(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0005025
(43) 공개일자 2019년01월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 9/94 (2006.01) *C01G 29/00* (2006.01)
C01G 30/00 (2006.01) *C07F 9/90* (2006.01)
H01L 31/0224 (2006.01) *H01L 31/0392* (2006.01)
H01L 31/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07F 9/94 (2013.01)
C01G 29/006 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0085536
(22) 출원일자 2017년07월05일
심사청구일자 2018년12월03일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
송명관
울산광역시 울주군 언양읍 동부4길 1 (언양창조아파트) 801호
신종문
경상남도 창원시 성산구 동산로 115 (상남동, 대동아파트) 117동 207호
정수정
경상남도 창원시 성산구 용지로 56(중앙동) 창원중앙블루힐스 542호
(74) 대리인
특허법인이지

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **1-2-7 구조의 페로브스카이트 화합물 및 그 제조방법, 1-2-7 구조의 페로브스카이트 화합물을 포함하는 태양전지 및 그 제조방법**

(57) 요 약

페로브스카이트 화합물 및 그 제조방법, 페로브스카이트 화합물을 포함하는 태양전지 및 그 제조방법이 개시된다. 본 발명의 일 측면에 따르면, 하기의 화학식으로 표시되는 페로브스카이트 화합물이 제공된다.

[화학식]

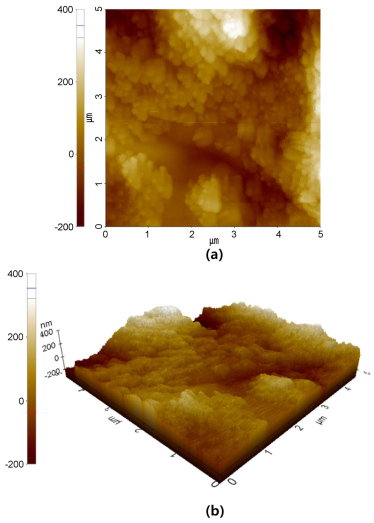
$A_1B_2C_7$

A=FA($CH(NH_2)_2$), MA(CH_3NH_2), Cs, Rb, Na, K, Li 중 하나

B=Bi, Sb 중 하나

C=F, I, Br, Cl 중 하나

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C01G 30/002 (2013.01)
C07F 9/90 (2018.08)
H01L 31/022466 (2013.01)
H01L 31/0392 (2013.01)
H01L 31/1884 (2013.01)
C01P 2002/34 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 PNE1890
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
연구사업명 신재생에너지기술개발사업
연구과제명 효율 10%이상과 광안정성 1000시간 이상을 갖는 Pb-free 페로브스카이트 태양전지 원천기술 개발(2/3)
기 여 율 1/2
주관기관 한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간 2017.02.01 ~ 2017.11.30
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 PNK5330
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 국가과학기술연구회
연구사업명 주요사업
연구과제명 친환경 무연 광활성 소재 합성 및 에너지 소자 연구(2/2)
기 여 율 1/2
주관기관 한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간 2017.01.01 ~ 2017.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기의 화학식으로 표시되는 페로브스카이트 화합물.

[화학식]

$A_1B_2C_7$

A=FA($CH(NH_2)_2$), MA(CH_3NH_2), Cs, Rb, Na, K, Li 중 하나

B=Bi, Sb 중 하나

C=F, I, Br, Cl 중 하나

청구항 2

제1 전극;

상기 제1 전극 상에 형성되는 광 흡수층; 및

상기 광 흡수층 상에 형성되는 제2 전극을 포함하고,

상기 광 흡수층은 하기의 화학식으로 표시되는 페로브스카이트 화합물을 포함하는 태양전지.

[화학식]

$A_1B_2C_7$

A=FA($CH(NH_2)_2$), MA(CH_3NH_2), Cs, Rb, Na, K, Li 중 하나

B=Bi, Sb 중 하나

C=F, I, Br, Cl 중 하나

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 제1 전극, 상기 제2 전극은 상기 페로브스카이트 화합물의 접착력에 의해 상기 광 흡수층과 접착되는 태양전지.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 제1 전극은

유리 기판, ITO(indium tin oxide) 기판, FTO(Fluorine Doped Tin Oxide) 기판 및 유연 투명 전극 기판 중 어느 하나로 선택되는 제1 기판; 및

상기 제1 기판 상에 형성되는 TiO_2층을 포함하는 태양전지.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 유연 투명 전극 기판은,

폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET), 폴리에틸렌 설폰(PES), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN), 폴리카보네이트(PC), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리이미드 (PI), 에틸렌비닐아세테이트(EVA), 아몰포스폴리에틸렌테레프탈레이트(APET), 폴리프로필렌테레프탈레이트(PPT), 폴리에틸렌테레프탈레이트글리세롤(PETG), 폴리사이클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트(PCTG), 변성트리아세틸셀룰로스(TAC), 사이클로올레핀폴리머(COP), 사이클로올레핀코폴리머(COC), 디시클로펜타디엔폴리머(DCPD), 시클로펜타디엔폴리머(CPD), 폴리아릴레이트(PAR), 폴리에테르이미드(PEI), 폴리다이메틸실론세인(PDMS), 실리콘수지, 불소수지 및 변성 에폭시수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 폴리머 기판으로 형성되는 태양전지.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 TiO_2층은,

blocking TiO_2층; 및

상기 blocking TiO_2층 상에 형성되는 mesoporous TiO_2층을 포함하는 태양전지.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 제1 전극은 상기 TiO_2층 상에 형성되는 ZrO_2층을 더 포함하는 태양전지.

청구항 8

제2항에 있어서,

상기 제2 전극은 카본을 포함하는 태양전지.

청구항 9

AC 화합물 분말 및 BC_3 화합물 분말을 준비하는 단계;

상기 AC 화합물 분말 및 상기 BC_3 화합물 분말을 혼합하여 혼합 분말을 형성하는 단계; 및

상기 혼합 분말을 열처리하여, 하기의 화학식으로 표시되는 화합물을 제조하는 단계를 포함하는, 페로브스카이트 화합물 제조방법.

[화학식]

$A_1B_2C_7$

A=FA($CH(NH_2)_2$), MA(CH_3NH_2), Cs, Rb, Na, K, Li 중 하나

B=Bi, Sb 중 하나

C=F, I, Br, Cl 중 하나

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 AC 화합물의 농도는 1mmol이고, 상기 BC_3 화합물의 농도는 2mmol인 페로브스카이트 화합물 제조방법.

청구항 11

제1 전극을 형성하는 단계;

상기 제1 전극 상에 광 흡수층을 형성하는 단계; 및

상기 광 흡수층 상에 제2 전극을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 광 흡수층은 하기의 화학식으로 표시되는 페로브스카이트 화합물을 포함하는 태양전지 제조방법.

