



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0047382
(43) 공개일자 2018년05월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/42 (2006.01) H01L 51/44 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/4213 (2013.01)
H01L 51/422 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0143385
(22) 출원일자 2016년10월31일
심사청구일자 2016년10월31일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
김동환
서울특별시 서초구 서초대로48길 73, 101호
강윤목
경기도 수원시 팔달구 중부대로223번길 54-13, 202동 1008호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
정은열

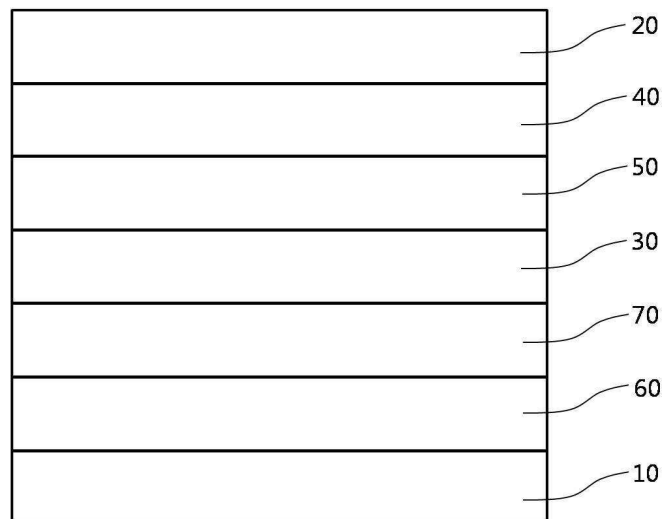
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 확산 방지막을 이용한 페로브스카이트 태양전지 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 페로브스카이트 태양전지 및 그 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 페로브스카이트 태양전지는 투명 전도성 기판으로 형성된 제1 전극(10), 금속으로 형성되고, 제1 전극(10)에 대향하는 제2 전극(20), 제1 전극(10)과 제2 전극(20) 사이에, 페로브스카이트 물질이 배치되어 형성된 광흡수층(30), 광흡수층(30)과 제2 전극(20) 사이에 배치되는 정공전달층(40), 및 광흡수층(30)과 정공전달층(40) 사이에 배치되어, 광흡수층(30) 내의 이온이 정공전달층(40)으로 확산되는 것을 방지하는 확산방지층(50)을 포함한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01L 51/447 (2013.01)

H01L 51/448 (2013.01)

Y02E 10/50 (2013.01)

(72) 발명자

이해석

경기도 용인시 기흥구 동백5로 41, 3001동 103호

김성탁

광주광역시 서구 엄화로40번길 18, 3동 802호

배수현

서울특별시 동대문구 제기로2가길 15-4, 201호

이상원

서울특별시 성북구 인촌로7가길 55-4, B101

조경진

서울특별시 강서구 양천로67길 54, 201동 1001호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 G031616513

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 에너지국제공동연구사업

연구과제명 페로브스카이트 나노융합 실리콘 태양전지 기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2015.12.01 ~ 2016.11.30

명세서

청구범위

청구항 1

투명 전도성 기관으로 형성된 제1 전극;

금속으로 형성되고, 상기 제1 전극에 대향하는 제2 전극;

상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에, 페로브스카이트 물질이 배치되어 형성된 광흡수층;

상기 광흡수층과 상기 제2 전극 사이에 배치되는 정공전달층; 및

상기 광흡수층과 상기 정공전달층 사이에 배치되어, 상기 광흡수층 내의 이온이 상기 정공전달층으로 확산되는 것을 방지하는 확산방지층;

을 포함하는 페로브스카이트 태양전지.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 확산방지층의 가전자대 에지(valence band edge)는 상기 페로브스카이트 물질의 HOMO 레벨과 상기 정공전달층의 HOMO 레벨 사이의 에너지 레벨을 가지는 페로브스카이트 태양전지.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 확산방지층의 가전자대 에지(valence band edge)는 상기 페로브스카이트 물질의 HOMO 레벨 및 상기 정공전달층의 HOMO 레벨보다 낮은 에너지 레벨을 가지는 페로브스카이트 태양전지.

청구항 4

청구항 2에 있어서,

상기 확산방지층은 MoO_x , MoS_2 , Sb_2S_3 , GaAs , NiO , FeS_2 , ZnSe , CdTe , PbS , PbSe , 및 PbSSe 으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 물질로 이루어지는 페로브스카이트 태양전지.

