(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0052424
(43) 공개일자 2019년05월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/00 (2006.01) *H01L 31/0256* (2006.01)
H01L 51/42 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/0034 (2013.01)
H01L 51/0036 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0148094
(22) 출원일자 2017년11월08일
심사청구일자 2017년11월08일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
우한영
서울특별시 성북구 지봉로21길 19, 103동 1403호
임상혁
경기도 화성시 동탄순환대로21길 53, 1314동 301호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
정은열

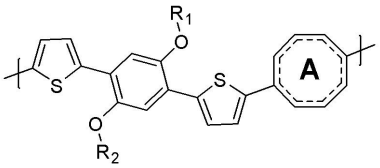
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **결정성 공액 고분자 기반 정공수송층을 포함하는 페로브스카이트 태양전지**

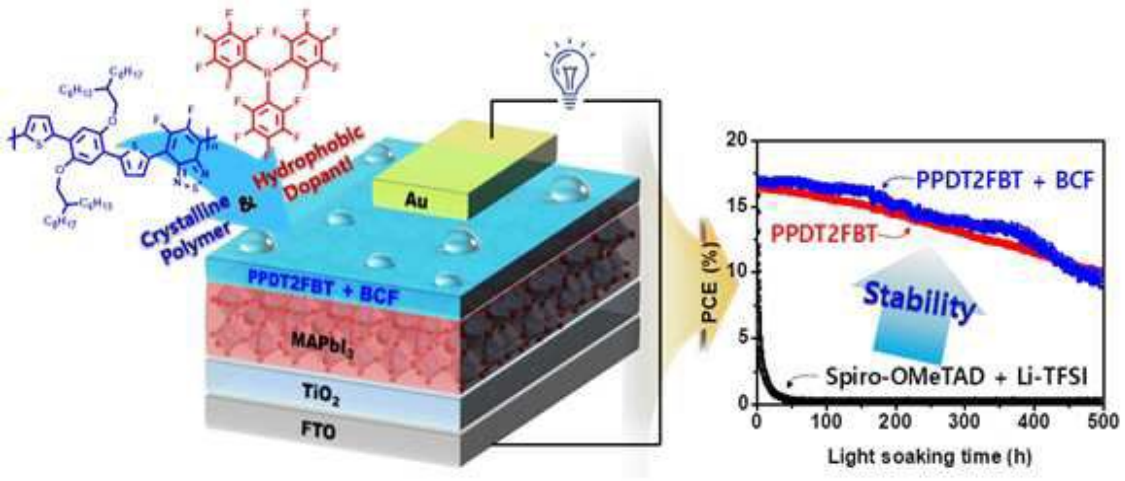
(57) 요 약

본 발명은 하기 [화학식 1]로 표시되는 반복단위를 포함하는 높은 결정성의 P형 공액 고분자를 정공수송층에 포함하여 높은 효율과 작동 안정성을 갖는 페로브스카이트 태양전지에 관한 것이다.

[화학식 1]



대 표 도 - 도8



(52) CPC특허분류
H01L 51/4253 (2013.01)
H01L 2031/0344 (2013.01)
Y02E 10/549 (2013.01)
(72) 발명자
고창우
서울특별시 노원구 한글비석로46나길 10, 101동 605호
허진혁
경기도 수원시 영통구 영일로 8, 301호
우딘 모하마드 아프사르
서울시 성북구 안암로145, 아산이학관 242호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2012M3A6A7055540
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 글로벌프런티어사업
연구과제명 고이동도/고흡광 P 형 및 N 형 유기소재 개발
기 여 율 33/100
주관기관 한국과학기술원
연구기간 2017.05.01 ~ 2018.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2016M1A2A2940911
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기후변화대응기술개발사업
연구과제명 파장 흡수 영역 및 투과도 조절을 위한 광활성층 도너/억셉터 디자인 및합성기술 개발
기 여 율 33/100
주관기관 고려대학교 산학협력단
연구기간 2016.12.01 ~ 2017.09.30
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2015M1A2A2057506
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기후변화대응기술개발사업
연구과제명 고효율 고안정 유기태양전지 소자 기술 개발
기 여 율 34/100
주관기관 이화여자대학교 산학협력단
연구기간 2016.10.19 ~ 2017.10.18

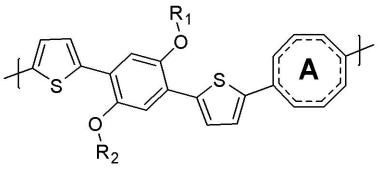
명 세 서

청구범위

청구항 1

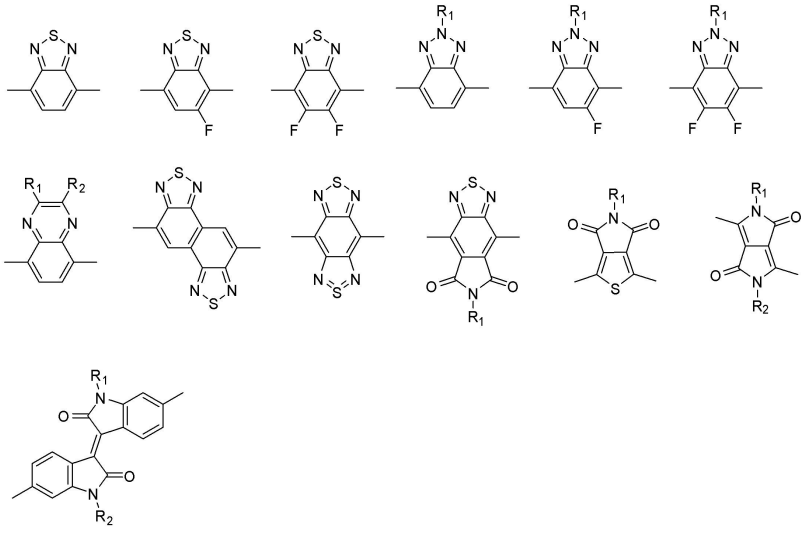
하기 [화학식 1]로 표시되는 반복단위를 포함하는 결정성 공액 고분자를 포함하는 페로브스카이트 광전소자:

[화학식 1]



상기 [화학식 1]에서,  는 하기 [구조식 1] 중에서 선택되는 어느 하나이며,

[구조식 1]



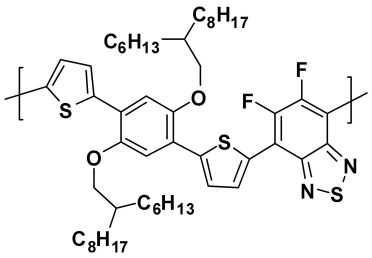
상기 [구조식 1] 및 상기 [화학식 1]에서, R_1 및 R_2는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 40의 선형 또는 가지형의 알킬기이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 [화학식 1]은 하기 [화학식 2]인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전소자:

[화학식 2]



청구항 3

제1항에 있어서,

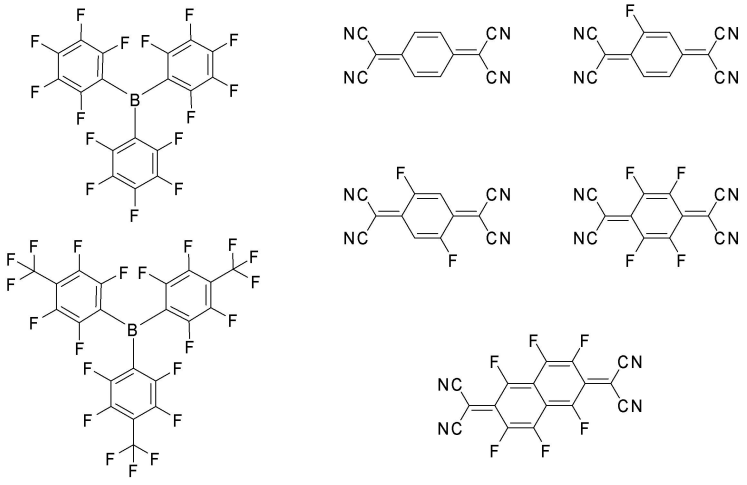
상기 [화학식 1]로 표시되는 반복단위를 포함하는 결정성 공액 고분자를 정공수송층 (Hole Transport Layer, HTL)에 포함되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전소자.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 정공수송층은 하기 [구조식 2] 중에서 선택되는 어느 하나를 도펀트로 더 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전소자:

