



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0117811
(43) 공개일자 2018년10월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/42 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/4206 (2013.01)
H01L 51/0013 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0050807
(22) 출원일자 2017년04월20일
심사청구일자 2017년04월20일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
석상일
울산광역시 동구 화진길 100, 109동 2303호 (화정동, 엠코타운 이스턴베이)
(74) 대리인
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 11 항

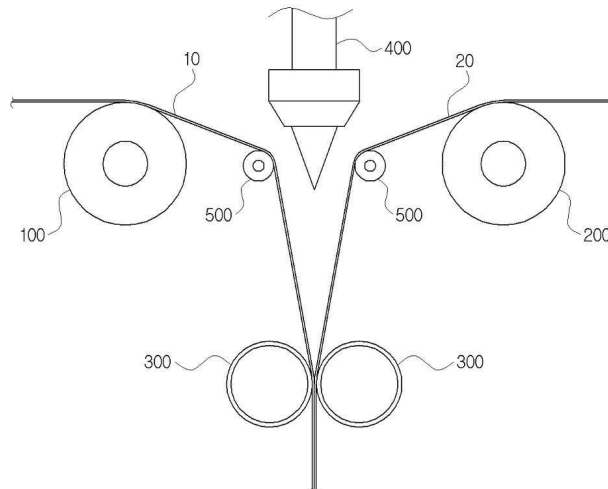
(54) 발명의 명칭 무-유기 하이브리드 태양전지 제조방법 및 제조장치

(57) 요약

본 발명은 제 1 전극 시트가 감긴 제 1 전극롤 및 제 2 전극시트가 감긴 제 2 전극롤로부터 제 1 전극 시트 및 제 2 전극 시트를 가압롤러로 인입하는 인입단계;

상기 인입된 제 1 전극 시트 및 제 2 전극시트의 사이에 페로브스카이트 화합물 입자를 투입하는 공급단계; 및 가압 롤러를 이용하여 상기 제 1 전극 시트 및 제 2 전극시트를 일체화하는 적층단계;를 포함하는 태양전지 제조 방법에 관한 것으로, 본 발명에 의한 방법으로 태양전지를 제조할 경우 간단한 단계로 대면적의 태양전지를 제조할 수 있는 장점이 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 51/422 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015M1A2A2056542

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기초원천기술개발

연구과제명 페로브스카이트 태양전지의 고신뢰성 확보를 위한 요소 기술 개발

기 여 율 1/2

주관기관 울산과학기술원

연구기간 2016.10.19 ~ 2017.10.18

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011-0031565

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 글로벌프론티어사업

연구과제명 페로브스카이트 태양전지 초고효율화 기술

기 여 율 1/2

주관기관 울산과학기술원

연구기간 2016.07.01 ~ 2017.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

제 1 전극 시트가 감긴 제 1 전극롤 및 제 2 전극시트가 감긴 제 2 전극롤로부터 제 1 전극 시트 및 제 2 전극 시트를 가압롤러로 인입하는 인입단계;

상기 인입된 제 1 전극 시트 및 제 2 전극시트의 사이에 페로브스카이트 화합물 입자를 투입하는 공급단계; 및
가압 롤러를 이용하여 상기 페로브스카이트 화합물 입자를 상기 제 1 전극 시트 및 제 2 전극시트와 일체화하는 적층단계;를 포함하는 무-유기 하이브리드 태양전지의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 제 1 전극시트는 제 1 전극 및 전자전달층이 적층된 투명전극 시트이고, 상기 제 2 전극시트는 제 2 전극 및 정공수송층이 적층된 것인 무-유기 하이브리드 태양전지의 제조방법.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 인입단계는 상기 전자전달층 및 정공수송층이 서로 대면하여 인입되는 단계인 무-유기 하이브리드 태양전지의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

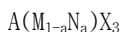
상기 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 1 내지 화학식 3을 만족하는 무-유기 하이브리드 태양전지 제조방법.

[화학식 1]



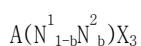
(화학식 1에서, A는 1가의 양이온으로, 유기 암모늄 이온, 아미디니움계(amidinium group) 이온 또는 유기암모늄이온과 아미디니움계 이온이며, M은 2가의 금속이온이며, X는 할로젠이온 또는 티오시아네이트(SCN⁻)이다)

[화학식 2]



(화학식 2에서, A는 1가의 양이온으로, A는 유기 암모늄 이온, 아미디니움계(amidinium group) 이온 또는 유기 암모늄 이온과 아미디니움계 이온이며, M은 2가의 금속 이온이고, N은 1가의 금속 이온 및 3가의 금속 이온 중 하나 이상 선택되는 도핑 금속 이온이며, a는 $0 < a \leq 0.1$ 인 실수이며, X는 할로젠이온 또는 티오시아네이트(SCN⁻)이다)

[화학식 3]



(화학식 2에서, A는 1가의 양이온으로, A는 유기 암모늄 이온, 아미디니움계(amidinium group) 이온 또는 유기 암모늄 이온과 아미디니움계 이온이며, N¹은 1가의 금속이온이고, N²는 3가의 금속이온이며, b는 $0.4 \leq b \leq 0.6$ 인 실수이며, X는 할로젠 이온 또는 티오시아네이트(SCN⁻)이다)

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 화합물 입자는 직경이 0.05 내지 20 μm 인 무-유기 하이브리드 태양전지 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 적층단계의 압력은 0.1 내지 100 MPa인 무-유기 하이브리드 태양전지 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 적층단계의 온도는 15 내지 300 $^{\circ}\text{C}$ 인 무-유기 하이브리드 태양전지 제조방법.

