을 수행할 수 있다. 투명 수지층의 투명 수지는 유기 태양전지의 보호를 위해 봉지재로 사용하는 수지이면 사용 가능하다. 구체적인 일 예로, 투명 수지는 폴리에틸렌계 수지, 폴리프로필렌계 수지, 고리형 폴리올레핀계 수지, 폴리스티렌계 수지, 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체, 폴리염화비닐계 수지, 불소계 수지, 폴리(메타)아크릴계 수지, 폴리카보네이트계 수지 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 나아가, 상기 투명 수지층은 산소 및/또는 수분의 투과를 방지하기 위해 산소 및/또는 수분을 흡착하는 흡착제를 더 함유할 수 있으며, 이러한 흡착제가 투명 수지층에 입자상으로 분포하거나, 일정한 층을 이루며 투명 수지층에 매립되어 있을 수 있다. 상술한 흡착제는

수분 및/또는 산소를 흡착하는 것으로 알려진 모든 물질이 사용 가능하며, 구체적인 일 예로, Ca 또는 Sr과 같은 알칼리 토금속, CaO 또는 SrO와 같은 알칼리 토금속 산화물, Fe, 아스코르브산, 히드라진 화합물 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.

[201]

[202] 이하, 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지를 제조하는 방법에 대해 상술한다. 이때, 상술한 태양전지에서 상술한 물질 또는 구성에 대한 설명은 생략한다.

[203] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법은 a) 제1전극 상부에 다공성 지지층을 제조하는 단계; b) 다공성 지지층에 상술한 고용체를 포함하는 광흡수체가 용해된 광흡수체 용액을 도포 및 건조하는 단계; 및 c) 유기 정공전달물질이 용해된 정공전달 용액을 도포 및 건조하여 정공전달층을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.

[204] 이때, 상기 제1전극은 딱딱한(rigid) 기판 또는 유연성(flexible) 기판인 투명 기판에 물리적 증착(physical vapor deposition) 또는 화학적 증착(chemical vapor deposition)을 이용하여 형성될 수 있으며, 열 증착(thermal evaporation)에 의해 형성될 수 있다.

[205] a) 단계의 다공성 지지층은 제1전극 상부에 금속산화물 입자를 함유하는 슬러리를 도포 및 건조하고 열처리하여 제조될 수 있다.

[206] 상세하게, a) 단계는 제1전극 상부에 금속산화물 입자를 함유한 슬러리를 도포하고, 도포된 슬러리층을 건조 및 열처리하여 제조될 수 있다. 상기 슬러리의 도포는 스크린 프린팅(screen printing); 스핀코팅 (Spin coating); 바-코팅(Bar coating); 그라비아-코팅(Gravure coating); 블레이드 코팅(Blade coating); 및 롤-코팅(Roll coating);에서 하나 이상 선택된 방법으로 수행될 수 있다.

[207] 상기 다공성 지지층인 다공성 금속산화물층의 비표면적 및 열린 기공구조에 크게 영향을 미치는 인자는 금속산화물 입자의 평균 입자 크기와 열처리 온도이다. 상기 금속산화물 입자의 평균 입자 크기는 5 내지 500 nm일 수 있으며, 상기 열처리는 공기 중에서 200 내지 600 °C로 수행될 수 있다.

[208] a) 단계의 다공성 지지층의 비표면적은 10 내지 100 m²/g일 수 있으며, 도포된 슬러리가 건조된 후 열처리되어 제조되는 다공성 지지층의 두께는 종게는 50nm 내지 10 μ m, 보다 종게는 50nm 내지 5 μ m, 보다 더 종게는 50nm 내지 1 μ m이다. 흡수체 용액의 도포를 이용하여, 상술한 복합층과 광흡수 구조체를 동시 제조하기 위해서는 다공성 지지층의 두께를 1 μ m 이하로 조절하는 것이 좋다. 이에 따라, 다공성 지지층의 두께는 보다 더욱 종게는 50nm 내지 800nm, 보다 더욱 더 종게는 50nm 내지 600nm, 보다 더더욱 종게는 100nm 내지 600nm, 가장 종게는 200nm 내지 600nm가 되도록 슬러리의 도포 두께가 조절될 수 있다.

[209] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, a) 단계 후 및 b) 단계 전, 상기 금속산화물 입자의 금속 원소를 함유하는 금속 전구체 용해액에 다공성

- 지지층을 함침하는 후처리 단계가 더 수행될 수 있다.
- [210] 상기 후처리 단계의 금속 전구체는 금속 염화물, 금속 불화물, 금속 요오드화물을 포함하는 금속 할라이드일 수 있으며, 상기 금속 전구체의 금속은 Ti, Zn, In, Sn, W, Nb, Mo, Mg, Zr, Sr, Yr, La, V, Al, Y, Sc, Sm, Ga 및 In에서 하나 또는 둘 이상 선택된 금속일 수 있으며, 금속산화물 입자의 금속과 동일한 금속 또는 상이한 금속일 수 있다.
- [211] 상기 금속 전구체 용해액은 금속 전구체가 10 내지 200 mM의 저농도로 용해된 액일 수 있으며, 상기 함침이 6 내지 18시간동안 수행된 후 다공성 지지층을 분리 회수함으로써 수행될 수 있다.
- [212] 상기 후처리에서 제1전극 상 금속 산화물 입자를 함유하는 슬러리를 도포한 후 열처리에 의해 제조되는 다공성 지지층을 매우 묽은 금속 전구체 용해액에 방치하면, 시간이 증가함에 따라 상온에서도 가수 분해에 의해 매우 작은 금속 산화물 입자가 다공성 지지층의 금속산화물 입자에 부착되어 생성될 수 있다.
- [213] 이러한 후처리에 의해 생성된 매우 미세한 금속 산화물 입자들(후처리 입자)은 결함(defect)이 상대적으로 많은 다공성 지지층의 입자와 입자 사이 등에 존재하게 되어 전자 흐름을 좋게 하고 소멸을 방지하여 소자의 효율을 증가시키며, 또한 다공성 지지층의 비표면적을 증가시켜 광흡수체의 부착량을 증가시킬 수도 있다.
- [214] 이때, 상기 다공성 지지층 형성단계가 수행되기 전, 금속산화물의 박막을 상기 제1전극 상에 형성하는 단계(박막 형성단계)가 더 수행될 수 있다. 상기 박막 형성단계는 통상의 반도체 공정에서 사용되는 화학적 또는 물리적 증착에 의해 수행될 수 있으며, 분무 열분해법(SPM; spray pyrolysis method)에 의해 수행될 수 있다.
- [215] 상기 금속산화물 박막의 물질은 예를 들면 Ti산화물, Zn산화물, In산화물, Sn산화물, W산화물, Nb산화물, Mo산화물, Mg산화물, Zr산화물, Sr산화물, Yr산화물, La산화물, V산화물, Al산화물, Y산화물, Sc산화물, Sm산화물, Ga산화물, In산화물, 및 SrTi산화물 및 이들의 복합물 중에서 하나 이상 선택된 물질일 수 있으며, 상기 다공성 지지층의 금속산화물 입자와 동일 내지 상이한 물질일 수 있다.
- [216] a) 단계에서 제1전극에 다공성 지지층을 제조한 후, b) 단계에서 광흡수체 형성 단계가 수행될 수 있다.
- [217] 광흡수체 형성단계(b) 단계)는 상술한 고용체를 포함하는 광흡수체가 용해된 광흡수체 용액을 다공성 지지층에 도포하고 건조하는 극히 단순하고 빠른 공정을 통해 수행될 수 있다.
- [218] 상술한 화학식 3을 만족하는 고용체는 화학식 1을 만족하는 일 유기-금속할로젠화물과 화학식 2를 만족하는 다른 일 유기-금속할로젠화물을 화학식 3에 따른 m의 비를 갖도록 서로 혼합 용해한 후, 이를 단순 건조함으로써 제조될 수 있다.

- [219] 이에 따라, 상기 광흡수체 용액은 고용체를 이루는 적어도 둘 이상의 유기-금속할로젠화물이 혼합 용해된 용액을 건조하여 화학식 3, 화학식 3-1 또는 화학식 3-2를 만족하는 고용체를 제조한 후, 제조된 고용체를 다시 용매에 용해한 용액일 수 있다.
- [220] 또한, 둘 이상의 유기-금속할로젠화물이 혼합 용해된 용액의 단순 건조에 의해 화학식 3, 화학식 3-1 또는 화학식 3-2를 만족하는 고용체가 형성됨에 따라, 상기 광흡수체 용액은 둘 이상의 유기-금속할로젠화물이 화학식 3에 따라 목표하는 m 의 비를 갖도록 혼합 용해된 용액 자체일 수 있다.
- [221] 본 발명의 상기 광흡수체의 구조의 조절방법이나 광흡수 구조체의 조절방법은 본 발명자가 선 출원한 국제출원번호 PCT/KR2013/008270 및 PCT/KR2013/008268에 상세히 기재하였지만, 본 발명에서는 예를 들어 광흡수체 용액의 도포조건을 조절함으로써 구조를 조절할 수 있는 예를 아래와 같이 설명한다.
- [222] 광흡수체 형성단계(b) 단계)는 상술한 고용체를 포함하는 광흡수체가 용해된 광흡수체 용액을 다공성 지지층에 도포하고 건조하는 극히 단순하고 빠른 공정을 통해 수행될 수 있다.
- [223] 보다 상세하게, 광흡수체 용액의 도포로, 복합층 및 복합층 상의 광흡수 구조체를 동시 제조하기 위해서는, 주로 광흡수체 용액의 농도, 다공성 지지층(구체적으로 다공성 금속산화물)의 두께, 다공성 지지층(구체적으로 다공성 금속산화물)의 기공률 및 도포가 완료된 후 다공성 지지층 상부에 잔류하는 광흡수체 용액의 막 형성 여부가 조절될 수 있다.
- [224] 광흡수체 용액의 농도는 포화 용액의 농도 이상으로 높일 수 없는 한계가 있고, 다공성 지지층 상부에 광흡수체 용액의 막이 잔류한다 하더라도, 복합층이 형성되며 지속적으로 다공성 지지층 쪽으로 광흡수체 용액이 스며들어 소모될 수 있다. 이에 따라, 광흡수체 용액의 단일 도포로, 복합층 및 복합층 상의 광흡수 구조체의 동시 제조에는 다공성 지지층(구체적으로 다공성 금속산화물)의 두께가 주로 제어될 수 있다.
- [225] 다공성 지지층의 두께가 너무 두꺼운 경우, 광흡수체 용액의 도포 후, 복합층 상부에 잔류하는 광흡수체 용액 또한 복합층 내에서 소모될 수 있어, 광흡수 구조체가 제조되지 않을 위험이 있으며, 설사 제조된다 할지라도 광흡수 구조체에 의한 복합층 표면 커버리지가 떨어져 효율 향상이 미미할 수 있다. 단일 공정의 용액 도포법으로 복합층 내부에 광흡수체를 형성하며 광흡수 구조체를 동시 제조하기 위해, 다공성 지지층(다공성 금속산화물층)의 두께는 1000nm 이하, 종게는 800nm 이하, 보다 종게는 600nm 이하일 수 있다. 이때, 복합층에서의 금속산화물(전자전달체)과 광흡수체 간의 접촉 면적(계면 면적)의 증진 측면에서, 다공성 지지층의 두께 하한은 50nm일 수 있다.
- [226] 다공성 지지층의 기공률이 너무 높은 경우 또한, 광흡수체 용액의 도포 후, 복합층 상부에 잔류하는 광흡수체 용액 또한 복합층 내에서 소모될 수 있어,