[화학식]

$A_1B_2C_7$

A=FA($CH(NH_2)_2$), MA(CH_3NH_2), Cs, Rb, Na, K, Li 중 하나

B=Bi, Sb 중 하나

C=F, I, Br, Cl 중 하나

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 제1 전극 및 상기 제2 전극은 상기 페로브스카이트 화합물의 접착력에 의해 상기 광 흡수층에 접착되는 태양전지 제조방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 제1 전극을 형성하는 단계는,

유리 기판, ITO(indium tin oxide) 기판, FTO(Fluorine Doped Tin Oxide) 기판 및 유연 투명 전극 기판 중 어느 하나로 선택되는 제1 기판을 준비하는 단계; 및

상기 제1 기판 상에 TiO_2층을 형성하는 단계를 포함하는 태양전지 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 제1 전극을 형성하는 단계는,

상기 TiO_2층 상에 ZrO_2층을 형성하는 단계를 더 포함하는 태양전지 제조방법.

청구항 15

제11항에 있어서,

상기 광 흡수층을 형성하는 단계는

$A_1B_2C_7$ 용액을 형성하는 단계; 및

$A_1B_2C_7$ 용액을 상기 제1 전극 상에 드롭핑(dropping), 스핀 코팅(spin coating) 또는 스크린 프린팅(screen printing)하는 단계를 포함하는 태양전지 제조방법.

청구항 16

제11항에 있어서,

상기 $A_1B_2C_7$ 용액을 형성하는 단계는,

AC 화합물 분말 및 BC_3 화합물 분말을 준비하는 단계;

상기 AC 화합물 분말 및 상기 BC_3 화합물 분말을 혼합하여 혼합 분말을 형성하는 단계;

상기 혼합 분말을 열처리하여, 하기의 화학식으로 표시되는 화합물을 제조하는 단계; 및

상기 열처리 된 혼합 분말을 DMF(dimethyl formamide) 또는 DMSO(Dimethyl sulfoxide) 용매에 용해시키는 단계를 포함하는 태양전지 제조방법.

[화학식]

$A_1B_2C_7$

A=FA($CH(NH_2)_2$), MA(CH_3NH_2), Cs, Rb, Na, K, Li 중 하나

B=Bi, Sb 중 하나

C=F, I, Br, Cl 중 하나

청구항 17

제15항에 있어서,

상기 광 흡수층을 형성하는 단계는,

상기 $A_1B_2C_7$ 용액을 건조하는 단계를 더 포함하는 태양전지 제조방법.

청구항 18

제11항에 있어서,

상기 제2 전극을 형성하는 단계는,

유리 기판, ITO(indium tin oxide) 기판, FTO(Fluorine Doped Tin Oxide) 기판 및 유연 투명 전극 기판 중 어느 하나로 선택되는 제2 기판을 준비하는 단계;

탄소 분말을 준비하는 단계;

상기 제2 기판 상에 상기 탄소 분말을 코팅하는 단계; 및

상기 탄소 분말이 코팅된 상기 제2 기판을 열처리하는 단계를 포함하는 태양전기 제조방법.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 탄소 분말이 코팅된 상기 제2 기판을 열처리하는 단계는 300℃ 이상 600℃ 이하에서 수행되는 태양전지 제조방법.

청구항 20

제11항에 있어서,

상기 제2 전극을 형성하는 단계는, 탄소를 함유하는 페이스트를 상기 광 흡수층 상에 도포하는 단계를 포함하는 태양전지 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 1-2-7 구조의 페로브스카이트 화합물 및 그 제조방법, 1-2-7 구조의 페로브스카이트 화합물을 포함하는 태양전지 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 태양 전지는 태양광 에너지를 전기에너지로 변환할 수 있는 수단으로 대체 에너지에 대한 요구가 시급한 현 시점에서 주목 받고 있는 기술 분야이다.

[0004] 현재 상용화되고 있는 태양 전지는 실리콘 계열의 태양전지가 주류를 이루고 있다.

[0005] 구체적으로 실리콘 계열의 태양전지는 다결정 실리콘, 단결정 실리콘, 박막 실리콘 태양전지가 있으며, 그 중에서도 다결정 실리콘이 주로 상용화 되고 있다.

[0006] 한편, 단결정 실리콘 태양전지는 신뢰성이 높아 가장 오래 사용되었으며, 실리콘을 이용하는 태양 전지 중에서는 가장 변환 효율이 좋다.

[0007] 다만, 고온에서는 오히려 비결정 실리콘 태양전지 보다 변환 효율이 낮아지는 문제점이 있다.

[0008] 또한, 실리콘 결정을 이용한 태양전지는 실리콘 결정이 일정 두께 이상 형성하기 위해 모래를 고온으로 가열해 녹인 후 서서히 결정을 성장시켜야 된다.

[0009] 따라서, 실리콘 결정을 일정 두께 이상 형성하기 위해서는 많은 전력이 소모된다.

[0010] 더 나아가, 실리콘 결정을 이용한 태양전지는 효율 측면에서 개선되지 않고 일정 수준에서 머물고 있어 보다 나은 재료의 개발을 통한 효율 개선 요구가 증가되고 있는 상황이다.

[0011] 페로브스카이트 소재는 광을 전기로 변환하는 데 이상적인 밴드 갭과 높은 광 흡수도를 가져 실리콘 소재를 대체할 소재로서 주목 받고 있다.

[0012] 또한, 페로브스카이트 소재를 이용한 태양전지는 실리콘 결정을 이용하는 경우 보다 비용이 적게 들고 비교적 간단하게 구현될 수 있어, 제조 공정 측면에서도 실리콘 기반의 태양 전지의 단점을 보완할 수 있다.

[0013] 더 나아가, 페로브스카이트 소재를 이용한 경우 태양 전지의 효율이 초기 개발 단계보다 높은 상승세를 보여 효율 개선 측면에서도 유리한 소재로 인정받고 있다.

[0014] 다만, 페로브스카이트 소재는 습기에 취약해 시간 경과에 따라 효율이 급격히 감소하는 경향이 있으며, 고온에서 내구성이 취약한 문제점이 있다.

[0015] 또한, 페로브스카이트 소재는 Pb와 같은 중금속이 이용되어 유독성 측면에서도 문제점이 있어, 태양전지의 소재로 이용함에 있어 일정한 제약이 따른다.

선행기술문헌

특허문헌

[0017] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1688222호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0018] 본 발명의 일측면에 따르면, 본 발명의 목적은 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 및 그 제조방법을 이용하여, 고효율의 태양전지 및 그 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

[0019] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 본 발명의 목적은 안정성이 높은 페로브스카이트 화합물 및 그 제조방법, 태양전지 및 그 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

[0020] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 본 발명의 목적은 제조 공정이 용이하고 경제적인 페로브스카이트 화합물 및 그 제조방법, 태양전지 및 그 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

[0021] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 본 발명의 목적은 친환경적인 페로브스카이트 화합물 및 그 제조방법, 페로브스카이트 화합물을 포함하는 태양전지 및 그 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0023] 본 발명의 일 측면에 따르면, 하기의 화학식으로 표시되는 페로브스카이트 화합물이 제공된다.