청구항 8

제 1 전극 시트가 감긴 제 1 전극물; 제 2 전극시트가 감긴 제 2 전극물; 제 1 전극시트 및 제 2 전극시트 사이에 페로브스카이트 화합물 입자를 투입하는 활성물질 투입부; 및 상기 제 1 전극 시트, 제 2 전극 시트 및 제 1 전극시트와 제 2 전극시트 사이에 개재된 페로브스카이트 화합물 입자를 압착하는 가압 롤러;를 포함하는 무-유기 하이브리드 태양전지 제조장치.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 제 1 전극시트 및 제 2 전극시트를 상기 가압 롤러로 유도하는 가이드롤러부;를 더 포함하는 무-유기 하이브리드 태양전지 제조장치.

청구항 10

제 8항에 있어서,

상기 제 1 전극시트 및 제 2 전극시트의 폭은 각각 0.1 내지 100 cm인 태양전지 제조장치.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 태양전지 제조장치는 가압롤러를 가열하는 가열부재를 더 포함하는 무-유기 하이브리드 태양전지 제조장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 대면적의 무-유기 기하이브리드 태양전지를 제조할 수 있는 태양전지의 제조방법 및 제조장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 석유 또는 석탄 등 통상적으로 사용되는 연료는 매장량이 한정적이며, 이산화탄소 등의 배출로 환경오염을 유발하는 문제점이 있다. 태양전지는 이러한 석유 또는 석탄 등과 같은 연료들의 단점을 보완하기 위해 개발되었으며, 태양에너지를 전기에너지로 변환함으로써 무한한 에너지원인 태양에너지를 이용하여 전기를 생산하는 장치이다.

[0003] 이러한 태양전지는 상대적으로 제조된 태양전지의 에너지 효율은 낮으나 태양전지의 생산단가가 높은 문제점이 있다. 이러한 생산 단가 상승의 주원인으로는 태양전지에 포함되는 원료물질 자체의 높은 단가 및 복잡한 제조공정이 있을 수 있으며, 또한 태양전지의 대면적 제조가 어려워 생산 효율이 낮은 문제점 등을 들 수 있다. 특

히, 실제 사용가능한 전력의 생산을 위한 태양전지의 경우, 작은 크기의 셀을 수백 내지 수천개 구비하며, 이들을 연결하여 이용하는 것이 통상적이다. 그러나 이러한 경우, 태양전지 설비가 복잡해지며 이러한 복잡한 구조에 의해 에너지 효율이 낮아지는 문제점이 발생할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 목적은 간단한 단계로 대면적의 태양전지를 연속적으로 제조하며, 이에 따라 생산단가를 현저히 낮추면서도 고효율의 태양전지 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명에 의한 무-유기 하이브리드 태양전지 제조방법은 제 1 전극 시트가 감긴 제 1 전극롤 및 제 2 전극시트가 감긴 제 2 전극롤로부터 제 1 전극 시트 및 제 2 전극 시트를 가압롤러로 인입하는 인입단계;

[0006] 상기 인입된 제 1 전극 시트 및 제 2 전극시트의 사이에 페로브스카이트 화합물 입자를 투입하는 공급단계; 및

[0007] 가압 롤러를 이용하여 상기 제 1 전극 시트 및 제 2 전극시트를 일체화하는 적층단계;를 포함한다.

[0008] 본 발명의 일 실시예에 의한 무-유기 하이브리드 태양전지 제조방법에서 상기 제 1 전극시트는 제 1 전극 및 전자전달층이 적층된 투명전극 시트이며, 상기 제 2 전극시트는 제 2 전극 및 정공수송층이 적층된 후면전극 시트일 수 있다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 의한 무-유기 하이브리드 태양전지 제조방법에서 상기 인입단계는 상기 전자전달층 및 정공수송층이 서로 대면하여 인입되는 단계일 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 의한 무-유기 하이브리드 태양전지 제조방법에서 상기 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 1 내지 화학식 3을 만족할 수 있다.

[0011] [화학식 1]

[0012] AMX_3

[0013] 화학식 1에서, A는 1가의 양이온으로, 유기 암모늄 이온, 아미디늄계(amidinium group) 이온 또는 유기암모늄이온과 아미디늄계 이온이며, M은 2가의 금속이온이며, X는 할로젠이온 또는 티오시아네이트(SCN^-)이다.

[0014] [화학식 2]

[0015] $A(M_{1-a}N_a)X_3$

[0016] 화학식 2에서, A는 1가의 양이온으로, A는 유기 암모늄 이온, 아미디늄계(amidinium group) 이온 또는 유기 암모늄 이온과 아미디늄계 이온이며, M은 2가의 금속 이온이고, N은 1가의 금속 이온 및 3가의 금속 이온 중 하나 이상 선택되는 도핑 금속 이온이며, a는 $0 < a \leq 0.1$ 인 실수이며, X는 할로젠이온 또는 티오시아네이트(SCN^-)이다.

[0017] [화학식 3]

[0018] $A(N_{1-b}^{1-}N_b^{2-})X_3$

[0019] 화학식 3에서, A는 1가의 양이온으로, A는 유기 암모늄 이온, 아미디늄계(amidinium group) 이온 또는 유기 암모늄 이온과 아미디늄계 이온이며, N^{1-} 은 1가의 금속이온이고, N^{2-} 은 3가의 금속이온이며, b는 $0.4 \leq b \leq 0.6$ 인 실수이며, X는 할로젠 이온 또는 티오시아네이트(SCN^-)이다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 의한 무-유기 하이브리드 태양전지 제조방법에서 상기 페로브스카이트 화합물 입자는 직경이 0.05 내지 20 μm 일 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 의한 페로브스카이트 제조방법에서 상기 제 2 단계에서 투입되는 페로브스카이트 화합물 입자의 양은 제 1 전극시트 1 m^2 당 0.1 내지 3 g일 수 있다.