광흡수 구조체가 제조되지 않을 위험이 있다. 광흡수체 용액의 도포에 의해 복합층 내부에 광흡수체를 형성하며 광흡수 구조체를 동시 제조하기 위해, 다공성 지지층의 기공률은 30% 내지 65%, 종게는 40 내지 60%일 수 있다.

[227] 용액 도포법, 특히 단일한 광흡수체 용액의 도포 및 건조를 이용하여, 다공성 지지층에 서로 독립된 입자나 클러스터(입자들의 응집체)로 광흡수체를 분포시키는 것이 아닌, 다공성 지지층의 표면(기공에 의한 표면을 포함함)을 광흡수체로 코팅하거나 다공성 지지층의 기공을 광흡수체로 채우며, 광흡수체가 함입된 다공성 지지층 상부에 광흡수 구조체를 동시에 형성시키기 위해서는 고 농도의 광흡수체가 용해된 광흡수체 용액을 사용하는 것이 좋다.

[228] 고 농도의 광흡수체 용액의 농도는 특별히 한정되지 않으나, 안정적으로 재현성 있게 복합층 및 광흡수 구조체를 제조하는 측면에서, 광흡수체 용액의 광흡수체 농도는 하기 관계식 2, 종게는 하기 관계식 2-1를 만족하는 용액일 수 있다.

[229] (관계식 2)

[230] $0.4 M \leq M_s \leq M_{sat}$

[231] (관계식 2-1)

[232] $0.8 M \leq M_s \leq M_{sat}$

[233] 관계식 2 및 관계식 2-1에서, M_s 는 광흡수체 용액의 광흡수체(고용상 기준) 물농도이며, M_{sat} 는 상온(25°C)에서 포화 용액 상태의 광흡수체 용액의 광흡수체 물농도이다. 비한정적인 일 예로, 20°C에서 증기압이 0.01 mmHg 내지 10 mmHg 인 비수계 극성 유기 용매를 고려할 때, M_{sat} 는 1.1M 내지 1.8M의 범위일 수 있다.

[234] 이때, 광흡수체 용액의 온도를 상온 이상으로 조절하여 광흡수체 용액 내 광흡수체 물농도를 20°C의 M_{sat} 보다 높일 수 있음은 물론이며, 가온되어 일정 온도를 유지하는 광흡수체 용액과 동일 내지 유사한 온도로 다공성 전극의 온도 내지 도포시 샘플이 처하는 주변 온도를 조절하여 광흡수체 용액의 도포가 수행될 수 있으며, 이러한 광흡수체 용액의 온도 조절, 광흡수체 용액의 도포시 다공성 전극의 온도 조절 및/또는 도포시 주변 온도의 조절은 본 발명의 사상에 따른 일 변형예에 포함될 수 있다. 또한, 광흡수체 용액의 용매의 구체적인 예들이 20°C를 기준으로 제시되었으나, 광흡수체 용액의 도포시 다공성 전극의 온도 및/또는 주변 온도를 조절함으로써 용매의 증기압이 조절될 수 있으며, 이 또한, 본 발명의 사상에 따른 일 변형예에 포함될 수 있다.

[235] 광흡수체 용액의 도포시, 다공성 지지층의 표면에 광흡수체 용액의 액상 막이 잔류하도록 도포하는 상세 방법은 도포 방법에 따라 달라질 수 있는데, 기체에 액을 도포하여 물질의 막을 형성하는 분야에서 종사하는 자는 다양한 도포 방법에서 공정 조건을 변경함으로써 액상의 막이 잔류하도록 제어할 수 있을 것이다.

[236] 광흡수체 용액의 도포시, 다공성 지지층가 다공구조임에 따라, 균일한 액의

도포, 대면적 처리 및 빠른 공정 시간 측면에서 스핀 코팅을 이용하는 것이 좋다. 스핀 코팅을 이용한 광흡수체 용액의 도포시, 스핀 코팅의 rpm은 광흡수체 용액이 균일하게 도포되면서도 광흡수체 용액의 액상 막이 다공성 지지층 상에 잔류할 수 있는 정도가 좋다. 스핀코팅시 회전력이 너무 낮은 경우, 대면적의 다공성 지지층에 광흡수체 용액을 균일하게 도포하기 어려우며, 너무 높은 경우 광흡수체 용액이 스며든 다공성 지지층 상부에 광흡수체 용액의 액상(막)이 잔류하지 않을 수 있다. 당업자는 반복 실험을 통해 균일하게 광흡수체 용액이 도포되면서도 다공성 지지층의 표면에 광흡수체 용액의 액상 막이 잔류할 수 있도록 다양한 스핀 코팅의 조건을 도출할 수 있을 것이다. 비한정적이며 구체적인 일 예로, 스핀 코팅시의 최대 rpm은 5000rpm을 상회하지 않는 것이 좋으며, 보다 안정적으로 스핀코팅은 4000rpm 이하로 수행되는 것이 보다 좋고, 보다 더 안정적으로 3000rpm 이하로 수행되는 것이 좋다. 이때, 최대 rpm이 5000rpm, 종게는 4000rpm 이하, 보다 종게는 3000rpm 이하의 조건을 만족하며, 점차적으로 rpm증가하도록 다단계로 스핀코팅이 이루어질 수 있음은 물론이며, 최대 rpm이 5000rpm, 종게는 4000rpm 이하, 보다 종게는 3000rpm의 조건을 만족하는 한, 스핀 코팅을 이용한 통상의 액상 도포시 균일하고 균질한 액의 도포에 보다 효과적으로 알려진 다양한 구체 방법이 사용될 수 있음은 물론이다. 이때, 대면적의 다공성 지지층에 단시간에 균일하게 광흡수체 용액을 도포하는 측면에서 스핀코팅시의 최소 rpm은 100rpm, 종게는 500rpm, 보다 종게는 1000rpm일 수 있다.

[237] 스핀 코팅시 도포되는 광흡수체 용액의 양은 다공성 지지층의 총기공부피(V_s)를 고려하여 적절히 조절될 수 있다. 대면적에서도 보다 균일하게 도포되어 균일하고 균질하게 복합층 및 광흡수 구조체가 형성될 수 있도록, 총 기공부피를 상회하는 양이 도포되는 것이 좋다. 비 한정적인 일 예로, 총기공부피(V_s)의 10배 내지 1000배의 광흡수체 용액이 도포될 수 있다. 그러나, 스핀코팅을 이용하여 광흡수체 용액을 도포하는 경우, 일정량을 초과하는 광흡수체 용액은 회전력에 의해 제거될 수 있음에 따라, 용이하게 대면적의 다공성 전극의 기공에 균일하고 균질하게 광흡수체 용액이 주입될 수 있는, 총 기공부피를 상회하는 양의 용액이 도포되는 것으로 족하다. 이때, 다공성 지지층에 도포되는 광흡수체 용액은 스핀 코팅이 이루어지는 중에, 연속적 또는 불연속적으로 다공성 지지층에 투입(주입)되거나, 스핀 코팅 시작 시점에 한꺼번에 투입(주입)될 수 있음은 물론이다.

[238] 광흡수체 용액을 도포하여 광흡수체(복합층의 광흡수체 및 광흡수 구조체의 광흡수체를 포함함)를 형성하는 용액 도포법으로 복합층 및 광흡수 구조체를 제조할 때, 다공성 지지층 상부에 막을 이루며 잔류하는 광흡수체 용액의 양, 광흡수체 용액의 농도 및/또는 다공성 지지층의 두께를 조절하여 복합층 상에 형성되는 광흡수 구조체의 크기(박막의 경우 두께를 포함함)가 조절될 수 있다.