청구항 5

청구항 3에 있어서,

상기 확산방지층은 GaP , In_2S_3 , WO_3 , Fe_2O_3 , SnO_2 , CdS , CdSe , ZnO , TiO_2 , 및 ZnS 으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 물질로 이루어지는 페로브스카이트 태양전지.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 확산방지층의 두께는 1 ~ 20 nm, 바람직하게는 1 ~ 5 nm인 페로브스카이트 태양전지.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 제1 전극 상에 금속 산화물 나노입자가 코팅되어 형성되는 블로킹층;

을 더 포함하는 페로브스카이트 태양전지.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 블로킹층과 상기 광흡수층 사이에, 다공성 금속 산화물로 형성되는 전자전달층;

을 더 포함하는 페로브스카이트 태양전지.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 페로브스카이트 물질은 하기 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트 태양전지.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

A는 C_nH_{2n+1} 의 알킬기, 및 무기물로부터 선택된 하나 이상의 물질이고,

B는 Pb, Sn, Ti, Nb, Zr, 및 Ce으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 물질이며,

X는 할로젠인 물질이다.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 정공전달층은

2,2,7,7-tetrakis-(N,N-di-p-methoxyphenylamine) 9,9-bifluorene (spiro-OMeTAD), 및 poly-triarylamine (PTAA)으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 물질을 포함하는 페로브스카이트 태양전지.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 정공전달층은

Li 계열 도펀트, Co 계열 도펀트, 및 4-tert-butylpyridine (TBP)으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 물질을 더 포함하는 페로브스카이트 태양전지.

청구항 12

- (a) 투명 전도성 기판으로 형성된 제1 전극 상에 금속 산화물 나노입자를 코팅하여 블로킹층을 형성하는 단계;
 - (b) 상기 블로킹층 상에 금속 산화물 나노입자를 포함하는 금속 산화물 페이스트를 코팅하여 다공성 전자전달층을 형성하는 단계;
 - (c) 상기 전자전달층 상에 페로브스카이트 물질을 증착하여 광흡수층을 형성하는 단계;
 - (d) 광흡수층 상에 확산방지층을 형성하는 단계;
 - (e) 상기 확산방지층 상에 정공전달물질을 코팅하여 정공전달층을 형성하는 단계; 및
 - (f) 상기 정공전달층 상에 금속을 증착하여 제2 전극을 형성하는 단계;
- 를 포함하는 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.

청구항 13

청구항 12에 있어서,

상기 (a) 단계는

상기 금속 산화물 나노입자를 코팅한 후에, 450 ~ 550 °C에서 10 ~ 60 분간 열처리하는 단계;

를 포함하는 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.

청구항 14

청구항 12에 있어서,

상기 (b) 단계는

상기 금속 산화물 페이스트를 코팅한 후에, 450 ~ 550 °C에서 10 ~ 120 분간 열처리하는 단계;

를 포함하는 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.

청구항 15

청구항 12에 있어서,

상기 페로브스카이트 물질은 하기 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

A는 CnH_{2n+1} 의 알킬기, 및 무기물로부터 선택된 하나 이상의 물질이고,

B는 Pb, Sn, Ti, Nb, Zr, 및 Ce으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 물질이며,

X는 할로젠인 물질이다.

청구항 16

청구항 15에 있어서,

상기 (c) 단계는

AX와 BX₂를 1:1 비율로 유기용매에 용해하여 코팅한 후에, 40 ~ 160 °C로 열처리하는 페로브스카이트 태양전지

의 제조방법.

청구항 17

청구항 15에 있어서,

상기 (c) 단계는

BX₂를 유기 용매에 용해하여 코팅하고, 40 ~ 120 °C에서 열처리하는 단계; 및

코팅된 상기 BX₂에, 유기 용매에 용해된 AX를 코팅하고, 40 ~ 160 °C에서 열처리하는 단계;

를 포함하는 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.

청구항 18

청구항 12에 있어서,

상기 (d) 단계는

MoO_x, MoS₂, Sb₂S₃, GaAs, NiO, FeS₂, ZnSe, CdTe, PbS, PbSe, 및 PbSSe으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 물질, 또는

상기 확산방지층은 GaP, In₂S₃, WO₃, Fe₂O₃, SnO₂, CdS, CdSe, ZnO, TiO₂, 및 ZnS으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 물질을 증착하는 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.

청구항 19

청구항 12에 있어서,

상기 (e) 단계는

상기 정공전달물질을 유기 용매에 용해한 후에 코팅하는 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 페로브스카이트 태양전지 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 태양전지는 태양에너지를 전기에너지로 변환하는 장치로서, 광기전 효과를 이용하여 전류-전압을 생성한다. 이러한 태양전지는 자원의 고갈 및 환경문제에 직면한 화석 에너지의 대체 에너지로 세계적인 관심을 받고 있는데, 고효율화를 위해 매우 순도가 높은 소재를 사용해야 하므로, 원소재의 정제에 많은 에너지가 소모된다. 또한, 단결정 혹은 박막화하는 과정에서 고가의 공정 장비가 사용되므로, 그 제조에 상당한 비용이 소요되어 태양전지의 활용에 장애가 되고 있다.

