

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0134335

(43) 공개일자 2022년10월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07F 15/00 (2006.01) C08K 13/02 (2006.01)

C09D 5/00 (2006.01) C09D 7/40 (2018.01)

H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/42 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C07F 15/0086 (2013.01)

C08K 13/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0039864

(22) 출원일자 2021년03월26일

심사청구일자 2021년03월26일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

권태혁

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원

황은혜

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원

(74) 대리인

오위환, 나성곤, 정기택

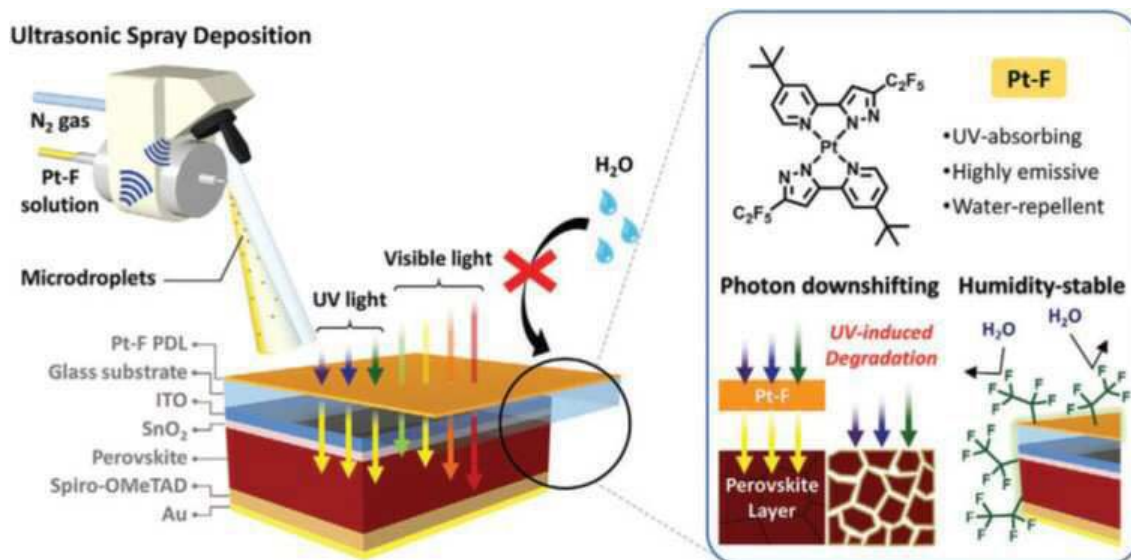
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체 및 이를 이용한 초음파 스프레이 코팅 방법

(57) 요약

본 발명은 페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체 및 이를 이용한 초음파 스프레이 코팅에 관한 것으로, 수분으로부터 보호하고, 자외선을 차단하여 가시광선으로 변환시킴에 따라 수분 안정성 및 습도 안정성, 광하향변환효율을 높이고, 초음파 스프레이 코팅은 용액의 미립자화를 통해 분자간 응집을 막음으로써 발광양자효율을 극대화할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09D 5/00 (2019.08)
C09D 7/40 (2018.01)
H01L 51/0003 (2013.01)
H01L 51/0087 (2013.01)
H01L 51/4213 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711104320
과제번호	2017M1A2A2087813
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발(R&D)
연구과제명	실내 저조도 구동형 모니리틱 자가 충전 광화학 전원 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2021.01.20 ~ 2022.01.19

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711116273
과제번호	2016M1A2A2940910
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발(R&D)
연구과제명	열/광/수에 안정한 다색 염료 및 저차원 탄소소재 전극개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2020.04.01 ~ 2021.07.31

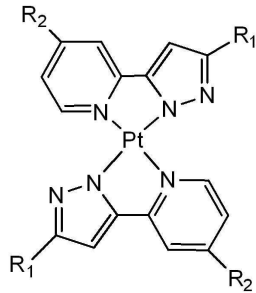
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1의 구조를 갖는 페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체;

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R₁ 은 펜타플루오로에틸(CF₃CF₂-; C₂F₅-) 또는 트리플루오로메틸(CF₃-)이고,

R₂ 는 메틸(H₃C-; Me-), 메톡시(H₃CO-; MeO-), 에톡시(H₅C₂O-; EtO-), 이소프로필(H₇C₃-; ⁱPr-), 또는 tert-부틸(H₉C₄-; ^tBu-)이다.

청구항 2

제 1항을 따르는 페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체를 이용한 초음파 스프레이 코팅 방법.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 초음파 스프레이 코팅 방법은,

- 유기금속 복합체를 제조하는 단계;
 - 상기 유기금속 복합체를 무수 클로로포름(Anhydrous chloroform) 또는 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF)에 희석하는 단계;
 - 상기 희석한 희석 용액을 초음파 노즐에 공급하는 단계; 및
 - 초음파 에너지로 공급한 희석 용액을 분무화하여 압축된 운반 가스를 이용해 기판을 코팅하는 단계;
- 를 포함하는 페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체를 이용한 초음파 스프레이 코팅 방법.

청구항 4

제 3항에 있어서,

- 단계를 반복하는 스프레이 코팅 사이클을 적어도 1회 이상 수행하는 것을 포함하는 초음파 스프레이 코팅 방법.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 회석 용액은 농도가 0.001wt%이고, 초음파 에너지는 180 kHz 이고, 운반 가스는 질소 가스이고, 압축된 압력은 3.0 psi이고, 반복하는 스프레이 코팅 사이클이 12 회인 것을 포함하는 초음파 스프레이 코팅 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기금속 복합체에 관한 것으로, 보다 상세하게는 수분으로부터 보호하고, 자외선을 차단하여 가시광선으로 변환시키는 페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체 및 이를 이용한 초음파 스프레이 코팅 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 페로브스카이트 태양전지(Perovskite solar cells)가 저렴한 제조 단가와 급격한 효율 성장세를 바탕으로 활발히 연구되고 있으며, 최대 25% 이상의 높은 광전변환효율(Power conversion efficiency)을 달성하고 있다. 그러나, 페로브스카이트 태양전지는 인체에 유해한 납(Pb)을 다량 함유할 뿐만 아니라 자외선과 수분 등에 노출되었을 때 안정성이 매우 떨어진다는 치명적인 문제가 있어 상용화에 어려움을 겪고 있다.