[239] 이때, 다공성 지지층의 두께를 통해 조절하는 경우 다공성 지지층과

광흡수체간의 접촉 면적이 너무 작으면 발전 효율이 감소될 위험이 있으며, 잔류하는 광흡수체 용액의 양은 도포 방법 및 조건에 따라 공정 편차를 가질 수 있다. 이에 따라, 광흡수체 용액의 농도를 조절하여 광흡수 구조체의 크기를 조절하는 것이 안정적이며 재현성 있고 정밀한 조절 측면에서 보다 좋다. 비 한정적인 일 예로, 다공성 지지층의 두께 및 도포 조건이 고정된 상태로, 광흡수체 용액의 농도가 관계식 2, 종계는 관계식 2-1를 만족하는 조건 하, 광흡수체 용액의 농도를 증가시킴으로써, 그 두께가 10nm에서 1000nm에 이르는 광흡수 구조체(광흡수체 박막을 포함함)가 제조될 수 있다.

- [240] 광흡수체 용액의 용매는 유기할로젠화물과 금속할로젠화물을 모두 용해하며 건조시 용이하게 휘발 제거될 수 있는 용매이면 무방하다. 상세하게, 광흡수체 용액의 용매는 본 발명자의 PCT/KR2013/008270 및 PCT/KR2013/008268에서 제공하는 용매를 모두 포함한다. 구체적인 일 예로, 광흡수체 용액의 용매는 비수계 극성 유기 용매일 수 있으며, 구체적인 일 예로, 20°C에서 증기압이 0.01 mmHg 내지 10 mmHg 인 비수계 극성 유기 용매일 수 있다. 비 한정적인 일 예로, 광흡수체 용액의 용매는 감마-부티로락톤, 포름아마이드, N,N-다이메틸포름아마이드, 디아포름아마이드, 아세트나이트릴, 테트라하이드로퓨란, 다이메틸설폭사이드, 디에틸렌글리콜, 1-메틸-2-피롤리돈, N,N-다이메틸아세트아미드, 아세톤, α -터피네올, β -터피네올, 다이하이드로 터피네올, 2-메톡시 에탄올, 아세틸아세톤, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 케톤, 메틸 이소부틸 케톤 등에서 하나 또는 둘 이상 선택된 것일 수 있다. 다른 구체적인 일 예로, 광흡수체 용액의 용매는 서로 상이한 증기압을 갖는 적어도 둘 이상의 비수계 극성 유기 용매가 혼합된 혼합 용매(제1혼합 용매)일 수 있다. 이때, 혼합용매에서 상대적으로 높은 증기압을 갖는 제1용매의 증기압은 상대적으로 낮은 증기압을 갖는 제2용매의 증기압을 기준으로, 2 내지 20 배의 증기압을 가질 수 있으며, 제2용매의 증기압은 20°C에서 0.01 내지 4 mmHg, 종계는 0.1 내지 4 mmHg 일 수 있다.

- [241] 광흡수체 용액의 도포 및 건조를 일 단위공정으로 하여, 상기 단위 공정을 반복함으로써 복합층 및 광흡수 구조체를 형성하거나, 단일한 단위 공정으로 광흡수체가 형성된 다공성 전극 상에 광흡수 구조체를 형성시킬 수 있다. 이때, 광흡수체 용액의 농도를 높임으로써, 단일한 도포 및 건조 공정을 통해 복합층 및 광흡수 구조체를 형성할 수 있다.

- [242] 고 농도의 광흡수체 용액의 농도는 특별히 한정되지 않으나, 안정적으로 재현성 있게 복합층 및 광흡수 구조체를 제조하는 측면에서, 광흡수체 용액의 광흡수체 농도는 상술한 관계식 2, 종계는 관계식 2-1를 만족하는 용액일 수 있다.

- [243] 상술한 바와 같이, 대면적의 다공 구조에 단시간에 균일하게 용액을 도포하는 측면에서, 도포는 스핀 코팅을 통해 수행될 수 있다. 스핀 코팅을 이용하여 광흡수체 용액을 도포하는 경우, 다공성 금속산화물층 상부에 광흡수체 용액의

막이 잔류할 수 있도록, 스핀 코팅시 회전속도의 최대 rpm은 5000rpm을 상회하지 않는 것이 좋으며, 보다 안정적으로 스핀코팅은 4000rpm 이하로 수행되는 것이 보다 좋고, 보다 더 안정적으로 3000rpm 이하로 수행되는 것이 좋다. 이때, 최대 5000rpm을 상회하지 않는 조건에서, 상이한 회전속도로 2회 이상 도포하는 경우 더욱 광흡수 구조체가 더욱 잘 조절될 수 있어서 좋다. 상기, 도포된 광흡수체 용액의 건조(또는 어닐링)는 특별히 제한되지 않지만 예를 들면 60 내지 150°C의 온도 및 상압에서 3 내지 100분 동안 수행될 수 있다.

- [244] 광흡수체 용액의 도포시, 본 발명자의 PCT/KR2013/008270 및 PCT/KR2013/008268에서 제공하는 비용매를 이용하는 방법 또한 사용될 수 있다. 상세하게, 다공성 금속산화물층에 광흡수체 용액이 도포되고, 도포된 광흡수체 용액의 용매가 모두 휘발제거되지 않고 잔류하는 상태에서, 도포된 광흡수체 용액과 비용매를 접촉하는 방법을 사용할 수 있다. 구체적으로, 비용매의 도포는 스핀 코팅을 이용한 광흡수체 용액의 도포가 완료된 후 비용매의 도포가 순차적으로 이루어지거나, 광흡수체 용액을 회전 중심에 해당하는 다공성 전자전달체 영역에 주입한 후, 주입된 광흡수체 용액을 고르게 분산시키기 위해 다공성 전자전달체를 회전 시키는 도중에 비용매를 회전 중심에 해당하는 다공성 전자전달체 영역에 재 주입할 수 있다. 광흡수체의 비용매는 광흡수체가 용해되지 않는 유기용매를 의미할 수 있으며, 구체적으로, 광흡수체의 비용매는 20°C 1기압 하, 광흡수체의 용해도가 0.1 M 미만, 구체적으로 0.01 M 미만, 더욱 구체적으로 0.001 M 미만인 유기용매를 의미할 수 있다. 구체적으로, 광흡수체의 비용매는 비극성 유기 용매일 수 있으며, 종계는 유전율(ϵ ; 상대유전율)이 20 이하, 실질적으로 유전율이 1 내지 20인 비극성 용매일 수 있다. 구체적인 일 예로, 광흡수체의 비용매는 펜타인, 헥센, 사이크로헥센, 1,4-다이옥센, 벤젠, 톨루엔, 트리에틸 아민, 클로로벤젠, 에틸아민, 에틸에테르, 클로로폼, 에틸아세테이트, 아세트익시드, 1,2-다이클로로벤젠, *tert*-부틸알콜, 2-부탄올, 이소프로판올 및 메틸에틸케톤에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 비용매를 이용하는 경우, 광흡수체 용액의 도포 및 비용매의 도포가 이루어진 후, 건조(또는 어닐링)이 수행될 수 있으며, 이러한 건조(어닐링)는 60 내지 150°C의 온도 및 상압에서 3 내지 100분 동안 수행될 수 있다.

- [245] 상기 광흡수체 형성 단계가 수행된 후, 상기 복합층으로부터 돌출 연장된 광흡수체 필라 또는 상기 복합층으로부터 연장 형성된 광흡수체 박막을 건식에 에칭하는 에칭단계가 더 수행될 수 있다.

- [246] 상세하게, 건식 에칭은 플라즈마 에칭을 포함하며, 건식 에칭의 속성인 에칭의 방향성에 의해 광흡수체 필라가 부분적으로 에칭되어 필라의 미세화가 이루어질 수 있다. 필라를 보다 미세화하기 위한 건식 에칭 단계는 복합층으로부터 조대한 크기로 광흡수체가 돌출 형성된 경우, 이러한 광흡수체를 미세한 필라 응집체로 제조하거나 광흡수체 필라의 표면 거칠기를

증가시키기 위한 것이다.

- [247] 보다 상세하게, 플라즈마 에칭시의 플라즈마는 진공 또는 상압에서 형성되는 어느 플라즈마나 사용할 수 있다. 이때, 플라즈마 에칭시의 에칭 파워, 에칭 시간, 플라즈마 형성 가스의 종류 및 양 등을 조절하여 필라 응집체를 형성하거나, 필라 또는 필름의 전체적으로 표면 거칠기를 증가시킬 수 있다. 이미 광흡수체로부터 연장 돌출된 광흡수체를 미세화하는 것임에 따라, 에칭 마스크 없이 단순 플라즈마 에칭을 수행하여도 에칭의 방향성 및 불균일성에 의해 추가로 표면 거칠기를 증가시킬 수 있다.
- [248] 보다 더 상세하게, 상압 플라즈마 에칭은 아르곤, 질소, 산소, 수소 중 둘 이상 선택되는 에칭 가스를 이용할 수 있으며, 플라즈마 파워는 50 W 내지 600 W일 수 있으며, 플라즈마 에칭 시간은 10초 내지 한 시간 일 수 있다. 이때, 플라즈마 노출 시간은 플라즈마의 파워에 따라 달라 질 수 있다. 또한 플라즈마에 장시간 노출 하여 에칭 공정을 수행 할 수 있고 반복적으로 짧은 시간(수 초) 노출하여 에칭을 수행 할 수 있다. 플라즈마 에칭시의 플라즈마 파워 및/또는 에칭 시간을 조절하여, 필라의 미세화 정도 또는 필라의 표면 거칠기 정도가 제어될 수 있음은 물론이다.
- [249] 광흡수체 형성 단계에서, 광흡수체로 기공이 채워지는 복합층과 광흡수 구조체를 동시 제조하지 않고, 다공성 지지체에 광흡수체를 형성하기 위해서는 다공성 지지체의 두께를 두껍게 하거나, 다공성 지지체의 기공률을 높이거나, 저농도의 광흡수체 용액을 도포하거나, 및/또는 도포 방법 및 조건을 제어하여 광흡수체 용액의 도포시 다공성 지지체 표면에 광흡수체 용액이 잔류하지 않도록 조절함으로써 광흡수 구조체가 형성되지 않고 복합층만을 제조하거나, 다공성 지지체에 섬 형태의 광흡수체를 형성시키거나 또는 금속산화물 입자 표면 코팅층 형태의 광흡수체를 형성시킬 수 있다.
- [250] 광흡수체가 다공성 지지체에만 형성됨에 따라, 다공성 지지체의 두께 및 기공률은 광흡수체의 부착량에 영향을 미치며, 광흡수체의 부착량이 너무 작은 경우 태양전지의 발전 효율의 감소가 발생할 수 있음에 따라, 다공성 금속산화물층의 두께 및 기공률은 광흡수체의 부착량을 고려하여 설계되는 것이 좋다.
- [251] 이에 따라, 종게는 광흡수체 용액의 농도 및/또는 광흡수체 용액의 도포시 다공성 지지체 표면에 광흡수체 용액이 잔류하지 않도록 조절하여 다공성 지지체 내부에만 광흡수체가 형성되도록 조절할 수 있다.
- [252] 광흡수체 용액이 잔류하지 않도록 조절하여 다공성 지지체 내부에만 광흡수체를 형성시킬 경우, 광흡수체 용액의 농도는 어떠한 농도를 사용하여도 무방하며, 구체적으로, 광흡수체 용액의 농도는 앞서 상술한 범위 및 0.4M농도 미만의 농도 또한 사용 가능하다. 스핀 코팅을 일 예로, 스핀 코팅시 rpm를 높여 광흡수체 용액이 다공성 금속산화물 표면에 잔류하지 않도록 조절할 수 있으며, 비한정적인 일 예로, 스핀 코팅시 최대 rpm이 5000rpm을 초과하도록,