[0004] 이러한 태양전지의 문제 해결을 위해서 고안된 것 중 하나가 하기 선행기술문헌의 특허문헌에 개시된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 태양전지이다. 유무기 하이브리드 페로브스카이트 태양전지는 무기물과 유기물이 결합하여 페로브스카이트 결정 구조를 가지는 소재를 활용한다. 페로브스카이트는 부도체·반도체·도체 성질과 함께 초전도 현상까지 보이는 매우 특별한 구조를 갖는다.

[0005] 이러한 유무기 하이브리드 페로브스카이트 태양전지는 제조비용이 저렴하고 용액공정으로 박막제작이 가능하므로 현재 차세대 박막 태양전지로 각광받고 있다. 도 1에 도시된 바와 같이, 종래 페로브스카이트 태양전지는 기판(1), 투명전극(2), 전자전달층(3), 광흡수층(4), 정공전달층(5), 및 금속전극(6)이 순차적으로 적층된 구조로 이루어진다. 여기서, 투명전극(2)으로는 일함수가 낮은 ITO(Indium Tin Oxide) 또는 FTO(Fluorine doped Tin Oxide)가, 금속전극(6)으로는 높은 일함수를 갖는 Au 또는 Ag 등이 사용된다.

[0006] 그러나 종래 페로브스카이트 태양전지는 내부 이온 이동의 활성화에너지가 매우 낮아, 다양한 외부 환경에서 이온 이동에 의해 재료가 분해되는 문제가 있다. 이온 이동이 쉬운 페로브스카이트 물질 내의 이온들이 정공전달층 및 외부로 확산되어 안정성을 떨어뜨리고, 정공전달층에 도달하여 정공전달층의 열화를 발생시키는 것이다.

[0007] 이에, 종래 페로브스카이트 태양전지의 이온 이동에 따른 문제점을 해결하기 위한 방안이 절실히 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) KR 2016-0015723 A

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 일 측면은 광흡수층과 정공전달층 사이에 확산방지층이 배치되어 구조적으로 페로브스카이트 물질 내 이온의 이동을 차단하는 페로브스카이트 태양전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지는 투명 전도성 기판으로 형성된 제1 전극; 금속으로 형성되고, 상기 제1 전극에 대향하는 제2 전극; 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에, 페로브스카이트 물질이 배치되어 형성된 광흡수층; 상기 광흡수층과 상기 제2 전극 사이에 배치되는 정공전달층; 및 상기 광흡수층과 상기 정공전달층 사이에 배치되어, 상기 광흡수층 내의 이온이 상기 정공전달층으로 확산되는 것을 방지하는 확산방지층;을 포함한다.

[0013] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지에 있어서, 상기 확산방지층의 가전자대 에지(valence band edge)는 상기 페로브스카이트 물질의 HOMO 레벨과 상기 정공전달층의 HOMO 레벨 사이의 에너지 레벨을 가진다.

[0014] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지에 있어서, 상기 확산방지층의 가전자대 에지(valence band edge)는 상기 페로브스카이트 물질의 HOMO 레벨 및 상기 정공전달층의 HOMO 레벨보다 낮은 에너지 레벨을 가진다.

[0015] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지에 있어서, 상기 확산방지층은 MoO_x , MoS_2 , Sb_2S_3 , GaAs , NiO , FeS_2 , ZnSe , CdTe , PbS , PbSe , 및 PbSSe 으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 물질로 이루어진다.

[0016] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지에 있어서, 상기 확산방지층은 GaP , In_2S_3 , WO_3 , Fe_2O_3 , SnO_2 , CdS , CdSe , ZnO , TiO_2 , 및 ZnS 으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 물질로 이루어진다.

[0017] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지에 있어서, 상기 확산방지층의 두께는 1 ~ 20 nm, 바람직하게는 1 ~ 5 nm이다.