- [0022] 본 발명의 일 실시예에 의한 무-유기 하이브리드 태양전지 제조방법에서, 상기 적층단계의 압력은 0.1 내지 100 MPa일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 의한 무-유기 하이브리드 태양전지 제조방법에서 상기 적층단계의 온도는 15 내지 300 °C일 수 있다.
- [0024] 본 발명에 의한 태양전지 제조장치는 제 1 전극 시트가 감긴 제 1 전극롤; 제 2 전극시트가 감긴 제 2 전극롤; 제 1 전극시트 및 제 2 전극시트 사이에 페로브스카이트 화합물 입자를 투입하는 활성물질 투입부; 및 상기 제 1 전극 시트, 제 2 전극 시트 및 제 1 전극시트와 제 2 전극시트 사이에 개재된 페로브스카이트 화합물 입자를 압착하는 가압 롤러;를 포함한다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 의한 태양전지 제조장치는 상기 제 1 전극시트 및 제 2 전극시트를 상기 가압 롤러로 유도하는 가이드롤러부;를 더 포함할 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 의한 태양전지 제조장치에서 상기 제 1 전극시트 및 제 2 전극시트의 폭은 각각 0.1 내지 100 cm일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 의한 태양전지 제조장치는 가압롤러를 가열하는 가열부재를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명에 의한 무-유기 하이브리드 태양전지 제조방법은 제 1 전극 및 전자전달층이 구비된 제 1 전극시트 및 제 2 전극 및 정공수송층이 구비된 제 2 전극시트를 압착하면서, 페로브스카이트 화합물의 입자를 투입하는 방법을 이용하여 연속적으로 그리고 단시간 안에 대면적의 태양전지를 간단한 방법으로 제조할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 태양전지 제조장치의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명에 따른 태양전지의 제조방법 및 제조장치에 대해 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0031] 페로브스카이트 화합물은 가격이 저렴하고 비교적 저온공정에서 처리가 가능하여, 이를 이용한 태양전지 관련 연구가 활발히 진행되어 왔다. 그러나, 페로브스카이트 화합물의 경우 종래 용액공정을 이용하여 태양전지를 제조하게 되므로, 대면적의 균일한 페로브스카이트 화합물 층을 형성하는데는 한계가 있었다.
- [0032] 본 출원인은 종래 태양전지 생산 공정의 단점을 보완하여, 대면적의 태양전지를 높은 생산효율로 생산하면서도 일정수준 이상의 에너지 생산효율을 나타내는 태양전지의 제조방법을 위하여 지속적으로 연구를 수행하였다. 연구 결과, 상술한 바와 같이 제 1 전극 시트 및 제 2 전극시트를 제조한 후, 광활성층의 형성 과정에서 특히 페로브스카이트 화합물 입자를 투입함으로써 입자상의 투입에 의한 에너지 생산 효율 저하를 예방하면서도 대면적의 태양전지를 연속적으로 제조할 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0033] 이에 본 발명에 의한 태양전지의 제조방법은
- [0034] 제 1 전극 시트가 감긴 제 1 전극롤 및 제 2 전극시트가 감긴 제 2 전극롤로부터 제 1 전극 시트 및 제 2 전극시트를 가압롤러로 인입하는 인입단계;
- [0035] 상기 인입된 제 1 전극 시트 및 제 2 전극시트의 사이에 페로브스카이트 화합물 입자를 투입하는 공급단계; 및
- [0036] 가압 롤러를 이용하여 페로브스카이트 화합물 입자를 상기 제 1 전극 시트 및 제 2 전극시트와 일체화하는 적층 단계;를 포함한다.

