(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017 년 5 월 11 일 (11.05.2017)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2017/078239 A1

(51) 국제특허분류:
H01L 51/42 (2006.01) *H01L 31/0256* (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2016/006752

(22) 국제출원일: 2016 년 6 월 24 일 (24.06.2016)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2015-0153415 2015 년 11 월 2 일 (02.11.2015) KR
10-2016-0079031 2016 년 6 월 24 일 (24.06.2016) KR

(71) 출원인: **재단법인 멀티스케일 에너지시스템 연구단 (GLOBAL FRONTIER CENTER FOR MULTISCALE ENERGY SYSTEMS)** [KR/KR]; 08826 서울시 관악구 관악로 1, Seoul (KR). **서울대학교산학협력단 (SEOUL NATIONAL UNIVERSITY R&DB FOUNDATION)** [KR/KR]; 08826 서울시 관악구 관악로 1, Seoul (KR). **성균관대학교산학협력단 (RESEARCH & BUSINESS FOUNDATION SUNGKYUNKWAN UNIVERSITY)** [KR/KR]; 16419 경기도 수원시 장안구 서부로 2066, Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: **최만수 (CHOI, Man Soo)**; 06305 서울시 강남구 언주로 107 205 동 703 호, Seoul (KR). **정현석 (JUNG, Hyun Suk)**; 05501 서울시 송파구 올림픽로 99 154 동 1802 호, Seoul (KR). **김민철 (KIM, Min-Cheol)**; 06980 서울시 동작구 서달로 8 길 12-3 2 층, Seoul (KR). **김병조 (KIM, Byeong Jo)**; 21521 인천시 남동구 만수로 105 번길 24 사동 502 호, Incheon (KR). **윤정진 (YOON, Jungjin)**; 08741 서울시 관악구 행운 4 길 13 208 호, Seoul (KR).

(74) 대리인: **김애라 (KIM, Aera)**; 06211 서울시 강남구 테헤란로 322 동관 1301 호, Seoul (KR).

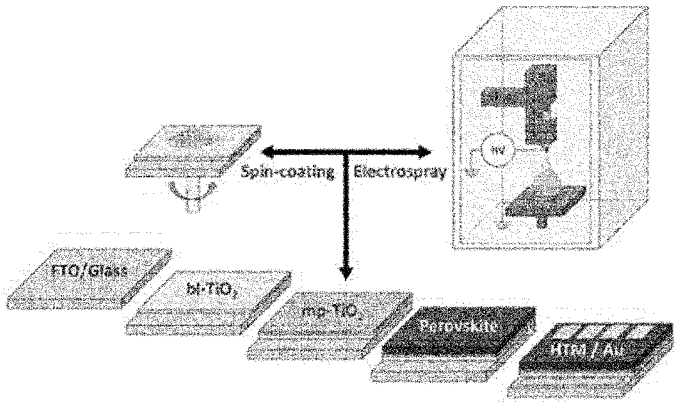
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

[다음 쪽 계속]

(54) **Title**: ELECTRON COLLECTION LAYER FOR PEROVSKITE SOLAR CELL MANUFACTURED BY ELECTROSTATIC SPRAY DEPOSITION, AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) **발명의 명칭** : 정전 분무 증착 방식을 이용하여 제조된 페로브스카이트 태양전지용 전자 수집층 및 이의 제조방법



(57) **Abstract**: Since the present invention manufactures a porous TiO_2 layer used for the electron collection layer by an electrostatic spray deposition method, it is possible to form a mesoporous electron collection layer with a low-density point defect. Since the present invention is applicable to a continuous process, such as a roll-to-roll process, unlike the conventional spin-coating method, it is possible to manufacture an electron collection layer at a higher throughput on a larger area substrate. An electron collection layer manufactured by the electrostatic spray deposition method and a manufacturing method therefor are applicable to perovskite solar cells and all solar cells using particles of metal oxides, etc. as an electron collection layer, thereby enabling mass production of solar cells.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2017/078239 A1

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).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명은 전자 수집층에 이용되는 다공성 TiO_2 층을 정전 분무 증착 방식을 이용하여 제조함으로써, 보다 메조포러스하고 점 결함의 밀도가 낮은 전자 수집층을 형성할 수 있으며, 기존의 스핀 코팅방식과 달리 롤-투-롤 공정과 같은 연속공정에도 적용할 수 있어, 보다 대면적의 기판에 보다 높은 처리율로 전자 수집층을 제조할 수 있다. 이러한 정전 분무 증착 방식으로 제조된 전자 수집층 및 이의 제조방법은 페로브스카이트 태양전지 및 금속산화물 등의 입자를 전자 수집층으로 이용하는 모든 태양전지에 적용됨으로써, 태양전지의 대량 생산을 가능하게 할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 정전 분무 증착 방식을 이용하여 제조된 페로브스카이트 태양전지용 전자 수집층 및 이의 제조방법

기술분야

[1] 본 발명은 페로브스카이트 태양전지용 전자 수집층 및 이의 제조방법에 관한 것이고, 보다 상세하게는 대면적 공정에서 전자 수집층을 제조할 수 있는 전자 수집층의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[2] 제한된 에너지원 및 환경 문제로 인해 연료는 점진적으로 연료 전지, 바이오매스 에너지, 또는 태양광 등의 대체 재생에너지로 교체되고 있다. 환경 친화적이고, 재생가능하며 풍부한 대체 에너지원의 개발에 관한 광범위한 연구가 진행되고 있으며 이에 대해 상당한 주목을 받고 있다. 그러나, 전력 발생용 태양전지 모듈의 제조 비용이 높아 이는 태양에너지를 주요 에너지원으로 하는데 장애가 되어 왔다. 저비용 유기 또는 폴리머 태양전지의 사용으로 전력 변환에 관련된 비용을 절감시켰다. 그러나, 그 낮은 전력변환효율(PCE)은 상용화에 장애물이 되었다. 최근 유기-무기 하이브리드 광흡수 재료를 사용하는 고효율의 초박형 페로브스카이트 태양전지가 유기 또는 폴리머 태양전지에 대한 가능한 대안으로 광범위하게 연구되어 왔다. 이러한 전지의 PCE는 2009년 3.8%에서 가장 최근의 연구에서 20% 이상으로 크게 증가해 왔는데, 이로써 페로브스카이트 태양전지에서 실리콘 태양전지와 동등한 성능을 갖는 고효율을 달성하게 되었다.

[3] 고결정성의 $CH_3NH_3PbI_3$페로브스카이트 재료는 마이크론 수준의 전자 확산 길이를 나타낸다. 그러나, 태양전지용 페로브스카이트 박막은 상대적으로 결정도가 낮고 전자 확산거리가 짧다. 페로브스카이트 태양전지는 전자와 정공의 확산 거리가 비교적 짧은 편이고, 특히 전자의 경우 TiO_2의 전자 추출 능력이 떨어지기 때문에 TiO_2 전자 수집층을 다공성 층으로 제조하여 페로브스카이트와 TiO_2 나노 입자의 계면을 크게 만드는 방법을 이용하고 있다. 이러한 다공성 전자 수집층의 경우 주로 TiO_2 입자가 포함된 용액을 스핀 코팅 하는 공정을 통해 얻게 된다.

[4] 고효율의 페로브스카이트 태양전지를 얻기 위해서, TiO_2층, 페로브스카이트 광흡수층 및 정공 수송층의 두께는 전자 및 정공 수송의 균형 및 높은 효율을 위해 최적화되어야 하며, 이를 위해, 상기 전자 수집층으로 사용되는 TiO_2층은 메조포러스 TiO_2 막으로 제조되어 왔다. 메조포러스층의 기공 크기는 광 흡수 페로브스카이트 재료로 상기 기공을 충전하는데 결정적인 요소이며, 또한, Ti^{3+} 이온과 같은 표면 결함의 감소는 높은 효율을 달성하기 위해 매우 중요하다.

[5] 또한, 태양 전지 소자의 저비용 대량 생산을 위해 연속적이고 고효율인

제조공정이 요구된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[6] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 스핀 코팅 공정을 대체하여 대면적화 모듈 제작에 적합하면서도, 더 우수한 광전 특성을 나타낼 수 있는 방법으로 제조된 전자 수집층 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[7] 또한, 본 발명의 다른 과제는, 상기한 전자 수집층을 포함하는 페로브스카이트 태양전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[8] 본 발명의 과제를 해결하기 위해, 정전 분무 증착(ESD, electrostatic spray deposition 또는 electro-spray deposition) 공정으로 제조된 페로브스카이트 태양전지용 전자 수집층을 제공한다.

[9] 일 실시예에 따르면, 상기 전자 수집층은 메조포러스(mesoporous) TiO_2층 이다.

[10] 일 실시예에 따르면, 상기 전자 수집층의 표면의 XPS 측정시, Ti^{3+}이온에 해당하는 피크가 발견되지 않는 것일 수 있다.

[11] 일 실시예에 따르면, 상기 전자 수집층의 두께가 100nm 내지 200nm일 수 있다.

[12] 본 발명의 다른 과제를 해결하기 위해, TiO_2 전구체 용액을 전위가 인가된 금속 모세관에 주입하는 단계; 상기 금속 모세관의 말단 또는 말단에 구비된 주사바늘을 통해 상기 TiO_2 전구체 용액을 분사하여 투명전극 및 정공 차단층을 포함하는 기판상에 증착시키는 단계; 및 상기 기판상에 증착된 TiO_2 층을 400℃ 내지 600℃에서 열처리하는 단계를 포함하는 상기 페로브스카이트 태양전지용 전자 수집층의 제조방법을 제공한다.

[13] 일 실시예에 따르면, 상기 금속 모세관에 인가되는 전압은 8kV 내지 11kV 의 고전압일 수 있다.

[14] 일 실시예에 따르면, 상기 TiO_2 전구체 용액은, Anatase TiO_2 나노입자 페이스트(paste)를 무수 에탄올과 1:3 내지 1:7 중량비로 혼합하여 제조되는 것일 수 있다.

[15] 일 실시예에 따르면, 상기 TiO_2 전구체 용액이 상기 금속 모세관에 0.1mL/h 내지 0.5ml/h의 유량범위로 주입되는 것일 수 있다.

[16] 일 실시예에 따르면, 상기 금속 모세관의 말단에 26 내지 24 게이지(gauge) 노즐이 구비될 수 있다.

[17] 일 실시예에 따르면, 금속 모세관의 말단 또는 말단에 구비된 주사바늘 상기 기판 사이의 거리는 4 cm 내지 6 cm으로 위치될 수 있다.

[18] 본 발명의 또 다른 과제를 해결하기 위해, 상기 전자 수집층을 포함하는 페로브스카이트 태양전지를 제공한다.

[19] 일 구현예에 따르면, 상기 페로브스카이트 태양전지는 FF가 0.71 이상, PCE가 12.9% 이상이고, 직렬저항이 64 ohm(Ω) 이하의 값을 갖는 것일 수 있다.

발명의 효과

[20] 본 발명에 따른 정전 분무 증착 방식을 이용하면 인가전압을 조절하여 TiO_2 나노 입자의 공극률을 조절할 수 있고, 따라서 페로브스카이트 물질의 침투율을 조절하여 효율의 극대화가 가능하다. 또한, 본 발명에 따른 다공성 TiO_2 층의 제조방법은 증착 면적의 확장뿐만 아니라, 공극률의 변화, 표면 결함 제거를 통해 더욱 우수한 태양전지 특성을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[21] 도 1은 인가전압의 크기에 따른 ESD의 cone-jet 분사 모드를 나타낸 것이다((a)저 전압 (b)고 전압).

[22] 도 2는 ESD 및 스핀 코팅법에 의한 전자 수집층의 제조법 및 페로브스카이트 태양전지 셀의 조립 공정을 간략하게 나타낸 것이다.

[23] 도 3은 ESD 및 스핀 코팅법으로 제조된 전자 수집층의 단면도 및 평면도를 SEM이미지로 나타낸 것이다((a),(c) ESD; (b), (d) 스핀 코팅). 스케일 바는 200 nm를 의미한다.

[24] 도 4는 (a) ESD 및 스핀 코팅법으로 제조된 TiO_2 전자 수집층 상에 증착된 페로브스카이트의 XRD 스펙트럼이고, (b)는 각각의 방법으로 제조된 TiO_2 층의 XRD 스펙트럼이다.