[구조식 2]

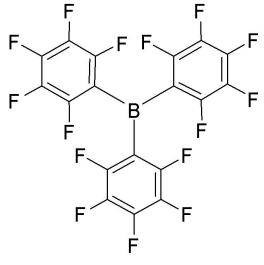


청구항 5

제4항에 있어서,

상기 도펀트는 하기 [구조식 3]인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전소자:

[구조식 3]



청구항 6

제4항에 있어서,

상기 도펀트는 결정성 공액 고분자 100 중량부 대비 2 내지 10 중량부인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 결정성 공액 고분자 기반 정공수송층을 포함하는 페로브스카이트 태양전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 종래의 spiro-OMeTAD 정공수송소재를 대체할 수 있는 높은 결정성의 P형 공액 고분자 기반 정공수송층을 포함하여 높은 효율과 우수한 작동 안정성을 갖는 페로브스카이트 태양전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근에 에너지 수급 문제, 환경 기후변화 문제에 따라 신재생에너지의 필요성이 대두되고 있다. 다양한 신재생에너지 기술 중에서 태양에너지를 전기에너지로 변환시키는 태양전지기술은 친환경, 반영구적 사용성, 무소음 등의 장점으로 큰 각광을 받고 있다. 그 중에서도 유/무기 하이브리드 소재를 사용한 페로브스카이트 태양전지(PVSC)는 저가 공정성, 용액 공정성, 유연성 등의 장점과 함께 현재 22.1%의 최고로 높은 광전변환효율 (PCE)을 나타내며 실리콘 태양전지를 대체할 수 있는 차세대 태양전지로서 주목받고 있다.

[0003] 특히, 유기물 정공수송소재인 spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-tetrakis-(N,N di-p-methoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene) 도입은 현재의 페로브스카이트 태양전지가 높은 효율을 달성하는 데에 크게 기여하였으며, 가장 효율적인 정공수송소재로 사용되고 있다.

[0004] 이와 같은 spiro-OMeTAD 정공수송소재와 같은 무정형의 물질은 본질적으로 낮은 정공이동도(~ 10^{-5} ㎠/Vs)와 전도도를 가져서 이를 극복하고 전기적 특성을 향상시키기 위하여 추가적인 도펀트를 필요로 한다. 이러한 도펀트로서 널리 Li-TFSI (Lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide)를 사용하여 정공이동도와 전도도를 높여 효율을 향상시키는 데에는 기여하였으나, 도펀트의 흡습성은 페로브스카이트물질을 퇴화시킬 수 있어 소자가 충분한 안정성을 가지기에 어려움이 있고, 도핑 메커니즘의 복잡성은 소자 재현성에 악영향을 줄 수 있어 spiro-OMeTAD를 대체할 새로운 고효율의 정공수송물질에 대한 개발에 대한 노력이 이루어지고 있다.

[0005] 높은 결정성의 P형 공액 고분자는 spiro-OMeTAD 정공수송소재를 대체할 하나의 좋은 대안이 될 수 있다. 고분자가 가지는 열안정성, 저온공정성, 에너지준위 가변성 등은 정공수송층으로서 사용되기에 긍정적이며, 특히 결정성 고분자 고유의 높은 수직방향 정공이동도 및 얇게 도포될 수 있는 특성은 도펀트 없이도 정공이 충분히 효율적으로 페로브스카이트로부터 추출되고 수송되게 할 수 있다. 또한, 도펀트를 사용하지 않았기 때문에 도핑된 spiro-OMeTAD를 사용한 소자보다 월등히 높은 안정성을 달성할 수 있다.

[0006] 최근에 poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]를 정공수송소재로 하여 도펀트를 사용하지 않고, 9.65%의 PCE를 갖는 페로브스카이트 태양전지가 발표되었다 (하기 비특허문헌 1). 또한, benzodithiophene (BDT)과 benzothiadiazole (BT)의 랜덤 공중합체를 정공수송소재로 이용하여 장기 안정성을 갖는 페로브스카이트 태양전지도 발표되었다 (하기 비특허문헌 2). 또한, 낮은 밴드 갭 중합체를 정공수송소재로 이용하여 14.5%의 PCE와 안정성을 갖는 페로브스카이트 태양전지도 발표되었다 (하기 비특허문헌 3).

선행기술문헌

비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1: Chen, H.-W.; Huang, T.-Y.; Chang, T.-H.; Sanehira, Y.; Kung, C.-W.; Chu, C.-W.; Ikegami, M.; Miyasaka, T.; Ho, K.-C., Efficiency Enhancement of Hybrid Perovskite Solar Cells with MEH-PPV Hole-Transporting Layers. Sci. Rep. 2016, 6, 34319.

(비특허문헌 0002) 비특허문헌 2: Kim, G.-W.; Kang, G.; Kim, J.; Lee, G.-Y.; Kim, H. I.; Pyeon, L.; Lee, J.; Park, T., Dopant-free polymeric hole transport materials for highly efficient and stable perovskite solar cells. Energy Environ. Sci. 2016, 9 (7), 2326-2333.

(비특허문헌 0003) 비특허문헌 3: Liao, H.-C.; Tam, T. L. D.; Guo, P.; Wu, Y.; Manley, E. F.; Huang, W.; Zhou, N.; Soe, C. M. M.; Wang, B.; Wasielewski, M. R.; Chen, L. X.; Kanatzidis, M. G.; Facchetti, A.; Chang, R. P. H.; Marks, T. J., Dopant-Free Hole Transporting Polymers for High Efficiency, Environmentally Stable Perovskite Solar Cells. Adv. Energy Mater. 2016, 6 (16), 1600502.

발명의 내용

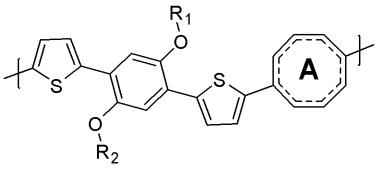
해결하려는 과제

[0008] 따라서, 본 발명의 발명자들은 결정성 공액 고분자가 가지는 열안정성, 저온공정성, 에너지준위 가변성 등이 정공수송층으로서 사용되기에 긍정적이며, 특히 결정성 공액 고분자 고유의 높은 수직방향 정공이동도 및 얇게 도포될 수 있는 특성은 도펀트 없이도 정공이 충분히 효율적으로 페로브스카이트로부터 추출되고 수송되게 할 수 있을 것이라는 점에 착안하여, spiro-OMeTAD 정공수송소재를 대체할 수 있는 높은 결정성의 P형 공액 고분자를 정공수송층에 포함하여 높은 효율과 우수한 작동 안정성을 갖는 페로브스카이트 태양전지를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여, 하기 [화학식 1]로 표시되는 반복단위를 포함하는 결정성 공액 고분자를 포함하는 페로브스카이트 태양전지를 제공한다.

[0010] [화학식 1]

[0011] 

[0012] 상기 [화학식 1]의 구조 및 치환기에 대한 구체적인 설명은 후술한다.