- [0037] 본 발명에 의한 제조방법으로 태양전지를 제조한 경우, 생산 단가를 낮추면서도, 단순한 공정으로, 단시간 내에 넓은 면적의 태양전지를 생산할 수 있는 장점이 있다. 구체적으로, 종래 태양전지의 경우, 원료의 민감성 및 박막의 형성 등을 위하여 작은 기판의 크기로 제조되었으며, 대면적의 태양전지를 생산하고자 하는 경우, 이러한 작은 기판을 하나의 셀(cell) 단위로 하여 여러 개의 셀을 이어 붙임으로써 상용되는 태양전지를 완성하였다. 그러나 본 발명에 의한 무-유기 하이브리드 태양전지 제조방법을 이용할 경우, 대면적의 태양전지를 단순한 공정으로 단위 시간당 현저히 넓은 면적의 태양전지를 생산할 수 있는 장점이 있다.
- [0038] 본 발명에 의한 무-유기 하이브리드 태양전지 제조방법은 제 1 전극 시트가 감긴 제 1 전극롤 및 제 2 전극시트가 감긴 제 2 전극롤로부터 제 1 전극 시트 및 제 2 전극 시트를 가압롤러로 인입하는 인입단계를 포함한다. 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 의한 제 1 전극 시트는 제 1 전극 및 전자전달층이 적층된 것일 수 있으며, 상기 제 2 전극시트는 제 2 전극 및 정공수송층이 적층된 시트일 수 있다.
- [0039] 나아가, 본 발명의 일 실시예에 의한 무-유기 하이브리드 태양전지 제조방법에서 상술한 바와 같이 제 1 전극시트가 제 1 전극 및 전자전달층을 포함하며, 제 2 전극시트가 제 2 전극 및 정공수송층을 포함하면서도, 인입단계가 전자전달층 및 정공수송층이 서로 대면하여 인입되는 경우 페로브스카이트 화합물에 의한 광활성층의 형성과 동시에 태양전지의 제조가 완료됨으로써, 극히 단순한 단계로 대면적의 태양전지를 생산할 수 있는 장점이 있다. 구체적으로, 종래 페로브스카이트 화합물을 포함하는 태양전지의 제조에 있어서, 페로브스카이트 화합물은 용액공정을 통해 도포되므로 대면적의 태양전지를 제조하는 경우, 균일한 페로브스카이트 화합물 층의 형성이 어려워 한계가 있었다. 그러나 본 발명의 경우, 페로브스카이트 화합물 입자를 도포함으로써 연속적인 공정으로 대면적의 태양전지를 제조할 수 있으며 나아가 생산단계가 간소화되어 간단한 단계로 대면적의 태양전지를 제조할 수 있는 장점이 있다.
- [0040] 본 발명의 일 실시예에 의한 상기 제 1 전극 시트에서 상기 제 1 전극은 태양전지에 통상적으로 사용되는 전극 물질인 경우 제한이 없으나, 바람직하게는 투명전극일 수 있다. 구체적이고 비한정적인 일례로, 상기 제 1 전극이 투명전극일 경우, 제 1 전극은 ITO(indium tin oxide), FTO(flourine tin oxide), ZnO, ZnO-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃, 카본나노튜브 및 그래핀에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함하는 무기계 전도성 전극일 수 있으며, PEDOT:PSS등과 같은 유기계 전도성 전극일 수 있다. 이때, 상기 제 1 전극의 두께는 상기 제 1 전극시트의 유연성 및 투명성을 확보할 수 있는 범위인 경우 제한이 없으나, 구체적으로 10 nm 내지 10 μ m일 수 있다.
- [0041] 또한, 본 발명의 일 실시예에 의한 상기 전자전달층은 통상적으로 태양전지에 이용되는 전자전달체가 형성된 층일 수 있다. 구체적이고 비한정적인 일례로 전자전달체는 전도성 금속산화물을 포함할 수 있으며, 이때 전자 전도성 금속산화물은 Ti산화물, Zn산화물, In산화물, Sn산화물, W산화물, Nb산화물, Mo산화물, Mg산화물, Ba 산화물, Zr산화물, Sr 산화물, Yr산화물, La산화물, V산화물, Al산화물, Y산화물, Sc산화물, Sm산화물, Ga산화물, In 산화물 및 SrTi산화물에서 하나 또는 둘 이상일 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다. 아울러 이러한 전자 전달층의 두께는 10 nm 이상, 실질적으로는 10 내지 150 nm일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0042] 나아가, 본 발명의 일 실시예에 의한 상기 제 1 전극 시트는 상기 제 1 전극의 이면에 제 1 전극을 지지하기 위한 투명 기재를 더 포함할 수 있다. 이때 투명기재는 광투과성을 가지는 기재인 경우 제한이 없으나, 바람직하게는 제 1 전극롤을 형성하기 위한 측면에서 유연성을 띠는 고분자일 수 있으며, 구체적이고 비한정적인 일례로 상기 투명기재는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리이미드(PI), 폴리카보네이트(PC), 폴리프로필렌(PP), 트리아세틸셀룰로오스(TAC), 폴리에테르술폰(PES), 폴리디메틸실록산(PDMS) 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 이때 상기 투명기재의 두께는 상기 제 1 전극시트의 유연성 및 투명성을 확보할 수 있는 범위인 경우 제한이 없으나, 구체적으로 0.05 내지 2 mm일 수 있다.
- [0043] 본 발명의 일 실시예에 의한 상기 제 2 전극 시트는 제 2 전극 및 정공 수송층을 포함할 수 있다. 이때 제 2 전극은 태양전지에 통상적으로 사용되는 후면전극 또는 통상적으로 사용되는 전극 물질인 경우 제한이 없으나, 구체적이고 비한정적인 일례로 제 2 전극은 금, 은, 백금, 팔라듐, 구리, 알루미늄, 탄소, 황화코발트, 황화구리 및 산화니켈에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 구체적이고 비한정적인 다른 일 예로, 상기 제 2 전극은 ITO(indium tin oxide), FTO(flourine tin oxide), ZnO-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃ 및 주석계 산화물에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있으나 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다. 이러한 제 2 전극의 두께는 상기 제 2 전극시트의 유연성을 확보할 수 있는 범위인 경우 제한이 없으나, 구체적으로 10 nm 내지 10 μ m일 수 있다.
- [0044] 또한, 상기 정공수송층은 유기 정공수송층, 무기 정공수송층 또는 이들이 적층된 층일 수 있다. 이때 무기 정공

수송층은 무기 정공전달체를 포함하며, 이러한 무기 정공전달체는 산화물 반도체, 황화물 반도체, 할로겐화물 반도체 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 산화물 반도체의 예로는 NiO, CuO, CuAlO₂, CuGaO₂ 등을 들 수 있으며, 황화물 반도체의 예로는 PbS, 할로겐화물 반도체의 예로는 PbI₂ 등을 들 수 있으나, 본 발명이 무기 정공전달체 물질에 의해 한정되는 것은 아니다. 나아가, 이러한 무기 정공수송층의 두께는 50 nm 내지 10 μ m, 구체적으로는 50 nm 내지 1 μ m일 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0045] 상기 정공수송층이 유기 정공전달체를 포함하는 경우, 유기 정공수송층은 유기 정공전달체, 구체적으로 단분자 내지 고분자 유기 정공전달체(정공전도성 유기물)를 포함할 수 있다. 유기 정공전달체는 무기 반도체 양자점을 염료로 사용하는 통상의 무기 반도체 기반 태양전지에서 사용되는 유기 정공전달물질이면 사용 가능하다. 그러나, 페로브스카이트 화합물인 광흡수체와의 에너지 매칭 및 안정성 측면에서 고분자 유기 정공전달체가 좋다.