[25] 도 5는 (a)스핀 코팅 및 (b)ESD 법으로 제조된 TiO_2 전자 수집층 표면의 XPS 분석 결과이다.

[26] 도 6은 스핀 코팅으로 제조된 TiO_2층 및 다양한 인가전압을 가하여 ESD법으로 제조된 TiO_2층을 포함하는 페로브스카이트의 전압-전류 곡선 (a) 및 각각의 페로브스카이트층의 단면의 SEM 이미지(b, c)를 나타낸다. 스케일 바는 200 nm를 의미한다.

[27] 도 7은 스핀 코팅 및 ESD 법으로 제조된 TiO_2 전자 수집층을 포함하는 페로브스카이트 태양전지의 EQE 스펙트럼(a) 및 각각의 TiO_2층의 투과성(b)을 나타내는 그래프이다.

[28] 도 8은 ESD 시스템의 인가전압에 따른 Voc 및 PCE특성 변화의 경향성을 나타내는 그래프이다.

[29] 도 9는 스핀 코팅(a) 및 ESD(b) 법으로 제조된 TiO_2 전자 수집층을 포함하는 페로브스카이트 태양전지의 임피던스 특성을 측정한 것이다.

[30] 도 10은 스핀 코팅 및 ESD 법으로 제조된 TiO_2 전자 수집층을 포함하는 페로브스카이트 태양전지의 Jsc에 따른 확산계수(a) 및 Voc에 따른 전하 재조합 시간 상수(b)를 나타내는 그래프이다.

[31] 도 11은 스핀 코팅 및 ESD 법으로 제조된 TiO_2 전자 수집층을 포함하는 페로브스카이트 태양전지 100개 셀에 대한 PCE의 히스토그램을 나타내는 것이다.

[32] 도 12는 스핀 코팅 및 ESD 법으로 제조된 TiO_2 전자 수집층을 포함하는 각각의

페로브스카이트 태양전지 중 성능이 최적화된 태양전지에 대한 전류-전압 곡선 및 각각의 Jsc, Voc, FF 분포를 나타낸 것이다.

[33] 도 13은 (a)ESD법 및 (b)스핀 코팅으로 제조된 TiO_2 전자 수집층을 포함하는 각각의 페로브스카이트 태양전지의 역방향 스캔 및 순방향 스캔에서의 히스테리시스를 나타내는 것이다.

[34] 도 14에서 (a)는 ESD를 이용한 대면적 기판의 제조설비를 나타내며, (b)는 TiO_2 -코팅된 대면적 기판의 사진이고, (c)는 (b) 기판의 각각의 위치에 대한 단면의 SEM 이미지와 각각의 두께 및 PCE 값을 나타내는 것이다.

[35] 도 15는 도 14의 대면적화 기판의 25개 영역(division)에 대한 PCE 값(a) 및 히스토그램(b)을 나타낸다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[36] 이하 본 발명에 대한 내용을 보다 구체적으로 설명한다.

[37] 페로브스카이트 결정 구조의 광흡수체를 적용한 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 태양전지는 우수한 광전변환 효율뿐만 아니라 실리콘 태양전지, 유기 태양전지 등의 태양전지에 비해 낮은 공정 단가를 갖고 있기에 차세대 태양전지로 주목을 받고 있다. 종래 기술인 스핀 코팅으로 막을 형성할 경우 코팅 속도가 빠르고 재현성이 뛰어나긴 하지만, 결국 용액의 소모가 많고, 대면적의 필름 제조가 어렵기 때문에, 가격적인 측면이나 산업화 공정 시스템 구축에 어려움이 있다. 따라서, 페로브스카이트 태양전지의 추후 산업화를 위해서는 현재의 단일 배치 공정인 스핀 코팅을 연속 공정이 가능한 공법으로 전환하여야 한다. 대면적 및 높은 처리량의 롤-투-롤 공정이 연속 공정의 대안으로 평가되고 있다.

[38] 이러한 이유에서, 분사 시스템은 롤-투-롤 공정에 사용하기 위한 상당한 가능성이 있다. 슬롯-다이 캐스팅(slot-die casting), 평면 구조를 위한 울트라소닉 스프레이를 적용한 유기 및 페로브스카이트 태양전지의 생산을 위한 제조공정의 대 면적화 및 높은 처리량이 일부 연구 그룹에 의해 개발되어 왔다. 그러나, 전하 분리 및 추출용량과 결합된 메조스코픽 구조는 고효율 페로브스카이트 태양전지를 달성하기 위한 필수요소이다. 이러한 대면적과 높은 처리량이 가능한 공정 중 정전 분무 증착(ESD, electrostatic spray deposition 또는 electro-spray deposition) 시스템은 스핀 코팅법을 대체하기 위한 큰 잠재력을 가지고 있다.

[39] 본 발명은 스프레이 박막 제조공정 중 하나인 ESD 방법을 이용하여 다공성 TiO_2 박막을 형성하고 이를 이용한 페로브스카이트 태양전지 제작에 관한 것이다. 정전 분무(전기 분무)는 전구체를 함유하는 금속 모세관에 고전압을 인가하여 분무하는 액체분무의 방법이다. 정전 분무에 의해 얻어진 액적은 수십 나노미터까지 매우 작아지며, 액적이 가질 수 있는 최대 충전인 Rayleigh 한계까지 최대로 충전될 수 있다. 또한, ESD 시스템은 대면적 증착 뿐만 아니라,

큰 전압의 인가에 의해 큰 사이즈의 기공 및 낮은 결함 밀도를 갖는 필름을 생산할 수 있다. 따라서, 본 발명자들은 ESD시스템으로 제조되며, 전기 분무된 TiO_2 메조포러스 층(mp-TiO_2)으로 구성된 고효율의 페로브스카이트 태양전지를 연구하였다.

[40] 본 발명은 정전 분무 증착 공정으로 제조되는 페로브스카이트 태양전지용 전자 수집층을 제공한다.

[41] 본 발명에 따른 페로브스카이트 태양전지용 전자 수집층은 메조포러스(mp, mesoporous) TiO_2를 포함하는 것일 수 있다.

[42] 또한, 본 발명은, TiO_2 전구체 용액을 전위가 인가된 금속 모세관 또는 주사기에 주입하는 단계; 상기 금속 모세관의 말단 또는 말단에 구비된 주사바늘을 통해 상기 TiO_2 전구체 용액을 분사하여 투명전극 및 정공 차단층을 포함하는 기판상에 증착시키는 단계; 및 상기 기판에 증착된 TiO_2 층을 400℃ 내지 600℃에서 열처리하는 단계를 포함하는 페로브스카이트 태양전지용 전자 수집층의 제조방법을 제공한다.

[43] 본 발명은 스프레이 박막 제조 공정 중 하나인 정전 분무 증착 방법을 이용하여 다공성 TiO_2 박막을 형성하며, 또한, 이를 포함하는 페로브스카이트 태양전지 제작에 관한 것이다.

[44] 전기 분무된 TiO_2 메조포러스 층은 낮은 표면 결함 밀도, 높은 다공성 및 우수한 전기적 특성으로 인하여, 이러한 전지(태양전지)는 스핀 코팅된 mp-TiO_2층으로 구성된 것보다 높은 효율을 가질 수 있다.

[45] 본 발명은, 정전 분무 증착 방식을 이용하면 인가전압을 조절하여 TiO_2 나노 입자의 공극률을 조절할 수 있고, 따라서 페로브스카이트 물질의 침투율을 조절하여 효율의 극대화가 가능할 뿐만 아니라, 표면 결함 제거를 통해 더욱 우수한 태양전지 특성을 제공할 수 있다.

[46] 또한, 본 발명은 일반적으로 다공성 TiO_2 층을 스핀 코팅 방법을 통해 형성했던 것에 반해, 정전 분무 증착 공정으로 전환함으로써, 상기 전지의 광전지 특성이 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 단순히 mp-TiO_2의 증착 방법을 스핀 코팅에서 연속 공정이 가능한 정전 분무 증착 공정으로 대체함으로써, 추후 대면적 페로브스카이트 태양전지로의 발전을 가능케 한다.

[47] 본 발명에 따른 전자수집층은 Ti^{3+}이온과 같은 비 화학양론적인 점 결함(point defect)이 없거나 스핀 코팅에 비해 현저히 적은 양으로 발견될 수 있다.

[48] 도 5a 및 도 5b는 정전분무방식 및 스핀 코팅된 TiO_2층의 X선 광전자 분광(XPS, X-ray photoelectron spectroscopy) 데이터를 나타낸다.

[49] 상기 도 5b에 나타낸 스핀 코팅된 TiO_2의 XPS 그래프에서는 Ti 2p1/2 및 2p3/2에 대응하는 Ti^{3+}이온과 같은 비 화학양론적인 점 결함에 대한 피크가 존재하지만, 정전분무방식으로 제조된 TiO_2의 필름에는 Ti^{3+}에 대한 피크가 나타나지 않는다는 것을 알 수 있다.

[50] 본 발명에 따른 정전분무방식으로 제조된 전자 수집층은 상기와 같은 점

결함을 포함하지 않거나 또는 현저히 적은 양으로 포함함으로써, V_{oc} 및 FF(fill factor)등의 태양전지의 전기적 특성 및 효율을 향상시키는 요인이 될 수 있다.

[51] 본 발명에 따른 전자 수집층의 두께는 100 nm 내지 200 nm의 두께일 수 있으며, 상기 두께로 페로브스카이트층 상에 고르게 증착시킨 것일 수 있다.

[52] 본 발명에 따른 정전 분무 증착 공정은 바이어스전압, 유량(flow rate), 주사바늘의 직경 및 팁과 기판 사이의 거리 등의 다양한 변수를 갖는다.

[53] ESD 시스템을 통해 박막 특성에 대한 가장 영향력 있는 변수 중 하나는 콘 제트(cone-jet) 분사 모드에 적용되는 전압이다.

[54] 일 실시예에 따르면, 상기 TiO_2 전구체를 함유하는 금속 모세관 또는 주사기에 고전압을 인가함으로써, TiO_2 전구체가 분무되어 전극상에 증착되는 방식이며, 이때, 상기 인가되는 고전압은 6.0 kV 내지 11kV의 고전압일 수 있고, 바람직하게는 8 kV 내지 11 kV 일 수 있으며, 보다 바람직하게는 9 kV 내지 11 kV일 수 있다. 상기 전압의 영역에서 보다 고르고 균일하게 TiO_2층을 형성할 수 있을 뿐만 아니라, 점 결함의 밀도가 현저히 낮거나 없는 전자 수집층을 제조할 수 있다. 예를 들면, 10 kV 이상의 고압에서 점 결함이 거의 소멸된 전자 수집층을 형성할 수 있다. 이러한 점 결함의 소멸을 지배하는 메커니즘을 식별하기 위한 연구는 현재 진행중에 있다.

[55] 인가전압 및 충전 액적 크기와의 관계는 수학식 1과 같이 설명할 수 있다.

[56] [수학식 1]

[57]

$$r_j = \left(\frac{9\varepsilon\gamma}{2\pi^2}\right)^{\frac{1}{3}}\left(\frac{F}{I}\right)^{\frac{2}{3}}$$

[58] 수학식 1은 전류 (I)의 증가가 더 작은 전구체 용액의 액적 크기(r_j)를 만들 수 있다고 설명한다. 상기 식에 따르면, 다른 변수가 일정할 때, 전류(I)는 인가된 전압에 의존하며, 따라서, 상기 인가전압의 증가로, 분무되는 전하의 총량은 확대될 수 있으며, 높은 양의 전하(positive charge)를 갖는 액적의 경우, 큰 반발력으로 인해 큰 분사각도를 갖게 되며, 이로부터 액적의 증착은 더 많은 다공성 구조를 형성할 수 있다(도 1 참조).

[59] 따라서, 인가된 전압은 균일성 및 다공성의 변화에 영향을 미치며, 이러한 균일성 및 다공성을 제어함으로써, 페로브스카이트 태양전지의 성능을 보다 효율적으로 향상시킬 수 있다.

[60] 일 실시예에 따르면, 본 발명에 따른 TiO_2 전구체 용액에 포함되는 나노 TiO_2 입자는 anatase 결정상의 TiO_2 나노입자 이며, 상기 anatase TiO_2 나노입자 페이스트를 무수 에탄올과 1:3 내지 1:7의 중량비, 바람직하게는 1:4 내지 1:6의 중량비 예를 들면, 1:5.5의 중량비로 혼합하여 TiO_2 전구체 용액을 제조할 수 있다.