[0024] [화학식]

[0025] $A_1B_2C_7$

[0026] A=FA($CH(NH_2)_2$), MA(CH_3NH_2), Cs, Rb, Na, K, Li 중 하나

[0027] B=Bi, Sb 중 하나

[0028] C=F, I, Br, Cl 중 하나

[0029] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 제1 전극; 상기 제1 전극 상에 형성되는 광 흡수층; 및 상기 광 흡수층 상에 형성되는 제2 전극을 포함하고, 상기 광 흡수층은 하기의 화학식으로 표시되는 페로브스카이트 화합물을 포함하는 태양전지가 제공된다.

[0030] [화학식]

[0031] $A_1B_2C_7$

[0032] A=FA($CH(NH_2)_2$), MA(CH_3NH_2), Cs, Rb, Na, K, Li 중 하나

[0033] B=Bi, Sb 중 하나

[0034] C=F, I, Br, Cl 중 하나

[0035] 상기 제1 전극, 상기 제2 전극은 상기 페로브스카이트 화합물의 접착력에 의해 상기 광 흡수층과 접착될 수 있다.

[0036] 상기 제1 전극은, 유리 기판, ITO(indium tin oxide) 기판, FTO(Fluorine Doped Tin Oxide) 기판 및 유연 투명

전극 기판 중 어느 하나로 선택되는 제1 기판; 및 상기 제1 기판 상에 형성되는 TiO_2층을 포함할 수 있다.

[0037] 상기 유연 투명 전극 기판은, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET), 폴리에틸렌 설폰(PES), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN), 폴리카보네이트(PC), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리이미드 (PI), 에틸렌비닐아세테이트(EVA), 아몰포스폴리에틸렌테레프탈레이트(APET), 폴리프로필렌테레프탈레이트(PPT), 폴리에틸렌테레프탈레이트글리세롤(PETG), 폴리사이클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트(PCTG), 변성트리아세틸셀룰로스(TAC), 사이클로올레핀폴리머(COP), 사이클로올레핀코폴리머(COC), 디시클로펜타디엔폴리머(DCPD), 시클로펜타디엔폴리머(CPD), 폴리아릴레이트(PAR), 폴리에테르이미드(PEI), 폴리다이메틸실론세인(PDMS), 실리콘수지, 불소수지 및 변성 에폭시수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 폴리머 기판으로 형성될 수 있다.

[0038] 상기 TiO_2층은, blocking TiO_2층; 및 상기 blocking TiO_2층 상에 형성되는 mesoporous TiO_2층을 포함할 수 있다.

[0039] 상기 제1 전극은 상기 TiO_2층 상에 형성되는 ZrO_2층을 더 포함할 수 있다.

[0040] 상기 제2 전극은 카본을 포함할 수 있다.

[0041] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, AC 화합물 분말 및 BC_3 화합물 분말을 준비하는 단계; 상기 AC 화합물 분말 및 상기 BC_3 화합물 분말을 혼합하여 혼합 분말을 형성하는 단계; 및 상기 혼합 분말을 열처리하여, 하기의 화학식으로 표시되는 화합물을 제조하는 단계를 포함하는, 페로브스카이트 화합물 제조방법이 제공된다.

[0042] [화학식]

[0043] $A_1B_2C_7$

[0044] A=FA($CH(NH_2)_2$), MA(CH_3NH_2), Cs, Rb, Na, K, Li 중 하나

[0045] B=Bi, Sb 중 하나

[0046] C=F, I, Br, Cl 중 하나

[0047] 상기 AC 화합물의 농도는 1mmol이고, 상기 BC_3화합물의 농도는 2mmol일 수 있다.

[0048] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 제1 전극을 형성하는 단계; 상기 제1 전극 상에 광 흡수층을 형성하는 단계; 및 상기 광 흡수층 상에 제2 전극을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 광 흡수층은 하기의 화학식으로 표시되는 페로브스카이트 화합물을 포함하는 태양전지 제조방법이 제공된다.

[0049] [화학식]

[0050] $A_1B_2C_7$

[0051] A=FA($CH(NH_2)_2$), MA(CH_3NH_2), Cs, Rb, Na, K, Li 중 하나

[0052] B=Bi, Sb 중 하나

[0053] C=F, I, Br, Cl 중 하나

[0054] 상기 제1 전극 및 상기 제2 전극은 상기 페로브스카이트 화합물의 접착력에 의해 상기 광 흡수층에 접착될 수 있다.

[0055] 상기 제1 전극을 형성하는 단계는, 유리 기판, ITO(indium tin oxide) 기판, FTO(Fluorine Doped Tin Oxide) 기판 및 유연 투명 전극 기판 중 어느 하나로 선택되는 제1 기판을 준비하는 단계; 및 상기 제1 기판 상에 TiO_2층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0056] 상기 제1 전극을 형성하는 단계는, 상기 TiO_2층 상에 ZrO_2층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0057] 상기 광 흡수층을 형성하는 단계는 $A_1B_2C_7$ 용액을 형성하는 단계; 및 $A_1B_2C_7$ 용액을 상기 제1 전극 상에 드롭핑(dropping), 스핀 코팅(spin coating) 또는 스크린 프린팅(screen printing)하는 단계를 포함할 수 있다.

[0058] 상기 $A_1B_2C_7$ 용액을 형성하는 단계는, AC 화합물 분말 및 BC_3 화합물 분말을 준비하는 단계; 상기 AC 화합물 분

말 및 상기 BC_3 화합물 분말을 혼합하여 혼합 분말을 형성하는 단계; 상기 혼합 분말을 열처리하여, 하기의 화학식으로 표시되는 화합물을 제조하는 단계; 및 상기 열처리 된 혼합 분말을 DMF(dimethyl formamide) 또는 DMSO(Dimethyl sulfoxide) 용매에 용해시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0059] [화학식]

[0060] $A_1B_2C_7$

[0061] A=FA($CH(NH_2)_2$), MA(CH_3NH_2), Cs, Rb, Na, K, Li 중 하나

[0062] B=Bi, Sb 중 하나

[0063] C=F, I, Br, Cl 중 하나

[0064] 상기 광 흡수층을 형성하는 단계는, 상기 $A_1B_2C_7$ 용액을 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0065] 상기 제2 전극을 형성하는 단계는, 유리 기판, ITO(indium tin oxide) 기판, FTO(Fluorine Doped Tin Oxide) 기판 및 유연 투명 전극 기판 중 어느 하나로 선택되는 제2 기판을 준비하는 단계; 탄소 분말을 준비하는 단계; 상기 제2 기판 상에 상기 탄소 분말을 코팅하는 단계; 및 상기 탄소 분말이 코팅된 상기 제2 기판을 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.

[0066] 상기 탄소 분말이 코팅된 상기 제2 기판을 열처리하는 단계는 300℃ 이상 600℃ 이하에서 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0068] 본 발명의 일측면에 따르면, 본 발명은 고효율의 페로브스카이트 화합물 및 그 제조방법, 태양전지 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.

[0069] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 본 발명은 안정성이 높은 페로브스카이트 화합물 및 그 제조방법, 태양전지 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.

[0070] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 본 발명은 제조 공정이 용이하고 경제적인 페로브스카이트 화합물 및 그 제조방법, 태양전지 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.