구체적으로 6000rpm 이상이 되도록 함으로써 광흡수체 용액이 다공성 지지체 표면에 잔류하지 않도록 조절할 수 있다.

[253] 광흡수체 용액의 농도를 저 농도로 하여 다공성 지지체 내부에만 광흡수체가 형성되도록 조절할 수도 있다. 구체적이며, 비 한정적인 일 예로, 광흡수체 용액의 광흡수체 몰농도는 0.4M 미만일 수 있으나, 저 농도의 광흡수체 용액의 농도가 다공성 금속산화물층의 두께 및 기공률을 고려하여 변화될 수 있음은 물론이다.

[254] 그러나, 상술한 바와 같이, 복합층 및 광흡수 구조체를 갖는 태양전지가 극히 우수한 발전효율을 가짐에 따라, 보다 선호된다.

[255] 상기 광흡수체 형성단계 또는 선택적으로 상기 플라즈마 에칭 단계가 수행된 후, 정공전달층 형성단계가 수행될 수 있다.

[256] 정공전달층 형성단계는 광흡수체가 형성된 다공성 지지층, 복합층 또는 광흡수 구조체가 형성된 복합층을 덮도록 유기 정공전달물질을 함유하는 용액(이하, 유기 정공전달 용액)을 도포 및 건조하여 수행될 수 있다. 상기 도포는 스핀 코팅에 의해 수행될 수 있다. 유기 정공전달물질(정공전달층)의 두께는 10 nm 내지 500 nm일 수 있다.

[257] 정공 전달층 형성을 위해 사용되는 용매는 유기 정공전달물질이 용해되며, 광흡수체 및 다공성 지지층의 물질과 화학적으로 반응하지 않는 용매이면 무방하다. 일 예로, 정공 전달층 형성을 위해 사용되는 용매는 무극성 용매일 수 있으며, 실질적인 일 예로, 톨루엔(toluene), 클로로폼(chloroform), 클로로벤젠(chlorobenzene), 다이클로로벤젠(dichlorobenzene), 애니솔(anisole), 자일렌(xylene) 및 6 내지 14의 탄소수를 가지는 탄화수소계 용매로부터 하나 또는 둘 이상 선택되는 용매일 수 있다.

[258] 정공 전달층 형성단계가 수행된 후, 제2전극을 형성하는 단계가 수행될 수 있다. 제2전극은 반도체 공정에서 사용되는 통상의 금속 증착 방법을 통해 수행되면 족하다. 일 예로, 제2전극은 물리적 증착(physical vapor deposition) 또는 화학적 증착(chemical vapor deposition)을 이용하여 형성될 수 있으며, 열 증착(thermal evaporation)에 의해 형성될 수 있다.

[259]

[260] 이하, 태양전지의 실 제조예를 상술하나, 이는 본 발명의 전반적인 이해를 돕기 위해 제시한 일 예시에 불과할 뿐이며, 본 발명이 제시된 실시예에 의해 한정되어 해석될 수 없음은 물론이다.

[261]

[262] (제조예 1)

[263] 광흡수체 용액 제조

[264] 메틸암모늄이오다이드($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$)와 레드디오다이드(PbI_2)를 1:1의 몰비로 감마부티로락톤에 용해한 후, 60 °C에서 12시간 교반하여 40 중량%의 메틸암모늄레드트리이오다이드(Methylammonium leadtriiodide, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)

용액을 제조하였다.

- [265] 메틸암모늄브로마이드($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$)와 레드디브로마이드(PbBr_2)를 1:1의 몰비로 디메틸포름아미드(Dimethylformamide)에 용해한 후, 60 °C에서 12시간 교반하여 40중량%의 메틸암모늄레드트리브로마이드(Methylammonium leadtribromide, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$) 용액을 제조하였다.
- [266] 이들 두 메틸암모늄레드트리이오다이드 용액과 메틸암모늄레드트리브로마이드 용액을 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3(1-m) : \text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3(m)$ 의 몰비가 1(1-m):0(m), 0.99:0.01, 0.96:0.04, 0.95:0.05, 0.94:0.06, 0.9:0.1, 0.87:0.13, 0.85:0.15, 0.8:0.2, 0.75:0.25, 0.71:0.29, 0.7:0.3, 0.65:0.35, 0.62: 0.38, 0.53:0.47, 0.5:0.5, 0.42:0.58, 0.29:0.71, 0.16:0.84, 0.1:0.9, 0:1이 되도록 혼합하여 메틸암모늄레드트리이오다이드브로마이드 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-m}\text{Br}_m)_3$) 혼합 용액(이하, 광흡수체 용액)을 제조하였다.
- [267]
- [268] (제조예 2)
- [269] 광흡수체 용액 제조
- [270] 메틸암모늄브로마이드($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$)와 레드디브로마이드(PbBr_2)를 1:1의 몰비로 디메틸포름아미드(Dimethylformamide)에 용해한 후, 60 °C에서 12시간 교반하여 30중량%의 메틸암모늄레드트리브로마이드(Methylammonium leadtribromide, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$) 용액을 제조하였다.
- [271] 메틸암모늄크로라이드($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$)와 레드디크로라이드(PbCl_2)를 1:1의 몰비로 디메틸포름아미드(Dimethylformamide)에 용해한 후, 60°C에서 12시간 교반하여 20 중량%의 메틸암모늄레드트리카로라이드(Methylammonium leadtrichloride, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$) 용액을 제조하였다.
- [272] 이들 두 메틸암모늄레드트리브로마이드 용액과 메틸암모늄레드트리카로라이드 용액을 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3(1-m) : \text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3(m)$ 의 몰비가 0(1-m):1(m), 0.3:0.7 또는 0.6:0.4이 되도록 혼합하여 메틸암모늄레드트리브로마이드크로라이드 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-m}\text{Br}_m)_3$) 혼합 용액(이하, 광흡수체 용액)을 제조하였다.
- [273]
- [274] (실시예 1)
- [275] 불소 함유 산화주석이 코팅된 유리 기판(FTO; F-doped SnO_2 , 8 ohms/cm², Pilkington, 이하 FTO 기판(제1전극))을 25 x 25 mm 크기로 절단한 후, 끝 부분을 에칭하여 부분적으로 FTO를 제거 하였다.
- [276] 절단 및 부분 에칭된 FTO 기판 위에 약 50 nm 두께의 치밀한 구조의 TiO_2 박막을 분무 열분해법으로 제조하였다. 상기 분무 열분해는 TAA (Titanium acetylacetonate):EtOH(1:9 v/v%) 용액을 이용하여 수행되었으며, 450 °C로 유지된 열판위에 올려진 FTO 기판위에 3초간 분무하고 10초간 정지하는 방법을 되풀이하는 방법으로 두께를 조절하였다.