- [0018] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지에 있어서, 상기 제1 전극 상에 금속 산화물 나노입자가 코팅되어 형성되는 블로킹층;을 더 포함한다.
- [0019] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지에 있어서, 상기 블로킹층과 상기 광흡수층 사이에, 다공성 금속 산화물로 형성되는 전자전달층;을 더 포함한다.
- [0020] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지에 있어서, 상기 페로브스카이트 물질은 하기 화학식 1로 표시된다.
- [0021] [화학식 1]
- [0022] ABX_3
- [0023] 상기 화학식 1에서,
- [0024] A는 CnH_{2n+1} 의 알킬기, 및 무기물로부터 선택된 하나 이상의 물질이고,
- [0025] B는 Pb, Sn, Ti, Nb, Zr, 및 Ce으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 물질이며,
- [0026] X는 할로젠인 물질이다.
- [0027] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지에 있어서, 상기 정공전달층은 2,2,7,7-tetrakis-(N,N-di-p-methoxyphenylamine) 9,9-bifluorene (spiro-OMeTAD), 및 poly-triarylamine (PTAA)으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 물질을 포함한다.
- [0028] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지에 있어서, 상기 정공전달층은 Li 계열 도펀트, Co 계열 도펀트, 및 4-tert-butylpyridine (TBP)으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 물질을 더 포함한다.
- [0029] 한편, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 제조방법은 (a) 투명 전도성 기판으로 형성된 제1 전극 상에 금속 산화물 나노입자를 코팅하여 블로킹층을 형성하는 단계; (b) 상기 블로킹층 상에 금속 산화물 나노입자를 포함하는 금속 산화물 페이스트를 코팅하여 다공성 전자전달층을 형성하는 단계; (c) 상기 전자전달층 상에 페로브스카이트 물질을 증착하여 광흡수층을 형성하는 단계; (d) 광흡수층 상에 확산방지층을 형성하는 단계; (e) 상기 확산방지층 상에 정공전달물질을 코팅하여 정공전달층을 형성하는 단계; 및 (f) 상기 정공전달층 상에 금속을 증착하여 제2 전극을 형성하는 단계;를 포함한다.
- [0030] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 제조방법에 있어서, 상기 (a) 단계는 상기 금속 산화물 나노입자를 코팅한 후에, 450 ~ 550 °C에서 10 ~ 60 분간 열처리하는 단계;를 포함한다.
- [0031] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 제조방법에 있어서, 상기 (b) 단계는 상기 금속 산화물 페이스트를 코팅한 후에, 450 ~ 550 °C에서 10 ~ 120 분간 열처리하는 단계;를 포함한다.
- [0032] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 제조방법에 있어서, 상기 페로브스카이트 물질은 하기 화학식 1로 표시된다.
- [0033] [화학식 1]
- [0034] ABX_3
- [0035] 상기 화학식 1에서,
- [0036] A는 CnH_{2n+1} 의 알킬기, 및 무기물로부터 선택된 하나 이상의 물질이고,
- [0037] B는 Pb, Sn, Ti, Nb, Zr, 및 Ce으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 물질이며,
- [0038] X는 할로젠인 물질이다.
- [0039] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 제조방법에 있어서, AX와 BX_2 를 1:1 비율로 유기용매에 용해하여 코팅한 후에, 40 ~ 160 °C로 열처리한다.
- [0040] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 제조방법에 있어서, 상기 (c) 단계는 BX_2 를 유기용매에 용해하여 코팅하고, 40 ~ 120 °C에서 열처리하는 단계; 및 코팅된 상기 BX_2 에, 유기 용매에 용해된 AX를

코팅하고, 40 ~ 160 °C에서 열처리하는 단계;를 포함한다.

[0041] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 제조방법에 있어서, 상기 (d) 단계는 MoO_x , MoS_2 , Sb_2S_3 , GaAs , NiO , FeS_2 , ZnSe , CdTe , PbS , PbSe , 및 PbSSe 으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 물질, 또는 GaP , In_2S_3 , WO_3 , Fe_2O_3 , SnO_2 , CdS , CdSe , ZnO , TiO_2 , 및 ZnS 으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 물질을 증착한다.

[0042] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 제조방법에 있어서, 상기 (e) 단계는 상기 정공전달물질을 유기 용매에 용해한 후에 코팅한다.

[0044] 본 발명의 특징 및 이점들은 첨부도면에 의거한 다음의 상세한 설명으로 더욱 명백해질 것이다.

[0046] 이에 앞서 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이고 사전적인 의미로 해석되어서는 아니되며, 발명자가 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

발명의 효과

[0048] 본 발명에 따르면, 광흡수층과 정공전달층 사이에 확산방지층이 형성됨으로써, 광흡수층의 페로브스카이트 물질 내 이온들이 정공전달층과 외부로 확산되는 것을 차단하므로, 페로브스카이트 태양전지의 안정성을 향상시키는 동시에 확산된 이온에 의한 정공전달층의 열화를 방지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0050] 도 1은 종래 페로브스카이트 태양전지의 분해 사시도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 단면도이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 제조방법의 순서도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0051] 본 발명의 목적, 특정한 장점들 및 신규한 특징들은 첨부된 도면들과 연관되어지는 이하의 상세한 설명과 바람직한 실시예들로부터 더욱 명백해질 것이다. 본 명세서에서 각 도면의 구성요소들에 참조번호를 부가함에 있어서, 동일한 구성 요소들에 한해서는 비록 다른 도면상에 표시되더라도 가능한 한 동일한 번호를 가지도록 하고 있음에 유의하여야 한다. 또한, "제1", "제2" 등의 용어는 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하기 위해 사용되는 것으로, 구성요소가 상기 용어들에 의해 제한되는 것은 아니다. 이하, 본 발명을 설명함에 있어서, 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 관련된 공지 기술에 대한 상세한 설명은 생략한다.