[0071] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 본 발명은 친환경적인 페로브스카이트 화합물 및 그 제조방법, 페로브스카이트 화합물을 포함하는 태양전지 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0073] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물의 AFM 사진.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 제조방법에서 열처리 전후의 구조 변화를 나타낸 XRD 측정 결과 도면.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 제조방법에서 열처리 전후의 광흡수도 변화를 나타낸 도면.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지를 개략적으로 나타낸 도면.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지의 효율을 나타낸 도면.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지의 제조방법을 개략적으로 나타낸 순서도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0074] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조

합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 그리고, 명세서 전체에서, "상에"라 함은 대상 부분의 위 또는 아래에 위치함을 의미하는 것이며, 반드시 중력 방향을 기준으로 상 측에 위치하는 것을 의미하는 것이 아니다.

[0075] 또한, 결합이라 함은, 각 구성 요소 간의 접촉 관계에 있어, 각 구성 요소 간에 물리적으로 직접 접촉되는 경우만을 뜻하는 것이 아니라, 다른 구성이 각 구성 요소 사이에 개재되어, 그 다른 구성에 구성 요소가 각각 접촉되어 있는 경우까지 포괄하는 개념으로 사용하도록 한다.

[0076] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0077] 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0078] 이하, 본 발명의 실시예를 첨부한 도면들을 참조하여 상세히 설명하기로 한다. 본 발명을 설명함에 있어 전체적인 이해를 용이하게 하기 위하여 도면 번호에 상관없이 동일한 수단에 대해서는 동일한 참조 번호를 사용하기로 한다.

[0079] 도면에서 나타난 각 구성의 크기 및 두께는 설명의 편의를 위해 임의로 나타내었으므로, 본 발명이 반드시 도시된 바에 한정되지 않는다.

[0080] 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 동일하거나 대응하는 구성 요소는 동일한 도면번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다.

[0082] **페로브스카이트 화합물**

[0083] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물은 하기의 화학식으로 표시될 수 있다. 본 명세서에서 상기 페로브스카이트 화합물은 하기의 화학식에 따라 1-2-7 구조의 페로브스카이트 화합물이라고 부를 수 있다.

[0085] [화학식]

[0086] $A_1B_2C_7$

[0087] A=FA($CH(NH_2)_2$), MA(CH_3NH_2), Cs, Rb, Na, K, Li 중 하나

[0088] B=Bi, Sb 중 하나

[0089] C=F, I, Br, Cl 중 하나

[0091] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물은 Bi, Sb 을 이용하여 페로브스카이트 결정구조를 형성하므로 납(Pb)과 같은 높은 독성의 물질을 대체할 수 있다. 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물은 공기 중에서 쉽게 산화되지 않아 안정성 측면에서 우수하다.

[0092] 한편, 도 1에는 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물의 AFM 사진이 도시되어 있다. 도 1(a)는 도 1(b)의 부분확대도이다. 도 1은 $RbBi_2I_7$의 평탄도를 보여준다. 도 1의 $RbBi_2I_7$의 구체적인 조도는 다음의 표 1의 수치와 같다.

표 1

[0094]

Ra (nm)	Rq (nm)	Rz (nm)
71.7	94.7	671

[0096] **페로브스카이트 화합물 제조방법**

[0097] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물의 제조방법은 화합물의 전구체 분말을 혼합한 후 열처리하여 형성되는 것에 특징이 있다.

[0098] 구체적으로 페로브스카이트 화합물의 제조방법은, AC 화합물 분말 및 BC_3 화합물 분말을 준비하는 단계; 상기 AC 화합물 분말 및 상기 BC_3 화합물 분말을 혼합하여 혼합 분말을 형성하는 단계; 및 상기 혼합 분말을 열처리하여, 하기의 화학식으로 표시되는 화합물을 제조하는 단계를 포함한다.

[0100] [화학식]

[0101] $A_1B_2C_7$

[0102] A=FA($CH(NH_2)_2$), MA(CH_3NH_2), Cs, Rb, Na, K, Li 중 하나

[0103] B=Bi, Sb 중 하나

[0104] C=F, I, Br, Cl 중 하나

[0106] 상기 열처리 하는 단계는 가열노 내에 상기 혼합 분말을 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 가열노 내의 온도는 100℃ 이상 200℃ 이하의 범위에서 수행될 수 있다.

[0107] 한편, AC 화합물 분말과 BC_3 화합물 분말을 1:2 의 농도 비율로 혼합하면 최종적으로 $A_1B_2C_7$ 물질이 만들어질 수 있다. 즉, AC 화합물의 농도는 1mmol 이고, BC_3화합물의 농도는 2mmol 일 수 있다. 또한, 상기 열처리하는 단계는 5분 이상 20분 이하로 수행될 수 있다.

[0108] 도 2 및 도 3은 상기 열처리 하는 단계에 따른 효과를 나타내는 도면이다. 구체적으로, 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 제조방법에서 열처리 전후의 구조 변화를 나타낸 XRD 측정 결과 도면이고, 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 제조방법에서 열처리 전후의 광흡수도 변화를 나타낸 도면이다.

[0109] 도 2 및 도 3에서, $RbBi_2I_7$가 사용되었고, (a)는 열처리 전을, (b)는 열처리 후를 나타낸다.

[0110] 도 2를 참조하면, 열처리 후에 결정성이 향상되는 것을 알 수 있다.

[0111] 도 3은 UV-visible spectroscopy을 이용하였을 때 물질의 흡수도를 나타내고 있다. 열처리 전에는 흡수영역이 대략 600nm까지이나, 열처리 후에는 7000nm까지로 확대(음영 참고)되었다.

[0112] 열처리에 의하여 물질의 흡수 영역이 확대되었음을 알 수 있으며, 이러한 물질이 태양전지에 사용되면 태양전지 효율이 증가할 수 있다.

[0114] **태양전지**

[0115] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지를 개략적으로 나타낸 도면이고, 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지의 효율을 나타낸 도면이다.

[0116] 도 4를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지는 제1 전극(100), 상기 제1 전극(100) 상에 형성되는 광 흡수층(200) 및 상기 광 흡수층(200) 상에 형성되는 제2 전극(300)을 포함하고, 상기 광 흡수층(200)은 하기의 화학식으로 표시되는 페로브스카이트 화합물을 포함한다.

[0118] [화학식]

[0119] $A_1B_2C_7$

[0120] A=FA($CH(NH_2)_2$), MA(CH_3NH_2), Cs, Rb, Na, K, Li 중 하나

[0121] B=Bi, Sb 중 하나

[0122] C=F, I, Br, Cl 중 하나

[0124] 제1 전극(100)과 제2 전극(300)은 광 흡수층(200)의 페로브스카이트 화합물의 접착력에 의하여 광 흡수층(200)에 접착될 수 있다.

[0125] 제1 전극(100)은 유리 기판, ITO(indium tin oxide) 기판, FTO(Fluorine Doped Tin Oxide) 기판 및 유연 투명 전극 기판 중 어느 하나로 선택되는 제1 기판 및 상기 제1 기판 상에 형성되는 TiO_2층(120)을 포함할 수 있다.

[0126] ITO(indium tin oxide) 기판은 ITO가 증착된 유리 기판, FTO 기판은 FTO가 증착된 유리 기판이다.