- [277] 평균 입자크기 50 nm의 TiO_2 분말 (TiO_2 기준으로 1 중량%가 용해된 titanium peroxocomplex 수용액을 250 °C에서 12시간 수열처리하여 제조)에 에틸 셀룰로오스(ethyl cellulose)가 10 중량 %로 에틸알콜에 용해된 에틸 셀룰로오스 용액을 TiO_2 1g당 5 ml 첨가하고, 테르피놀(terpinol)을 TiO_2 1 g당 5 g 첨가하여 혼합한 후, 에틸 알콜을 감압 증류법으로 제거하여 TiO_2 분말 페이스트를 제조하였다.
- [278] FTO 기판의 TiO_2 박막 위에, 제조된 TiO_2 분말 페이스트를 이용하여 스크린 프린팅법으로 코팅하고 500 °C에서 60 분 동안 열처리한 후, 60 °C의 30 mM TiCl_4 수용액에 열처리된 기판을 담그고, 약 30 분 동안 방치한 후, 탈이온수와 에탄올로 세척 및 건조하고 다시 500 °C에서 30분 동안 열처리하여, 비표면적이 40 m^2/g 이며, 두께가 600 nm인 다공성 지지층을 제조하였다.
- [279] 상기의 다공성 지지층에 제조예 1에서 제조된 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-m}\text{Br}_m)_3$ 에서 $m=0.01$ 해당되는 조성의 광흡수체 용액을 2000 rpm으로 60초, 3000 rpm으로 60초 동안 스핀코팅하고 100 °C 핫플레이트에서 10분 건조하여 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-m}\text{Br}_m)_3$ ($m=0.04$)의 고용체를 함유하는 광흡수체를 형성하였다. 광흡수체 제조시 주변 환경은 25 °C의 온도 및 25%의 상대습도를 유지하였다.
- [280] 상기의 페르보스카이트 광흡수체가 코팅된 기판위에 PTAA(poly(triarylamine), EM index, Mw=17,500 g/mol)가 용해된 디클로로벤젠 용액(15mg(PTAA)/1mL (디클로로벤젠))을 2500 rpm으로 60초 동안 스핀코팅하여 정공전달층을 형성하였다.
- [281] 이후, 정공전달층의 상부에 고진공(5×10^{-6} torr 이하)의 열 증착기(thermal evaporator)로 Au를 진공 증착하여, 두께가 약 70 nm의 Au 전극(제2전극)을 형성하였다.
- [282] 제조된 태양전지의 전류-전압 특성을 측정하기 위해, 인공태양장치(ORIEL class A solar simulator, Newport, model 91195A)와 소스-미터(source-meter, Kethley, model 2420)를 사용하였다. 발전 효율 측정은 100 mW/cm^2 AM1.5 광 조건하에서 0.096 cm^2 의 활성 면적을 갖는 광학 마스크를 씌워 측정하였다.
- [283] (실시예 2)
- [284] 제조예 1에서 제조된 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-m}\text{Br}_m)_3$ 에서 $m=0.04$ 해당되는 조성의 광흡수체 용액을 이용하여 광흡수체를 형성한 것을 제외하고, 실시예1 과 동일하게 실시하여 태양전지를 제조하였다.
- [285] (실시예 3)
- [286] 제조예 1에서 제조된 광흡수체 용액 중, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-m}\text{Br}_m)_3$ 에서 $m=0.05$ 에 해당되는 조성의 광흡수체 용액을 이용하여 광흡수체를 형성한 것을 제외하고, 실시예1 과 동일하게 실시하여 태양전지를 제조하였다.
- [287] (실시예 4)
- [288] 제조예 1에서 제조된 광흡수체 용액 중, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-m}\text{Br}_m)_3$ 에서 $m=0.1$ 에 해당되는 조성의 광흡수체 용액을 이용하여 광흡수체를 형성한 것을 제외하고,

실시예1 과 동일하게 실시하여 태양전지를 제조하였다.

[289] (실시예 5)

[290] 제조예 1에서 제조된 광흡수체 용액 중, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-m}\text{Br}_m)_3$ 에서 $m=0.15$ 에 해당되는 조성의 광흡수체 용액을 이용하여 광흡수체를 형성한 것을 제외하고, 실시예1 과 동일하게 실시하여 태양전지를 제조하였다.

[291] (실시예 6)

[292] 제조예 1에서 제조된 광흡수체 용액 중, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-m}\text{Br}_m)_3$ 에서 $m=0.2$ 에 해당되는 조성의 광흡수체 용액을 이용하여 광흡수체를 형성한 것을 제외하고, 실시예1 과 동일하게 실시하여 태양전지를 제조하였다.

[293] (실시예 7)

[294] 제조예 1에서 제조된 광흡수체 용액 중, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-m}\text{Br}_m)_3$ 에서 $m=0.25$ 에 해당되는 조성의 광흡수체 용액을 이용하여 광흡수체를 형성한 것을 제외하고, 실시예1 과 동일하게 실시하여 태양전지를 제조하였다.

[295] (실시예 8)

[296] 제조예 1에서 제조된 광흡수체 용액 중, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-m}\text{Br}_m)_3$ 에서 $m=0.30$ 에 해당되는 조성의 광흡수체 용액을 이용하여 광흡수체를 형성한 것을 제외하고, 실시예1과 동일하게 실시하여 태양전지를 제조하였다.

[297] (실시예 9)

[298] 제조예 1에서 제조된 광흡수체 용액 중, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-m}\text{Br}_m)_3$ 에서 $m=0.35$ 에 해당되는 조성의 광흡수체 용액을 이용하여 광흡수체를 형성한 것을 제외하고, 실시예1과 동일하게 실시하여 태양전지를 제조하였다.

[299] (실시예 10)

[300] 제조예 1에서 제조된 광흡수체 용액 중, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-m}\text{Br}_m)_3$ 에서 $m=0.38$ 에 해당되는 조성의 광흡수체 용액을 이용하여 광흡수체를 형성한 것을 제외하고, 실시예1과 동일하게 실시하여 태양전지를 제조하였다.

[301] (실시예 11)

[302] 제조예 1에서 제조된 광흡수체 용액 중, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-m}\text{Br}_m)_3$ 에서 $m=0.5$ 에 해당되는 조성의 광흡수체 용액을 이용하여 광흡수체를 형성한 것을 제외하고, 실시예1 과 동일하게 실시하여 태양전지를 제조하였다.

[303] (실시예 12)

[304] 제조예 1에서 제조된 광흡수체 용액 중, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-m}\text{Br}_m)_3$ 에서 $m=0.58$ 에 해당되는 조성의 광흡수체 용액을 이용하여 광흡수체를 형성한 것을 제외하고, 실시예1 과 동일하게 실시하여 태양전지를 제조하였다.

[305] (실시예 13)

[306] 제조예 1에서 제조된 광흡수체 용액 중, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-m}\text{Br}_m)_3$ 에서 $m=0.84$ 에 해당되는 조성의 광흡수체 용액을 이용하여 광흡수체를 형성한 것을 제외하고, 실시예1 과 동일하게 실시하여 태양전지를 제조하였다.

[307] (실시예 14)

[308] 제조예 1에서 제조된 광흡수체 용액 중, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-m}\text{Br}_m)_3$ 에서 $m=0.9$ 에 해당되는 조성의 광흡수체 용액을 이용하여 광흡수체를 형성한 것을 제외하고, 실시예 1 과 동일하게 실시하여 태양전지를 제조하였다.

[309]

[310] (비교예 1)

[311] 제조예 1에서 제조된 광흡수체 용액 중, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-m}\text{Br}_m)_3$ 에서 $m=0$ 에 해당되는 조성의 광흡수체 용액을 이용하여 광흡수체를 형성한 것을 제외하고, 실시예 1 과 동일하게 실시하여 태양전지를 제조하였다.

[312] (비교예 2)

[313] 제조예 1에서 제조된 광흡수체 용액 중, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-m}\text{Br}_m)_3$ 에서 $m=1$ 에 해당되는 조성의 광흡수체 용액을 이용하여 광흡수체를 형성한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 실시하여 태양전지를 제조하였다.

[314]

[315] (표 1) 실시예 1-14, 비교예 1-2에 의한 제조한 태양전지의 성능

[316]

	m	단락전류밀도 (mA/cm^2)	개방전압 (V)	성능지수 (%)	발전효율 (%)	내습성 (%)
실시예 1	0.01	18.2	0.91	0.69	11.4	20
실시예 2	0.04	18.7	0.91	0.69	11.7	20
실시예 3	0.05	18.7	0.94	0.71	12.5	32
실시예 4	0.1	19.0	0.97	0.75	13.8	42
실시예 5	0.15	18.8	0.97	0.73	13.3	83
실시예 6	0.2	17.0	0.97	0.71	11.7	90
실시예 7	0.25	16.2	0.95	0.72	11.1	90
실시예 8	0.3	15.9	0.96	0.72	11.0	90
실시예 9	0.35	14.1	0.94	0.68	9.0	90
실시예 10	0.38	13.5	0.92	0.68	8.4	90
실시예 11	0.5	11.3	0.92	0.68	7.1	90
실시예 12	0.58	10.1	0.83	0.69	5.8	95
실시예 13	0.84	8.4	0.85	0.74	5.3	95
실시예 14	0.9	8.10	0.89	0.66	4.8	95
비교예 1	0	17.5	0.88	0.65	10.0	15
비교예 2	1	5.4	1.13	0.76	4.6	95

[317] 상기 표 1에서 내습성이란 제작한 태양전지를 25°C 및 상대습도 55 %의 항온항습 상태로 100시간 동안 방치하였을 때 초기 발전효율에 대한 발전효율의 백분율을 의미한다.

[318] 상기 실시예 1 내지 14 또는 비교예 1 내지 2에 의해 제조된 태양전지의 초기 성능 및 공기중 55 %의 상대습도를 유지한 25 °C의 항온항습기에 상기

태양전지들을 보관하고 100시간 동안 보관 시 발전 효율 변화를 관찰하였다. 항온습습 보관 시간에 따른 초기(as-fabrication 상태) 발전 효율 대비 최종 효율의 비율(내습성)을 상기 표 1에 기재하였다.