[0053] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시형태를 상세히 설명하기로 한다.

[0054] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 단면도이다.

[0055] 도 2에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 페로브스카이트 태양전지는 투명 전도성 기판으로 형성된 제1 전극(10), 금속으로 형성되고, 제1 전극(10)에 대향하는 제2 전극(20), 제1 전극(10)과 제2 전극(20) 사이에, 페로브스카이트 물질이 배치되어 형성된 광흡수층(30), 광흡수층(30)과 제2 전극(20) 사이에 배치되는 정공전달층(40), 및 광흡수층(30)과 정공전달층(40) 사이에 배치되어, 광흡수층(30) 내의 이온이 정공전달층(40)으로 확산되는 것을 방지하는 확산방지층(50)을 포함한다.

[0057] 무기물과 유기물이 결합하여 페로브스카이트 결정 구조를 가지는 소재를 활용한 페로브스카이트 태양전지는 제

조비용이 저렴하고 용액공정으로 박막제작이 가능하므로 차세대 박막 태양전지로 각광받고 있는데, 종래 페로브스카이트 태양전지는 내부 이온 이동의 활성화에너지가 매우 낮아, 다양한 외부 환경에서 이온 이동에 의해 재료가 분해되는 문제가 있다. 이온 이동이 쉬운 페로브스카이트 물질 내의 이온들이 정공전달층(40) 및 외부로 확산되어 안정성을 떨어뜨리고, 정공전달층(40)에 도달하여 정공전달층(40)의 열화를 발생시키는 것이다. 이에, 종래 페로브스카이트 태양전지의 문제점을 해결하기 위해서 본 발명에 따른 페로브스카이트 태양전지가 안출되었다.

[0059] 본 발명에 따른 페로브스카이트 태양전지는 제1 전극(10), 제2 전극(20), 광흡수층(30), 정공전달층(40), 확산방지층(50)을 포함한다.

[0060] 여기서, 제1 전극(10)은 투명 전도성 기판으로 형성되는데, 구체적으로는 기판에 일함수가 낮은 투명전극이 배치되는 구조이다. 여기서, 투명전극은 일반적으로 ITO(Indium Tin Oxide) 또는 FTO(Fluorine doped Tin Oxide) 등을 사용할 수 있지만, 반드시 이에 한정되는 것은 아니고, 한 쌍의 산화물층에 금속층이 배치되는 다층 구조의 투명전극 등이어도 무방하다. 여기서, 기판은 지지체로서, 리지드(rigid) 기판 또는 유연하게 휘어지는 플렉시블(flexible) 기판일 수 있다. 플렉시블 기판의 경우는 유연한 태양전지를 구현하고, 물투를 공정 등을 통해 단시간에 태양전지를 대량생산할 수 있는 장점이 있다. 이때, 플렉시블 기판은 폴리머 기판으로서, 예를 들어, 폴리에테르술폰(PES), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리카보네이트(PC), 폴리이미드(PI), 및 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 중 어느 하나 이상으로 이루어질 수 있다. 다만, 폴리머 기판의 재료가 반드시 이에 한정되는 것은 아니고, 기판이 반드시 플렉서블 기판에 한정되는 것도 아니므로, 글라스(glass), 실리콘(Si) 등으로 제조될 수도 있다. 한편, 제1 전극(10)은 제2 전극(20)과 대향하여, 마주보도록 배치된다.

[0062] 여기서, 제2 전극(20)은 금속으로 형성되는데, 이때 금속은 Pt, Pd, Au, Cu, Cr, Co, Ti, Al, Ag, Fe, Cd, In, 및 Mg로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 금속일 수 있지만, 제2 전극(20)을 구성하는 금속이 반드시 상기 금속에 한정되는 것은 아니다. 이때, 제2 전극(20)은 정공전달층(40)과 제2 전극(20)의 일함수를 고려하여 정공이 정공전달층(40)을 이동하여 제2 전극(20)에 손실 없이 도달할 수 있도록 형성되어야 한다. 여기서 제2 전극(20)을 형성하기 위한 방법으로, 스크린 인쇄법, 진공 열 증착법, 전자빔 증착법, 도금, 스퍼터링 등을 사용할 수 있다. 이러한 제2 전극(20)과 제1 전극(10) 사이에는 정공전달층(40), 확산방지층(50), 광흡수층(30)이 배치된다.