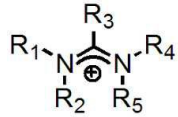
[0046] 단분자 내지 저분자 유기 정공전달체의 비 한정적인 일 예로, 펜타센(pentacene), 쿠마린 6(coumarin 6, 3-(2-benzothiazolyl)-7-(diethylamino)coumarin), ZnPC(zinc phthalocyanine), CuPC(copper phthalocyanine), TiOPC(titanium oxide phthalocyanine), Spiro-MeOTAD(2,2',7,7'-tetrakis(N,N-p-dimethoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene), F16CuPC(copper(II) 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-hexadecafluoro-29H,31H-phthalocyanine), SubPc(boron subphthalocyanine chloride) 및 N3(cis-di(thiocyanato)-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid)-ruthenium(II)) 중에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 물질을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0047] 유기 정공전달체는 고분자(정공전도성 고분자)인 것이 좋은데, 이를 통해 안정적인 태양전지의 구동이 담보될 수 있을 뿐만 아니라, 광흡수체와의 에너지 매칭에 의해 보다 향상된 발전 효율을 가질 수 있다. 구체적으로, 정공전도성 고분자로, 티오펜계, 파라페닐렌비닐렌계, 카바졸계 및 트리페닐아민계에서 하나 또는 둘 이상 선택된 물질을 들 수 있으며, 티오펜계 및 트리페닐아민계에서 하나 또는 둘 이상 선택된 것이 좋고, 보다 좋게는 트리페닐아민계일 수 있다. 고분자 유기 정공전달체의 비 한정적인 일 예로, P3HT(poly[3-hexylthiophene]), MDMO-PPV(poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)]-1,4-phenylene vinylene), MEH-PPV(poly[2-methoxy-5-(2''-ethylhexyloxy)-p-phenylene vinylene]), P3OT(poly(3-octyl thiophene)), POT(poly(octyl thiophene)), P3DT(poly(3-decyl thiophene)), P3DDT(poly(3-dodecyl thiophene)), PPV(poly(p-phenylene vinylene)), TFB(poly(9,9'-dioctylfluorene-co-N-(4-butylphenyl)diphenyl amine), Polyaniline, Spiro-MeOTAD ([2,22',7,77'-tetrakis (N,N-di-p-methoxyphenyl amine)-9,9,9'-spirobifluorine]), PCPDTBT(Poly[2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl[4,4-bis(2-ethylhexyl-4H-cyclopenta [2,1-b:3,4-b']dithiophene-2,6-diyl]], Si-PCPDTBT(poly[(4,4'-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzothiadiazole)-4,7-diyl]), PBDTTPD(poly((4,8-diethylhexyloxy) benzo([1,2-b:4,5-b']dithiophene)-2,6-diyl)-alt-((5-octylthieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione)-1,3-diyl)), PFDTBT(poly[2,7-(9-(2-ethylhexyl)-9-hexyl-fluorene)-alt-5,5-(4',7',-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]), PFO-DBT(poly[2,7-.9,9-(dioctyl-fluorene)-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]), PSiFDTBT(poly[(2,7-dioctylsilafuorene)-2,7-diyl-alt-(4,7-bis(2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole)-5,5'-diyl]), PSBTBT(poly[(4,4'-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzothiadiazole)-4,7-diyl]), PCDTBT(Poly [[9-(1-octylnonyl)-9H-carbazole-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl-2,5-thiophenediyl]), PFB(poly(9,9'-dioctylfluorene-co-bis(N,N'-(4-butylphenyl))bis(N,N'-phenyl-1,4-phenylene)diamine), F8BT(poly(9,9'-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole), PEDOT (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)), PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate)), PTAA (poly(triarylamine)), Poly(4-butylphenyl-diphenyl-amine) 및 이들의 공중합체에서 하나 또는 둘 이상 선택된 물질을 들 수 있다. 나아가, 비 한정적이며 구체적인 일 예로, 유기 정공수송층은 유기 정공전달체의 박막일 수 있으며, 박막의 두께는 10 nm 내지 500 nm 일 수 있다.

[0048] 유기 정공전달체는 통상의 무기 반도체 양자점을 염료로 사용하는 무기 반도체 기반 태양전지에서 유기물 기반 홀 전도층의 전도도 향상과 같은 특성 향상을 위해 통상적으로 사용되는 첨가제를 더 포함할 수 있음은 물론이다. 비 한정적인 일 예로, 정공전달체는 TBP(tertiary butyl pyridine), LiTFSI(Lithium Bis(Trifluoromethanesulfonyl)Imide) 및 Tris(2-(1H-pyrazol-1-yl)pyridine)cobalt(III)에서 하나 또는 둘 이상 선택된 첨가제를 더 함유할 수 있으며, 유기 정공전달물질 1g 당 0.05mg 내지 100mg 첨가제를 함유할 수 있다. 그러나, 본 발명이 정공전달체의 첨가제 유/무, 첨가제의 종류 및 첨가제의 함유량에 의해 한정될 수 없음은 물론이다.