[0014] 한편, 본 발명에 따른 결정성 공액 고분자를 페로브스카이트 태양전지의 정공수송층 (Hole Transport Layer, HTL)에 포함되는 것을 특징으로 한다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 정공수송층은 상기 [화학식 1]로 표시되는 고분자의 비공유전자쌍과 결합할 수 있고, 소수성 특성을 갖는 루이스 산 도펀트를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따른 페로브스카이트 태양전지는 Face-on 배향의 결정성 고분자를 정공수송층으로서 도입하여 고효율, 고안정성의 페로브스카이트 태양전지를 구현할 수 있다.

[0018] 또한, 본 발명의 정공수송소재 사용하는 결정성 고분자는 HOMO 준위가 페로브스카이트의 HOMO 준위보다 높은 값을 가져서 페로브스카이트 층으로부터 홀이 전달되기에 적절하고, 높은 수직방향 전하이동도를 가져서 도펀트 없이도 매우 높은 효율을 갖는 페로브스카이트 태양전지를 구현할 수 있게 한다.

[0019] 또한, 본 발명의 정공수송소재 사용하는 결정성 고분자는 얇은 막으로 형성할 수 있어 거친 페로브스카이트 표면에 대한 높은 흡착성을 가지며, 이를 통하여 정공추출능력이 더욱 향상된다.

[0020] 또한, 본 발명에 따른 결정성 고분자는 높은 결정성 및 소수성 특성을 가져서 수분으로부터의 페로브스카이트 층을 보호하여 소자의 안정성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0021] 또한, 본 발명에 따른 페로브스카이트 태양전지는 소수성 도펀트를 정공수송층에 더 포함하여 소자의 안정성과 더욱 향상된 효율을 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 (a) PPDT2FBT 및 도펀트 BCF의 화학 구조이고, (b) 페로브스카이트셀의 단면 SEM 이미지이며, (c) 에너지 밴드 다이어그램이고, (d) J-V 곡선이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따라 도펀트의 중량을 달리한 페로브스카이트 셀의 광전지 특성 결과를 보여주는 통계 그래프이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따라 (a) 도핑되는 BCF의 중량 변화에 따른 PPDT2FBT의 UV-vis 흡수 스펙트럼이고, (b) BCF로 도핑된 PPDT2FBT HTL을 갖는 $MAPbI_3$ 페로브스카이트 태양전지의 EQE 스펙트럼이다.

도 4는 본 발명의 실험예에 따라 ITO / PPDT2FBT : BCF / Au로 구성된 정공단독소자의 I-V 곡선이고, (b) IMPS로 측정한 확산 계수이며, (c) BCF 함유량이 다른 평면형 $MAPbI_3$ 페로브스카이트 태양전지에 대한 IMVS로 측정한 전하 캐리어 수명이다.

도 5는 본 발명의 실시예에 따른 (a) PPDT2FBT, (b) 2 중량% BCF 도핑 PPDT2FBT, (c) 4 중량% BCF 도핑 PPDT2FBT 및 (d) 6 중량% BCF 도핑 PPDT2FBT의 2D-GIXRD 이미지이고, (e) 면외 프로파일, (f) 면내 프로파일이다.

도 6은 본 발명에 실시예에 따른 PPDT2FBT HTL, BCF (4 wt%)로 도핑된 PPDT2FBT HTL과 본 발명의 비교예에 해당하는 Li-TFSI로 도핑된 spiro-OMeTAD HTL을 갖는 $MAPbI_3$ 페로브스카이트 태양전지에 대한 소자 안정성 테스트 결과이다 (광흡수 (light-soaking) 조건은 온도 85℃, 습도 85%, 1 sun, unencapsulation임).

도 7은 본 발명의 실험예에 따라 FTO / TiO_2 / $FAPbI_{3-X}Br_X$ / PPDT2FBT (BCF 4중량% 도핑) / Au로 기반으로 구성된 PVSC의 (a) J-V 곡선이고, (b) EQE 곡선이다.

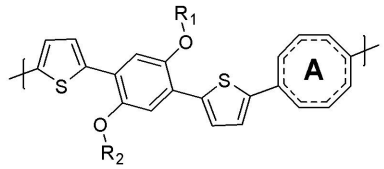
도 8은 본 발명에 따른 결정성 공액 고분자를 포함하는 페로브스카이트 태양전지의 개념도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0024] 본 발명은 하기 [화학식 1]로 표시되는 반복단위를 포함하는 결정성 공액 고분자를 포함하는 페로브스카이트 태양전지에 관한 것이다.

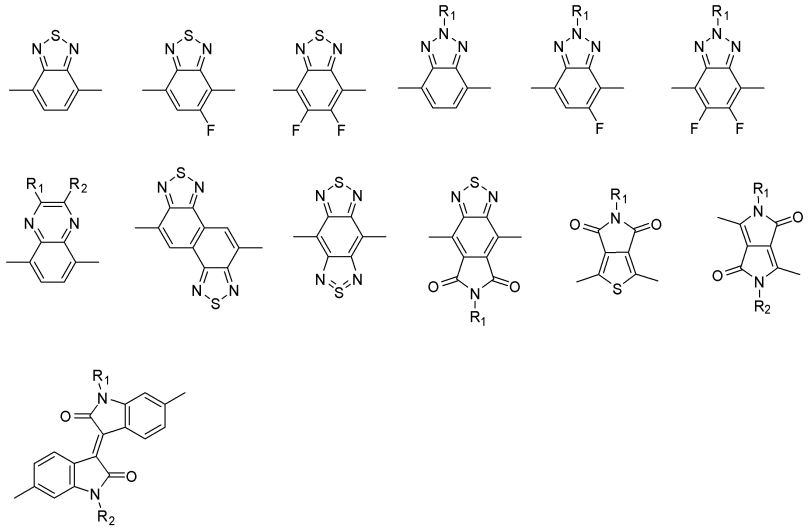
[0025] [화학식 1]

[0026] 

[0027] 상기 [화학식 1]에서, 

는 하기 [구조식 1] 중에서 선택되는 어느 하나이다.

[0028] [구조식 1]

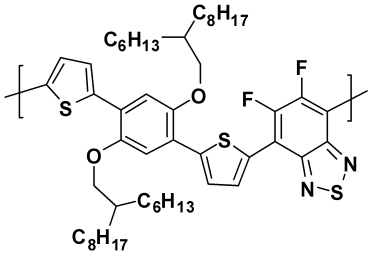


[0029]

[0030] 상기 [구조식 1] 및 상기 [화학식 1]에서, R_1 및 R_2는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 40의 선형 또는 가지형의 알킬기이다.

[0031] 본 발명에 따른 [화학식 1]의 범위가 이에 제한되는 것은 아니나, 구체적인 일 예로서, 상기 [화학식 1]은 하기 [화학식 2]일 수 있다.

[0032] [화학식 2]

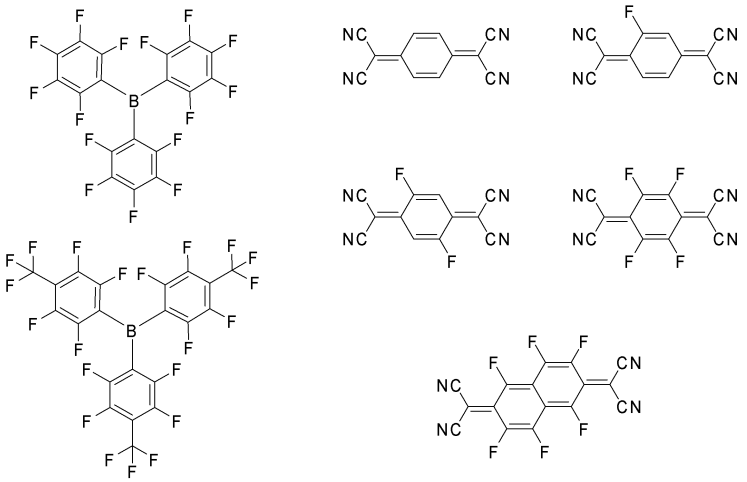


[0033]

[0034] 또한, 상기 [화학식 1]로 표시되는 반복단위를 포함하는 결정성 공액 고분자를 정공수송층 (Hole Transport Layer, HTL)에 포함되는 것을 특징으로 한다.