[0064] 광흡수층(30)은 페로브스카이트 물질이 배치되어 형성된 층(layer)이다. 이때, 페로브스카이트 물질은 적외선, 가시광선, 자외선 파장 영역 내에서 광흡수가 가능한 물질인데, 바람직하게는 ABX_3 구조로 이루어질 수 있다. 여기서, A는 CnH_{2n+1} 의 알킬기, 및 페로브스카이트 태양전지 구조형성이 가능한 Cs, Ru 등의 무기물로부터 선택된 하나 이상의 물질이고, B는 Pb, Sn, Ti, Nb, Zr, 및 Ce으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 물질이며, X는 할로젠인 물질일 수 있다. 페로브스카이트 구조는 부도체·반도체·도체 성질과 함께 초전도 현상까지 보이는 매우 특별한 구조인데, 이러한 구조로 인해 높은 전하 운반 이동성과 긴 확산거리를 가지게 된다. 광흡수층(30)에 태양광이 흡수되면 전자를 여기(excitation)시키고, 여기된 전자는 전자전달층(70)으로 이동하고, 정공은 정공전달층(40)으로 이동하는데, 이때 페로브스카이트 구조는 생성된 전자와 정공을 에너지 손실 없이 멀리까지 이동할 수 있도록 하므로, 더 많은 광을 흡수하게 한다.

[0066] 여기서, 정공전달층(40)은 광흡수층(30)과 제2 전극(20) 사이에 배치된다. 이때, 정공전달층(40)은 단분자 물질 또는 고분자 물질을 포함할 수 있는데, 예를 들어, 2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-p-methoxyphenylamine) 9,9-bifluorene (spiro-OMeTAD), 및 poly-triarylamine (PTAA)으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 물질을 포함할 수 있다. 또한, 첨가물질이 첨가될 수도 있는데, 이때 첨가물질은 Li 계열 도펀트, Co 계열 도펀트, 및 4-tert-butylpyridine (TBP)으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 물질일 수 있다. 한편, 광흡수층(30)의 페로브스카이트 물질 내의 이온들은 매우 쉽게 이동하므로, 정공전달층(40)으로 확산되어 안정성을 훼손하고, 열화를 유발하는바, 본 발명에 따른 페로브스카이트 태양전지에서는 광흡수층(30)과 정공전달층(40) 사이에 확산방지층(50)이 배치된다.

- [0068] 확산방지층(50)은 광흡수층(30) 상에 형성되어, 페로브스카이트 물질 내 이온들이 정공전달층(40)으로 유입되는 것을 차단한다. 이러한 확산방지층(50)은 에너지 밴드갭에 따라 두 종류의 확산방지층(50)으로 형성될 수 있다.
- [0069] 첫 번째는 확산방지층(50)의 가전자대 에지(valence band edge)가 페로브스카이트 물질의 HOMO 레벨과 정공전달층(40)의 HOMO 레벨 사이에 위치하는 것이다. 즉, 가전자대 에지의 에너지 레벨이 페로브스카이트와 정공전달층(40)의 HOMO 레벨 사이에 존재한다. 이때, 확산방지층(50)은 MoO_x , MoS_2 , Sb_2S_3 , GaAs , NiO , FeS_2 , ZnSe , CdTe , PbS , PbSe , 및 PbSSe 으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 물질로 이루어질 수 있다.
- [0070] 두 번째는 확산방지층(50)의 가전자대 에지가 페로브스카이트 물질의 HOMO 레벨 및 정공전달층(40)의 HOMO 레벨보다 낮은 에너지 레벨을 가지는 경우이다. 이때, 확산방지층(50)은 GaP , In_2S_3 , WO_3 , Fe_2O_3 , SnO_2 , CdS , CdSe , ZnO , TiO_2 , 및 ZnS 으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 물질로 이루어질 수 있다. 한편, 광흡수층(30)에서 정공전달층(40)으로 정공이 이동하기 위해서는, 확산방지층(50)의 두께는 두께는 1 ~ 20 nm, 바람직하게는 1 ~ 5 nm이 좋다.
- [0072] 종합적으로, 본 발명에 따르면, 광흡수층(30)과 정공전달층(40) 사이에 확산방지층(50)이 형성됨으로써, 광흡수층(30)의 페로브스카이트 물질 내 이온들이 정공전달층(40)과 외부로 확산되는 것을 확산방지층(50)이 차단하므로, 페로브스카이트 태양전지의 안정성을 향상시키는 동시에 확산된 이온에 의한 정공전달층(40)의 열화를 방지한다.
- [0074] 한편, 본 발명에 따른 페로브스카이트 태양전지는 블로킹층(60)을 더 포함할 수 있다. 여기서, 블로킹층(60)은 제1 전극(10) 상에 형성되어, 제1 전극(10)과 광흡수층(30) 사이에 배치된다. 구체적으로, 블로킹층(60)은 금속 산화물 나노입자를 제1 전극(10) 상에 코팅하고 열처리하여 형성할 수 있다. 이렇게 형성된 블로킹층(60)은 제1 전극(10)으로 전자가 이동되는 전자복귀 현상(back transfer)을 방지한다.
- [0076] 또한, 본 발명에 따른 페로브스카이트 태양전지는 블로킹층(60)과 광흡수층(30) 사이에 배치되는 전자전달층(70)을 더 포함할 수 있는데, 이때 전자전달층(70)은 블로킹층(60) 상에 금속산화물 나노입자를 포함한 금속산화물 페이스트를 코팅하고 열처리하여 다공성 금속산화물층으로 형성할 수 있다.
- [0078] 이하에서는 본 발명에 따른 페로브스카이트 태양전지의 제조방법에 대해서 설명한다.
- [0079] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 제조방법의 순서도이다.
- [0080] 도 3에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 페로브스카이트 태양전지의 제조방법은 블로킹층을 형성하는 단계(S100), 전자전달층을 형성하는 단계(S200), 광흡수층을 형성하는 단계(S300), 확산방지층을 형성하는 단계(S400), 정공전달층을 형성하는 단계(S500), 제2 전극을 형성하는 단계(S600)를 포함한다.
- [0081] 여기서, 페로브스카이트 태양전지의 제조방법은 상술한 본 발명에 따른 페로브스카이트 태양전지를 제조하는 방법이므로, 제1 전극, 블로킹층, 전자전달층, 광흡수층, 확산방지층, 정공전달층, 및 제2 전극에 관한 내용 중 중복되는 부분에 대해서는 자세한 설명을 생략하거나, 간단하게만 설명한다.
- [0083] 본 발명에 따른 페로브스카이트 태양전지는 하기의 과정을 통해 제조된다.
- [0084] 먼저, 투명 전도성 기판으로 형성된 제1 전극 상에 금속 산화물 나노입자를 코팅하여 블로킹층을 형성한다. 이때, 블로킹층은 금속 산화물 나노입자를 코팅한 후에, 공기 중에서 450 ~ 550℃에서 10 ~ 60분간 열처리, 바람직하게는 450 ~ 500℃에서 10 ~ 30분간 열처리함으로써 형성할 수 있다.
- [0086] 블로킹층이 형성되면, 블로킹층 상에 금속 산화물 나노입자를 포함하는 금속 산화물 페이스트를 코팅한 후, 열