- [0049] 나아가, 본 발명의 일 실시예에 의한 상기 제 2 전극 시트는 상기 제 2 전극의 이면에 제 2 전극을 지지하기 위한 후면기재를 더 포함할 수 있다. 이때 후면기재는 통상적으로 태양전지에 이용되는 기재인 경우 제한이 없으나, 바람직하게는 제 2 전극물을 형성하기 위한 측면에서 유연성을 띠는 고분자일 수 있으며, 구체적이고 비한정적인 일례로 상기 투명기재는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리이미드(PI), 폴리카보네이트(PC), 폴리프로필렌(PP), 트리아세틸셀룰로오스(TAC), 폴리에테르술폰(PES), 폴리디메틸실록산(PDMS) 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 이때 상기 후면기재의 두께는 상기 제 2 전극시트의 유연성을 확보할 수 있는 범위인 경우 제한이 없으나, 구체적으로 0.05 내지 2 mm일 수 있다.
- [0050] 이러한 제 1 전극시트 및 제 2 전극시트의 폭은 서로 독립적으로 0.1 내지 100 cm, 구체적으로는 5 내지 70 cm 일 수 있으나, 본 발명의 태양전지 제조방법이 이에 제한되는 것은 아니다. 나아가, 태양전지의 제조효율을 확보하기 위한 측면에서 제 1 전극시트 및 제 2 전극시트의 폭은 같을 수 있으나 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0051] 본 발명에 의한 태양전지 제조방법은 인입된 제 1 전극 시트 및 제 2 전극시트의 사이에 페로브스카이트 화합물 입자를 투입하는 공급단계;를 포함한다. 이때, 페로브스카이트 화합물이라 함은 페로브스카이트 구조를 가지는 화합물을 의미한다. 구체적으로, 본 발명에 의한 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 1 내지 화학식 3을 만족할 수 있다.
- [0052] [화학식 1]
- [0053] AMX_3
- [0054] 화학식 1에서, A는 1가의 양이온으로, 유기 암모늄 이온, 아미디늄계(amidinium group) 이온 또는 유기암모늄 이온과 아미디늄계 이온이며, M은 2가의 금속이온이며, X는 할로젠이온 또는 티오시아네이트(thiocyanate, SCN^-)이다.
- [0055] [화학식 2]
- [0056] $A(M_{1-a}N_a)X_3$
- [0057] 화학식 2에서, A는 1가의 양이온으로, A는 유기 암모늄 이온, 아미디늄계(amidinium group) 이온 또는 유기 암모늄 이온과 아미디늄계 이온이며, M은 2가의 금속 이온이고, N은 1가의 금속 이온 및 3가의 금속 이온 중 하나 이상 선택되는 도핑 금속 이온이며, a는 $0 < a \leq 0.1$ 인 실수이며, X는 할로젠이온 또는 티오시아네이트(thiocyanate, SCN^-)이다.
- [0058] [화학식 3]
- [0059] $A(N_{1-b}^{1-}N_b^{2-})X_3$
- [0060] 화학식 2에서, A는 1가의 양이온으로, A는 유기 암모늄 이온, 아미디늄계(amidinium group) 이온 또는 유기 암모늄 이온과 아미디늄계 이온이며, N^1 은 1가의 금속이온이고, N^2 은 3가의 금속이온이며, b는 $0.4 \leq b \leq 0.6$ 인 실수이며, X는 할로젠 이온 또는 티오시아네이트(thiocyanate, SCN^-)이다.
- [0061] 또한, 화학식 1 내지 화학식 3에서, 할로젠 이온은 I^- , Br^- , F^- 및 Cl^- 에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 1가의 양이온은 알칼리 금속 이온일 수 있고, 이때 알칼리 금속 이온은 Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ 및 Cs^+ 이온에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다. 나아가, 3가의 금속 이온은 Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Fe^{3+} , Ru^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} 및 Ti^{3+} 이온에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.
- [0062] 상세하게, 아미디늄계 이온은 하기 화학식 4를 만족할 수 있다.

[0063] [화학식 4]



[0064]

[0065] 화학식 4에서, R_1 내지 R_5 는 서로 독립적으로, 수소, C1-C24의 알킬, C3-C20의 시클로알킬 또는 C6-C20의 아릴이다. 태양광의 흡수를 고려한, 비 한정적이며 구체적인 일 예로, 화학식 4에서 R_1 내지 R_5 는 서로 독립적으로, 수소, 아미노 또는 C1-C24의 알킬, 구체적으로, 수소, 아미노 또는 C1-C7 알킬, 보다 구체적으로 수소, 아미노 또는 메틸일 수 있으며, 보다 더 구체적으로 R_3 가 수소, 아미노 또는 메틸이고 R_1 , R_2 , R_4 및 R_5 가 각각 수소일 수 있다. 구체적이며 비 한정적인 일 예로, 아미디늄계 이온은 포름아미디늄(formamidinium, $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2^+$) 이온, 아세트아미디늄(acetamidinium, $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NH}_2^+$) 또는 구아미디늄(Guamidinium, $\text{NH}_2\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}_2^+$) 등을 들 수 있다.

[0066] 본 발명에 의한 무-유기 하이브리드 태양전지 제조방법에서 페로브스카이트 화합물 입자라 함은, 페로브스카이트 화합물을 포함하는 입자를 의미하며, 이러한 페로브스카이트 화합물 입자는 롤의 압착 속도와 압착되는 페로브스카이트 박막의 두께에 따라 달라질 수 있으나, 구체적으로 제 1 전극시트 1m² 당 0.1 내지 3 g 투입될 수 있다.