[61] 상기 TiO_2 전구체는 금속 모세관 또는 주사기에 0.1mL/h 내지 0.5ml/h의

유량으로 주입되며, 상기 금속 모세관 또는 주사기는 26 내지 24 게이지(gauge)노즐을 구비하는 것일 수 있으며, 상기 노즐과 투명전극 기판과의 거리는 4 cm 내지 6 cm 로 고정될 수 있다. 또한, 상기 분사되는 액적의 각도는 인가되는 전압에 비례하여 증가할 수 있으며, 분사 각도가 증함에 따라, 분사 면적이 증가될 수 있다.

[62] 본 발명은, 전도성 투명 기재를 포함하는 투명 전극을 형성하는 단계; 정전 분무 증착 공정을 이용해 전자 수집층을 형성하는 단계; 상기 전자 수집층 상에 페로브스카이트층을 형성하는 단계; 상기 페로브스카이트층 상에 정공 전달층을 형성하는 단계; 및 상기 정공전달층 상에 금속을 포함하는 금속전극을 형성하는 단계를 포함하는 제조방법 및 상기 방법으로 제조된 페로브스카이트 태양전지를 제공한다. 상기 투명전극으로는 투명 전도성 산화물층의 소재가 사용될 수 있으며, 예를 들면, 불소가 도핑된 틴 옥사이드(FTO), 인듐틴옥사이드(ITO), 인듐징크옥사이드(IZO), 인듐징크틴옥사이드(IZTO), 알루미늄징크옥사이드 (AZO), 인듐틴옥사이드-은-인듐틴옥사이드(ITO-Ag-ITO), 인듐징크옥사이드-은-인듐징크옥사이드(IZO-Ag-IZO), 인듐징크틴옥사이드-은-인듐징크틴옥사이드 (IZTO-Ag-IZTO), 알루미늄징크옥사이드-은-알루미늄징크옥사이드(AZO-Ag-AZO), 알루미늄옥사이드(Al_2O_3), 산화아연(ZnO), 산화마그네슘(MgO) 등을 사용할 수 있으며, 특히 불소가 도핑된 틴옥사이드(FTO)가 주로 사용될 수 있다.

[63] 상기 정공전달층은 업계에서 사용되는 물질이면 한정되지 않고 사용할 수 있으며, 예를 들면, 정공전달 단분자 물질 또는 정공전달 고분자 물질을 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 정공전달 단분자 물질로는 spiro-MeOTAD[2,2'7,7'-tetrakis-(N,N-di-p-methoxyphenyl-amine)-9,9'-spirobifluoren]를 사용할 수 있으며, 상기 정공전달 고분자 물질로서 P_3 HT[poly(3-hexylthiophene)]를 사용할 수 있다. 또한, 상기 정공전달층에는 도핑 물질이 포함될 수 있으며, 상기 도핑 물질로는 Li 계열 도펀트, Co 계열 도펀트, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한하지 않는다. 예를 들면, 상기 정공전달층을 구성하는 물질로서 spiro-MeOTAD, 4-tert-butyl pyridine(tBP), 및 Li-TFSI의 혼합물을 이용할 수 있다.

[64] 상기 금속 전극은 상기 제2전극은 Pt, Au, Ni, Cu, Ag, In, Ru, Pd, Rh, Ir, Os, C 및 이들의 조합들로 이루어지는 군에서 선택되는 것일 수 있다.

[65] 이와 같이 제조된 페로브스카이트 태양전지는 태양전지의 FF가 0.71 이상, PCE가 12.9% 이상이고, 직렬저항이 64 ohm(Ω) 이하의 우수한 특성을 나타낼 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[66] 이하에서는 실시예 및 실험예로부터 정전 분무 증착으로 제조된 전자 전달층을

포함하는 페로브스카이트 태양전지를 보다 구체적으로 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명의 예시일 뿐이므로 본 발명의 보호범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

[67] 제조예 1

[68] Anatase TiO_2 나노입자 페이스트(Dyesol, 18NR-T, 평균크기 ~20 nm)를 무수 에탄올(Dychemi)과 1:5.5 중량%로 혼합하여 TiO_2 전구체 용액을 제조하였다.

[69] 비교예 1

[70] Glass/FTO(Pilkington, TEC8) 기판을 초음파 조에서 10분동안 아세톤, 에틸 알코올, 및 이온수로 각각 세척하였다. 상기 세척된 Glass/FTO 기판상에 0.15M 및 0.3M의 티타늄 디이소 프로폭사이드 비스(아세틸아세토네이트) (titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate)의 1-bultano(Tokyo Chemical Industry) 용액으로 스핀 코팅하여 치밀한 구조를 갖는 TiO_2 정공 차단층 (bl-TiO_2, ~80-nm-thick)을 형성한 후 125℃에서 5분간 가열하였다. 상기 제조예 1에서 제조된 TiO_2 전구체 용액을 스핀 코팅한 후 80℃에서 10분 동안 가열하여 메조포러스한 TiO_2(mp-TiO_2, ~200nm 두께)를 포함하는 전자 수집층을 제조하였다. 이후, 상기 기판을 500℃에서 1시간 동안 어닐링 하였다. 광 흡수층인 페로브스카이트는 용매 공법을 이용해 준비하였다. 구체적으로, MAI(CH_3NH_3I) 및 PbI_2 (Fisher Scientific)분말을 GBL(γ-butyrolactone) 및 DMSO(7:3 v/v)의 혼합용액에서 1:1의 몰비로 혼합하여 methylammonium lead tri-iodide ($CH_3NH_3PbI_3$) 용액(46wt%)을 얻었다. 얻어진 혼합용액을 1시간 동안 70℃로 교반한 다음 mp-TiO_2/bl-TiO_2/FTO 기판상에 상기 ($CH_3NH_3PbI_3$) 용액을 스핀 코팅하였다. 매끄럽고 균일한 200~300nm $CH_3NH_3PbI_3$ 광 흡수 층을 1000 및 5000 rpm에서 각각 10 및 2초 동안 수행되는 2단계 스핀 코팅법으로 조립하였다. 상기 2 단계 동안 톨루엔이 적하되었다. 100℃ 에서 10분 동안 건조된 후, 2,2',7,7' -tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenyl-amine)-9,9'-spriobifluorene (Spiro-MeOTAD, Luminescence Technology Corp.) 72mg), 28.8 μL의 4-tert-butylpyridine, 17.2 μL 의 bis (trifluoromethane) sulfonamide lithium salt (Li-TFSI) 용액(720 mg/mL in acetonitrile) 을 1mL의 chlorobenzene에 용해시켜 혼합용액을 제조한 후, 상기 혼합용액을 3000rpm으로 30초 동안 스핀 코팅하여 25 μL의 정공 수송층을 형성하였다. 상기 공정은 모두 glovebox (Korea Kiyeon)에서 수행되며, 대기압 조건 및 0.5ppm 미만의 습도로 제어되었다. 50nm 두께의 Au 전극은 열 증착을 통해 10^{-6} bar 이상에서 증착되었다.

[71] 실시예 1

[72] 메조포러스 TiO_2 전자 전달층의 제조를 정전 분무 증착 법으로 제조한 것을 제외하고는, 비교예 1과 동일한 방법으로 제조되었다. 구체적으로, 상기 정전 분무 증착 법을 이용한 메조포러스 TiO_2 전자 전달층의 제조는, 상기 제조예 1에서 제조된 TiO_2 전구체 용액을 주사기 펌프를 이용하여 0.1mL/h ~ 0.5ml/h의 유량범위에서 25 게이지 노즐로 주입하였으며, 상기 게이지 노즐의 바늘 팁과

플레이트 사이에 직류 전원을 이용하여 10.8 kV의 전압을 인가하여 분사하였으며, 바늘 팁과 플레이트 사이의 거리는 5 cm로 고정하였다.

[73] 실시예 2

[74] 전자 전달층의 제조에 있어서, 인가전압을 9.6kV로 한 것을 제외하고는 실시예 1의 방법과 동일하다.

[75] 실시예 3

[76] 전자 전달층의 제조에 있어서, 인가전압을 7.6kV로 한 것을 제외하고는 실시예 1의 방법과 동일하다.

[77] 실시예 4

[78] 전자 전달층의 제조에 있어서, 인가전압을 6.0 kV로 한 것을 제외하고는 실시예 1의 방법과 동일하다.

[79] 도 2에 상기 페로브스카이트 태양전지 셀의 구성 및 조립 공정을 간략하게 나타내었다.

[80]

[81] <실험예 1> 스핀 코팅 vs 정전분무공정으로 제조된 전자 수집층 구조 비교

[82] 도 3에 FIB(focused ion beam)에서 얻어진 단면을 SEM(scanning electron microscopy)로부터 얻은 이미지를 나타내었다. (a) 실시예 1 (b) 비교예 1 정전분무 및 스핀 코팅된 TiO_2 박막의 각각의 두께는 180nm 이다. 상기 SEM 및 페로브스카이트 태양전지 구조의 단면 이미지는 FIB와 결합된 FESEM(field-emission scanning electron microscopy, FESEM, AURIGA, Carl Zeiss)을 통해 얻었다. 도 3에서는 정전분무공정으로 제조된 전자 수집층의 다공성이 보다 높고, 균일함을 나타내며, 이러한 다공성 구조의 향상은 막과 페로브스카이트 계면 사이의 접합 면적의 증가를 유도함으로써, 광 흡수제의 기공 침투에 도움이 된다. 도 4a는 정전분무 및 스핀 코팅된 TiO_2층 상에 조립된 $CH_3NH_3PbI_3$ 페로브스카이트 박막의 XRD 패턴이다. 상기 페로브스카이트 박막은 동일한 결정성(crystallinity)을 나타내는 것을 알 수 있다. 도 4b는 500℃에서 어닐링된 TiO_2 필름으로부터 얻어진 유리 입사 X선 회절(GI-XRD, glazing incidence X-ray) 패턴을 나타내며, 스핀 코팅 또는 정전분무된 anatase TiO_2 상은 두 필름에서 유사한 피크 위치 및 유사한 강도로 발생하는 것을 알 수 있다. 따라서, 상기 XRD 회절 패턴 분석의 결과는 정전분무공정으로 제조된 TiO_2층은 나노 입자의 결정성에는 전혀 영향을 미치지 않으며, 박막의 구조에만 영향을 미치는 것을 나타낸다. 상기 XRD 스펙트럼은 글래이징 입사 X-ray 회절(New D8 advance, Bruker)을 사용하여 얻었다.

[83]

[84] <실험예 2> 스핀 코팅 vs 정전분무공정으로 제조된 전자 수집층 표면 분석

[85] 도 5a, 5b는 각각 정전분무공정 및 스핀 코팅에 의해 제조된 TiO_2층의 X선 광전자 분광법(XPS, X-ray photoelectron spectroscopy)분석 결과를 나타낸 것이다.

[86] 각각의 Ti $2p_{1/2}$ 및 $2p_{3/2}$ 스펙트럼에서 Ti^{3+}이온에 대응하는 스펙트럼이 스핀

코팅된 TiO_2에서는 나타나지만, 정전분무법으로 제조된 필름에는 나타나지 않으며, 이는 Ti^{3+}이온의 발생과 같은 비 화학양론적인 점 결함이 정전분무법으로 제조된 필름에는 존재하지 않는다는 것을 의미한다. 상기와 같은 점 결함은 조립된 태양전지의 직렬 저항을 감소시킬 수 있으며, 이러한 특성으로부터 높은 Voc 및 전하 수집용량을 나타낼 수 있다.

[87]

[88] <실험예 3> 인가전압에 따른 페로브스카이트 태양전지의 특성

[89] 도 6a는 다양한 인가전압에서 제조된 전기 분무 TiO_2 막을 기반으로한 페로브스카이트 태양 전지의 광 성능을 나타내기 위해, 비교예 1 및 실시예 1 내지 4에서 제조된 각각의 페로브스카이트 태양전지의 전류 밀도-전압(J-V) 특성과 같은 광 성능을 나타내고, 하기 표 1은 각각의 장치의 성능 파라미터를 예상하여 나타낸 것이다. 도 6b 및 c는 FIB를 이용해 얻은 각각의 페로브스카이트 태양전지 단면의 SEM 이미지를 나타내는 것이다. 이러한 이미지는 기공의 충전 용량을 구별하는 에너지 선택적 후방산란(ESB)검출기를 사용하여 수득하였다.