[0004] 그중 페로브스카이트 태양전지의 안정성 문제를 해결하기 위한 전략으로, 페로브스카이트의 조성 및 소자 구성 최적화를 통해 안정성을 근본적으로 향상하거나 유리막 소자를 캡슐화(Encapsulation)함으로써 주변 환경에 의한 열화(Degradation)를 막는 등의 연구가 보고되었다. 하지만 이러한 접근은 소자 제작 공정을 복잡하게 만들어 비용을 크게 높일 뿐만 아니라 여러 요인에 의한 효율 감소를 복합적으로 극복하기 어려워 다양한 소자에 널리 이용할 수 없는 문제점이 있다. 이러한 관점에서 최근 상대적으로 간단한 공정을 통해 자외선에 대한 안정성을 높임과 동시에 추가적인 광전변환효율 향상까지 달성하는 광하향변환(Photon downshifting) 전략이 주목받았으나, 여전히 수분 안정성을 함께 개선할 수 없다는 한계를 가지고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 상기한 바와 같이 종래 기술의 단점 및 문제점을 개선하기 위한 것으로, 자외선에 대한 안정성과 광하향변환 효율을 현저히 높이면서도, 수분 노출 시에 발생하는 문제점을 방지하고자 높은 발수성 효과를 갖는 유기금속 복합체를 제공하는 데에 목적이 있다.

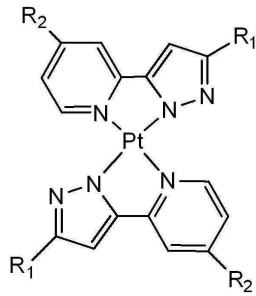
[0007] 또한, 종래의 복잡하고 고비용의 소자 제작 공정을 개선 하기 위한 것으로, 복잡한 제작 공정을 간소화하고, 보다 경제적인 페로브스카이트 태양전지 초음파 스프레이 코팅 방법을 제공하고자 한다.

[0008] 본 발명이 해결하고자 하는 과제들은 이상에서 언급된 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기와 같은 본 발명의 목적을 달성하기 위해서, 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체는 하기 화학식 1의 구조를 갖는 페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체일 수 있다.

[0012] [화학식 1]



[0013]

[0014] 상기 화학식 1에서,

[0015] R_1 은 펜타플루오로에틸(CF_3CF_2- ; C_2F_5-) 또는 트리플루오로메틸(CF_3-) 이고, R_2 는 메틸(H_3C- ; $Me-$), 메톡시(H_3CO- ; $MeO-$), 에톡시(H_5C_2O- ; $EtO-$), 이소프로필(H_7C_3- ; $iPr-$), 또는 tert-부틸(H_9C_4- ; $tBu-$) 이다.

[0017] 한편, 화학식 1의 구조를 갖는 페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체를 이용한 초음파 스프레이 코팅 방법을 포함한다.

[0018] 본 발명의 일 실시형태에서, 초음파 스프레이 코팅 방법은, a) 유기금속 복합체를 제조하는 단계, b) 상기 유기금속 복합체를 무수 클로로포름(Anhydrous chloroform) 또는 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF)에 희석하는 단계, c) 상기 희석한 희석 용액을 초음파 노즐에 공급하는 단계 및 d) 초음파 에너지로 공급한 희석 용액을 분무화하여 압축된 운반 가스를 이용해 기판을 코팅하는 단계를 포함할 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시형태에서, d) 초음파 에너지로 공급한 희석 용액을 분무화하여 압축된 운반 가스를 이용해 기판을 코팅하는 단계를 반복하는 스프레이 코팅 사이클을 적어도 1회 이상 수행하는 것을 포함할 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 희석 용액은 농도가 0.001wt% 이고, 초음파 에너지는 180 kHz 이고, 운반 가스는 질소 가스이고, 압축된 압력은 3.0 psi이고, 반복하는 스프레이 코팅 사이클이 12 회인 것을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 따른 페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체는 단일 물질과 단일 공정만으로도 페로브스카이트 태양전지의 광전변환효율 및 안정성을 높일 수 있는 효과가 있다.

[0023] 본 발명에 따른 초음파 스프레이 코팅 방법은 가공성이 우수하며 박막 두께 제어, 광하향변환 효율을 높이고, 단락 광전류 밀도를 증가시켜 자외선을 가시광선으로 선택적으로 변환 가능한 효과가 있다.

[0024] 또한, 자외선 차단 효과를 통해 자외선에 의한 분해를 막을 수 있고, 수분에 대한 안정성을 높이며, 광하향변환층의 발수성을 갖게 하여 습도 안정성을 현저히 높일 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체를 이용한 광하향변환 및 수분 차단을 나타내는 개략도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체를 밀도범함수 이론을 통해 설계한 뼈대 구조를 나타내는 도면이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 초음파 스프레이 코팅으로 제작한 페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체 박막의 UV-vis 흡수 및 방출 스펙트럼(a), 스프레이 사이클 수에 따른 페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체 박막의 투과율 및 방출 강도(b), 코팅 종류별 박막 층의 2D-GIWAXD 이미지를 나타내는 도면

이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 탈기된 THF에서 페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체의 정규화된 UV-vis 흡수 및 방출 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체 광하향변환층 유무에 따른 유리 기판의 투과율(좌)과 확산 반사 액세서리를 사용하여 측정하는 개략도(우)를 나타내는 도면이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 초음파 스프레이 코팅의 사이클 수에 따른 페로브스카이트 태양전지의 정규화된 단락 광전류 밀도를 나타내는 도면이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체를 코팅한 페로브스카이트 태양전지의 효율 향상을 나타내는 도면이다.