[0035] 한편, 상기 정공수송층은 하기 [구조식 2] 중에서 선택되는 어느 하나를 도펀트로 더 포함할 수 있다.

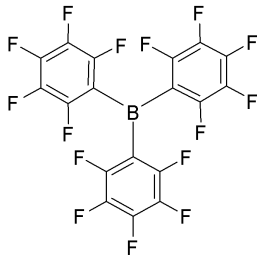
[0036] [구조식 2]



[0037]

[0038] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 도펀트는 하기 [구조식 3]일 수 있다.

[0039] [구조식 3]

[0040] 

[0042] 본 발명은 상기 [화학식 1]로 표시되는 Face-on 배향의 결정성 공액 고분자인 PPDT2FBT를 정공수송층으로서 도입하여 고효율, 고안정성의 페로브스카이트 태양전지를 구현할 수 있다.

[0043] 또한, PPDT2FBT의 HOMO 준위 (-5.35 eV)는 페로브스카이트의 HOMO 준위 (-5.45 eV)보다 높은 값을 가지면서 페로브스카이트 층으로부터 홀이 전달되기에 적절하고, 높은 수직방향 전하이동도 (7.3×10^{-3} ㎠/Vs)를 보이며, 도펀트 없이도 최고 16.8%의 효율을 갖는 페로브스카이트 태양전지를 구현할 수 있게 한다.

[0044] 또한, PPDT2FBT가 갖는 고분자적인 특성에 기인하여 얇은 막으로 형성이 가능하고, 거친 페로브스카이트 표면에 대하여 높은 흡착성을 가져서 정공추출능력 향상에 크게 기여한다. 또한, 흡습성이 있는 도펀트를 사용하지 않음으로써 종래의 Li-TFSI가 도핑된 Spiro-OMeTAD에 비해 훨씬 향상된 소자 장기안정성을 갖는다.

[0045] 또한, PPDT2FBT는 높은 결정성 및 소수성 특성을 갖는 바, 이는 수분으로부터의 페로브스카이트 층을 보호하여 소자의 안정성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0046] 추가적으로, 소수성의 루이스 산 (Lewis-acid) 도펀트인 BCF를 PPDT2FBT에 도핑하여, 수직 방향의 전도도를 2배 이상 향상시키고, 도펀트를 넣지 않은 소자에 비해 J_{SC} 및 FF 향상을 야기하여 소자 효율을 더욱 향상시킨다 (PCE = 17.7%). 또한, 소수성의 BCF는 고분자에 도핑되어도 수분으로부터 페로브스카이트를 보호하여 소자 안정성은 그대로 유지할 수 있다. 이는 BCF의 비흡습성 때문인 것으로서, 이러한 비흡습성 도펀트는 페로브스카이트 태양전지의 습도에 대한 전기 특성 및 안정성을 향상시키는 해결책이 될 수 있다.

[0047] 상기 [화학식 1]로 표시되는 결정성 공액 고분자인 PPDT2FBT를 정공수송층으로 채용한 PVSC는 85 ℃ 및 85% 상대 습도에서 하루 동안 지속적으로 빛을 흡수하여 우수한 안정성을 나타내고, 500 시간 동안 초기 PCE의 약 60%를 유지한다 (Li-TFSI로 도핑된 Spiro-OMeTAD HTL을 갖는 장치는 즉시 열화됨).

[0049] 이하, 실시예 및 실험예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기로 한다. 이러한 실시예 및 실험예는 본 발명을 구체적으로 예시하기 위한 것일 뿐이며, 본 발명의 범위가 이러한 실시예 및 실험예에 의하여 제한되는 것은 아니다.

[0051] **실시예 1 내지 4 : 본 발명에 따른 페로브스카이트 태양전지의 제조**

[0052] (1) titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate) 용액 (20 mM)을 이용하여 450 ℃에서 분사열분해 방법 (spray pyrolysis deposition method)으로 FTO 유리 기판 위에 50 nm 두께로 TiO_2 층을 증착시켰다.

[0053] 1:1 몰 비율로 methyl ammonium iodide (MAI) 및 lead (II) iodide (PbI_2)을 N,N-dimethylformamide 1 mL에 첨가하고, 60 ℃에서 30 분간 반응시킨 후에, 100 uL의 요오드화수소산을 첨가하여, $CH_3NH_3PbI_3$ ($MAPbI_3$) 용액을 제조하고, ($MAPbI_3$) 용액 40 wt%를 TiO_2/FTO 위에 3000 rpm으로 200 초 동안 스핀 코팅한 다음 100 ℃에서 2 분 동안 핫-플레이트에서 건조시켰다.

[0054] 본 발명에 따른 PPDT2FBT HTL 층은 각각 0 중량 % (실시예 1), 2 중량 % (실시예 2), 4 중량 % (실시예 3) 및

6 중량 % (실시예 4)의 BCF가 포함된 PPDT2FBT를 o-디클로로벤젠 1 mL에 용해시킨 후 $MAPbI_3$ 층 위에 3000 rpm으로 스핀 캐스팅하여 형성하고, 마지막으로 열 증착으로 두께 60 nm의 Au 층을 증착했다. 30 % 이하로 제어된 상대 습도 하에서 주변 대기 존건에 수행하였으며, 활성 영역은 0.16 ㎠로 하였다.

[0056] (2) 정공 수송층의 도핑

[0057] BCF를 각각 0, 2, 4 및 6 중량 % 함유하는 PPDT2FBT 용액을 제조하기 위하여, 먼저 PPDT2FBT 5 mg와 BCF 5 mg를 o-디클로로벤젠 1 mL와 2 mL에 각각 용해시키고, BCF 용액 (0, 4.8, 9.6 및 14.4 μL)을 120 μL의 폴리머 스톡 용액에 첨가하였으며, 추가로 o-디클로로벤젠 용매를 각 용액에 가하여 총 150 μL의 각 중합체 용액을 얻었다. 이어서, 각 중합체 용액을 페 로브스카이트층의 상부에 스핀 캐스팅 하였다.

[0059] (3) PPDT2FBT는 클로로벤젠 하에서, 1,4-dibromo-2,5-bis(2-hexyldecyl oxy)benzene과 4,7-bis(5-trimethylstannylthiophen-2-yl)-5,6-difluoro-2,1,3-benzo thiadiazole을 Stille cross-coupling(스틸레 교차결합) 반응시 80% 수율로 얻었으며 수 평균 분자량 (M_n) 및 다분산 지수 (PDI, Poly dispersity index)는 각각 70 kDa 및 1.7로 측정되었다.

[0061] **실험예**

[0062] (1) 하기 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 (a) PPDT2FBT 및 도펀트 BCF의 화학 구조이고, (b) 페로브스카이트셀의 단면 SEM 이미지이며, (c) 에너지 밴드 다이어그램이고, (d) J-V 곡선으로서, 하기 도 1에서 보는 바와 같이, PPDT2FBT의 HOMO 에너지 준위 (-5.35 eV)는 $MAPbI_3$ (-5.43 eV)보다 높은 것을 확인할 수 있으며, 이를 통하여 페로브스카이트 층으로부터 PPDT2FBT를 포함하는 HTL 층으로의 정공 전달이 용이하게 이루어짐을 알 수 있다.