[90] [표1]

	Jsc ($mAcm^{-2}$)	Voc (V)	FF	PCE (%)	Rs(Ω)
실시예1ESD (10.8 kV)	17.87±0.50	1.04±0.04	0.71±0.03	13.25±0.86	44.26
실시예1ESD (9.6 kV)	17.77±0.67	1.01±0.02	0.72±0.02	12.89±0.36	63.69
실시예1ESD (7.6 kV)	17.29±0.69	0.97±0.01	0.72±0.03	12.16±0.98	70.00
실시예1ESD (6.0 kV)	17.96±0.36	0.96±0.02	0.67±0.03	11.44±0.72	91.37
비교예1Spin-coat	18.20±0.45	0.99±0.02	0.69±0.02	12.41±0.46	69.02

[91]

[92] 상기 표 1에 나타나듯이 전류밀도(Jsc)는 인가전압에 의해 약간의 변화만을 나타내었으며, 스핀 코팅된 TiO_2층을 포함하는 페로브스카이트에 비해 낮은 값을 나타내었다. 이는 도 7a의 IPCE(Incident Photon-to-Current Efficiency)의 결과와 일치한다. 또한, 도 7b에 도시된 바와 같이, 이러한 차이는 정전분무된 필름과 비교했을 때, 스핀 코팅된 필름이 좀 더 높은 광학적 투명성을 갖는 것으로부터 나타나는 결과일 수 있다.

[93] 반면, 9.6kV 및 10.8kV의 전압에서 전기 분무된 TiO_2를 기반으로 한

페로브스카이트(실시예 1, 2)의 개방전압(Voc) 및 충전율(FF, fill factor)은 스핀 코팅된 것(비교예 1)보다 높게 나타나며, 이로부터 스핀 코팅된 TiO_2기반 페로브스카이트 태양전지해 비해 현저히 높은 PCE%를 나타낸다.

[94] 이와 같은 정전분무로 제조된 TiO_2를 포함하는 페로브스카이트 태양전지의 cone-jet 전압의 증가에 의한 Voc 및 FF의 증가는 전압과 필름의 다공성 구조 사이의 상관관계로부터 기인하는 것일 수 있다.

[95] 흰색과 검은색 영역은 각각 $CH_3NH_3PbI_3$ 페로브스카이트 및 메조포러스 TiO_2 층과 관련이 되어있다.

[96] 도 6b 및 c는 페로브스카이트 광 흡수제가 스핀 코팅된 막에 비해, 전기 분무된 TiO_2 막으로 잘 침투되었음을 나타내며, 이는 전기 분무된 TiO_2막의 더 높은 다공성 구조에 따른 것이며, 높은 다공성 구조는 이는 막과 페로브스카이트 계면 사이의 접합 면적의 증가를 유도함으로써, 광 흡수제(페로브스카이트)의 침투에 도움이 될 수 있다.

[97] 이러한 면적의 증가는 직렬 저항의 감소 및 전하 수집을 용이하게 하는 결과를 초래하며, 이에 따라, 높은 FF 및 Voc 값을 얻을 수 있다(표 1). 또한, 도 8에 도시된 바와 같이, Voc의 증가는 PCE의 증가 경향과 일치하는 경향을 나타낼 수 있다.

[98]

[99] <실험예 4> 임피던스 특성 평가

[100] 솔라 시뮬레이터(Newport Oriel Solar 3A Class AAA, 64023A) 및 potentiostat (CHI 600D, CH instruments)를 이용하여 전류-전압 특성을 측정하고, 태양 전지의 임피던스 분광 측정을 수행하였다. 상기 측정은 AM 1.5G 태양(100 mA/cm^2)의 조건하에서 수행되었고, 상기 potentiostat는 Si-태양전지(Oriel, VLSI standards) 및 광센서 전류 제어기(Newport Oriel digital exposure controller, Model 68945)를 이용하여 보정되었다. 모든 소자는 산란 광을 줄이기 위해 얇은 마스크(0.14 cm^2)로 활성영역을 마스킹하여 측정하였다. 모든 장치에 대한 J-V 특성을 0.05 Vs^{-1} 전압 스캔 속도로 측정하였다. 도 9 a 및 b는 1 태양 조사 조건 및 0V, 0.8V 및 Voc의 정방향 바이어스 전압 페로브스카이트 장치의 AC 임피던스 분광법으로 얻은 Nyquist plots를 나타낸다. 임피던스 분광 측정은 직렬 저항과 관련된 총 ohmic 저항에 대한 정보를 나타낸다. 도 9a 및 b에 의하면, 정전분무법으로 제조된 TiO_2층을 포함하는 페로브스카이트 태양전지 셀의 반원은 스핀 코팅막을 사용하는 것에 비해 더 작게 나타나며, 이러한 결과는 정전분무법에 의한 TiO_2 층이 더 낮은 직렬 저항을 유도하며, 이는 다공성 TiO_2와 페로브스카이트 재료 사이의 계면에서 더 낮은 계면 저항 및 더 나은 전하 주입이 일어나는 것을 의미하는 것일 수 있다.

[101]

[102] <실험예 5> 확산계수 및 전자 재조합 시간 특성 평가

[103] 도 10a 및 10b는 각각 확산 계수 및 전자 재조합의 시간을 나타내는 그래프이다.

이는 전하 주입 특성과 관련된 과도 광 전류 및 전압 실험으로부터의 결과이다. 도 9a에서 정전분무법으로 제조된 TiO_2기반의 페로브스카이트 태양전지의 확산계수는 스핀 코팅으로 제조된 TiO_2 기반 페로브스카이트 태양전지의 확산계수보다 크게 나타난다. 또한, 도 9b에서는 정전분무법으로 제조된 TiO_2를 포함하는 페로브스카이트 태양전지는 더 긴 전자 수명을 나타내며, 이는 정전분무 TiO_2 페로브스카이트 태양전지가 높은 Voc를 갖는 것과 관련이 있다. 또한, 상기한 높은 Voc는 정전분무법으로 제조된 TiO_2층의 더 높은 전하 수집 용량 및 낮은 점 결함 밀도와 같은 구조적 요인으로부터 기인하는 것일 수 있다.

[104] 이와 같은 결과로부터 정전분무법으로 제조된 TiO_2층은 강화된 전하 수집능력을 가짐으로써, 보다 높은 충전률(FF)를 나타낼 수 있으며, 이로 인해 보다 긴 전자 수명을 가질 수 있을 뿐만 아니라, 보다 향상된 전자 확산계수를 가질 수 있음을 알 수 있다. 전자가 TiO_2 입자로 효과적으로 주입되는 경우, TiO_2 층의 준-페르미 에너지준위는 더 높아질 수 있으며, 이는 더 높은 개방전압을 유도할 수 있다. 이러한, 높은 Voc는 높은 확산 계수를 설명할 수 있으며, 큰 값의 확산 계수는 다른 부분이 동일한 구조로 이루어진 경우 전자가 TiO_2 입자로 더 잘 주입되도록 간접적으로 유도할 수 있다.

[105] 또한, TiO_2 층과 페로브스카이트 층사이의 표면에서는 전자-홀 쌍이 효과적으로 분리될 수 있으며, 이는 재결합율을 낮출 수 있고, 이로부터 더 긴 전자 수명을 유도할 수 있다. 따라서, TiO_2층과 페로브스카이트의 접촉 계면이 확대될수록 긴 전자 수명을 유도할 수 있다.

[106]

[107] <실험예 6> 페로브스카이트 태양전지 특성 평가

[108] 정전분무법을 이용해 제조된 TiO_2층을 포함하는 페로브스카이트 전지의 높은 PCE 특성을 확인하기 위해, 전기 분무 및 스핀 코팅된 TiO_2 층을 갖는 페로브스카이트 태양전지를 각각 100개씩 제조하였다. 제조된 100개의 페로브스카이트 태양전지의 PCE를 측정하여 도 11에 나타내었다. 도 11에 의하면, 정전분무법으로 제조된 TiO_2층을 포함하는 페로브스카이트 태양전지의 PCE의 값이 스핀 코팅법에 의해 제조된 TiO_2층에 비해 높은 PCE를 나타낼 뿐만 아니라, 정전분무법에 의해 제조된 TiO_2층을 포함하는 태양전지의 PCE는 최대 15% 이상의 PCE값을 가질 수 있음을 나타낸다. 페로브스카이트 층의 최적화된 두께에서 얻어진 전지의 데이터를 도 12a에 나타내었다. 정전분무법으로 제조된 TiO_2층을 포함하는 최적화된 페로브스카이트 태양 전지 장치는 19.37 $mAcm^{-2}$의 단락 전류 밀도(Jsc), 1.05V의 개방 회로 전압(Voc) 및 0.74의 충전률(FF), 15.11%의 PCE를 나타낸다.

[109] 반면, 상기 스핀 코팅된 TiO_2을 갖는 최적화된 장치는 대응하는 각 값에 대해, 13.67%의 PCE, 19.47 $mAcm^{-2}$ 의 단락 전류 밀도(Jsc), 1.02 V 의 개방 회로 전압(Voc) 및 0.69 충전률(FF)를 나타낸다.

[110] 정전분무법에 의한 TiO_2층을 포함하는 태양전지의 Jsc는 스핀 코팅에 의한

것보다 낮았지만, Voc 및 FF이 현저히 높은 값을 나타내어 PCE 결과는 상당히 높게 나타나는 것으로 볼 수 있다.

[111] 도 12 b, c 및 d는 최적화된 페로브스카이트 태양전의 Jsc, Voc 및 FF의 플롯을 나타낸다.

[112] 도 13은 정전분무법 및 스핀 코팅된 TiO_2를 포함하는 페로브스카이트 장치의 역방향 스캔(Voc 에서 Jsc)과 순방향 스캔(Jsc 에서 Voc) 사이에서의 히스테리시스 특성을 나타내는 그래프이다. 도 13a 및 13b의 히스테리시스의 차이는 허용 값의 범위에서 나타나는 것을 알 수 있다.

[113]

[114] <실험예 7> 정전분무법을 이용한 대면적화 공정

[115] 도 14a는 대면적의 기판상에 증착하는 동안의 ESC 시스템의 사진이다. 분무 반경은 기판을 완전히 커버하기에 충분히 크다. 큰 10×10 cm^2 FTO/유리 기판은 대면적 증착을 위해 이 방법의 적용가능성을 확인하기 위해 차단 층으로 코팅되었다. TiO_2 막의 균일성을 확인하기 위해, 코팅된 대면적 기판은 조립된 페로브스카이트 장치로부터 25개의 작은(즉, 2×2 cm^2) 전지로 절단 하였다.

[116]

[117] <실험예 8> 대면적화 공정 가능성 평가

[118] 도 14c는 도 14b의 TiO_2가 코팅된 대면적 기판의 사진에 나타낸 위치의, 분리된 세 개 영역의 단면 SEM 이미지를 나타내며, 각각의 위치에서의 두께 및 PCE%를 도 14c 아래의 표에 나타내었다. 표의 결과 및 SEM 이미지로부터 대면적화 공정에서 비교적 고르게 TiO_2층을 형성할 수 있으며, 이로부터 거의 동일한 PCE 특성을 갖는 페로브스카이트 태양전지를 형성할 수 있다.

[119] 도 15a에는 절단된 23개 셀 각각의 위치를 표시하였고, 각각의 셀의 성능을 하단의 표에 나타내었다. 도 15c는 23개 셀의 히스토그램을 나타내며, 상기 히스토그램에서는 최고 효율 및 최악의 효율을 나타내는 것을 제외하였다.

[120] 따라서, 각각의 영역에서 TiO_2 층의 두께, 모폴로지 및 PCE 값의 결과로부터 정전분무방법이 대면적 페로브스카이트 태양 모듈의 조립에 적합함을 확인할 수 있다.