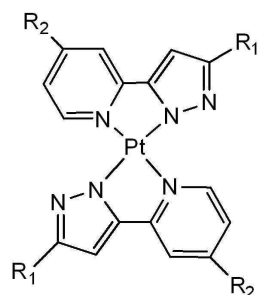
도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체를 코팅한 페로브스카이트 태양전지의 안정성 향상을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들에 의한 페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체 및 이를 이용한 초음파 스프레이 코팅 방법에 대하여 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0028] 또한, 제1 및 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다. 한편, 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 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.
- [0029] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명한다.
- [0030] 상술한 바와 같이, 종래의 페로브스카이트 태양전지는 인체에 유해한 납(Pb)을 다량 함유할 뿐만 아니라 자외선과 수분 등에 노출되었을 때 안정성이 매우 떨어지는 문제가 있다. 또한 안정성 문제를 해결하기 위한 전략으로 페로브스카이트의 조성과 소자 구성 최적화를 이루는 기술은 소자 제작 공정을 복잡하게 만들어 비용을 크게 높이고, 태양전지의 효율 감소를 극복하기 어려워 다양한 소자에 널리 이용할 수 없는 문제점이 있었다. 또한 종래의 광하향변환 전략은 수분 안정성을 함께 개선할 수 없는 문제점이 있었다.
- [0031] 기본적으로 Pt(II) 복합체는 평면사각형 분자기하(Square-planar molecular geometry) 특성을 지니고 있어 분자간 응집이 강하게 일어난다. 이러한 특성으로 인해 Pt(II) 복합체 박막 제작 시 분자간 상호작용에 의해 다음과 같은 문제가 발생할 수 있다.
- [0032] 첫째, 흡광 및 발광 특성에 강한 적색편이(Redshift)가 발생하므로 선택적인 자외선 흡수가 어렵다.
- [0033] 둘째, 발수성 작용기를 도입할 경우 유기용매 용해도가 급격하게 떨어져 용액 공정성(solution processability)이 좋지 않다.
- [0034] 셋째, 자가소광(Self-quenching)이 심화됨에 따라 발광 양자효율(Photoluminescence quantum efficiency; PLQY)이 감소한다.
- [0035] 상기와 같은 문제점으로 인해 강한 발수성과 자외선을 가시광선으로 변환하는 특성을 지닌 Pt(II) 복합체를 만드는 것은 대단히 어렵다. 하지만 이러한 문제점을 개선할 경우 높은 화학적 안정성 및 뛰어난 발광특성의 장점을 동시에 지닐 수 있으므로 광하향변환 물질로 이용하기에 적합할 수 있다.

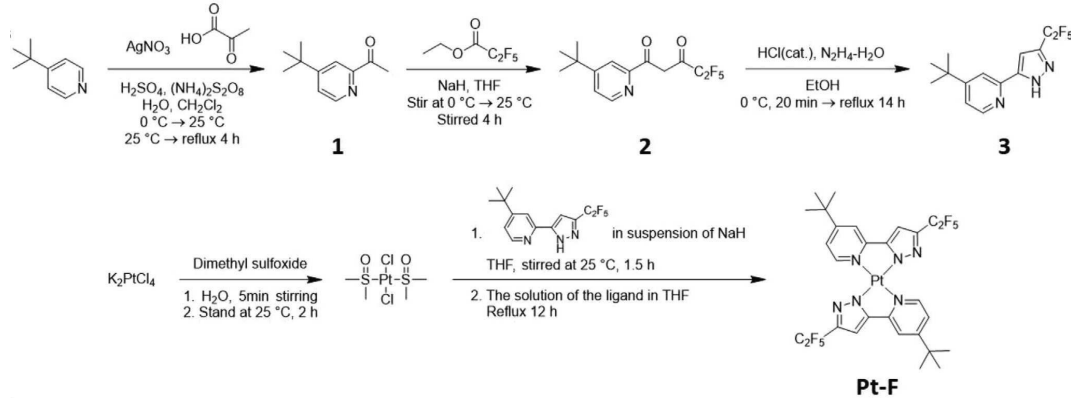
- [0037] 이에 본 발명은 다음 사항을 고려하여 광하향변환 효율 및 발수성을 동시에 구현하는 유기금속 복합체를 개발하였다.
- [0038] 첫째, 밀도범함수 이론(Density functional theory; DFT) 계산 기반의 리간드 튜닝을 통해 자외선 흡광 및 가시광선 발광 특성을 지니게 한다.
- [0039] 둘째, 리간드에 알킬 사슬과 플루오린화 알킬 사슬을 모두 도입하여 강한 발수성을 지니면서도 상대적으로 개선된 용액 공정성을 지니게 한다.
- [0040] 셋째, 박막 제조 시 초음파 에너지를 이용한 용액 미립자화를 통해 분자간 응집을 막음으로써 발광 양자효율(Photoluminescence quantum efficiency; PLQY)을 극대화 한다.
- [0042] 도 2를 참조하면, 밀도범함수 이론을 통해 Pt(II) 복합체의 HOMO 및 LUMO 분포를 확인하여, HOMO가 위치하는 리간드에 전자 받개 작용기(Electron withdrawing group; EWG)를 도입, LUMO가 위치하는 리간드에 전자 주개 작용기(Electron donating group; EDG)를 도입하였고, 이를 통해 각각 HOMO 에너지 준위를 낮추고, LUMO 에너지 준위를 끌어올림으로써 흡광/발광의 청색편이를 이루고자 하였다.
- [0043] 이를 통해 에너지 밴드 갭이 확대되는 결과를 얻었으며 선택적으로 자외선을 흡수할 수 있는 Pt(II) 복합체의 뼈대 구조를 설계하였다.
- [0044] 더 나아가 발수성과 공정성을 함께 높이기 위해 EDG와 EWG에 해당하는 작용기를 설계하였다.
- [0045] 강한 EWG인 동시에 발수성이 뛰어난 작용기를 HOMO가 위치하는 리간드에 도입하였고, 전자 주개 역할과 더불어 유기용매 용해도를 개선할 수 있는 작용기를 LUMO 위치에 EDG로 도입하였다.
- [0047] 이에 본 발명은 하기 화학식 1의 구조를 갖는 유기금속 복합체를 페로브스카이트 태양전지 코팅에 적용함으로써 상술한 문제점의 해결을 모색하였다.