- [319] 표 1에서 알 수 있듯이, 비교예 1과 같이 광흡수체가 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 를 함유하는 경우 수분에 대해 극히 취약하여 급격한 발전 효율 감소를 보임을 알 수 있다. 본 발명에 따른 고용체를 함유하는 태양전지의 경우 수분에 대한 효율 감소가 억제되는 것을 알 수 있으며, 실시예 4에 의해 제작된 태양전지의 경우, 습도 55%의 공기 중에 25 °C로 100시간 동안 보관 후의 최종 발전효율이 초기발전효율의 40% 이상이 유지됨을 알 수 있고, 특히, 실시예 5에 의해 제작된 태양전지의 경우 습도 55%의 공기 중에 25 °C로 100시간 동안 보관 후의 최종 발전효율이 초기발전효율의 80% 이상으로 유지됨을 알 수 있으며, 실시예 6 내지 14에 의해 제작된 태양전지는 실질적인 효율 감소가 나타나지 않음을 알 수 있다.
- [320] 도 1은 실시예 4에서, FTO 기판 위 TiO_2 다공성 지지층에 광흡수체를 형성한 후 그 표면을 관찰한 광학사진으로, 광흡수체가 다공성 지지층의 기공을 채우며, 다공성 지지층 상부로 나노 필라의 요철을 형성한 것을 확인할 수 있다.
- [321] 또한, X-선 회절법 및 EDS(Energy Dispersive Spectrometer)를 이용하여, 제조된 태양전지의 광흡수체의 구조 및 조성을 관찰한 결과, 단일한 결정상이 제조됨을 확인하였으며, 제조된 모든 광흡수체가 페로브스카이트 결정상을 가짐을 알 수 있었다.
- [322] 또한 본 발명에 따른 태양전지는 비교예 1과 같이 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 페로브스카이트 구조 광흡수체가 구비된 태양전지에 대하여, 브롬을 함유하는 실시예 1 내지 실시예 8은 모두 1.1배 이상 좋게는 1.38배까지 우수한 발전효율을 가짐을 알 수 있다. 또한 비교예 2와 같이 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 페로브스카이트 구조 광흡수체가 구비된 태양전지에 대하여 2배 내지 3배 이상의 광효율이 증가되는 것을 알 수 있다. 즉, 상기 실험결과로 볼 때, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 의 I이온 자리를 일부가 Br 이온으로 치환된 고용상을 광흡수체로 함유하는 태양전지는 보다 높은 광전 변환 효율을 나타냄을 알 수 있다.
- [323] 도 2는 실시예 2에서, FTO기판위 TiO_2 다공성 지지층에 광흡수체를 형성한 후 그 표면을 관찰한 광학사진으로, 광흡수체가 다공성 지지층의 기공을 채우며, 다공성 지지층 상부로 나노 필라의 요철을 형성한 것을 확인할 수 있다. 또한, X-선 회절법을 이용하여 m에 따라 제조된 광흡수체의 구조를 분석한 결과, m이 증가함에 따라 고용체의 격자 크기 작아지며 정방정계의 (110)면의 피크가 고각으로 이동(peak shift)함과 정방정계의 (002)면 피크와 (110)면 피크가 입방정계의 (100)면의 피크 하나로 합쳐지는 상전이 현상을 확인하였다.
- [324]
- [325] (제조예 3)
- [326] 불소 함유 산화주석이 코팅된 유리 기판(FTO; F-doped SnO_2 , 8 ohms/cm²,

Pilkington, 이하 FTO 기판(제1전극))을 25 x 25 mm 크기로 절단한 후, 끝 부분을 에칭하여 부분적으로 FTO를 제거 하였다.

[327] 절단 및 부분 에칭된 FTO 기판 위에 약 50 nm 두께의 치밀한 구조의 TiO_2 박막을 분무 열분해법으로 제조하였다. 상기 분무 열분해는 TAA (Titanium acetylacetonate):EtOH(1:9 v/v%) 용액을 이용하여 수행되었으며, 450 °C로 유지된 열판위에 올려진 FTO 기판위에 3초간 분무하고 10초간 정지하는 방법을 되풀이하는 방법으로 두께를 조절하였다.

[328] 평균 입자크기 50 nm의 TiO_2 분말 (TiO_2 기준으로 1 중량%가 용해된 titanium peroxocomplex 수용액을 250 °C에서 12시간 수열처리하여 제조)에, 에틸 셀룰로오스(ethyl cellulose)가 10 중량 %로 에틸알콜에 용해된 에틸 셀룰로오스 용액을 TiO_2 1g당 5 ml 첨가하고, 테르피놀(terpinol)을 TiO_2 1g당 5 g 첨가하여 혼합한 후, 에틸 알콜을 감압 증류법으로 제거하여 TiO_2 분말 페이스트를 제조하였다.

[329] FTO 기판의 TiO_2 박막 위에, 제조된 TiO_2 분말 페이스트를 이용하여 스크린 프린팅법으로 코팅하고 500 °C에서 60 분 동안 열처리한 후, 60 °C의 30 mM TiCl_4 수용액에 열처리된 기판을 담그고, 약 30 분 동안 방치한 후, 탈이온수와 에탄올로 세척 및 건조하고 다시 500 °C에서 30분 동안 열처리하여, 비표면적이 40 m^2/g 이며, 두께가 600 nm인 다공성 지지층을 제조하였다.

[330] 상기의 다공성 지지층에 제조예 1에서 제조된 광흡수체 용액(m이 0, 0.06, 0.13, 0.20, 0.29, 0.38, 0.47, 0.58, 0.71, 0.84 또는 1.0)을 2000 rpm으로 60초 및 3000 rpm으로 60초 동안 스핀코팅하고 100°C 핫플레이트에서 10분 건조하여 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-m}\text{Br}_m)_3$ 의 고용체를 함유하는 광흡수체를 형성하였다. 광흡수체 제조시 주변 환경은 25 °C의 온도 및 25%의 상대습도를 유지하였다.

[331] 도 3은 광흡수체가 형성된 기판을 관찰한 광학 사진이며, 각 사진의 하단에 표시된 'x='는 광흡수체 형성에 사용된 광흡수체 용액에서 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 : \text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 의 몰비(1-m : m) 중 m을 의미한다. 또한, 표 2에 광흡수체 용액에서 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 : \text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 의 몰비(1-m : m) 중 m에 따른 고용체의 밴드갭 에너지를 측정 도시하였다.

[332] (표 2) : $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-m}\text{Br}_m)_3$ 의 m에 따른 고용체의 밴드갭 에너지

[333]

m	0.0	0.06	0.13	0.20	0.29	0.38	0.47	0.58	0.71	0.84	1.00
Band											
gap	1.58	1.60	1.64	1.67	1.72	1.77	1.79	1.93	2.03	2.16	2.28
(eV)											

[334] 도 3 및 표 2에서 알 수 있듯이, 고용체에서 Br의 함량이 증가할수록 밴드갭 에너지가 증가하고, 이에 따라, 광흡수체가 코팅된 기판의 칼라가 짙은 검붉은색(x=0.06정도)에서 붉은색(x=0.20정도)으로 변화되는 것을 알 수

있었으며, 주황색($x=0.71$ 정도)에서 연주황(노랑이 가미된 주황 $x=0.84$ 정도)까지 변화되는 것을 알 수 있다. 이를 통해, 고용체 내 할로젠 이온 비를 제어함으로써, 태양전지의 칼라의 조절이 가능함을 알 수 있다.

- [335] 도 4는 FTO기판위 TiO_2 다공성 지지층에 형성된 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-m}\text{Br}_m)_3$ 광활성층의 m 에 따른 자외선-가시광선(UV-VIS) 흡수 스펙트럼 측정 결과를 도시한 도면이다. 도 4에서 알 수 있듯이, 고용상의 광흡수체가 형성된 태양전지의 경우, $m=0$ 즉, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 광흡수체의 흡수 파장 내지 $m=1$ 즉, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 광흡수체의 흡수 파장 사이의 흡수 파장을 가짐을 알 수 있으며, m 이 감소할수록 흡수 파장이 증가함을 알 수 있다.
- [336]
- [337] (제조예 4)
- [338] 제조예 3에서, 제조예 1의 광흡수체 용액 대신, 제조예 2에서 제조된 광흡수체 용액을 사용한 것을 제외하고, 제조예 3과 동일하게 실시하여 광흡수체를 TiO_2 다공성 지지층에 코팅하였다. 도 5는 FTO 기판위 TiO_2 다공성 지지층에 형성된 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-m}\text{Br}_m)_3$ 광활성층의 m 에 따른 자외선-가시광선(UV-VIS) 흡수 스펙트럼 측정 결과를 도시한 도면이다. 이때, 도 5의 ' x '는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-m}\text{Br}_m)_3$ 의 $1-m$ 을 의미한다. 도 5에서 알 수 있듯이, Cl의 함량이 증가할수록 흡수 스펙트럼이 단파장으로 이동하는 거동을 보이며 광흡수체의 밴드갭이 증가됨을 알 수 있다.
- [339]
- [340] (비교예 3)
- [341] 광흡수체 용액 제조
- [342] 메틸암모늄이오다이드($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$)와 레드디오다이드(PbI_2)를 1:1의 몰비로 감마부티로락톤에 용해한 후, 60°C 에서 12시간 교반하여 40 중량%의 메틸암모늄레드트리이오다이드(Methylammonium leadtriiodide, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) 용액을 제조하였다.
- [343] 메틸암모늄크로라이드($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$)와 레드디크로라이드(PbCl_2)를 1:1의 몰비로 디메틸포름아미드(Dimethylformamide)에 용해한 후, 60°C 에서 12시간 교반하여 20중량%의 메틸암모늄레드트리카로라이드(Methylammonium leadtrichloride, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$) 용액을 제조하였다.
- [344] 이들 두 메틸암모늄레드트리이오다이드 용액과 메틸암모늄레드트리카로라이드 용액을 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3(1-m) : \text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3(m)$ 의 몰비가 $1(1-m):0(m)$, $0.7:0.3$ 또는 $0.4:0.6$ 이 되도록 혼합하여 메틸암모늄레드트리이오다이드크로라이드 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-m}\text{Cl}_m)_3$) 혼합 용액(이하, 광흡수체 용액)을 제조하였다.
- [345] 실시예 1에서, 제조예 1의 광흡수체 용액 대신, 제조된 메틸암모늄레드트리이오다이드크로라이드 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-m}\text{Cl}_m)_3$) 혼합 용액을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 실시하여 광흡수체를 TiO_2 다공성

지지층에 코팅하였다. 도 6은 FTO기판위 TiO_2 다공성 지지층에 형성된 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-m}\text{Cl}_m)_3$ 광활성층의 m 에 따른 자외선-가시광선(UV-VIS) 흡수 스펙트럼 측정 결과를 도시한 도면이다. 이때, 도 6의 'x='는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-m}\text{Cl}_m)_3$ 의 m 을 의미한다. 도 6과 같이 Cl의 함량이 증가하여도 광흡수 스펙트럼이 변화되지 않음을 알 수 있었다.