[121]

[122] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

산업상 이용가능성

[123] 본 발명에 따른 정전 분무 증착 방식을 이용하면 인가전압을 조절하여 TiO_2 나노 입자의 공극률을 조절할 수 있고, 따라서 페로브스카이트 물질의 침투율을

조절하여 효율의 극대화가 가능하며, 증착 면적의 확장뿐만 아니라, 공극률의 변화, 표면 결함 제거를 통해 더욱 우수한 태양전지 특성을 제공할 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 정전 분무 증착(ESD, electrostatic spray deposition) 공정으로 제조된 페로브스카이트 태양전지용 전자 수집층.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 전자 수집층이 메조포러스(mesoporous) TiO_2인 페로브스카이트 태양전지용 전자 수집층.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 전자 수집층의 표면의 XPS 측정시, Ti^{3+}이온에 해당하는 피크가 발견되지 않는 것을 특징으로하는 페로브스카이트 태양전지용 전자 수집층.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 전자 수집층의 두께가 100nm 내지 200nm인 페로브스카이트 태양전지용 전자 수집층.

[청구항 5] TiO_2 전구체 용액을 전위가 인가된 금속 모세관에 주입하는 단계;
상기 금속 모세관의 말단 또는 말단에 구비된 주사바늘을 통해 상기 TiO_2 전구체 용액을 분사하여 투명전극 및 정공 차단층을 포함하는 기판상에 증착시키는 단계; 및
상기 기판상에 증착된 TiO_2 층을 400℃ 내지 600℃에서 열처리하는 단계를 포함하는 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 페로브스카이트 태양전지용 전자 수집층의 제조방법.

[청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 금속 모세관에 인가되는 전압은 8kV 내지 11kV 의 고전압인 것인 페로브스카이트 태양전지용 전자 수집층의 제조방법.

[청구항 7] 제5항에 있어서,
상기 TiO_2 전구체 용액은,
Anatase TiO_2 나노입자 페이스트(paste)를 무수 에탄올과 1:3 내지 1:7 중량비로 혼합하여 제조되는 것인 페로브스카이트 태양전지용 전자 수집층의 제조방법.

[청구항 8] 제5항에 있어서,
상기 TiO_2전구체 용액이 상기 금속 모세관에 0.1mL/h 내지 0.5ml/h의 유량범위로 주입되는 것인 페로브스카이트 태양전지용 전자 수집층의 제조방법.

[청구항 9] 제5항에 있어서,
상기 금속 모세관의 말단에 26 내지 24 게이지(gauge) 노즐이 구비된 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 태양전지용 전자 수집층의 제조방법.

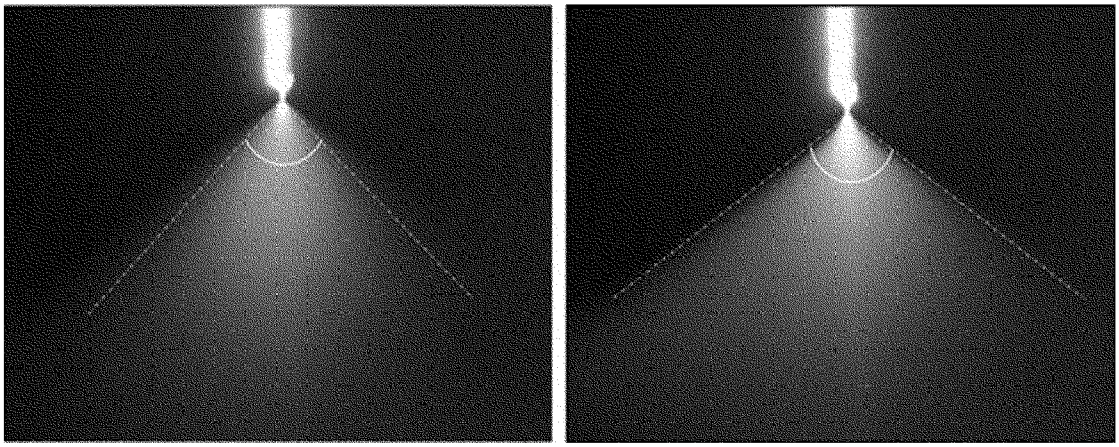
[청구항 10] 제5항에 있어서,
금속 모세관의 말단 또는 말단에 구비된 주사바늘 상기 기판 사이의

거리가 4 cm 내지 6 cm으로 위치하는 것인 페로브스카이트 태양전지용 전자 수집층의 제조방법.

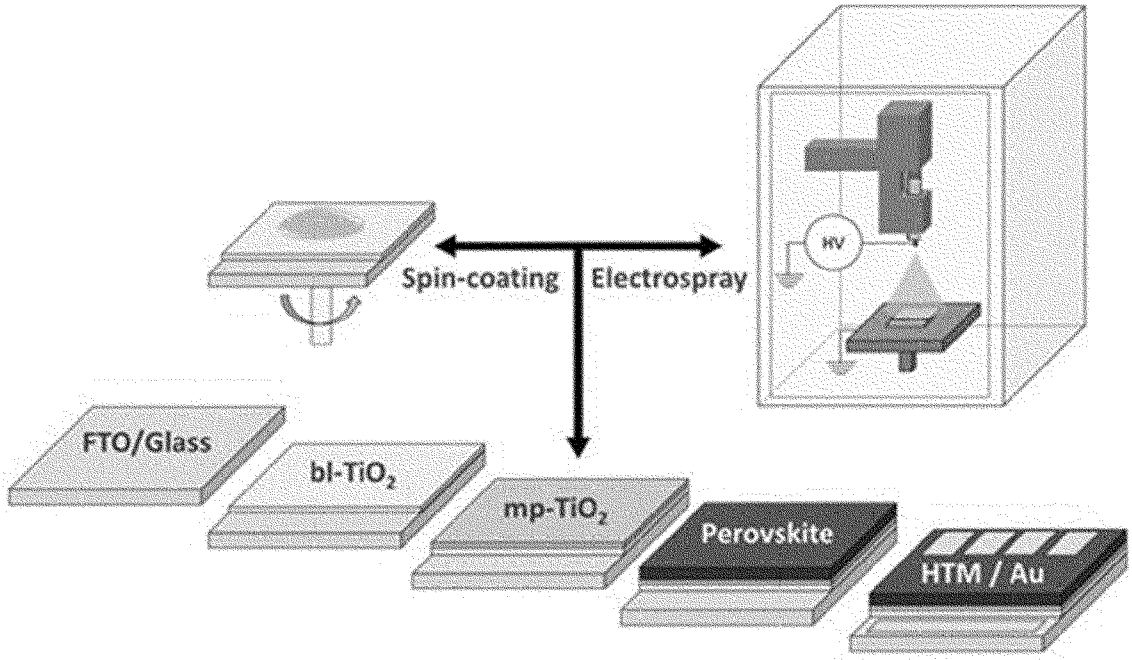
[청구항 11] 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 전자 수집층을 포함하는 페로브스카이트 태양전지.

[청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 페로브스카이트 태양전지의 충전률(FF)이 0.71 이상,
전력변환효율(PCE)이 12.9% 이상이고, 직렬저항이 64 ohm(Ω) 이하의 값을 갖는 것인 페로브스카이트 태양전지.

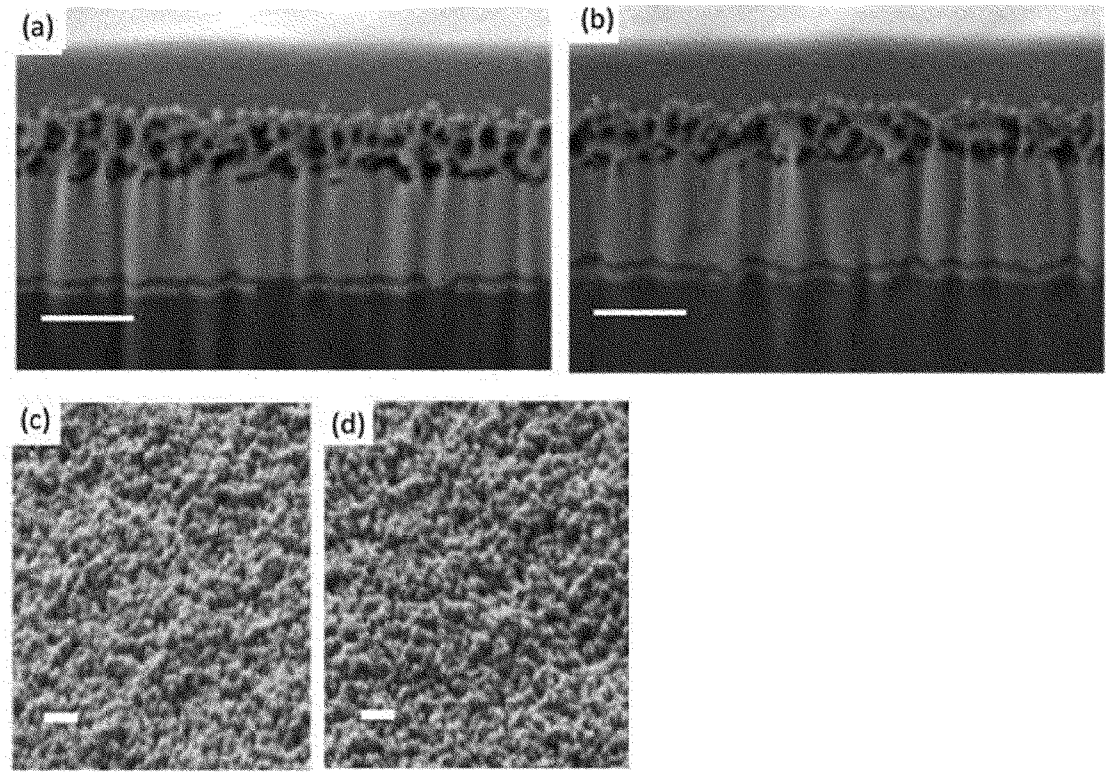
[도1]



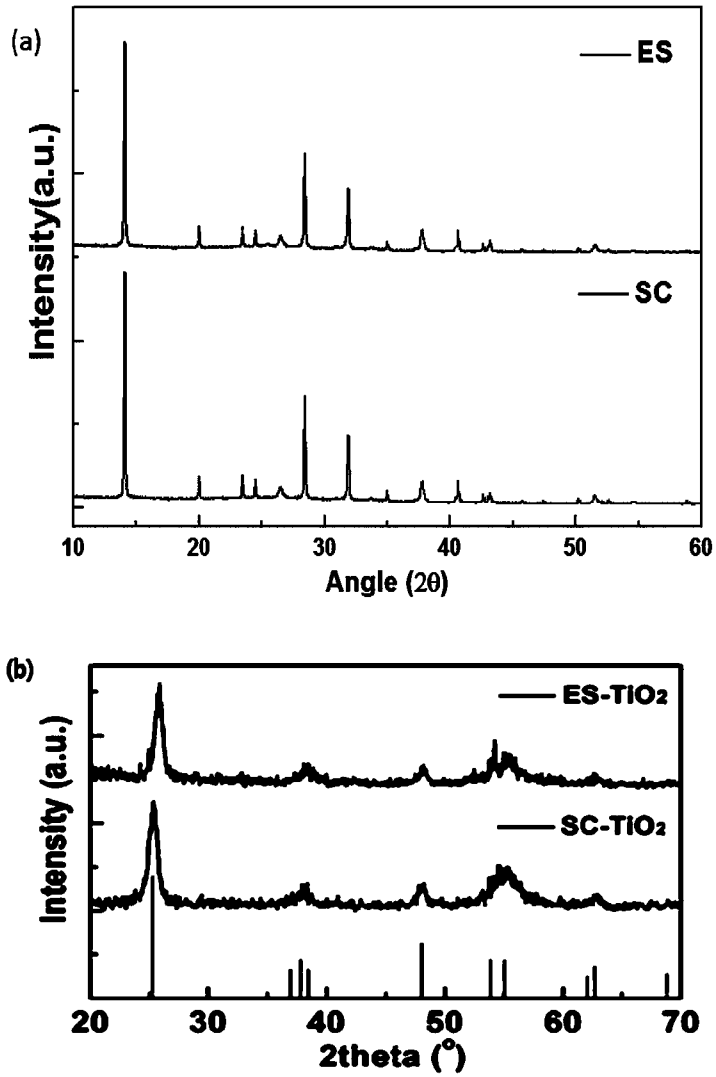
[도2]