화학식 1



- [0049]
- [0050] 상기 화학식 1에서, R₁은 펜타플루오로에틸(CF₃CF₂-; C₂F₅-) 또는 트리플루오로메틸(CF₃-)이고, 바람직하게는 펜타플루오로에틸(CF₃CF₂-; C₂F₅-)이다.
- [0051] 또한 화학식 1의 R₂는 메틸(H₃C-; Me-), 메톡시(H₃CO-; MeO-), 에톡시(H₅C₂O-; EtO-), 이소프로필(H₇C₃-; ⁱPr-), 또는 tert-부틸(H₉C₄-; ^tBu-)이고, 바람직하게는 tert-부틸(H₉C₄-; ^tBu-)이다.
- [0053] <페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체의 제조방법>
- [0054] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체의 합성 방법은 다음과 같다.
- [0055] 먼저 기존 문헌에 따라 4-tert-butyl-2-acetylpyridine(1)을 제조한다. Pentafluorinated 1-(4-

tertbutylpyridin-2-yl)-4,4,5,5,5-pentafluoropentane-1,3-dione(2)은 제조된 (1)과 ethyl pentafluoropropionate의 교차 클라이젠 축합에 의해 얻는다. 4-(tert-butyl)-2-(3-(perfluoroethyl)-1H-pyrazol-5-yl)pyridine 리간드(3)는 Knorr pyrazole 반응에 (2)를 사용하여 합성한다. 이후 Pt(DMSO)₂Cl₂ 백금 전구체를 NaH로 탈양성자화된 리간드(3)를 2 당량으로 처리하여 유기금속 복합체를 합성하였다.



[0057]

[0059] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체는 분자의 응집을 최소화하기 위해서 낮은 농도의 용액을 높은 초음파 에너지를 이용하여 분무화(Nebulization) 함으로써 초미립자 형태로 코팅을 할 수 있다.

[0060] 초음파 스프레이 코팅은 반복적인 코팅이 가능한 장점이 있어 박막 두께를 용이하게 조절할 수 있다. 하기 표 1은 초음파 스프레이 코팅의 사이클 횟수에 따른 평균 박막 두께를 나타내는 것이다.

표 1

[0061]

Number of USD cycles	Average thickness [nm]
6	24.4
9	35.3
12	46.2
15	52.7

[0062] 이러한 특성을 바탕으로 페로브스카이트 태양전지의 흡광을 방해하지 않으면서도 자외선에 대한 활용성을 극대화할 수 있는 페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체 박막을 제작할 수 있다.

[0064] <페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체의 제조방법>

[0065] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체를 이용한 페로브스카이트 태양전지 코팅 방법은 다음과 같다.

- [0066] a) 유기금속 복합체를 제조하는 단계;
- [0067] b) 상기 유기금속 복합체를 무수 클로로포름(Anhydrous chloroform) 또는 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF)에 희석하는 단계;
- [0068] c) 상기 희석한 희석 용액을 초음파 노즐에 공급하는 단계;
- [0069] d) 초음파 에너지로 공급한 희석 용액을 분무화하여 압축된 운반 가스를 이용해 기판을 코팅하는 단계

[0071] a 단계의 유기금속 복합체를 제조하는 단계는, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체의 제조방법을 포함한다.