[0067] 본 발명에 의한 무-유기 하이브리드 태양전지 제조방법은, 페로브스카이트 용액이 아닌 페로브스카이트 화합물 입자를 이용함으로써, 대면적의 태양전지 제조 시에도 제어가 용이하며 균일한 성능을 나타내는 태양전지를 제조할 수 있는 장점이 있다. 구체적으로, 이러한 페로브스카이트 화합물 입자의 직경은 0.05 내지 20 μm , 바람직하게는 0.1 내지 10 μm 일 수 있다. 이러한 입자 범위의 페로브스카이트 화합물 입자를 이용하는 경우, 제조되는 태양전지 상에 균일한 페로브스카이트 화합물 입자층이 형성되며, 지나치게 조대한 입자에 의한 태양전지의 효율 저하 등을 예방할 수 있다.

[0068] 본 발명에 의한 무-유기 하이브리드 태양전지 제조방법은,

[0069] 가압 롤러를 이용하여 상기 제 1 전극 시트 및 제 2 전극시트를 일체화하는 적층단계;를 포함한다. 구체적으로, 상기 적층단계는 제 1 전극 시트, 제 2 전극시트 및 제 1 전극시트와 제 2 전극시트 사이에 개재된 페로브스카이트 화합물 입자를 가압롤러를 이용하여 압착함으로써 일체화하는 단계일 수 있다. 이때, 제 1 전극 시트 및 제 2 전극시트에 가해지는 압력은 제 1 전극 시트 및 제 2 전극 시트를 일체화할 수 있는 압력 범위인 경우 제한이 없으나, 구체적으로 0.1 내지 100 MPa, 더욱 구체적으로는 20 내지 60 MPa일 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0070] 본 발명의 일 실시예에 의한 상기 적층단계의 온도 또한, 상기 제 1 전극 시트 및 제 2 전극시트를 일체화할 수 있는 온도 범위인 경우 제한이 없으나, 구체적으로 15 내지 300 $^{\circ}\text{C}$ 일 수 있다. 나아가, 상기 적층단계는 열간 압착(hot pressing)하는 단계일 수 있으며, 열간압착을 수행하는 경우의 온도는 80 내지 300 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 100 내지 250 $^{\circ}\text{C}$ 일 수 있다. 이러한 온도범위 및 20 내지 60 MPa의 압력범위에서 열간 압착을 수행하는 경우, 지나치게 높은 온도를 필요로 하지 않음으로써 생산단가를 낮출수 있으며, 나아가 제 1 전극 시트 및 제 2 전극 시트의 결합력을 강화하여 페로브스카이트 입자의 이탈 등을 예방할 수 있는 장점이 있다. 나아가, 통상적으로 이용되는 페로브스카이트 용액을 이용해 형성한 광활성층을 포함하는 태양전지 대비 동등 또는 우수한 전력 생산 효율을 나타낼 수 있다.

[0071] 본 발명의 일 실시예에 의한 무-유기하이브리드 태양전지의 제조방법은, 상기 인입단계 전 상기 제 1 전극시트 또는 제 2 전극시트에 프라이머를 도포하는 프라이머 도포단계를 더 포함할 수 있다. 이러한 프라이머 도포 단계에 의해 페로브스카이트 입자의 결합력이 더욱 향상되어 더욱 안정적인 태양전지를 제조할 수 있는 장점이 있다.

[0072] 구체적으로, 이때 도포되는 프라이머는 통상적으로 무-유기하이브리드 태양전지에 포함되는 고분자 물질인 경우 제한이 없으나, 구체적으로 열가소성 수지일 수 있다. 보다 좋게는, 본 발명의 일 실시예에 의한 프라이머는 하기 관계식 1을 만족할 수 있다.