Spin-coating
Electrospray
HV
FTO/Glass
bl-TiO2
mp-TiO2
Perovskite
HTM / Au

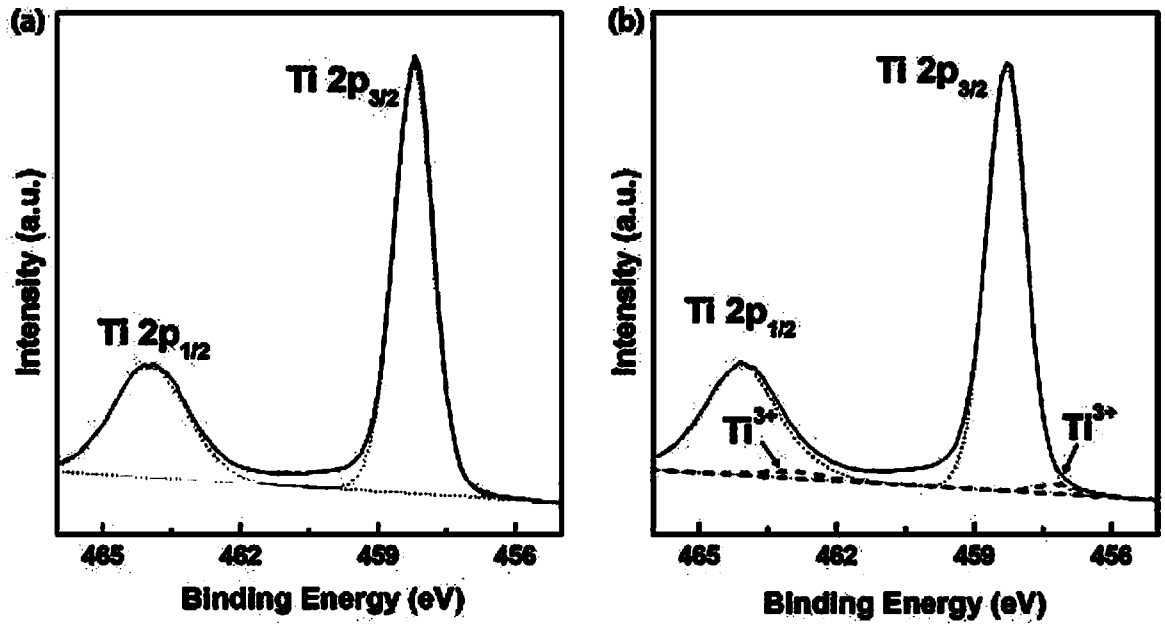
[도3]



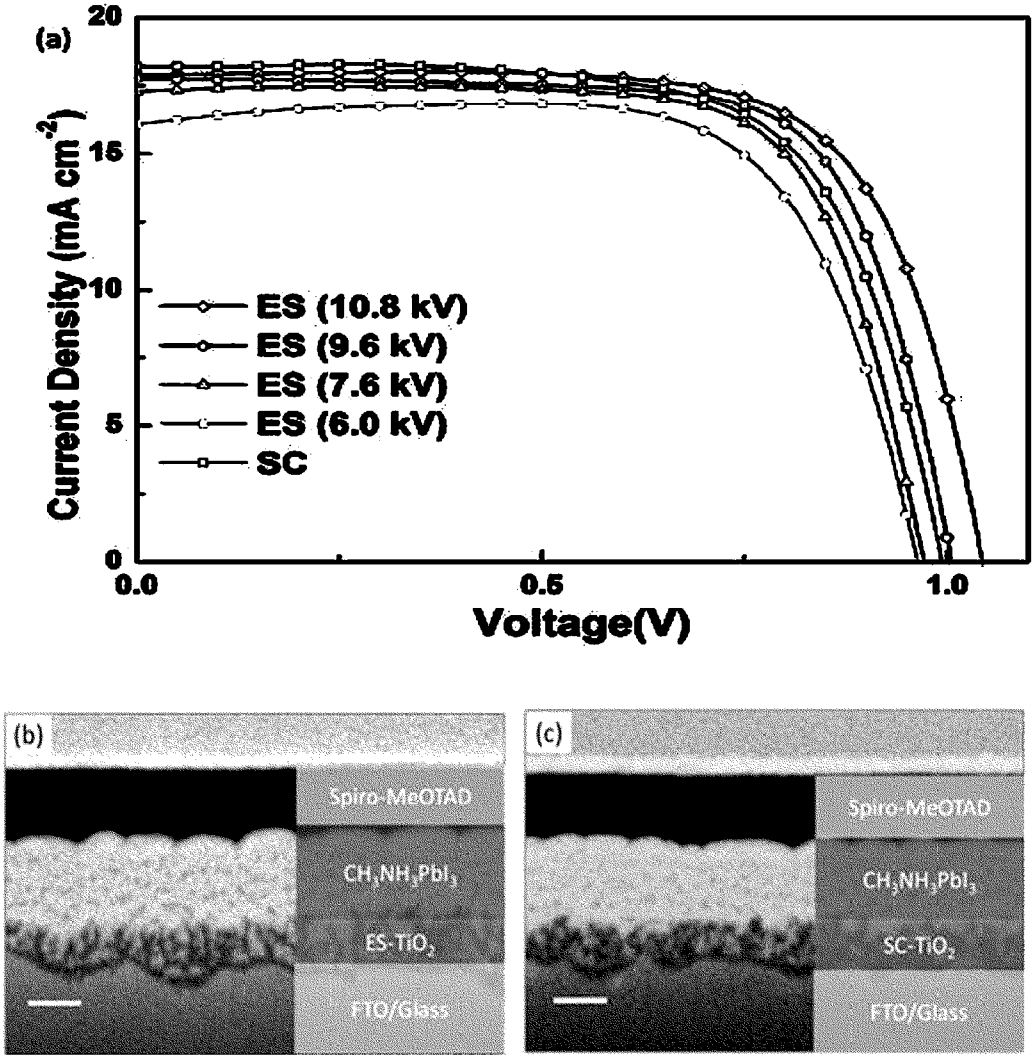
[도4]


(a)
ES
SC
Intensity(a.u.)
10
20
30
40
50
60
Angle (2θ)
(b)
ES-TiO2
SC-TiO2
Intensity (a.u.)
20
30
40
50
60
70
2theta (°)

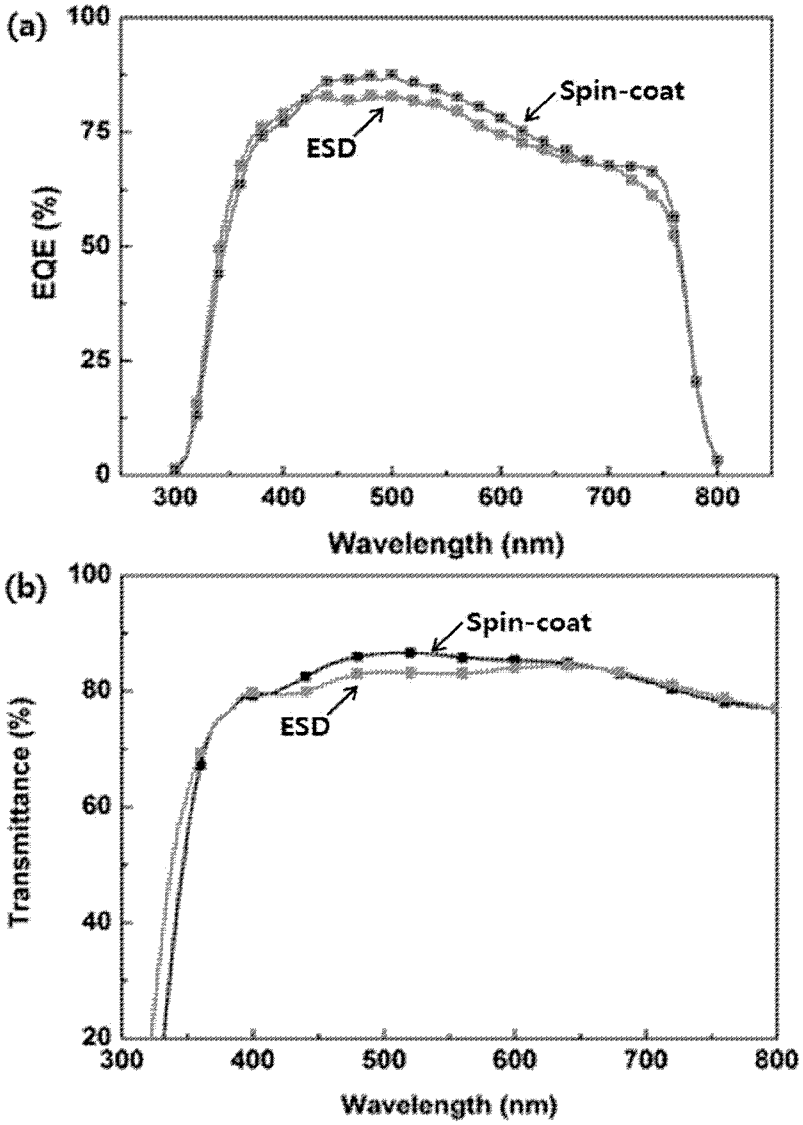
[도5]


(a)
Ti 2p3/2
Ti 2p1/2
Intensity (a.u.)
465
462
459
456
Binding Energy (eV)
(b)
Ti 2p3/2
Ti 2p1/2
Ti3+
Ti3+
Intensity (a.u.)
465
462
459
456
Binding Energy (eV)

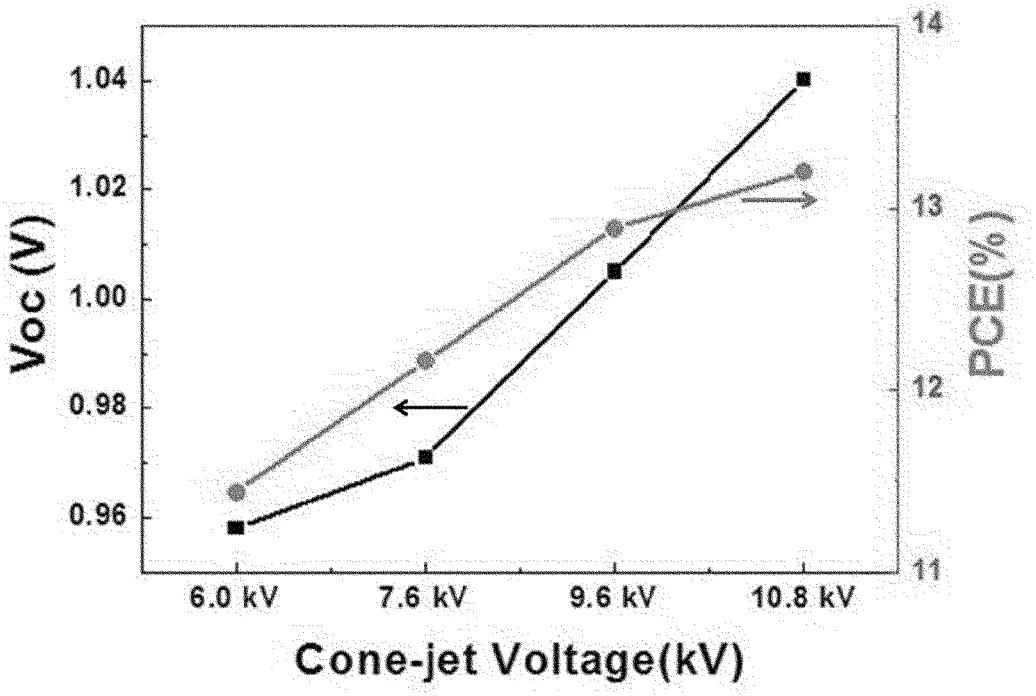
[도6]


(a)
Current Density (mA cm-2)
Voltage(V)
ES (10.8 kV)
ES (9.6 kV)
ES (7.6 kV)
ES (6.0 kV)
SC
0
5
10
15
20
0.0
0.5
1.0
(b)
Spiro-MeOTAD
CH3NH3PbI3
ES-TiO2
FTO/Glass
(c)
Spiro-MeOTAD
CH3NH3PbI3
SC-TiO2
FTO/Glass