[0063] 또한, π-π 스태킹의 정렬된 Face-on 배향과 수직 방향의 높은 정공 이동도 (7.3×10^{-3} ㎠/V)는 샌드위치형 페로브스카이트 태양전지에서 전하 캐리어를 수직방향으로 이송하는 것에 유리한 바, 페로브스카이트 태양전지의 정공수송층 물질로 적합함을 알 수 있다.

[0065] (2) 또한, 하기 도 1의 (b)에서 보는 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따라 FTO (500 nm) / TiO_2 (50 nm) / $MAPbI_3$ (300 nm) / PPDT2FBT (50 nm) / Au (80 nm)의 평면형 소자 구조를 갖는 PVSC를 제작하고, PPDT2FBT의 정공 수송 특성을 조사하였다.

[0066] 광 조사에 따라 $MAPbI_3$ 페로브스카이트 층은 낮은 엑시톤 결합 에너지 (exciton binding energy)로 인하여 자유 전자-홀 쌍을 생성하고, 생성된 전하 캐리어는 페로브스카이트 층을 통하여 전달되며, 전자는 TiO_2 층으로 이동하고, 정공은 하기 도 1의 (c)에서 보는 에너지 밴드 정렬에 의해서 PPDT2FBT HTL 층으로 이동한다.

[0067] PPDT2FBT HTL 층의 최적화된 두께는 ~ 50 nm로서, 이는 종래 전형적인 spiro-OMeTAD 층 (~ 200 nm)보다 얇으며, PPDT2FBT 고분자의 용액 점도가 높기 때문에 소분자 spiro-OMeTAD보다 더 얇은 박막으로도 훨씬 효과적으로 거친 페로브스카이트 표면을 균일하게 덮을 수 있다. 이와 같이 얇게 형성함으로서, 페로브스카이트 층과 전극 사이의 짧은 홀 경로 길이(짧은 pathway) 및 최소화된 전하 재조합을 유도하여 전하추출 능력을 향상시킨다.

[0069] (3) 본 발명의 일 실시예에 따른 PVSC의 J-V 특성은 태양 시뮬레이터에 의해 공급된 AM 1.5G (100 ㎽/㎠)의 조명에서 측정하였으며, J-V 곡선을 하기 도 1의 (d)에 나타내었고, 광전지 특성을 하기 [표 1]에 나타내었다.

표 1

[0070]

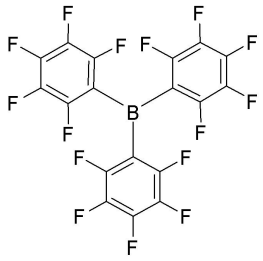
구분	도펀트	Scan direction	V_{OC}(V)	J_{SC} (mA/㎠)	FF(%)	PCE(%)	PCE_{avg} (%)
실시예 1	0 wt%	Forward	1.06	20.4	74.9	16.2	15.51±0.75
		Reverse	1.06	20.4	77.6	16.8	
실시예 2	2 wt%	Forward	1.06	20.5	76.6	16.7	15.62±0.80
		Reverse	1.06	20.6	78.7	17.2	
실시예 3	4 wt%	Forward	1.08	20.7	77.9	17.4	16.30±0.75
		Reverse	1.08	20.7	79.1	17.7	
실시예 4	6 wt%	Forward	1.05	20.8	76.1	16.6	15.46±0.97
		Reverse	1.06	20.8	77.1	17.0	

[0072] 상기 실시예 1에 따른 PPDT2FBT HTL을 갖는 PVSC는 20.4 mA/㎠의 단락전류밀도(J_{SC}), 1.06 V의 개방 회로 전압(V_{OC}), 74.9 %의 필팩터 (FF) 및 16.2 %의 PCE를 나타낸다. 역 스캔에서도 J_{SC}가 20.4 mA/㎠, V_{OC}가 1.06 V, FF가 77.6 %이고, 16.8 %의 더 개선된 PCE를 나타낸다. 이와 같이, 본 발명에 따른 PPDT2FBT HTL은 $MAPbI_3$과의 우수한 상용성을 나타내며 Li-TFSI로 도핑된 spiro-OMeTAD HTL을 사용한 페로브스카이트 소자와 거의 동일한 수준의 성능을 구현할 수 있게 하는 것으로서, 도펀트가 없이도 우수한 특성을 도출할 수 있다. 또한, 도 2에서 보는 바와 같이, 본 발명에 따른 PPDT2FBT 기반의 PVSC의 PCE는 재현성이 높고, 강한 Face-on 결정구조에 따라 보다 효율적인 수직방향의 정공 수송 능력을 확인할 수 있다.

[0074] (4) 또한, 본 발명에서는 PPDT2FBT 기반의 PVSC의 성능을 더욱 향상시키기 위하여 루이스 산 p-type의 도펀트를 사용하여 PPDT2FBT를 도핑한 것을 HTL 층으로 적용한 것을 특징으로 한다.

[0075] 상술한 바와 같이, 종래 Li-TFSI 도펀트의 경우에는 흡습성 및 복잡한 도핑 메커니즘에 따라 소자 성능의 열화, 안정성 및 재현성 저해 등을 초래하는 바, 이에 착안하여 본 발명의 실시예에서는 습기에 안정적인 소수성 p-type 도펀트, 구체적으로 하기와 구조를 갖는 BCF를 적용하였다.

[0076] [BCF]

[0077] 

[0079] BCF는 루이스 산 (Lewis acid)으로 PPDT2FBT의 비공유전자쌍과 결합하여 루이스 산-염기 복합체를 형성하고, 이를 통하여 PPDT2FBT의 공액 백본 (conjugated backbone)에서 정공(hole)의 수를 증가시키고, 트리페닐고리가 갖는 소수성 특성으로 습기에 대한 보호 기능을 갖는다.

[0080] 본 발명에 따른 BCF로 도핑된 PPDT2FBT HTL을 갖는 평면형 $MAPbI_3$ PVSC의 통계적 광전지 특성을 하기 도 2 및 상기 [표 1]에 나타내었다.

[0081] [표 1]에서 보는 바와 같이, BCF 도펀트의 농도가 증가함에 따라 J_{SC} 및 FF 값이 점차적으로 향상되고, 하기 도 3의 (b) 삽도에서 확인할 수 있는 바와 같이 EQE 스펙트럼과 일치한다. 장치의 성능도 점진적으로 향상되어 BCF를 4 wt%까지 증가시키면 평균 PCE (20 개의 개별 장치 기준)가 15.5 %에서 16.3 %로 향상된다. 특히, 4 wt% BCF (1.08 V의 V_{OC}, 20.7 mA/㎠의 J_{SC} 및 79.1 %의 FF)를 갖는 장치의 경우 최대 PCE 17.7 %가 얻어졌다.

[0082] 그러나, BCF가 6 wt%로 더 증가하면 PCE가 감소하는데, 6 wt% BCF에서 감소된 PCE는 필름 형태와 관련이 있는 것으로서, AFM으로 $MAPbI_3$ 페 로브스카이트 층에 BCF로 도핑된 PPDT2FBT HTL층의 형태 및 구조에 대해서 확인한 결과, 0 내지 4 wt% BCF로 도핑된 HTL 박막은 균일하고 매끄러운 표면을 갖는 것에 반하여, 6 wt% BCF로 도핑한 경우에는 PPDT2FBT와 BCF의 분리 현상이 발생하여 거친 표면을 나타낸다.

[0084] (5) 또한, UV-vis 흡수 분광기를 이용하여 PPDT2FBT에 대한 BCF의 도핑 효과에 확인하였으며, 그 결과를 하기 도 3의 (a)에 나타내었다.