- [0072] b 단계의 회석하는 단계는 a 단계에서 제조된 유기금속 복합체를 무수 클로로포름(Anhydrous chloroform) 또는 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF)에 회석한다. 무수 클로로포름과 테트라하이드로퓨란은 유기금속 복합체를 잘 용해하는 동시에 코팅 과정에서 쉽게 휘발될 수 있는 유기용매로써, 높은 휘발성을 갖는 디클로로메탄과 높은 유기금속 복합체 용해도를 갖는 톨루엔이 더욱 이용될 수 있다. 회석 용액의 농도는 0.001 내지 0.01 wt% 일 수 있으며 바람직하게는 0.001wt% 인 것을 포함한다. 농도가 0.001 wt% 미만일 경우 코팅 시간이 늘어남에 따라 장시간 유기용매 노출에 의한 페로브스카이트 소자 효율 저하가 유도될 수 있고, 0.01 wt% 초과일 경우 백금복합체가 녹지 않고 석출될 수 있어 코팅에 적합하지 않을 수 있다.
- [0073] c 단계의 공급하는 단계는 b 단계에서 제조된 회석 용액을 초음파 노출에 공급하는데, 이때 회석 용액을 일정한 유량으로 공급하는 것을 포함한다.
- [0074] d 단계의 코팅하는 단계는 공급 받은 회석 용액을 일정한 진동수의 초음파 에너지로 통해 분무화한다. 이때 초음파 에너지는 120 내지 180 kHz 일 수 있으며 바람직하게는 180 kHz 인 것을 포함한다. 초음파 에너지가 120 kHz 미만일 경우 백금복합체의 응집을 충분히 막을 수 없어 발광 특성이 다소 약해질 수 있으며, 180 kHz 초과일 경우 백금복합체의 화학적 구조에 영향을 줄 수 있다. 회석 용액을 분무화시킨 후 초미립자 형태로써 일정한 스프레이 노즐 속도로 코팅하는 것을 포함한다. 운반 가스가 포함되며 운반 가스로는 질소 및 아르곤으로 이루어진 비반응성 기체 그룹에서 적어도 하나가 이용될 수 있으며 바람직하게는 질소 가스이다. 이때 운반 가스의 압력은 2.0 내지 5.0 psi 일 수 있으며 바람직하게는 3.0 psi 인 것을 포함한다. 가스 압력이 2.0 psi 미만일 경우 기판 위에 정확한 분사가 어려우며, 5.0 psi 초과일 경우 기판에 도달하는 용액이 밀집됨에 따라 백금복합체의 응집을 유발할 수 있다.
- [0075] a, b, c, d 단계의 전체 공정은 코팅 대상인 기판 등이 부착되는 스테이지를 가열하지 않고, 주변 공기 조건에서 수행되는 것을 포함한다.
- [0076] 또한 사용자가 원하는 박막 두께에 따라 d 단계의 코팅 단계를 반복하는 스프레이 코팅 사이클을 포함할 수 있으며 스프레이 코팅 사이클의 횟수가 증가할 수록 박막의 두께가 증가하고, 이때 코팅 사이클 수는 페로브스카이트 태양전지의 광하향변환율을 제조할 때 6 내지 18 회일 수 있으며 바람직하게는 최적화된 12 회인 것을 포함한다. 6 회 미만일 경우 광하향변환 효과를 보기 어려우며, 18 회 초과일 경우 페로브스카이트 소자의 용매 노출 시간이 길어짐에 따라 소자 효율 저하가 유도될 가능성이 있다.
- [0078] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체의 유형별 광물리적 특성을 UV-가시광 흡수 및 광발광(photoluminescence, PL) 분광법을 통해 조사한 결과를 아래 표에 나타내었다.

표 2

[0080]	λ_{abs} [nm]	λ_{em} [nm]	밴드갭 [eV]	스토크스 이동 [nm]	Φ_{PL} [%]
용액	370,385	443,470	3.01	58	0.05
초음파 스프레이 코팅	462	575	2.45	113	76.63
스핀 코팅	468	605	2.28	137	19.20

- [0082] 밴드갭은 흡수 및 방출 스펙트럼의 교차점, Φ_{PL} 은 적분구에 의해 측정된 절대 광발광 양자 효율을 의미하며, 용액은 탈기된 THF 용액(20×10^{-6} M)이고, 초음파 스프레이 코팅 및 스핀 코팅은 각각 초음파 스프레이 코팅 및 스핀 코팅을 사용하여 퀴즈(quartz)에 코팅된 박막을 의미한다.
- [0083] 도 3 및 도 4를 참조하면, 370 및 462 nm에서 최대 파장을 갖는 흡광 밴드는 THF 용액 및 페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체의 고체 박막에서 각각 관찰되었다.
- [0084] 페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체는 완전히 용해된 용액 상태에서는 발광 특성이 거의 보이지

않았지만, 박막 형태는 페로브스카이트 층의 흡광 범위와 잘 겹치는 575 nm 에서 강한 발광 특성을 나타냈다.