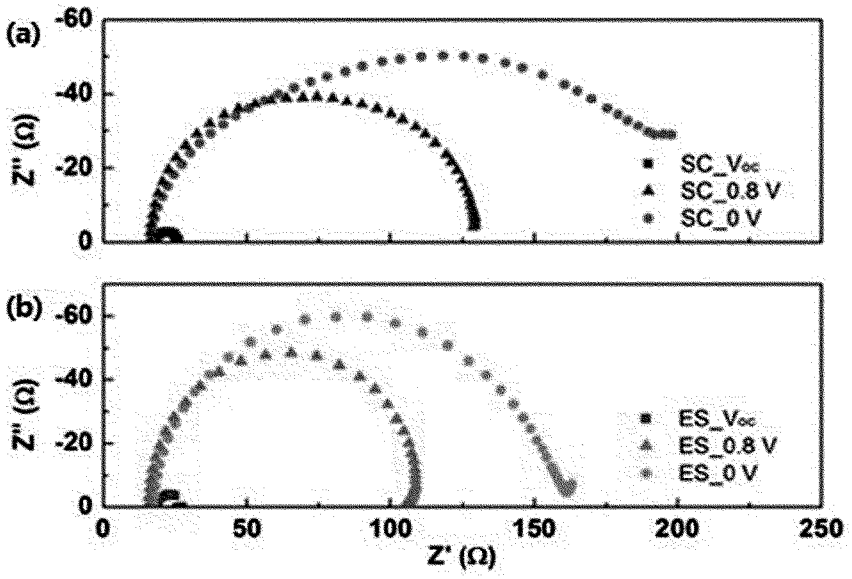
[도7]


(a)
EQE (%)
Wavelength (nm)
Spin-coat
ESD
(b)
Transmittance (%)
Wavelength (nm)
Spin-coat
ESD

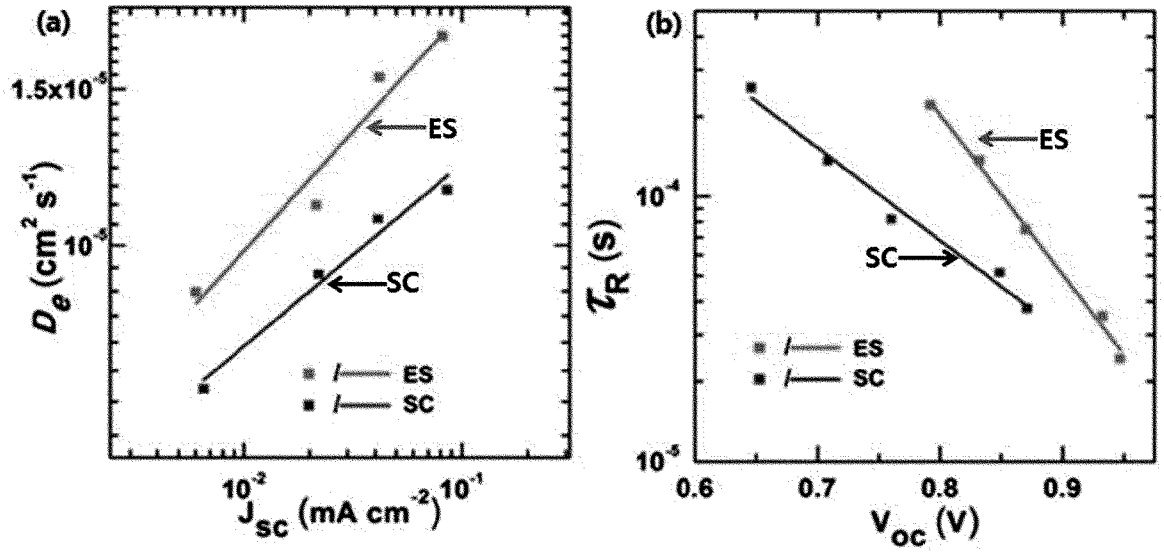
[도8]


1.04
1.02
1.00
0.98
0.96
Voc (V)
14
13
12
11
PCE(%)
6.0 kV
7.6 kV
9.6 kV
10.8 kV
Cone-jet Voltage(kV)

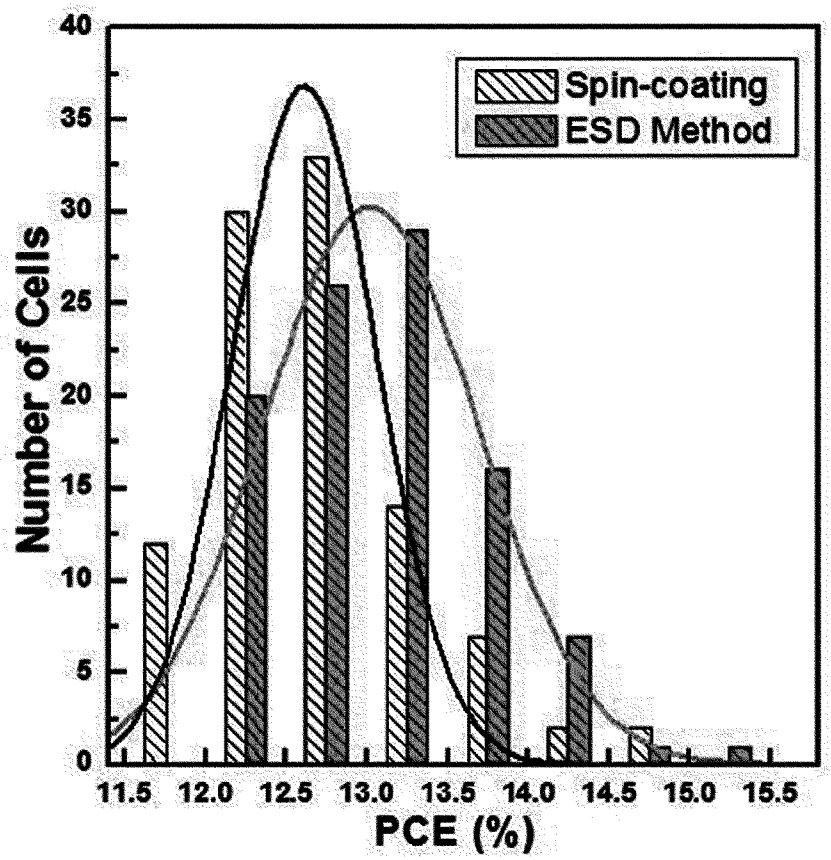
[도9]


(a)
-60
-40
-20
0
Z'' (Ω)
SC_V∞
SC_0.8 V
SC_0 V
(b)
-60
-40
-20
0
Z'' (Ω)
ES_V∞
ES_0.8 V
ES_0 V
0
50
100
150
200
250
Z' (Ω)

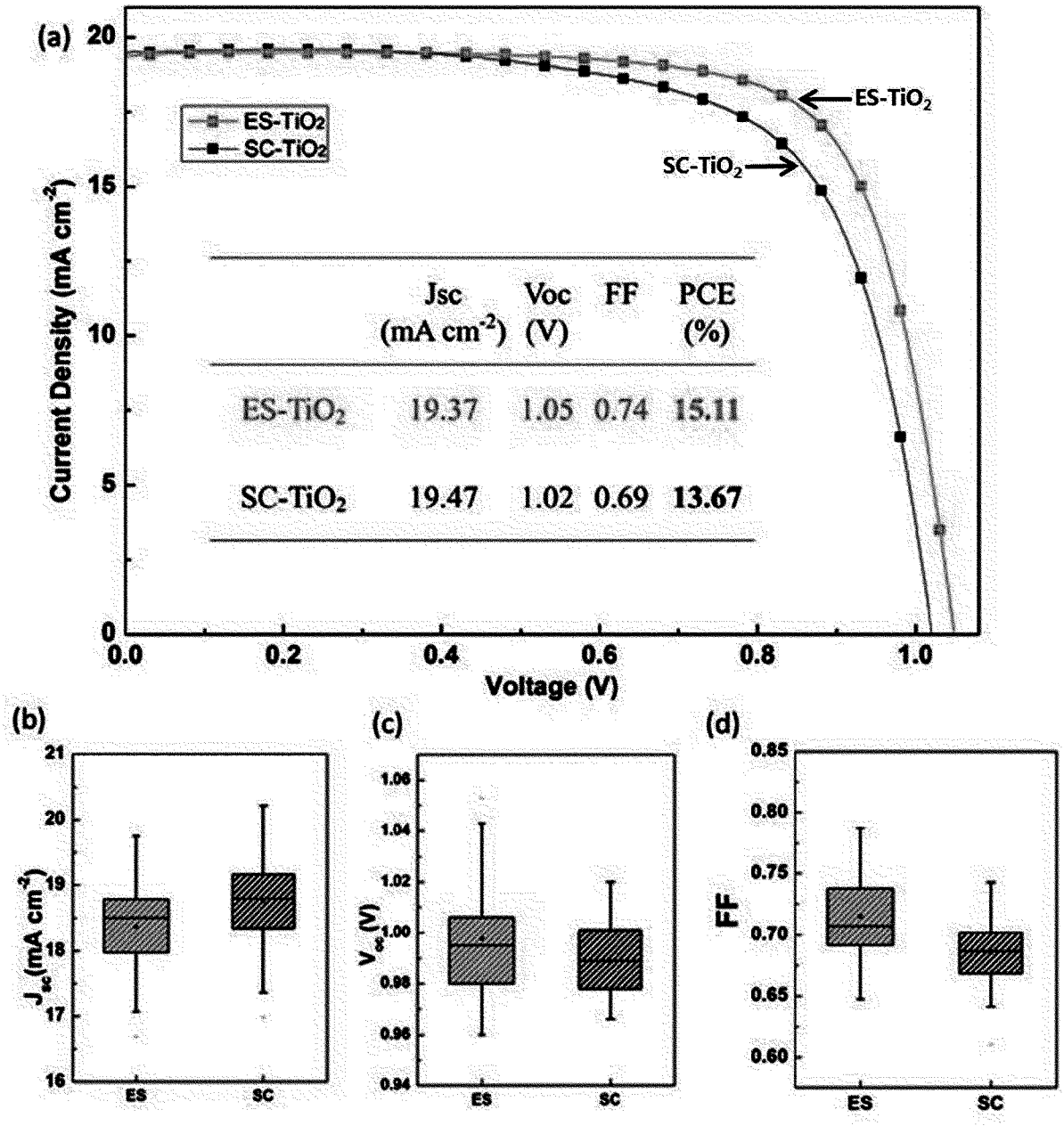
[도10]


(a)
1.5x10⁻⁵
10⁻⁵
D_e (cm² s⁻¹)
ES
SC
ES
SC
10⁻²
J_{SC} (mA cm⁻²)
10⁻¹
(b)
10⁻⁴
10⁻⁵
τ_R (s)
ES
SC
ES
SC
0.6
0.7
0.8
0.9
V_{OC} (V)

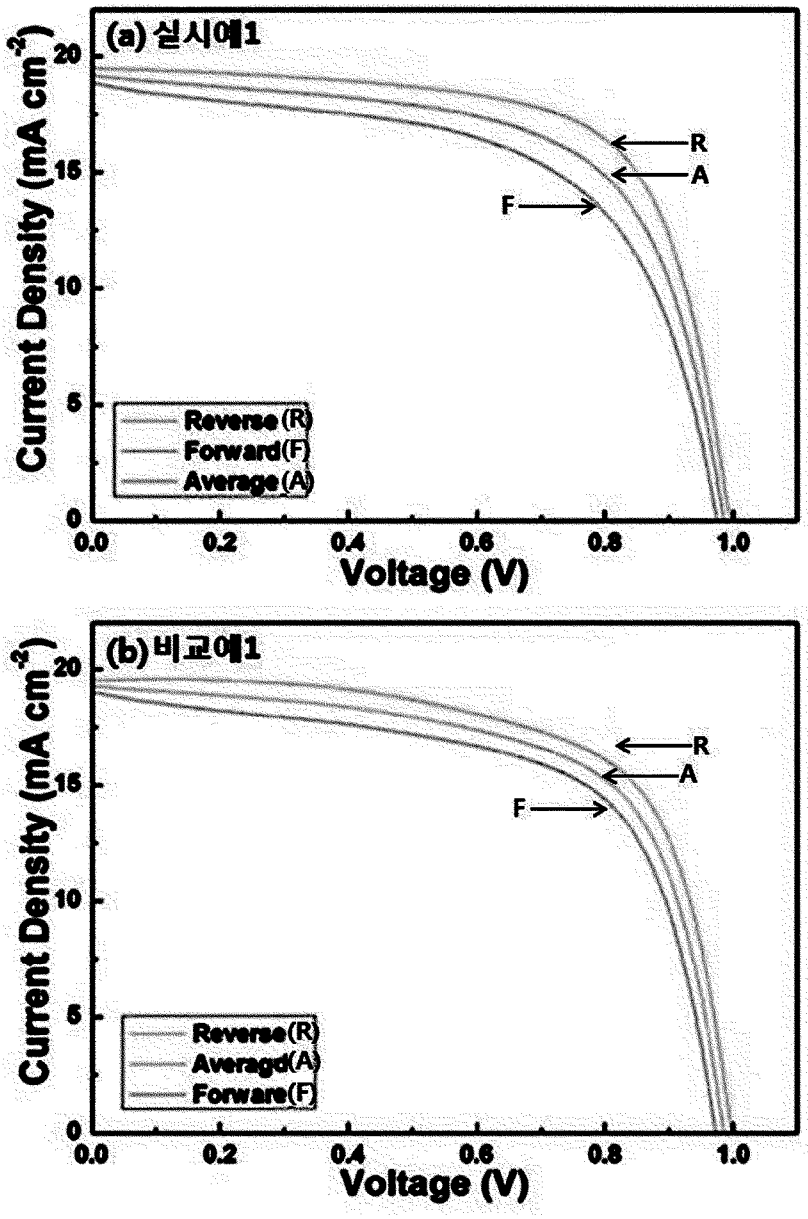
[도11]