[0085] 도 3의 (a)에서 보는 바와 같이, BCF의 도핑 농도가 2 wt%에서 6 wt%로 증가함에 따라 ~ 650 nm의 주 흡수는 감소하고, 장파장 영역 (800 ~ 1100 nm)에서 추가 흡수가 점차적으로 발생한다. 이는 루이스 산-염기 BCF-PPDT2FBT 착물의 형성에 의해 플라론이 생성되었음을 의미하는 것이다.

[0086] 하기 도 3의 (b)는 BCF 함량이 다른 평면형 $MAPbI_3$ PVSC의 EQE 스펙트럼으로서, EQE 스펙트럼은 크게 변하지 않지만 BCF가 증가함에 따라 EQE 값은 500 ~ 700 nm 범위에서 점차 증가한다. PPDT2FBT HTL을 갖는 PVSC의 경우, 동일 조건에이므로 $MAPbI_3$ 페로브스카이트 층의 흡수율은 유사해야 하지만 ~ 300 nm 두께의 $MAPbI_3$ 층은 장파장 영역에서 약한 흡수성 때문에 완전히 흡수할 수 없다. 투과광은 BCF 첨가제를 갖는 PPDT2FBT에 의해 부분적으로 흡수되고, Au 전극으로부터 반사된 광은 $MAPbI_3$ 및 PPDT2FBT에 의해 재흡수된다. 도 3의 (a)에 도시 된 바와 같이, ~ 650 nm에서의 PPDT2FBT의 주 흡수 피크는 BCF의 증가에 따라 점차적으로 감소하고, 그 결과 투과광은 $MAPbI_3$ 층에 의해 재흡수 될 수 있으며, 이로 인하여 $MAPBI_3$ 층에 의해서 EQE가 증가한다.

[0087] 결론적으로, 도펀트 BCF의 첨가에 따라 ~ 650 nm에서 HTL 층 내의 정공수송소재인 PPDT2FBT의 주 흡수 피크는 감소하지만, ~ 650 nm에서 페로브스카이트 층의 광흡수도가 증가되어 EQE가 증가한다.

[0089] (6) 다음으로, PPDT2FBT에 대한 BCF 도핑이 광전지 성능을 향상시키는 이유를 확인하기 위하여, ITO / PPDT2FBT : BCF / Au로 구성된 정공단독소자를 제작하고, 이의 특성을 확인하였으며 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0090] 전도도 (σ)는 σ = Id / VA (I, d, V 및 A는 각각 전류, 막 두께 (200 nm), 전압 및 활성 영역 (0.16 ㎠)임.)에 의해 결정되는 것으로서, 하기 [표 2]에서 보는 바와 같이 도핑되지 않은 경우에서 2, 4 및 6 중량%로 각각 BCF 도핑된 PPDT2FBT의 경우에 수직방향의 전도도가 향상됨을 알 수 있다.

표 2

[0091]

구분	도펀트	전도도(Coductity)
실시예 1	0 wt%	0.0070 mS/cm
실시예 2	2 wt%	0.0116 mS/cm
실시예 3	4 wt%	0.0159 mS/cm
실시예 4	6 wt%	0.0173 mS/cm

[0093] IMPS에서는 단락 회로 조건에서 전하 수송도를 확인할 수 있는 것으로서, 도 4의 (b)에서 보는 바와 같이, 4 wt% BCF를 갖는 소자가 다른 소자보다 전반적으로 더 높은 확산 계수 (0.71 ~ 1.31 mA/㎠의 전류 밀도에서, Dn = 1.45 ~ 3.28 × 10^{-6} ㎠/s)를 보여 효율적인 정공 수송이 가능함을 알 수 있다.

[0094] 한편, IMVS는 개방 회로 조건에서 전하 캐리어 수명 특성을 확인할 수 있는 것으로서, 4 wt% BCF를 갖는 소자가 동일한 전류 밀도에서 다른 소자보다 긴 수명 (0.71 ~ 1.31 mA/㎠의 전류 밀도에서, T_n = 3.09 ~ 7.04 × 10^{-4} ms)을 나타낸다.

[0095] 이러한 결과로부터, PPDT2FBT HTL에 BCF 도펀트를 첨가함으로써 전하 수송 및 재결합 특성이 현저히 개선됨을 알 수 있으며, 이에 따라 BCF로 도핑되지 않은 경우 (FF (77.6%), V_{OC}(1.06 V))에 비하여 4 wt% BCF의 경우에 각각 79.1% 및 1.08 V로 향상되고, 전하 캐리어 확산 길이(Charge Carrier Diffusion Length, $L_n = (D_n \cdot t_n)^{1/}$

^{2})도 하기 [표 3]에서 보는 바와 같이, 4 wt% BCF의 경우에 가장 높다.

표 3

[0096]

실시예 1		실시예 2 (2 wt%)		실시예 3 (4 wt%)		실시예 4 (6 wt%)	
J_{SC}	L_n(nm)	J_{SC}	L_n(nm)	J_{SC}	L_n(nm)	J_{SC}	L_n(nm)
0.71	222	0.67	265	0.71	319	0.71	306
0.94	234	0.90	278	0.95	327	0.94	312
1.09	239	1.04	282	1.11	329	1.10	307
1.22	231	1.17	272	1.24	326	1.23	284
1.29	230	1.24	267	1.31	323	1.30	274

[0098] (7) BCF 도펀트 함량의 증가에 따른 PPDT2FBT HTL 박막의 특성을 확인하기 위하여 GIXRD에 의해서 morphology, 전기적 특성 및 장치 성능을 확인하였으며, 그 결과를 하기 도 5 및 [표 4]에 나타내었다.

표 4

[0099]

Crystallographic parameters		실시예 1 (0 wt%)	실시예 2 (2 wt%)	실시예 3 (4 wt%)	실시예 4 (6 wt%)
q_z profile	q(Å^{-1})	1.7	1.692	1.702	1.703
	d-spacing(Å)	3.7	3.7	3.7	3.7
	FWHM(Å^{-1})	0.237	0.238	0.24	0.241
	Coherence length(Å)	24.1	24	23.9	23.8

[0101] 하기 도 5와 상기 [표 4]에서 보는 바와 같이, 실시예 1이나, BCF로 도핑된 실시예 2 내지 4 모두 유사한 GIXRD 산란 영상과 결정 특성을 보이며, 이는 BCF로 도핑된 경우에도 PPDT2FBT 고분자의 결정성을 그대로 유지하는 것을 의미한다.

[0103] (8) 하기 도 6은 본 발명에 실시예에 따른 PPDT2FBT HTL, BCF (4 wt%)로 도핑된 PPDT2FBT HTL과 본 발명의 비교예에 해당하는 Li-TFSI로 도핑된 spiro-OMeTAD HTL을 갖는 $MAPbI_3$ 페로브스카이트 태양전지에 대해서 온도 85 ℃, 습도 85%, 1 sun 및 unencapsulation의 광흡수 (light-soaking) 조건에서 소자 안정성 테스트 결과로서, spiro-OMeTAD HTL을 갖는 장치는 습기에 대한 내성이 낮아 주어진 광 조건에서 즉시 저하되는 반면에, 본 발명에 따른 PPDT2FBT HTL을 갖는 장치는 500 시간 후 초기 PCE의 60 %를 유지하여 안정성이 현저히 향상된 것을 확인할 수 있다.

[0104] BCF 도펀트는 소수성 특성을 가져 강한 내습성을 보유하고 있으며, PPDT2FBT에 도핑하여도 PPDT2FBT의 결정성을 그대로 유지하여 종래의 Li-TFSI 도펀트에서 확인되는 것과는 달리 소자의 효율을 증가와 소자의 장시간 안정성을 동시에 구현할 수 있게 한다.