처리하여 다공성 전자전달층을 형성한다. 이때, 열처리는 공기 중에서 450 ~ 550℃에서 10 ~ 120분간, 바람직하게는 500 ~ 550℃에서 30 ~ 60분간 열처리하는 것이 좋다.

[0088] 다음으로, 전자전달층 상에 페로브스카이트 물질을 증착하여 광흡수층을 형성한다. 이때, 페로브스카이트 물질은 적외선, 가시광선, 자외선 파장 영역 내에서 광흡수를 하는 물질이며, 바람직하게는 ABX_3 구조를 갖으면서, A는 CnH_{2n+1} 의 알킬기, 및 페로브스카이트 태양전지 구조형성이 가능한 Cs, Ru 등의 무기물로부터 선택된 하나 이상의 물질이고, B는 Pb, Sn, Ti, Nb, Zr, 및 Ce으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 물질이며, X는 할로젠인 물질인 것이 좋다.

[0089] 페로브스카이트 물질을 코팅(증착)하는 방법은 두 가지 일 수 있는데, 그 중 하나는 AX와 BX_2 를 AX: BX_2 = 1 : 1 비율로 유기 용매에 용해하고, 이 유기 용매를 다공성 전자전달층 상에 코팅(도포)한 후, 40 ~ 160℃에서 열처리함으로써 광흡수층을 형성하는 것이다.

[0090] 다른 방법으로는, BX_2 를 먼저 유기 용매에 용해하여 전자전달층에 코팅한 후 40 ~ 120℃에서 열처리하고, 이후 유기 용매에 용해된 AX를 코팅한 후 40 ~ 160℃에서 열처리한다. 일례로, CH_3NH_3I 와 PbI_2 로 $CH_3NH_3PbI_3$ 페로브스카이트 물질을 형성하여 증착할 수 있다.

[0092] 이후, 광흡수층 상에 확산방지층을 형성하는데, 상술한 바와 같이, 가전자대 에지의 에너지 레벨이 페로브스카이트와 정공전달층의 HOMO 레벨 사이에 존재하도록, MoO_x , MoS_2 , Sb_2S_3 , GaAs, NiO, FeS_2 , ZnSe, CdTe, PbS, PbSe, 및 PbSSe으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 물질을 광흡수층에 증착하여 형성하거나, 또는 가전자대 에지가 페로브스카이트 물질의 HOMO 레벨 및 정공전달층의 HOMO 레벨보다 낮은 에너지 레벨을 가지게 GaP, In_2S_3 , WO_3 , Fe_2O_3 , SnO_2 , CdS, CdSe, ZnO, TiO_2 , 및 ZnS으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 물질을 증착하여 형성할 수 있다. 이때, 증착은 용액공정, 진공증착공정 등 다양한 공정을 통해 이루어질 수 있다.