[346]

[347] (실시예 15)

[348] 감마부티로락톤과 다이메틸설폭사이드가 부피비로

8(감마부티로락톤):2(다이메틸설폭사이드)로 혼합된 혼합액에 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-m}\text{Br}_m)_3$ 화학식 기준 $m=0.1$ 이 되고 0.96 M 농도가 되도록, 메틸암모늄이오다이드($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$), 레드디이오다이드(PbI_2), 메틸암모늄브로마이드($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$) 및 레드디브로마이드(PbBr_2)를 용해한 후, 60 °C에서 12시간 교반하여, 0.96 M 농도의 $m=0.1$ 인 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-m}\text{Br}_m)_3$ 의 광흡수체 용액을 제조하였다.

[349]

상기 실시예 1 따른 방법으로 제조된 다공성 전자전달체가 형성된 다공성 전극을 이용하되 그 두께가 300 nm인 전극 상에, 제조된 광흡수체 용액(총 1ml, 다공성 전자전달체의 총 기공 부피 기준 최소 700% 이상)을 회전 중심에 일괄 도포(주입)하고, 3000 rpm으로 스핀 코팅을 시작하였다. 스핀 코팅 시간이 50초가 된 시점에 스핀 중인 다공성 전극의 회전 중심에 다시 비용매인 톨루엔(toluene) 1mL를 일괄 도포(주입)한 후, 5초 동안 스핀 코팅을 더 진행하였다. 스핀코팅이 수행된 후 100°C의 온도 및 상압 조건에서 30분 동안 건조하여 페로브스카이트 광흡수체를 형성하였다. 광흡수체 제조시 주변 환경은 25 °C의 온도 및 25%의 상대습도를 유지하였다. 또한 실시예 1의 방법에 따라 PTAA와 Au를 증착하고 태양전지 효율을 측정하였다.

[350]

실시예 15에서 제조된 태양전지의 광흡수체 형성 후 그 단면 및 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과, 필라 형태의 광흡수 구조체가 아닌, 두께가 300 nm인 광흡수체의 필름 형태의 광흡수 구조체가 제조됨을 확인하였다. 다공성 지지체를 덮는 광흡수체 필름이 제조된 경우, 단락전류밀도는 22 mA/cm², 개방전압은 1.08 V, 성능지수는 0.75 이었으며, 17.8 %의 발전 효율을 가짐을 확인하였다. 이를 통해, 필름 형태의 광흡수 구조체의 경우 현저하게 발전효율이 향상됨을 알 수 있다.

[351]

또한, 필름 형상의 광흡수 구조체일 경우에도, $\text{I}(1-m) : \text{Br}(m)$ 의 m 에 따라 표 2와 유사한 밴드갭 에너지 변화를 확인할 수 있었다. 또한, 필라 구조의 광흡수 구조체 대비 현저하게 향상된 발전 효율을 가지면서도, m 에 따라 표 1과 유사하게 m 이 0.35 미만에서 더욱 우수한 발전 효율을 가짐을 확인할 수 있었으며, m 에 따라 필라 구조의 광흡수 구조체와 유사 내지 보다 좋은 내습성을 가짐을 확인하였다.

[352]

이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일

뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

- [353] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구 범위뿐 아니라 이 특허 청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

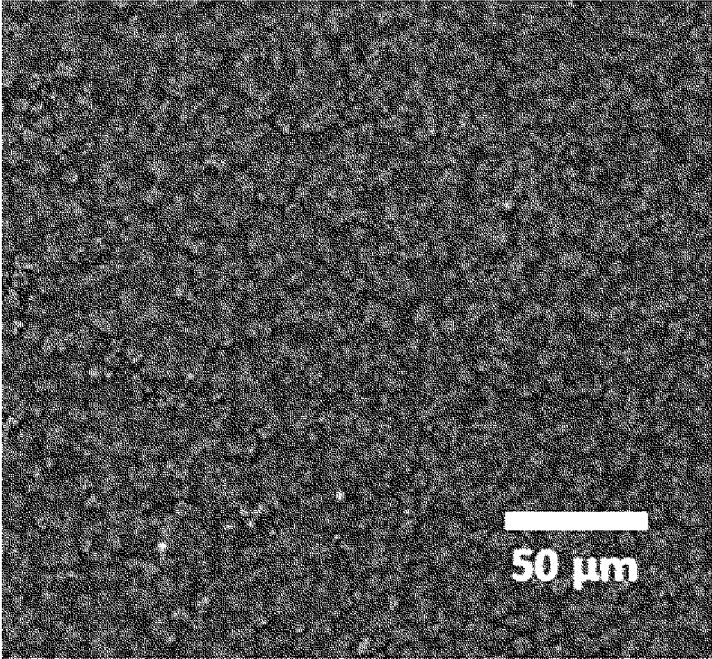
청구범위

- [청구항 1] 제1전극, 상기 제1전극 상에 위치하는 전자전달층, 광흡수체, 정공전달층 및 제 2전극을 포함하는 태양전지로서, 상기 광흡수체는 서로 상이한 조성을 갖는 둘 이상의 페로브스카이트 구조의 유기금속할로젠화물 고용체를 광 흡수체로 함유하는 것을 특징으로 하는 태양전지.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 고용체를 이루는 둘 이상의 유기-금속할로젠화물 중 일 유기-금속할로젠화물은 요오드화물이며 다른 일 유기-금속할로젠화물은 브롬화물이거나,
일 유기-금속할로젠화물은 브롬화물이며 다른 일 유기-금속할로젠화물은 염화물인 태양전지.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서,
상기 고용체를 이루는 둘 이상의 유기-금속할로젠화물 중 일 유기-금속할로젠화물은 하기 화학식 1을 만족하며, 다른 일 유기-금속할로젠화물은 화학식 2를 만족하는 태양전지.
(화학식 1)
 AMX_3
(화학식 1에서 A는 1가의 유기 암모늄 이온, 1가의 암모늄 이온 또는 Cs^+ 이며, M은 2가의 금속 이온이며, X는 Br이다)
(화학식 2)
 $A'M'X'_3$
(화학식 2에서 A'는 1가의 유기 암모늄 이온, 1가의 암모늄 이온 또는 Cs^+ 이며, M'은 2가의 금속 이온이며, X'는 I 또는 Cl이다)
- [청구항 4] 제 1항에 있어서,
상기 고용체는 하기 화학식 3을 만족하는 태양전지.
(화학식 3)
 $A''M''(X_{1(1-m)}X_{2(m)})_3$
(화학식 3에서 A''는 1가의 유기 암모늄 이온, 1가의 암모늄 이온 또는 Cs^+ 이며, M''은 2가의 금속 이온이며, X_1 은 I 또는 Cl이며, X_2 는 Br이며, m은 $0 < m < 1$ 인 실수이다)
- [청구항 5] 제 4항에 있어서,
상기 화학식 3에서, m은 $0 < m \leq 0.5$ 의 실수인 태양전지.
- [청구항 6] 제 1항에 있어서
상기 태양전지가 25 °C 및 상대습도 55 %의 항온항습 상태로 100시간 동안 방치하였을 때 발전효율이 초기 값 대비 18 % 이상으로 유지되는 태양전지.

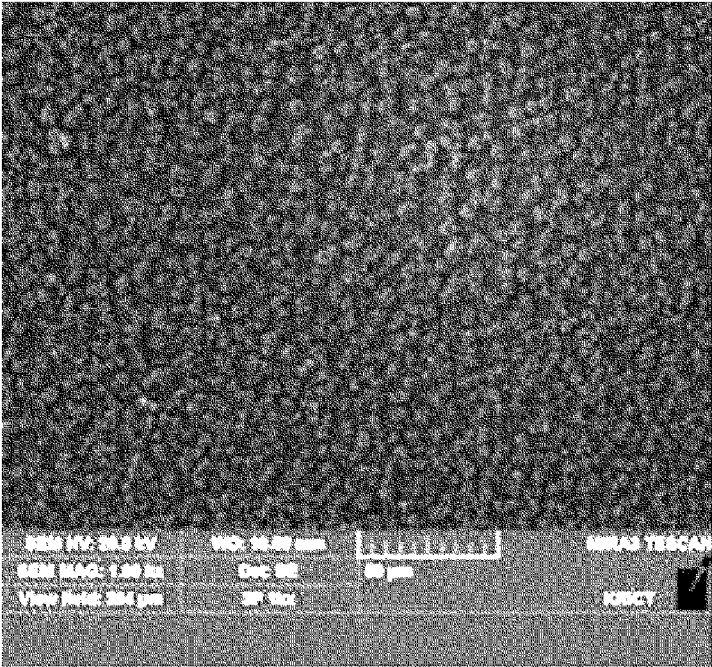
- [청구항 7] 제 1항에 있어서,
상기 고용체는 하기 화학식 3을 만족하는 태양전지.
(화학식 3)
$$A^+M^+(X_{1(1-m)}X_{2(m)})_3$$

(화학식 3에서 A⁺는 1가의 유기 암모늄 이온, 1가의 암모늄 이온 또는 Cs⁺이며, M⁺은 2가의 금속 이온이며, X₁은 I 또는 Cl이며, X₂는 Br이며, m은 0<m<0.35인 실수이다)
- [청구항 8] 제 5항에 있어서,
상기 화학식 3에서, m는 0<m≤0.3인 실수인 태양전지.
- [청구항 9] 제 2항에 있어서,
상기 고용체에 함유되는 서로 상이한 할로젠 이온의 원소비에 의해 조절된 칼라를 갖는 태양전지.
- [청구항 10] 제 1에 있어서,
상기 전자전달층은 다공성 금속산화물층이며, 상기 광흡수체는 상기 다공성 금속산화물층의 기공을 채우는 태양전지.
- [청구항 11] 제 10항에 있어서,
상기 태양전지는 광흡수체로 기공이 채워진 다공성 금속산화물층으로부터 연장된, 광흡수체 박막, 광흡수체 필라(pillar) 또는 광흡수체 박막상 돌출된 광흡수체 필라의 형태를 갖는 광흡수 구조체를 더 포함하는 태양전지.