[0106] (9) PPDT2FBT HTL이 다른 유형의 PVSC로의 확장성을 확인하기 위하여, FTO / TiO_2 / $FAPbI_{3-X}Br_X$ / PPDT2FBT (BCF 4중량% 도핑) / Au로 기반으로 구성된 PVSC를 제조하고, 이에 대한 특성을 확인하였으며, 그 결과를 하기 도 7에 나타내었다.

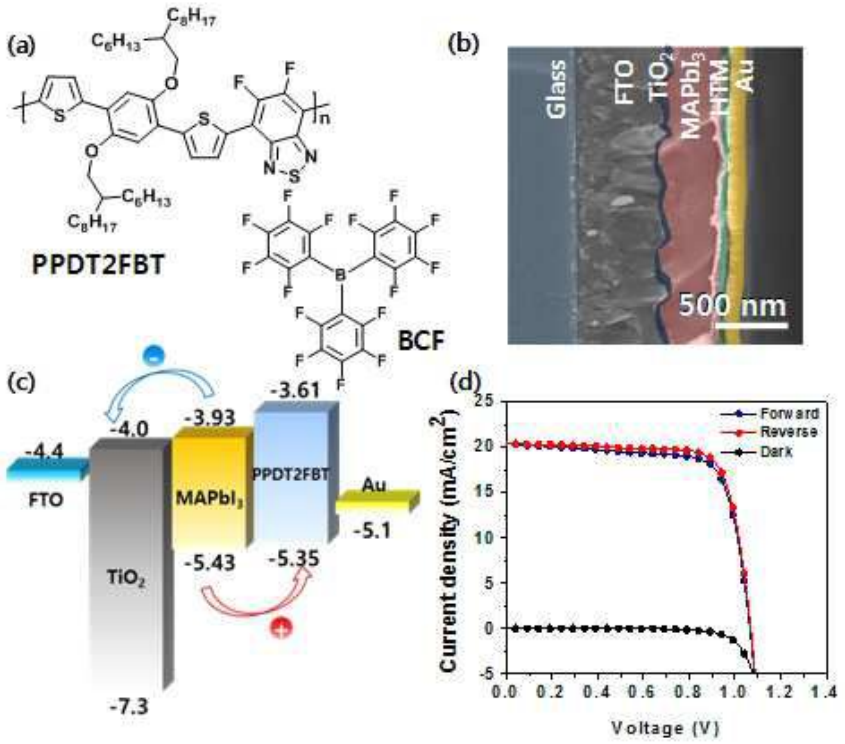
[0107] PPDT2FBT HTL을 갖는 $FAPbI_{3-X}Br_X$ PVSC는 역 스캔에서 J_{SC} 22.4 mA/㎠, V_{OC} 1.07 V 및 FF 78.5 %이고, 18.8 %의 최상의 PCE를 나타내었으며, EQE 스펙트럼은 ~ 850 nm까지 보여, $FAPbI_{3-X}Br_X$의 보다 넓은 광흡수는 $MAPbI_3$ PVSC와 비교하여 더욱 J_{SC}를 증가시킬 것으로 예상되며, 이는 본 발명에 따른 결정성 공액 고분자는 정공수송소재로

서 광범위한 PVSC 소자에 활용될 수 있음을 보여주는 것이다.

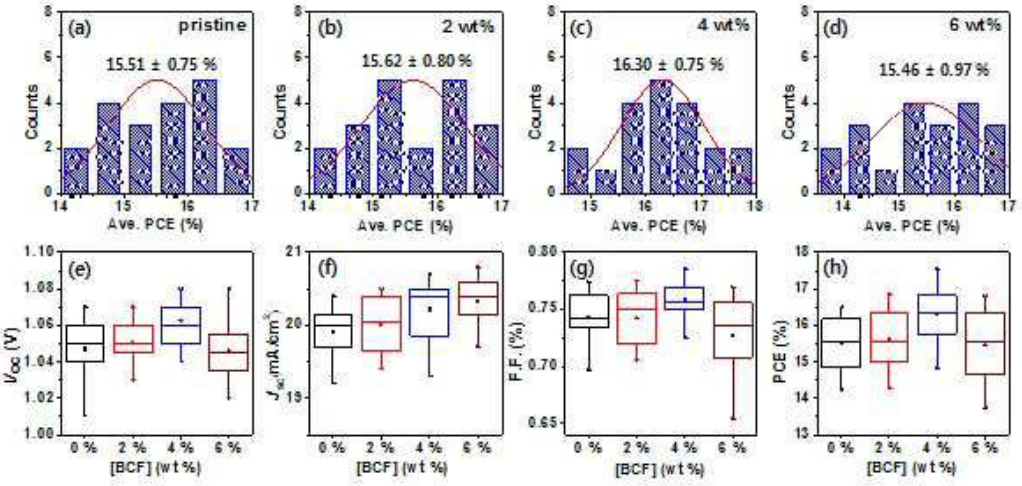
[0109] 상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 결정성 공액 고분자, 또는 비흡습성 도펀트를 함께 정공수송층에 포함하는 페로브스카이트 태양전지는, (ⅰ) 결정성 고분자 기반으로부터 고안정성, 얇은 박막으로의 형성을 통하여 전하추출능력을 보다 향상시키고 (짧은 pathway 구현), (ⅱ) 또한, 본 발명에 따른 결정성 공액 고분자가 높은 정공이동도 (7.3×10^{-3} ㎠/Vs)를 가져서 별도의 도펀트가 없어도 전하추출이 용이하고, 별도의 도핑없이(Dopant-free)도 현재 보고된 PVSC 중에서 최고 수준의 효율(~ 17%)을 나타내며, (ⅲ) 또한, 본 발명에 따른 비흡습성 도펀트로 도핑한 이후에도 전도도 및 효율의 향상을 거두면서 안정성이 유지한다.