- [0085] 리간드의 불용성 플루오로 알킬 사슬은 기존 용액 기반 공정인 스핀 코팅을 사용하는 경우 낮은 가공성을 유발하였으며 박막의 두께 제어 및 방출 특성의 효율을 극대화 하기 위해 초음파 스프레이 코팅이 유용한 것을 확인하였다.
- [0086] 도 5를 참조하면, 초음파 스프레이 코팅 사이클 수가 증가함에 따라 $\lambda < 460$ nm 에서만 페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체 박막 투과율의 점진적인 감소가 관찰되었으며, 이는 초음파 스프레이 코팅된 페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체 광하향변환층이 $\lambda > 460$ nm 에서 페로브스카이트 태양전지의 입사광 흡수를 방해하지 않음을 나타낸다.
- [0087] 도 3의 (b)를 통해 580 nm(최대 λ_{em})에서 페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체 박막의 발광 강도는 초음파 스프레이 코팅의 사이클 횟수가 증가함에 따라 점진적으로 증가한 반면에 460 nm(MLCT 영역)에서의 투과율은 감소하였다. 또한 페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체 박막의 평균 두께는 표 1을 참조하면, 초음파 스프레이 코팅 사이클 6 내지 15일 때 24.4 nm 에서 52.7 nm 로 연속적으로 증가하였다. 이는 초음파 스프레이 코팅이 응집 유발 방출 소멸을 약화시키지 않고 박막의 두께는 용이하게 제어할 수 있는 것을 포함한다.
- [0088] 결국 분자 응집에 의한 적색편이와 자가소광이 줄어들었으므로 기존의 스핀 코팅으로 제작한 페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체 박막 대비 초음파 스프레이 코팅으로 제작한 페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체 박막이 다음과 같은 분광학적 특성의 차이를 나타낸다.
- [0089] 흡수/발광 파장에서 초음파 스프레이 코팅은 462 nm 흡수 / 575 nm 발광, 스핀 코팅은 468 nm 흡수 / 605 nm 발광이고, 양자효율(Photoluminescence quantum efficiency; PLQY)은 초음파 스프레이 코팅은 76.63%, 스핀 코팅은 19.20% 이다.
- [0090] 따라서 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체를 통해 박막을 제작하는 경우, 기존의 스핀 코팅에 비해 초음파 스프레이 코팅 방법으로 제작하는 것이 광하향변환 효율을 높일 수 있다.
- [0092] 페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체를 이용한 페로브스카이트 태양전지의 성능을 확인하기 위해 두 가지 타입의 페로브스카이트 재료를 사용하여 태양전지를 제작하였다. 혼합 할로겐화 페로브스카이트인 $(FA_{0.71}MA_{0.29})Pb(I_{0.71}Br_{0.11}Cl_{0.18})_3$ 와 삼중 양이온 혼합 할로겐화 페로브스카이트인 $Cs_{0.05}(FA_{0.90}MA_{0.10})_{0.95}Pb(I_{0.90}Br_{0.10})_3$ 이다. 페로브스카이트 태양전지는 glass/ITO/SnO₂/perovskite/spiro-OMeTAD/Au 로 구성되는 것으로 제작되었으며, SnO₂ 와 spiro-OMeTAD 각각 전자수송층(ETL) 및 정공 수송층(HTL)으로 사용되었다.
- [0093] 도 6을 참조하면, 페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체 코팅 전후의 페로브스카이트 태양전지의 단락-회로 광전류 밀도의 변화를 기반으로 초음파 스프레이 코팅의 사이클 수가 12 회인 경우의 46 nm 두께가 가장 높은 효율의 광하향변환 효과를 나타낸 것을 확인하였다.
- [0094] 도 7을 참조하면, 혼합 할로겐화 페로브스카이트 태양전지의 경우 평균 전력 변환 효율(PCE)이 18.3 %에서 19.4 % 로 증가하였고, 단락 광전류 밀도(J_{sc})는 23.2 mA cm^{-2} 에서 24.2 mA cm^{-2} 로 증가하였고, 삼중 양이온 혼합 할로겐화 페로브스카이트 태양전지의 경우 전력 변환 효율(PCE)이 21.4 % 에서 22.0 %로 증가하였고, 단락 광전류 밀도(J_{sc})는 23.3 mA cm^{-2} 에서 23.9 mA cm^{-2} 로 증가하였다. 전력 변환 효율과 단락 광전류 밀도의 증가는 페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체에서 페로브스카이트 층으로 광하향변환과 일치하며, 자외선을 가시광선으로 선택적으로 변환하는 것을 의미한다.
- [0096] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체 및 이를 이용한 페로브스카이트 태양전지 초음파 스프레이 코팅 방법으로 코팅된 광하향변환층이 다양한 노화 조건에서 태양전지의 장기 안정성을 향상시킨다.
- [0097] 본 발명에 일 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체 박막은 UV-vis 흡수 분광법에 의

해 9일 동안 연속적인 자외선 조사와 습도(RH = 80 내지 90 %) 노출 모두에 안정화 되며 전체 기간 동안 페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체 광하향변환층의 유효성을 확인하였다.

[0098] 그러나 비교대상인 PMMA를 이용한 박막은 UV 및 습도 노화 조건에서 뚜렷한 분해 및 수분에 의한 팽창을 나타내었다. PMMA의 수분 팽창은 FTIR 스펙트럼에서 O-H 피크가 관찰되었고, 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체 박막은 해당 피크가 관찰되지 않았다.

[0099] 도 8을 참조하면, UV의 연속 조사 하에서 노화를 측정하는 것은 1.25 mW cm^{-2} 의 조사 강도로 365 nm UV 램프를 사용하여 질소가 채워진 건식 아크릴 상자에서 수행되었다. 코팅되지 않은 페로브스카이트 태양전지의 성능은 초기의 평균 전력 변환 효율의 50%로 점차 감소하였다. 페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체 또는 PMMA로 코팅된 태양전지의 경우 현저한 저하가 관찰되지 않아 두 개의 얇은 층의 UV 차단 효과를 통해 UV에 의한 분해를 막을 수 있는 것을 확인하였다.

[0100] 도 8을 참조하면, RH가 50 내지 60 % 인 빛이 차단된 용기에 넣어서 페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체의 수분 차단 성능을 확인하였다. 36일(864시간) 동안 노화 테스트를 하여 전력 변환 효율을 확인하였고, 코팅되지 않은 태양전지의 평균 전력 변환 효율은 200 시간 이후에 급격하게 감소하였으며, 플루오로 알킬 사슬을 포함하는 페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체로 코팅된 페로브스카이트 태양전지의 성능은 800 시간 이후에도 안정성이 변함 없는 것을 확인하였다.

[0101] 그러나 PMMA로 코팅한 태양전지의 성능은 에스테르 그룹에 의해 코팅되지 않은 태양전지의 성능보다 현저하게 빨리 감소하는 것을 확인하였다.

[0103] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체는 발수성을 가지며, 초음파 스프레이 코팅은 페로브스카이트 태양전지의 윗면과 측면을 모두 덮을 수 있으므로 효율적인 광하향변환층 및 페로브스카이트의 습도 안정성을 향상시키는 '화학 측면 실란트' 역할을 한다.

[0104] 그러나 이와는 다르게, 초음파 스프레이 코팅을 PMMA에 적용을 하는 경우, 습한 조건에서 PMMA의 수분 팽창 특성으로 인해 습도에 의한 열화를 가속화하므로 오히려 코팅되지 않은 장치보다도 더욱 습도 안정성이 떨어진다.

[0105] 따라서 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체 및 초음파 스프레이 코팅 방법은, 광하향변환층의 발수성을 갖게하며, 이는 초음파 스프레이 코팅 방법의 측면 코팅 효과에 의한 것으로 습도 안정성을 현저히 높게 하는 것을 확인하였다.