[0127] 또한, 상기 유연 투명 전극 기판은, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET), 폴리에틸렌 설폰(PES), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN), 폴리카보네이트(PC), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리이미드 (PI), 에틸렌비닐아세테이트(EVA), 아몰포스폴리에틸렌테레프탈레이트(APET), 폴리프로필렌테레프탈레이트(PPT), 폴리에틸렌테레프탈레이트 글리세롤(PETG), 폴리사이클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트(PCTG), 변성트리아세틸셀룰로스(TAC), 사이클로올레핀폴리머(COP), 사이클로올레핀코폴리머(COC), 디시클로펜타디엔폴리머(DCPD), 시클로펜타디엔폴리머(CPD), 폴리아릴레이트(PAR), 폴리에테르이미드(PEI), 폴리다이메틸실론세인(PDMS), 실리콘수지, 불소수지 및 변성 에폭시수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 폴리머 기판으로 형성될 수 있다.

[0128] 다만, 유연 투명 전극 기판은 상기의 제시된 예로 제한되지 않는다.

[0129] TiO_2층(120)은 전자수송층으로서의 기능을 수행할 수 있다. TiO_2층(120)은, blocking TiO_2(122)층 및 상기 blocking TiO_2(122)층 상에 형성되는 mesoporous TiO_2층(124)을 포함할 수 있다

[0130] 상기 제1 전극(100)은 ZrO_2층(130)을 더 포함할 수 있다. ZrO_2층(130)은 TiO_2층(120) 상에 형성되며, TiO_2층(120)과 마찬가지로 전자수송층으로서의 기능을 수행한다.

[0131] 이 경우, 제1 전극(100)은 제1 기판, blocking TiO_2(122), mesoporous TiO_2층(124), ZrO_2층(130) 순으로 적층되어 형성된다.

[0132] 제2 전극(300)은 카본(carbon)을 포함할 수 있다. 즉, 제2 전극(300)은 카본으로 형성된 층일 수 있다. 또한, 제2 전극(300)은 제2 기판에 탄소 분말이 코팅된 것일 수 있다.

[0133] 여기서, 제2 기판은 유리 기판, ITO(indium tin oxide) 기판, FTO(Fluorine Doped Tin Oxide) 기판 및 유연 투명 전극 기판 중 어느 하나로 선택되는 기판일 수 있다.

[0134] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물은 공기 중에서 쉽게 산화되지 않으므로 공기 중에서 제2 전극(300)이 광 흡수층(200) 상에 형성될 수 있으므로, 진공 상태에서 제2 전극(300)을 형성할 필요가 없다.

[0135] 한편, 카본 전극은 금속 전극과 달리 진공 증착 방식을 이용하지 않고, 페로브스카이트 화합물의 접착력에 의해 접착될 수 있어, 페로브스카이트 화합물과 용이하게 결합될 수 있다.

[0136] 도 5는 제1 전극(100)은 FTO, blocking TiO_2(122), mesoporous TiO_2층(124), ZrO_2층(130)을 포함하고, 광 흡수층(200)은 $RbBi_2I_7$을 포함하며, 제2 전극(300)은 FTO에 카본이 형성된 것을 이용한 태양전지의 효율을 나타낸 것이다. 구체적인 태양전지의 효율은 다음의 표 2와 같다.

표 2

[0138]

Voc (V)	Jsc (mA/cm2)	FF (%)	PCE (%)
0.33	10.12	46.57	1.55

[0140] 상기 표 2에서 FF는 fill factor, PCE는 power conversion efficiency를 의미한다.

[0142] **태양전지 제조방법**

[0143] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지의 제조방법을 개략적으로 나타낸 순서도이다.

[0144] 도 6을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지의 제조방법은, 제1 전극(100)을 형성하는 단계(S100), 광 흡수층(200)을 형성하는 단계(S200), 제2 전극(300)을 형성하는 단계(S300)를 포함하고, 광 흡수층(200)은 하기의 화학식으로 표시되는 페로브스카이트 화합물을 포함한다.

[0146] [화학식]

[0147] $A_1B_2C_7$

[0148] A=FA($CH(NH_2)_2$), MA(CH_3NH_2), Cs, Rb, Na, K, Li 중 하나

[0149] B=Bi, Sb 중 하나

[0150] C=F, I, Br, Cl 중 하나

[0152] 제1 전극(100)을 형성하는 단계(S100)는 유리 기판, ITO(indium tin oxide) 기판, FTO(Fluorine Doped Tin Oxide) 기판 및 유연 투명 전극 기판 중 어느 하나로 선택되는 제1 기판을 준비하는 단계(S110) 및 제1 기판 상에 TiO_2층(120)을 형성하는 단계(S120)를 포함할 수 있다.

[0153] (이하에서는, 제1 기판을 FTO기판을 이용하여 실시하는 예를 설명하기로 한다. 다만, 하기의 설명이 다른 종류의 제1 기판에도 적용될 수 있으며, 제1 기판의 종류를 제한하는 것은 아니다.)

[0154] FTO 기판을 준비하는 단계(S110)는 FTO 기판과 TiO_2층(120) 간 접착력을 향상시키기 위해 FTO(Fluorine Doped Tin Oxide) 기판을 가공하는 단계를 포함할 수 있다.

[0155] 예를 들면, FTO(Fluorine Doped Tin Oxide) 기판에 에칭할 부분을 제외한 나머지 부분에 Zn 분말을 고르게 도포시킨 후 HCl을 DI water 에 1:1 에서 1:3 비율로 희석 시킨 용액을 균일하게 도포할 수 있다.

[0156] 에칭된 상기 FTO(Fluorine Doped Tin Oxide) 기판을 아세톤, IPA, DI 순으로 초음파 세척기를 이용하여 세척할 수 있다. 다음으로, 세척된 FTO(Fluorine Doped Tin Oxide) 기판은 100℃에서 건조하고, UV Ozone cleaner에서 600 초간 처리할 수 있다.

[0157] 상기와 같은 FTO 기판의 표면 처리를 통해 TiO_2층(120)과의 접착력을 향상시킬 수 있다.

[0158] TiO_2층(120)을 형성하는 단계(S120)는 Blocking TiO_2층(122)을 형성하는 단계 및 blocking TiO_2(122)층 상에 mesoporous TiO_2층(124)을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0159] blocking TiO_2층(122)을 형성하는 단계는 TiO_2 용액을 제조하는 단계, TiO_2 용액을 이용하여 FTO 기판에 TiO_2 코팅막을 형성하는 단계, TiO_2 코팅막을 건조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0160] TiO_2 용액을 제조하는 단계에서 TiO_2 용액은 Titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate) 75 wt. % in isopropanol 용액을 1-butanol 용액에 희석시켜 0.15M의 농도로 제조될 수 있다.

[0161] TiO_2 코팅막을 형성하는 단계에서 TiO_2 코팅막은 20초동안 2000rpm에서 스핀 코팅(spin coating)함으로 형성될 수 있다.

[0162] TiO_2 코팅막을 건조하는 단계에서 TiO_2 코팅막은 125℃ 이상에서 5분간 열처리함으로써 건조될 수 있다.