Spin-coating
ESD Method
Number of Cells
0
5
10
15
20
25
30
35
40
11.5
12.0
12.5
13.0
13.5
14.0
14.5
15.0
15.5
PCE (%)

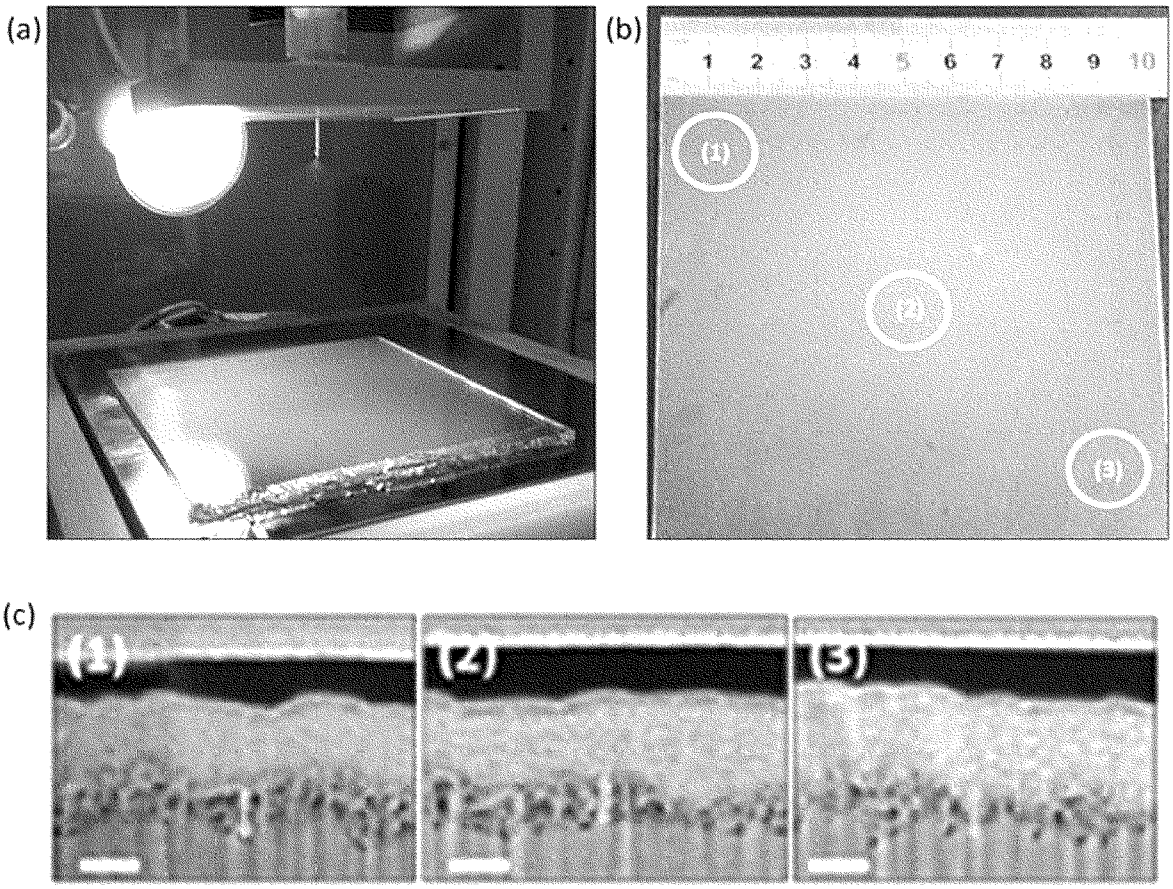
[도12]


(a)
ES-TiO2
SC-TiO2
ES-TiO2
SC-TiO2
Current Density (mA cm-2)
Voltage (V)
Jsc (mA cm-2) Voc (V) FF PCE (%)
ES-TiO2 19.37 1.05 0.74 15.11
SC-TiO2 19.47 1.02 0.69 13.67
(b)
(c)
(d)
ES
SC

[도13]


(a) 실시예1
Current Density (mA cm-2)
Voltage (V)
R
A
F
Reverse (R)
Forward (F)
Average (A)
(b) 비교예1
Current Density (mA cm-2)
Voltage (V)
R
A
F
Reverse (R)
Averagd (A)
Forware (F)

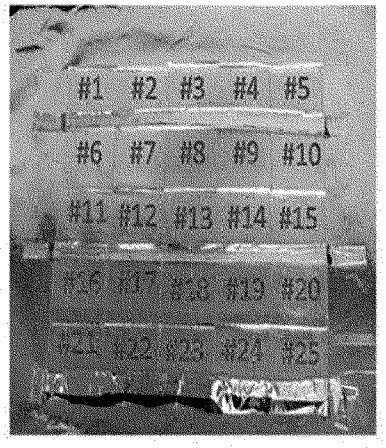
[도14]



	Section1	Section2	Section3
Thickness (nm)	198	174	185
PCE(%)	12.21	12.09	12.31

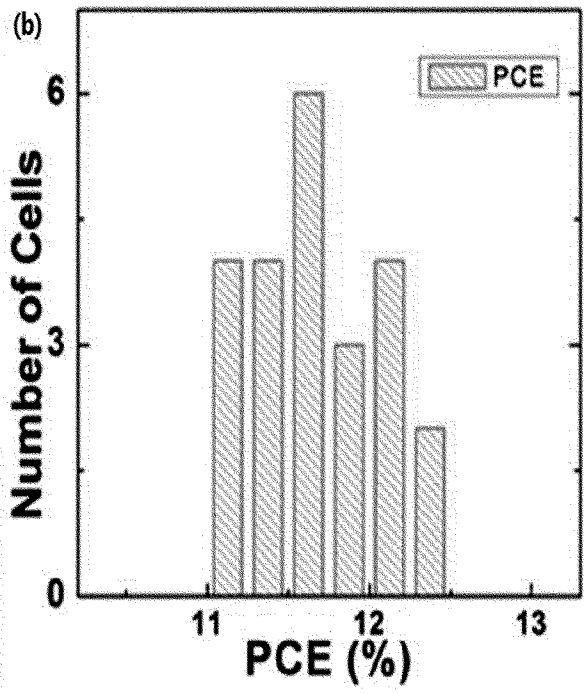
[도15]

(a)



Cell#	#1	#2	#3	#4	#5
PCE(%)	12.21	11.46	11.87	11.58	11.04
#7	#8	#9	#10	#11	#12
11.46	12.09	11.52	11.27	11.20	11.14
#13	#14	#15	#16	#17	#18
11.64	11.62	11.57	11.01	11.58	12.33
#19	#20	#21	#22	#23	#25
12.11	11.91	11.50	12.13	11.90	12.31
		Average	11.67	Deviation	0.39

(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2016/006752

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 51/42(2006.01)i, H01L 51/00(2006.01)i, H01L 31/0256(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 51/42; H01L 31/0445; H01L 31/0216; H01L 51/00; H01L 31/0256

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: electrostatic spray deposition(ESD, electrostatic spray deposition), perovskite, solar cell, mesoporous, electron collecting layer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KIM, Byung Jo et al., "Photoelectrode Technology for Perovskite Solar Cell Element", Ceramist, June 2015, vol. 18, no. 2, pages 59-69 See page 61, right column, line 1-page 65, left column, line 8.	1,4,11
Y		2,3,5-10,12
Y	KIM, Min-Cheol et al., "Mesoporous Tio2 Layer by Electrospray Deposition System for High PCE Perovskite Solar Cell", International Conference Photochemistry, 27th, July 2015 See the title, CELL FABRICATION & J-V CHARACTERISTICS section and MEASUREMENT section.	2,3,12
Y	MAHMOOD, Khalid et al., "Controlling the Surface Nanostructure of ZnO and Al-doped ZnO Thin Films Using Electrostatic Spraying for their Application in 12% Efficient Perovskite Solar Cells", Nanoscale, June 2014, pages 9127-9138 See page 9128, right column, line 40-page 9129, left column, line 3 and figure 1.	5-10
A	KR 10-1543438 B1 (RESEARCH & BUSINESS FOUNDATION SUNGKYUNKWAN UNIVERSITY) 11 August 2015 See paragraphs [0034]-[0044], claim 1 and figure 1.	1-12
A	KR 10-2015-0100216 A (DONGJIN SEMICHEM. CO., LTD.) 02 September 2015 See paragraphs [0058]-[0075], claim 1 and figure 1.	1-12

☐ 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	Date of mailing of the international search report
28 SEPTEMBER 2016 (28.09.2016)	**29 SEPTEMBER 2016 (29.09.2016)**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2016/006752

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1543438 B1	11/08/2015	NONE	
KR 10-2015-0100216 A	02/09/2015	WO 2015-130054 A1	03/09/2015

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2016/006752

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01L 51/42(2006.01)I, H01L 51/00(2006.01)I, H01L 31/0256(2006.01)I

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01L 51/42; H01L 31/0445; H01L 31/0216; H01L 51/00; H01L 31/0256

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:정전 분무 증착(ESD, electrostatic spray deposition), 페로브스카이트, 태양 전지, 메조포러스, 전자 수집층

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	김병조 등, '페로브스카이트 태양전지 소자를 위한 광전극 기술', 세라미스트, 2015년 6월, 제18권, 제2호, 페이지 59 - 69 페이지 61, 오른쪽 컬럼, 라인 1 - 페이지 65, 왼쪽 컬럼, 라인 8 참조.	1,4,11
Y		2,3,5-10,12
Y	MIN-CHEOL KIM 등, 'Mesoporous Tio2 Layer by Electrospray Deposition System for High PCE Perovskite Solar Cell', International Conference Photochemisry, 27th, 2015년 7월 제목, CELL FABRICATION & J-V CHARACTERISTICS 섹션 및 MEASUREMENT 섹션 참조.	2,3,12
Y	KHALID MAHMOOD 등, 'Controlling the surface nanostructure of ZnO and Al-doped ZnO thin films using electrostatic spraying for their application in 12% efficitnt perovskite solar cells', Nanoscale, 2014년 6월, 페이지 9127-9138 페이지 9128,오른쪽 컬럼,라인40 - 페이지 9129,왼쪽 컬럼,라인3 및 도면 1 참조.	5-10
A	KR 10-1543438 B1 (성균관대학교산학협력단) 2015.08.11 단락 [0034]-[0044], 청구항 1 및 도면 1 참조.	1-12
A	KR 10-2015-0100216 A (주식회사 동진쎄미켐) 2015.09.02 단락 [0058]-[0075], 청구항 1 및 도면 1 참조.	1-12

☐ 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	국제조사보고서 발송일
2016년 09월 28일 (28.09.2016)	2016년 09월 29일 (29.09.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
김도원
전화번호 +82-42-481-5560

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2016/006752

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1543438 B1	2015/08/11	없음	
KR 10-2015-0100216 A	2015/09/02	WO 2015-130054 A1	2015/09/03