[0107] 이하, 실시예 및 실험예를 통하여 본 발명을 추가적으로 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

[0109] 1-(4-Tert-butylpyridin-2-yl)-4,4,5,5,5-pentafluoropentane-1,3-dione(2) 합성

[0110] NaH(90 mg, 3.52 mmol)을 15 ml THF 에 녹여 현탁액을 제조하였다. 기존 문헌에 따라 제조된 4-tert-butyl-2-acetylpyridine(1)(500 mg, 2.82 mmol)을 0 °C 에서 5 ml THF 에 녹여 교반시킨 용액을 제조하였다. 제조한 현탁액을 교반시킨 용액에 천천히 주입한 후 0 °C에서 30분 동안 교반한 후 ethyl pentafluoropropionate(0.52 mL, 3.52 mmol)를 혼합물에 첨가하였고, 이후 점차적으로 실온까지 가온한 후 밤새 교반하였다. 반응 혼합물에 2 N HCl(aq.)로 pH 5 내지 6에 도달할 때까지 퀀칭시킨 다음 CH_2Cl_2 로 추출하였다. 유기 상을 염수로 세척하였고 Na_2SO_4 로 건조시켰다. 잔여물을 감압 농축하고 ethyl acetate(EA)/hexane(Hex)(v/v = 3:1) 혼합물을 용리액으로 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 황갈색 오일(R_f = 0.46, 768 mg, 84% 수율)을 수득하였다.

실시예 2

[0112] 4-(Tert-butyl)-2-(3-(perfluoroethyl)-1H-pyrazol-5-yl)pyridine(3) 합성

[0113] 10 ml 의 EtOH 에 용해된 (2)(880 mg, 2.72 mmol)의 용액에 진한 HCl(0.13 ml)을 첨가하였다. 혼합물을 0 ℃ 로 냉각한 다음 hydrazine monohydrate(87 mg, 2.72 mmol)을 방울로 첨가(dropwise)하였다. 0 ℃ 에서 10 분 동안 교반한 후, 용액을 실온으로 가온하고 추가로 20 분 동안 교반한 다음 80 ℃ 에서 밤새 환류시켰다. 용매를 감압 제거하고 ethyl acetate(EA)로 추출하였다. 유기 층을 MgSO₄ 로 건조시키고 응축시켰다. 잔여물을 ethyl acetate(EA)/hexane(Hex)(v/v = 1:3)를 사용하는 컬럼 크로마토 그래피로 정제하여 흰색 고체(Rf = 0.52, 306 mg, 35% 수율)를 수득하였다.

실시예 3

[0115] 페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체(Pt-F) 합성

[0116] 4 ml 의 THF를 사용하여, 완전히 건조된 플라스크에서 NaH(15 mg, 0.58 mmol) 현탁액을 준비하였다. 화합물 (3)(146 mg, 0.46 mmol) 을 8 ml THF에 녹이고, 녹인 (3) 용액을 NaH 현탁액에 천천히 주입한 후 실온에서 1.5 시간 동안 교반하였다. 이후 NaH 에 의해 탈양성자화 된 (3) 용액을 8 ml 의 THF에 Pt(DMSO)₂Cl₂(88mg, 0.17 mmol) 가 용해된 다른 플라스크로 옮겼다. 그 다음 반응 혼합물을 밤새 환류시켰다. 실온으로 냉각된 후 반응 용매를 감압 하에 증발시켰다. 잔여물을 여과하고 물과 diethyl ether 로 순차적으로 세척하여 추가 정제 없이 노란색 고체(120 mg, 69% 수율)를 수득하였다.

실시예 4

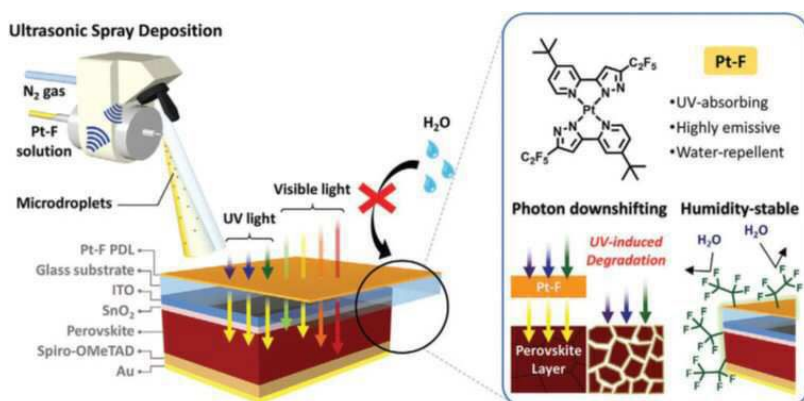
[0118] 초음파 스프레이 코팅 방법

[0119] 박막 증착은 180 kHz의 충격 초음파 노즐(Sono-Tek Corp., USA) 한 쌍으로 고정된 ExactaCoat 시스템을 이용하여 수행하였다. 기판을 노즐과 스테이지 거리를 6 cm 로 하여 스테이지 상에 부착하였고, 압축된 N₂ 운반 가스의 압력은 3.0 psi로 하였다. 무수 클로로포름으로 제조된 희석 용액을 100 μl min⁻¹ 의 유속으로 초음파 노즐로 공급하였고, 20 mm s⁻¹ 의 스프레이 노즐 속도로 기판을 코팅하였다.