[0163] blocking TiO_2층(122) 상에 mesoporous TiO_2층(124)을 형성하는 단계는 mesoporous TiO_2 용액을 제조하고, TiO_2 코팅막을 형성한 후, TiO_2 코팅막을 건조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0164] mesoporous TiO_2 용액은 mesoporous TiO_2를 무수 에탄올(hydrous ethanol)에 용해하여 제조될 수 있으며, 필요에 따라 농도를 조절하여 사용할 수 있다.

[0165] mesoporous TiO_2층(124)에서, TiO_2 코팅막은 450℃ 이상에서 30분간 열처리함으로써 건조될 수 있다.

[0166] 한편, 제1 전극(100)을 형성하는 단계(S100)는 상기 mesoporous TiO_2층(124)에 조도를 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 mesoporous TiO_2층(124)에 조도를 형성하기 위해 $TiCl_4$ 용액을 이용할 수 있다.

[0167] 조도를 형성하는 단계는, 20 mM의 $TiCl_4$ 용액 1ml와 증류수 99ml를 섞은 혼합 용액을 준비하는 단계, 상기 혼합 용액에 mesoporous TiO_2층(124)이 형성된 기판을 함침하는 단계, 1차 열처리 단계, 세정하는 단계, 건조하는 단계 및 2차 열처리 단계를 수행할 수 있다.

[0168] 조도를 형성하는 단계에서 1차 열처리 단계는 70℃ 내지 100℃의 온도범위에서 진행될 수 있으며, 2차 열처리 단계는 450℃ 이상 30분 진행될 수 있다.

[0169] 상기와 같이 일련의 제조 공정에 의해 mesoporous TiO_2층(124) 상에 조도가 형성됨으로써, 제1 전극(100) 상에 형성될 광 흡수층(200)과 TiO_2층(120) 간의 접착력이 보다 향상될 수 있다.

[0170] 한편, 제1 전극(100)을 형성하는 단계(S100)는 TiO_2층(120) 상에 ZrO_2층(130)을 형성하는 단계(S130)를 더 포함할 수 있다. 이 경우, 제1 전극(100)은 제1 기판, blocking TiO_2층(122), mesoporous TiO_2층(124), ZrO_2층(130) 순으로 적층되어 형성된다.

[0171] 광 흡수층(200)을 형성하는 단계(S200)는 $A_1B_2C_7$ 용액을 형성하는 단계 및 $A_1B_2C_7$ 용액을 상기 제1 전극(100) 상에 드롭핑(dropping), 스핀 코팅(spin coating) 또는 스크린 프린팅(screen printing)하는 단계(S250)를 포함할 수 있다.

[0172] $A_1B_2C_7$ 용액을 형성하는 단계는, AC 화합물 분말 및 BC_3 화합물 분말을 준비하는 단계(S210), 상기 AC 화합물 분말 및 상기 BC_3 화합물 분말을 혼합하여 혼합 분말을 형성하는 단계(S220), 상기 혼합 분말을 열처리하여, 하기의 화학식으로 표시되는 화합물을 제조하는 단계(S230) 및 상기 열처리 된 혼합 분말을 DMF(dimethyl formamide) 또는 DMSO(Dimethyl sulfoxide) 용매에 용해시키는 단계(S240)를 포함할 수 있다.

[0174] [화학식]

[0175] $A_1B_2C_7$

[0176] A=FA($CH(NH_2)_2$), MA(CH_3NH_2), Cs, Rb, Na, K, Li 중 하나

[0177] B=Bi, Sb 중 하나

[0178] C=F, I, Br, Cl 중 하나

[0180] 상기 혼합 분말을 열처리하여, 하기의 화학식으로 표시되는 화합물을 제조하는 단계(S230)는 가열노 내에 상기 혼합 분말을 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 가열노 내의 온도는 100℃ 이상 200℃ 이하의 범위에서 수행될 수 있다.

[0181] 한편, AC 화합물의 농도는 1mmol 이고, BC_3화합물의 농도는 2mmol 일 수 있다. 또한, 상기 열처리하는 단계는 5분 이상 20분 이하로 수행될 수 있다.

[0182] $A_1B_2C_7$ 용액이 형성된 후 제1 전극(100) 상에 도포되며, 이 때, $A_1B_2C_7$ 용액 도포는 드롭핑, 스핀 코팅 또는 스크린 프린팅 중 선택적으로 수행될 수 있다.

[0183] 광 흡수층(200)을 형성하는 단계(S200)는 상기 $A_1B_2C_7$ 용액을 건조하는 단계(S250)를 더 포함할 수 있다. 즉, 제1 전극(100) 상에 도포된 $A_1B_2C_7$ 용액을 건조하는 단계가 추가될 수 있다. $A_1B_2C_7$ 용액을 건조하는 단계(S250)는 0 ℃ 이상 200 ℃ 이하의 온도 범위에서 수행될 수 있다.

[0184] 제2 전극(300)을 형성하는 단계(S300)는 유리 기판, ITO(indium tin oxide) 기판, FTO(Fluorine Doped Tin Oxide) 기판 및 유연 투명 전극 기판 중 어느 하나로 선택되는 제2 기판을 준비하는 단계(S310), 탄소 분말을 준비하는 단계(S320), 상기 제2 기판 상에 상기 탄소 분말을 코팅하는 단계(S330) 및 상기 탄소 분말이 코팅된 상기 제2 기판을 열처리하는 단계(S340)를 포함할 수 있다.

[0185] 여기서, 상기 탄소 분말이 코팅된 상기 제2 기판을 열처리하는 단계(S340)는 300℃ 이상 600℃ 이하 온도에서 25분 내지 35분 동안 수행될 수 있다.

[0186] 한편, 제2 전극(300)을 형성하는 단계는 탄소 분말을 포함하는 페이스트(paste)를 광 흡수층(200) 상에 도포하고 건조하는 단계로 이루어질 수도 있다.

[0188] 이상, 본 발명의 일 실시예에 대하여 설명하였으나, 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서, 구성 요소의 부가, 변경, 삭제 또는 추가 등에 의해 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있을 것이며, 이 또한 본 발명의 권리범위 내에 포함된다고 할 것이다.