[0094] 다음으로, 확산방지층 상에 정공전달층을 형성한다. 이때, 정공전달층은 단분자 또는 고분자 물질을 포함한다. 예를 들어 2,2,7,7-tetrakis-(N,N-di-p-methoxyphenylamine) 9,9-bifluorene(spiro-OMeTAD) 및 poly-triarylamine(PTAA)으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 물질을 포함할 수 있다. 또한, 정공전달층에 첨가물질을 첨가할 수 있는데, 첨가물질은 Li 계열 도펀트, Co 계열 도펀트, 및 4-tert-butylpyridine(TBP)으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 정공전달물질에 Li-bis(trifluoromethanesulfonyl) imide (Li-TFSI)와 TBP의 혼합하여 사용할 수 있다. 여기서, 정공전달물질은 유기 용매에 용해한 후, 확산방지층 상에 코팅한다.

[0096] 마지막으로, 정공전달층 상에 금속을 증착하여 제2 전극을 형성함으로써, 본 발명에 따른 페로브스카이트 태양전지를 제조할 수 있다. 여기서, Pt, Pd, Au, Cu, Cr, Co, Ti, Al, Ag, Fe, Cd, In, 및 Mg로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 금속을 스크린 인쇄법, 진공 열 증착법, 전자빔 증착법, 도금, 스퍼터링 등을 이용하여 정공전달층에 증착한다. 이때, 제2 전극은 정공전달층과 제2 전극의 일함수를 고려하여 정공이 정공전달층을 이동하여 제2 전극에 손실 없이 도달할 수 있도록 형성되어야 한다.

[0098] 이상 본 발명을 구체적인 실시예를 통하여 상세히 설명하였으나, 이는 본 발명을 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명은 이에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 그 변형이나 개량이 가능함이 명백하다.

[0100] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속한 것으로 본 발명의 구체적인 보호 범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

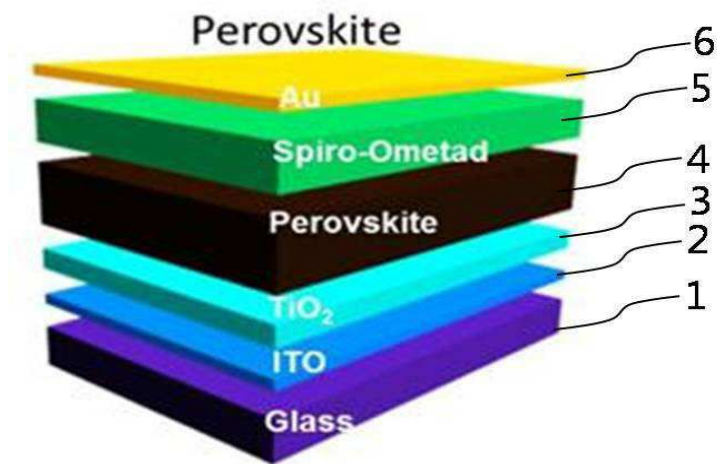
부호의 설명

[0102]

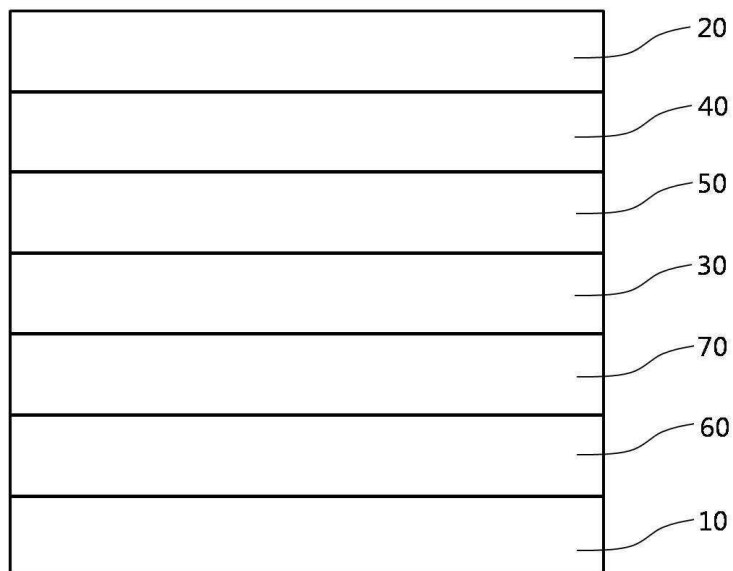
- | | |
|-----------|-----------|
| 10: 제1 전극 | 20: 제2 전극 |
| 30: 광흡수층 | 40: 정공전달층 |
| 50: 확산방지층 | 60: 블로킹층 |
| 70: 전자전달층 | |

도면

도면1



도면2



도면3