도면

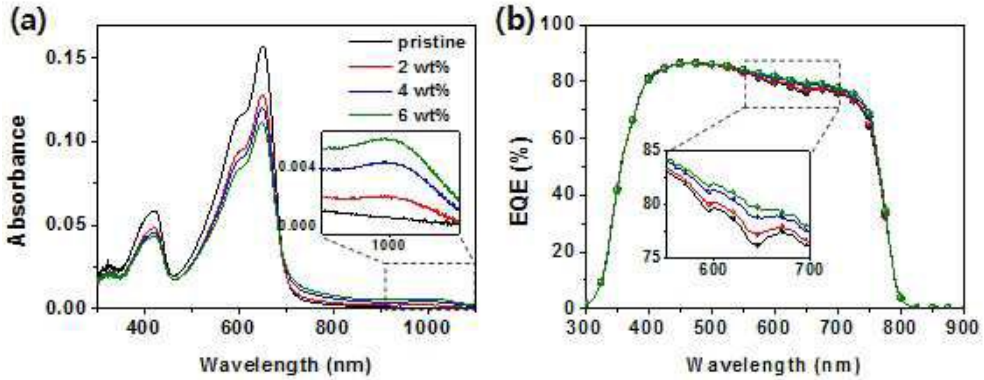
도면1



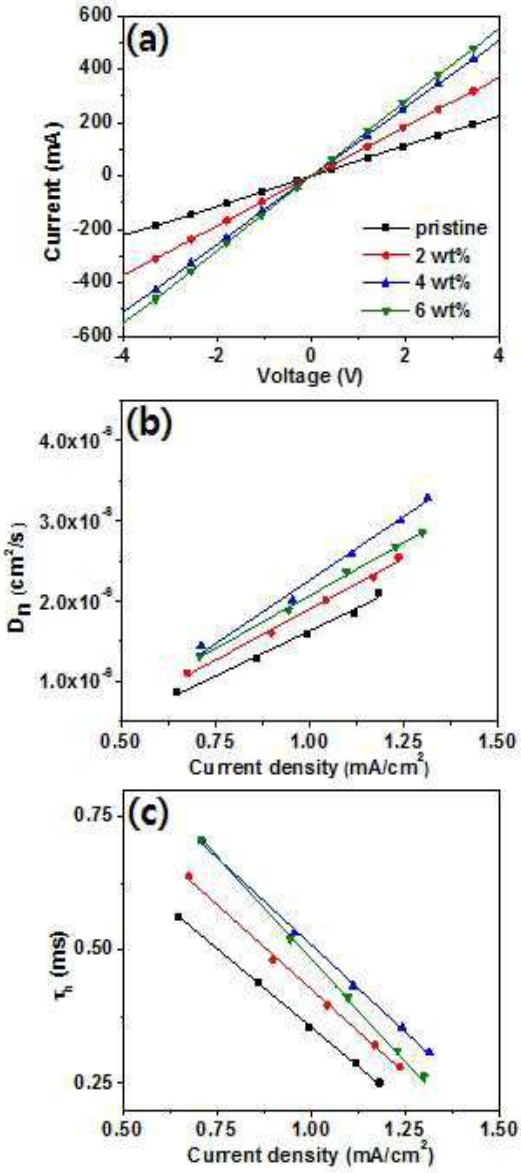
도면2



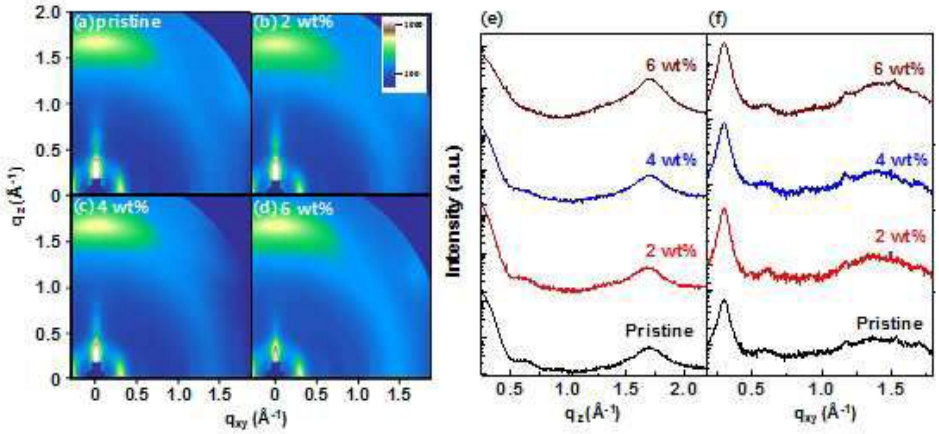
도면3


(a)
Absorbance
Wavelength (nm)
pristine
2 wt%
4 wt%
6 wt%
(b)
EQE (%)
Wavelength (nm)

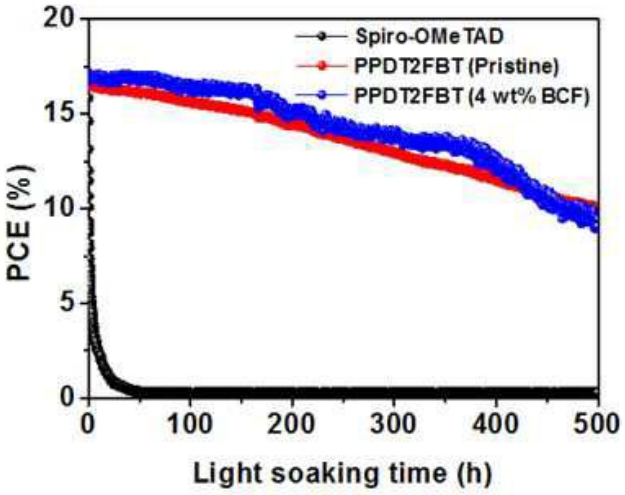
도면4


(a)
Current (mA)
Voltage (V)
pristine
2 wt%
4 wt%
6 wt%
(b)
Current density (mA/cm²)
(c)
Current density (mA/cm²)

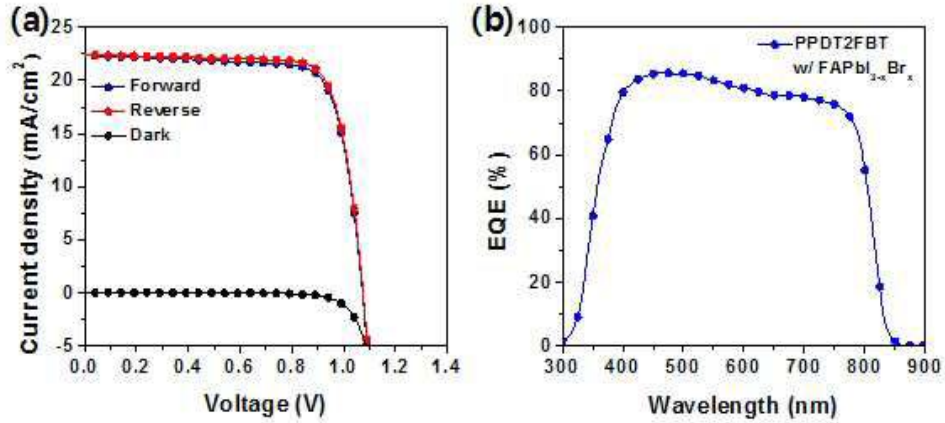
도면5


(a)pristine
(b) 2 wt%
(c) 4 wt%
(d) 6 wt%
q_z (Å^{-1})
q_{xy} (Å^{-1})
(e)
(f)
6 wt%
4 wt%
2 wt%
Pristine
Intensity (a.u.)
q_z (Å^{-1})
q_{xy} (Å^{-1})

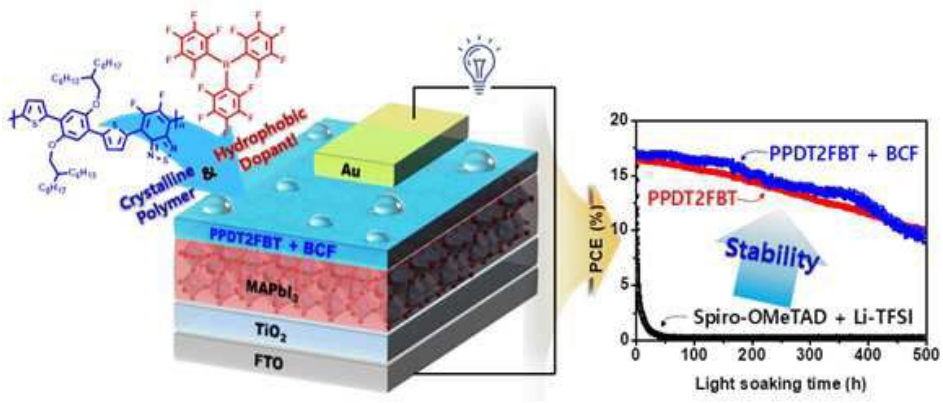
도면6


Spiro-OMeTAD
PPDT2FBT (Pristine)
PPDT2FBT (4 wt% BCF)
PCE (%)
Light soaking time (h)

도면7


(a)
Forward
Reverse
Dark
Current density (mA/cm^2)
Voltage (V)
(b)
PPDT2FBT
w/ FAPbI$_{3-x}$Br$_x$
EQE (%)
Wavelength (nm)

도면8


Hydrophobic Dopant!
&
Crystalline Polymer
Au
PPDT2FBT + BCF
MAPbI3
TiO2
FTO
PCE (%)
20
15
10
5
0
0
100
200
300
400
500
Light soaking time (h)
PPDT2FBT + BCF
PPDT2FBT
Stability
Spiro-OMeTAD + Li-TFSI