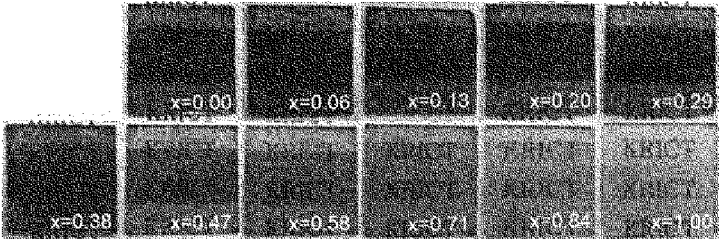
[Fig. 1]



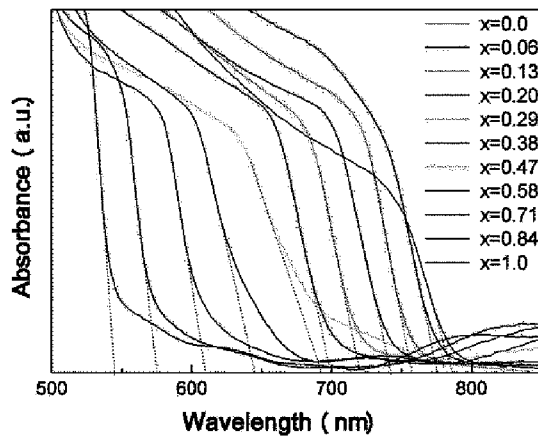
[Fig. 2]



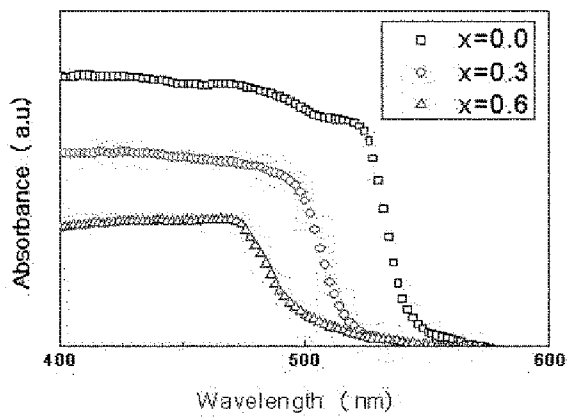
[Fig. 3]



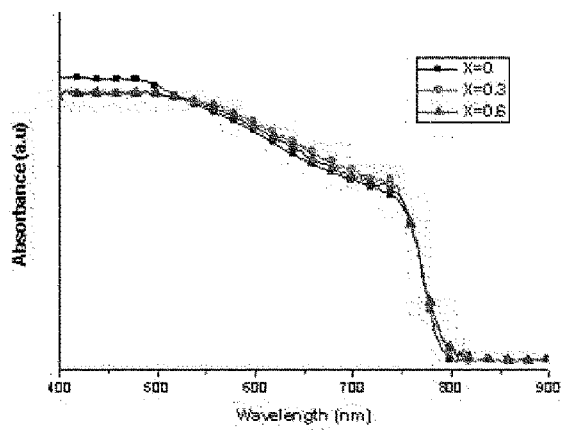
[Fig. 4]



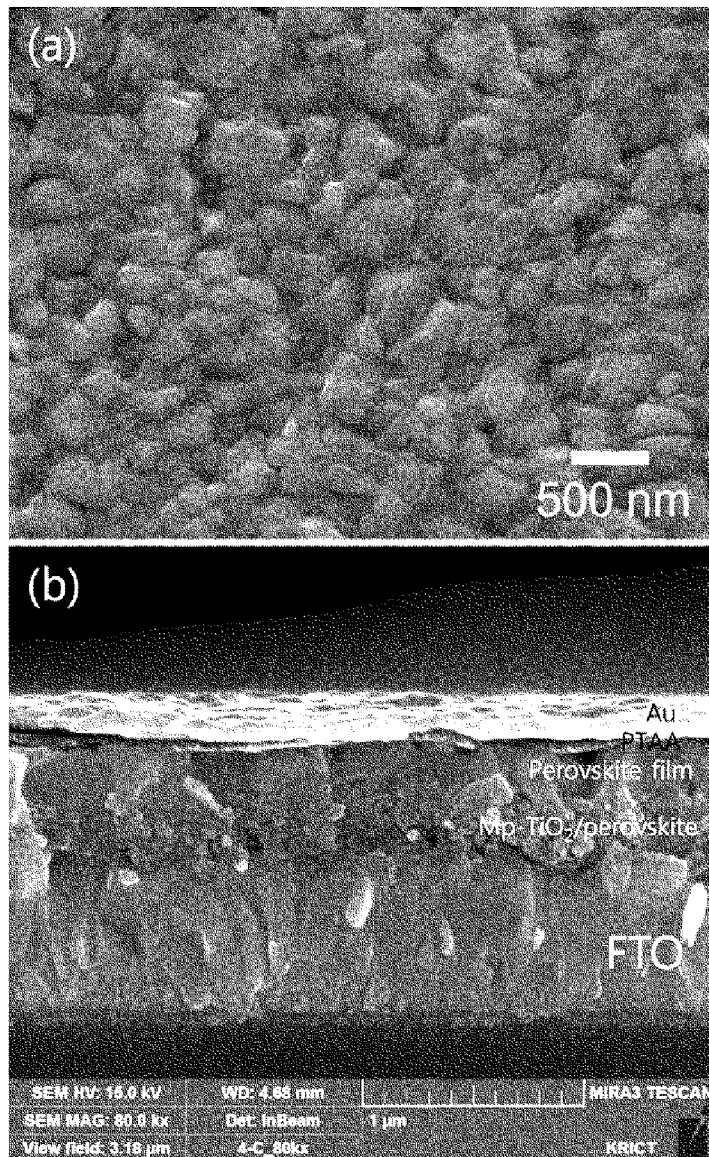
[Fig. 5]



[Fig. 6]



[Fig. 7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/000330**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01L 31/042(2006.01)i, H01L 51/42(2006.01)i**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L 31/042; H01L 31/06; H01L 31/04; H01L 51/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: perovskite, light, absorption, organic, metal, halogen, perovskite, solar, photovoltaic, absorb*, organic, metal, halogen

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-156307 A (NATL INST OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY METI) 08 June 2001 See abstract, claim 1, paragraphs [0001]-[0011] and [0013]-[0019].	1-11
A	KR 10-1116250 B1 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 09 March 2012 See paragraphs [0094]-[0111] and figure 1.	1-11
A	KR 10-1172374 B1 (RESEARCH & BUSINESS FOUNDATION SUNGKYUNKWAN UNIVERSITY) 08 August 2012 See abstract, claims 1, 11, paragraphs [0006]-[0018], [0039]-[0063] and figures 1-3.	1-11
A	KR 10-1168227 B1 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 30 July 2012 See paragraphs [0061]-[0080] and figure 1.	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 APRIL 2014 (21.04.2014)

Date of mailing of the international search report

22 APRIL 2014 (22.04.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/000330

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2001-156307 A	08/06/2001	JP 3505568 B2	08/03/2004
KR 10-1116250 B1	09/03/2012	NONE	
KR 10-1172374 B1	08/08/2012	NONE	
KR 10-1168227 B1	30/07/2012	CN102834929 A	19/12/2012
		EP 2560212 A2	20/02/2013
		JP 2013-520767A	06/06/2013
		US 2013-0065354 A1	14/03/2013
		WO 2011-102677 A2	25/08/2011
		WO 2011-102677 A3	12/01/2012

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01L 31/042(2006.01)i, H01L 51/42(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01L 31/042; H01L 31/06; H01L 31/04; H01L 51/42 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 페로브스카이트, 광, 흡수, 유기, 금속, 할로젠, perovskite, solar, photovoltaic, absorb*, organic, metal, halogen		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JP 2001-156307 A (NATL INST OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY METI) 2001.06.08 요약, 청구항 1, 단락 [0001]-[0011] 및 단락 [0013]-[0019] 참조.	1-11
A	KR 10-1116250 B1 (한국화학연구원) 2012.03.09 단락 [0094]-[0111] 및 도면 1 참조.	1-11
A	KR 10-1172374 B1 (성균관대학교산학협력단) 2012.08.08 요약, 청구항 1, 11, 단락 [0006]-[0018], [0039]-[0063] 및 도면 1-3 참조.	1-11
A	KR 10-1168227 B1 (한국화학연구원) 2012.07.30 단락 [0061]-[0080] 및 도면 1 참조.	1-11
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2014년 04월 21일 (21.04.2014)		국제조사보고서 발송일 2014년 04월 22일 (22.04.2014)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 유병철 전화번호 +82-42-481-8594 

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2014/000330

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2001-156307 A	2001/06/08	JP 3505568 B2	2004/03/08
KR 10-1116250 B1	2012/03/09	없음	
KR 10-1172374 B1	2012/08/08	없음	
KR 10-1168227 B1	2012/07/30	CN102834929 A	2012/12/19
		EP 2560212 A2	2013/02/20
		JP 2013-520767A	2013/06/06
		US 2013-0065354 A1	2013/03/14
		WO 2011-102677 A2	2011/08/25
		WO 2011-102677 A3	2012/01/12