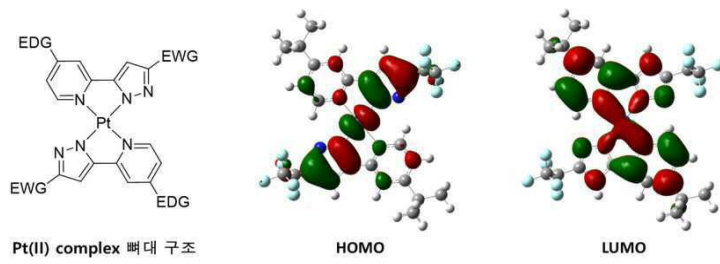
[0120] 전체 코팅 공정은 스테이지 가열 없이 주변 공기 조건 하에서 수행되었다. 페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체(Pt-F) 광하향변환 층의 제조를 위해 단락 광전류 밀도 값의 변화에 기초하여 클로로포름 0.001 wt% 으로 희석된 페로브스카이트 태양전지 코팅용 유기금속 복합체 용액을 사용하였고 스프레이 사이클은 최적화된 12 회의 사이클 횟수로 수행하였다.

도면

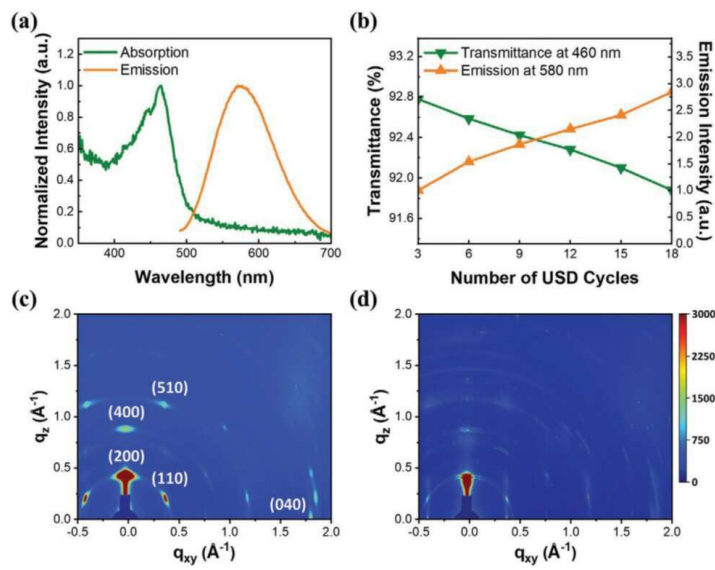
도면1



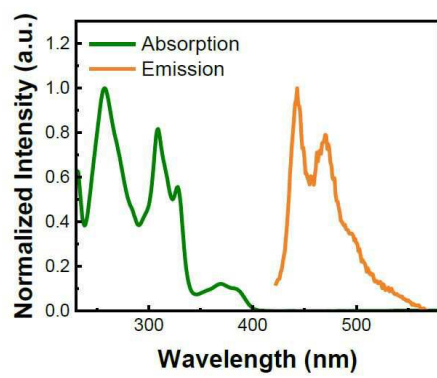
도면2



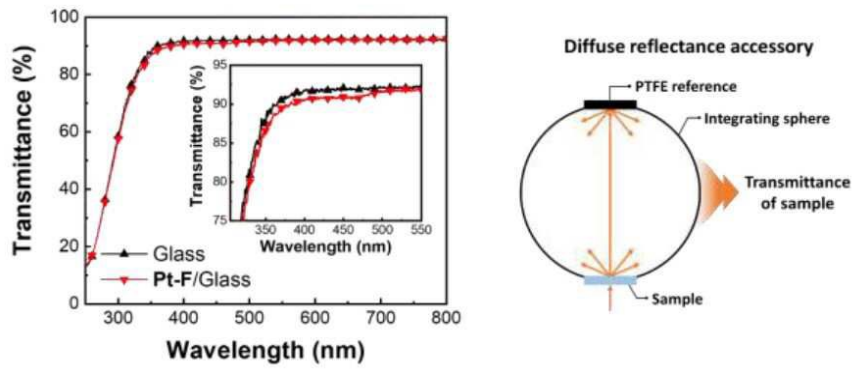
도면3



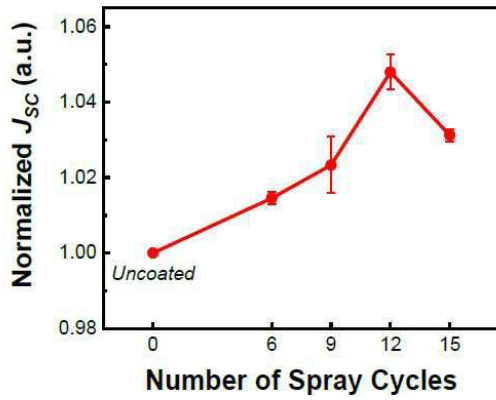
도면4



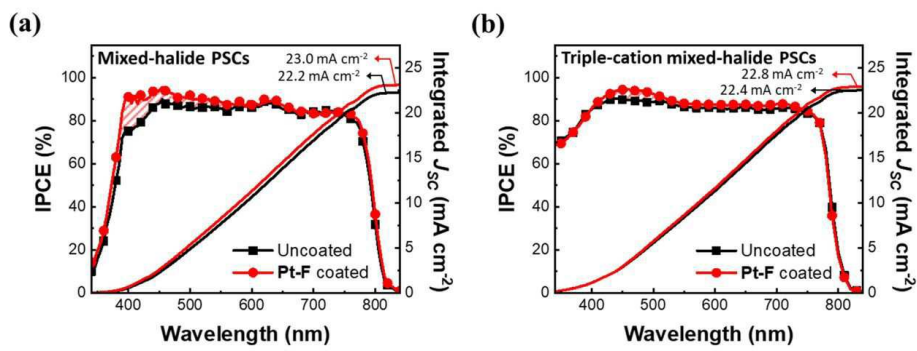
도면5



도면6



도면7



도면8