부호의 설명

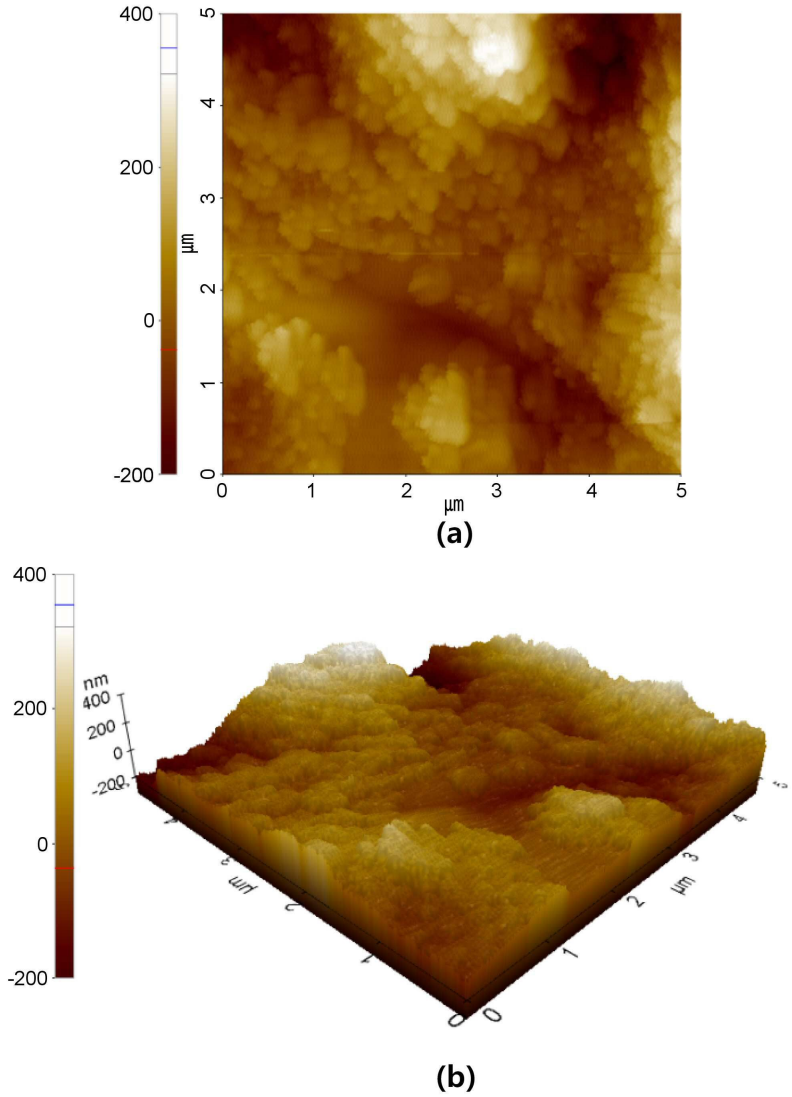
[0190] 100: 제1 전극

200: 광 흡수층

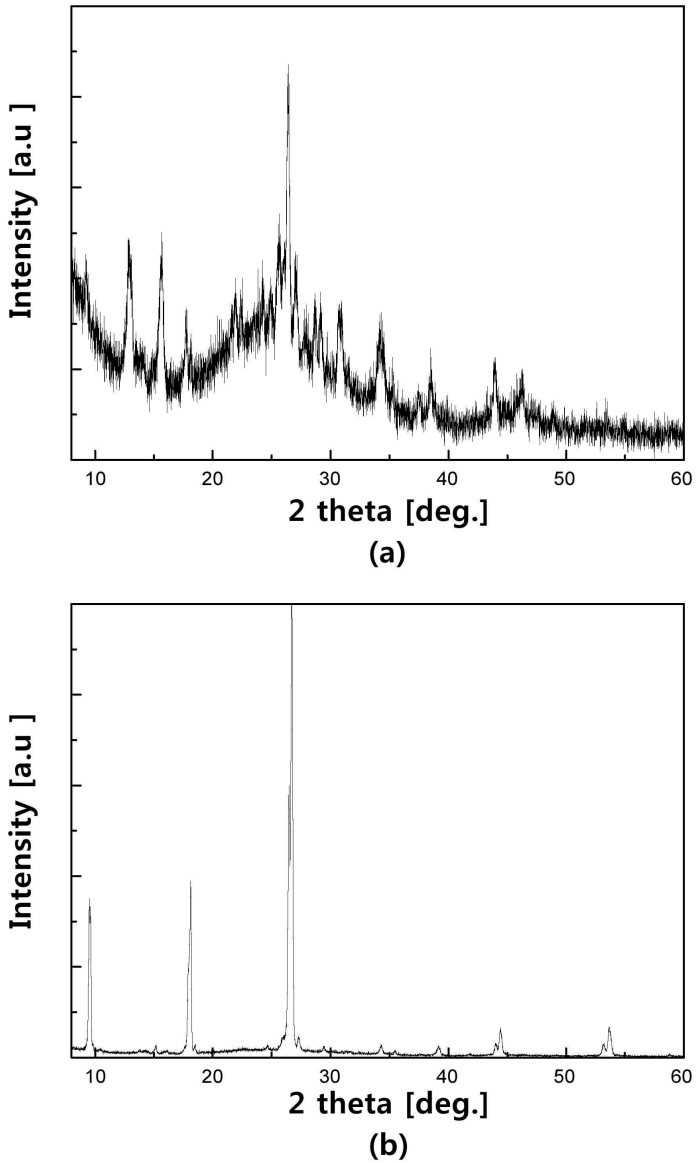
300: 제2 전극

도면

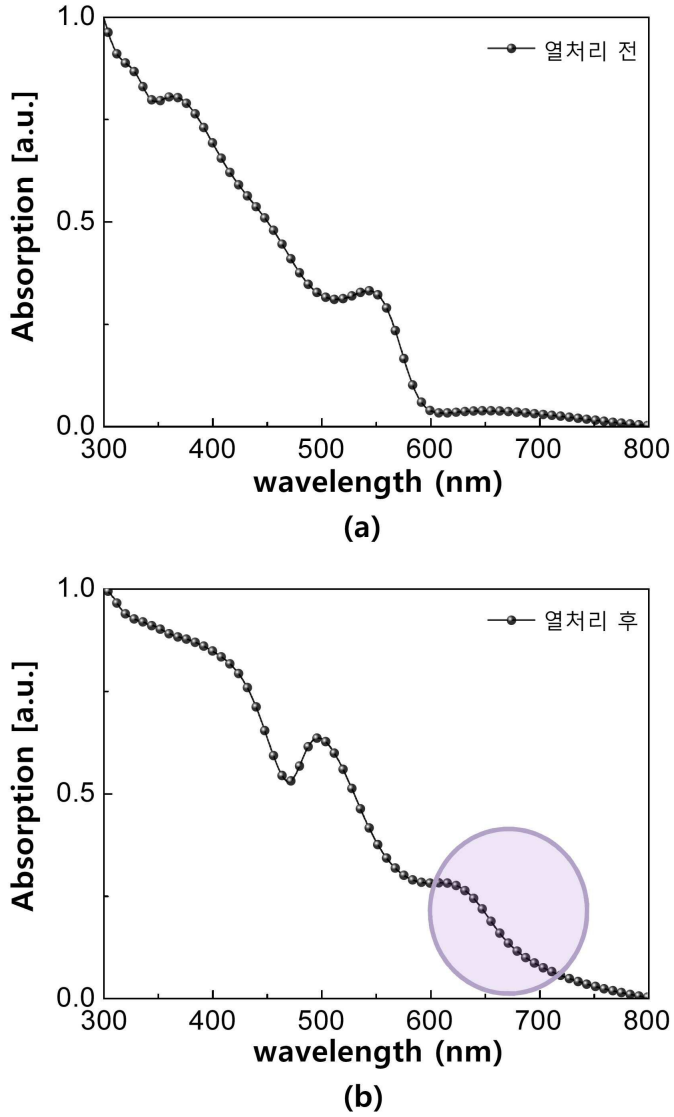
도면1


400
200
0
-200
μm
0
1
2
3
4
5
μm
(a)
400
200
0
-200
nm
400
200
0
-200
μm
0
1
2
3
4
μm
(b)

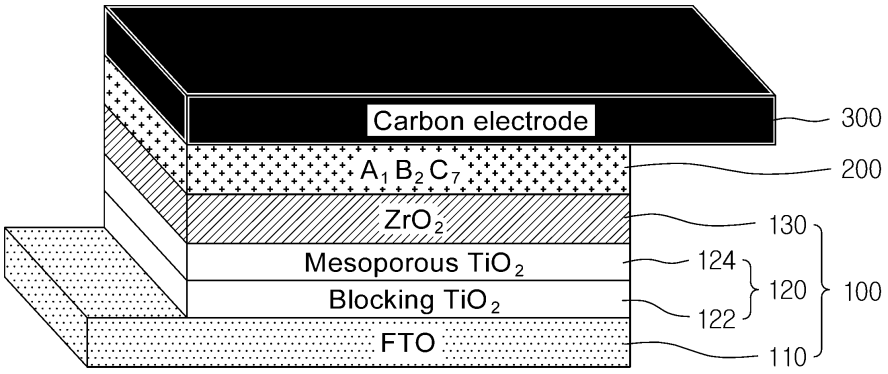
도면2


Intensity [a.u]
10
20
30
40
50
60
2 theta [deg.]
(a)
Intensity [a.u]
10
20
30
40
50
60
2 theta [deg.]
(b)

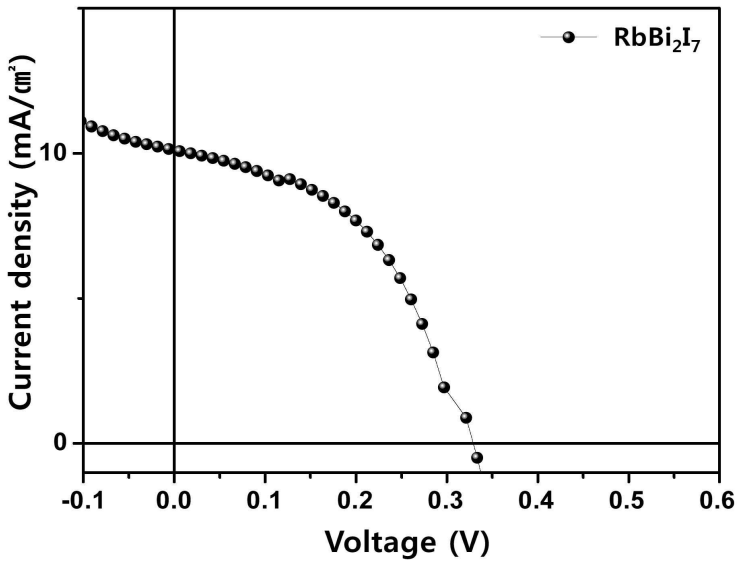
도면3


1.0
0.5
0.0
Absorption [a.u.]
300
400
500
600
700
800
wavelength (nm)
열처리 전
(a)
열처리 후
(b)

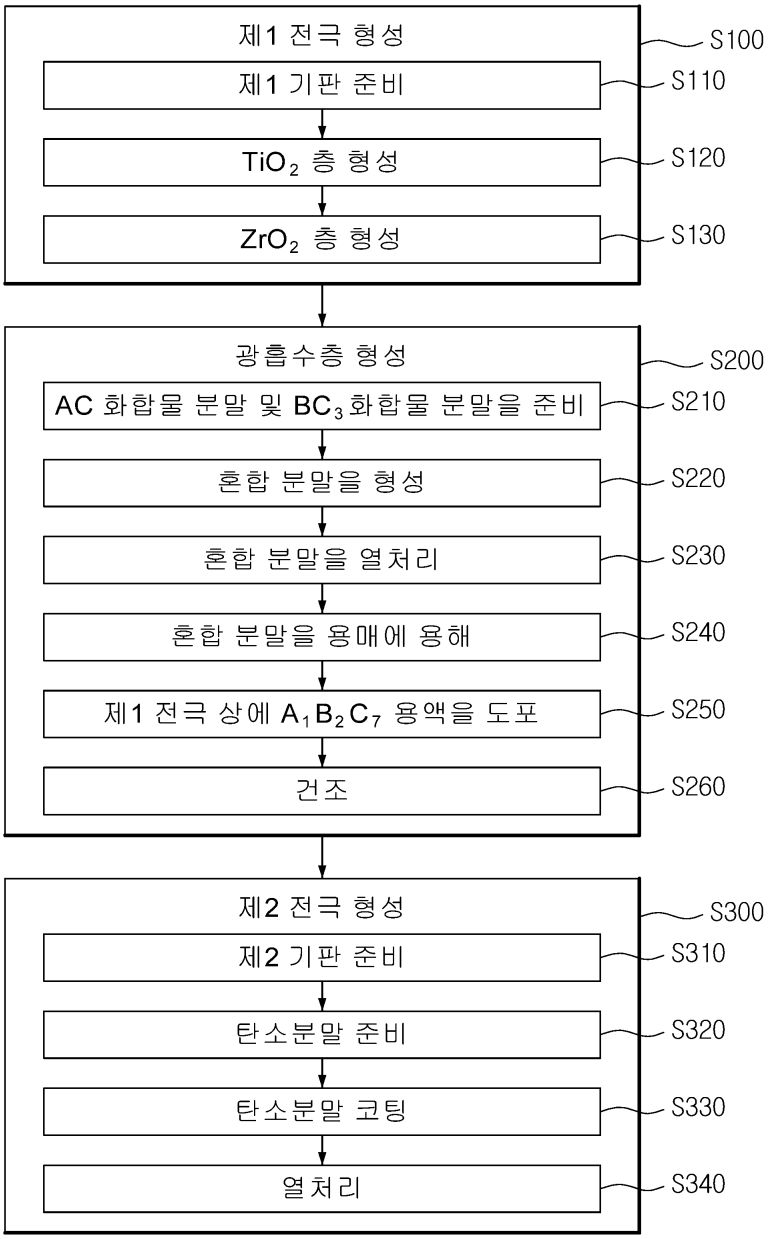
도면4


Carbon electrode
$A_1B_2C_7$
ZrO_2
Mesoporous TiO_2
Blocking TiO_2
FTO
300
200
130
124
122
120
110
100

도면5


RbBi2I7
Current density (mA/㎠)
10
0
-0.1
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
Voltage (V)

도면6


제1 전극 형성
S100
제1 기판 준비
S110
TiO_2 층 형성
S120
ZrO_2 층 형성
S130
광흡수층 형성
S200
AC 화합물 분말 및 BC_3 화합물 분말을 준비
S210
혼합 분말을 형성
S220
혼합 분말을 열처리
S230
혼합 분말을 용매에 용해
S240
제1 전극 상에 $A_1B_2C_7$ 용액을 도포
S250
건조
S260
제2 전극 형성
S300
제2 기판 준비
S310
탄소분말 준비
S320
탄소분말 코팅
S330
열처리
S340