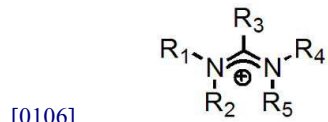
- [0073] [관계식 1]
- [0074] $T_g \leq T \leq Tm$
- [0075] 관계식 1에서, 상기 T_g 는 프라이머의 유리전이온도이고, T 는 본 발명의 일 실시예에 의한 태양전지 제조방법의 공정온도이고, Tm 은 프라이머의 용융점이다.
- [0076] 즉, 본 발명의 일 실시예에 의한 태양전지 제조방법에서 도포되는 프라이머는 공정온도보다 낮은 유리전이온도를 가지며, 공정온도 보다 높은 용융점을 가지는 고분자 수지일 수 있다. 프라이머가 상기 물성 범위를 만족하는 경우, 제 1 전극시트, 제 2 전극시트, 프라이머 및 페로브스카이트 화합물 입자와의 결합력이 현저히 향상되어, 보다 안정적인 태양전지를 제조할 수 있는 장점이 있다. 이러한 프라이머는 구체적이고 비한정적인 일 예로, 상기 프라이머는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 및 에틸렌비닐아세테이트 등에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0077] 나아가, 이러한 프라이머층은 페로브스카이트 화합물 입자를 결합시키면서도, 태양전지의 효율 저하를 예방하기 위한 관점에서 두께가 1 nm 내지 50 nm, 구체적으로 5 nm 내지 20 nm일 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다. 나아가, 이러한 프라이머 층에 의하여 제조되는 태양전지의 내수성 또한 현저히 향상시킬 수 있는 장점이 있다.
- [0078] 나아가, 본 발명의 다른 일 실시예에 의한 상기 프라이머 층은 상기 페로브스카이트 화합물 입자와 혼합되어 페이스트로 도포될 수 있다. 이때 상기 페이스트는 페로브스카이트 화합물 입자, 프라이머 고분자 및 용매를 포함할 수 있다. 또한, 상기 용매는 프라이머 고분자 및 페로브스카이트 화합물 입자를 균일하게 분산시킬 수 있으며, 공정온도보다 낮은 끓는점을 가지는 비극성 유기 용매인 경우 제한이 없다. 구체적이고 비한정적인 일 예로, 상기 페이스트에 포함되는 비극성 용매는 톨루엔, THF(tetrahydrofuran), methyl ethyl keton, 및 ethyl acetate 등에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있다. 이렇게 페이스트 상으로 페로브스카이트 화합물 입자를 투입하는 경우, 내수성을 향상시킬 뿐만 아니라 보다 균일한 두께의 페로브스카이트 층을 형성할 수 있는 장점이 있다. 이때, 도포되는 페이스트의 두께는 내수성을 확보하고, 균일한 페로브스카이트 층을 확보하기 위한 관점에서 1 내지 50 nm, 구체적으로 5 내지 20 nm일 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0079] 종게는, 상술한 바와 같이 페로브스카이트 화합물 입자를 포함하는 페이스트를 도포하여 태양전지를 제조하는 경우, 상기 페이스트에 포함된 용매의 제거를 위한 열풍을 가하는 단계를 더 포함할 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로, 상기 열풍은 페로브스카이트 화합물 입자, 제 1 전극 시트 및 제 2 전극 시트에 영향을 주지 않는 온도 범위인 경우 제한이 없으나, 구체적으로 50 내지 150 °C일 수 있다.
- [0081] 본 발명은 또한 대면적의 태양전지를 제조할 수 있는 태양전지 제조 장치를 제공한다.
- [0082] 본 발명은 상술한 태양전지 제조방법을 이용한 태양전지 제조장치를 제공한다.
- [0083] 본 발명에 의한 태양전지 제조장치는 제 1 전극 시트가 감긴 제 1 전극롤; 제 2 전극시트가 감긴 제 2 전극롤; 제 1 전극시트 및 제 2 전극시트 사이에 페로브스카이트 화합물 입자를 투입하는 활성물질 투입부; 및 상기 제 1 전극 시트, 제 2 전극 시트 및 제 1 전극시트와 제 2 전극시트 사이에 개재된 페로브스카이트 화합물 입자를 압착하는 가압 롤러;를 포함한다. 나아가, 본 발명의 일 실시예에 의한 태양전지 제조장치는 상기 제 1 전극시트 및 제 2 전극시트를 각각 가압롤러로 유도하는 가이드롤러부;를 더 포함할 수 있다.
- [0084] 본 발명에 의한 제조장치로 태양전지를 제조할 경우, 페로브스카이트 화합물의 투입과 동시에 태양전지를 제조함으로써 지극히 단순한 단계로 태양전지를 대면적의 태양전지를 제조할 수 있는 장점이 있다.
- [0085] 본 발명에 의한 태양전지 제조장치는 제 1 전극 시트가 감긴 제 1 전극롤; 제 2 전극시트가 감긴 제 2 전극롤;을 포함한다.
- [0086] 본 발명의 일 실시예에 의한 태양전지 제조장치에서 상기 제 1 전극 시트는 제 1 전극 및 전자전달층이 적층된 것일 수 있으며, 상기 제 2 전극시트는 제 2 전극 및 정공수송층이 적층된 시트일 수 있다. 나아가, 상기 제 1 전극은 태양전지에 통상적으로 사용되는 전극 물질을 포함하는 경우 제한이 없으나, 바람직하게는 투명전극일 수 있다. 나아가, 이러한 상기 제 1 전극의 두께는, 상기 제 1 전극시트의 유연성 및 투명성을 확보할 수 있는 범위인 경우 제한이 없으나, 구체적으로 1 nm 내지 10 μm일 수 있다.

- [0087] 또한, 본 발명의 일 실시예에 의한 상기 전자전달층은 통상적으로 태양전지에 이용되는 전자전달체가 형성된 층인 경우 제한이 없으나, 구체적으로 전도성 금속산화물을 포함하는 층일 수 있다. 이러한 전자전달층의 두께는 10 nm 이상, 실질적으로는 10 내지 150 nm 일 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0088] 나아가, 본 발명의 일 실시예에 의한 상기 제 1 전극시트는 상기 제 1 전극의 이면에 제 1 전극을 지지하기 위한 투명기재를 더 포함할 수 있다. 이러한 투명기재는 바람직하게는 유연성을 띠는 고분자 물질일 수 있으며, 이때 상기 투명기재의 두께는 상기 제 1 전극시트의 유연성 및 투명성을 확보할 수 있는 범위인 경우 제한이 없으나, 구체적으로 0.05 내지 2 mm 일 수 있다.
- [0089] 본 발명의 일 실시예에 의한 상기 제 2 전극 시트는 제 2 전극 및 정공수송층을 포함할 수 있다. 이때 제 2 전극은 태양전지의 후면전극에 통상적으로 사용되는 전극 물질인 경우 제한없다. 또한, 상기 정공수송층은 유기 정공수송층, 무기 정공수송층 또는 이들이 적층된 층일 수 있으며, 이러한 정공수송층 또한 태양전지에 통상적으로 이용되는 층인 경우 제한이 없다. 나아가, 본 발명의 일 실시예에 의한 상기 제 2 전극 시트는 상기 제 2 전극의 이면에 제 2 전극을 지지하기 위한 후면기재를 더 포함할 수 있으며 이러한 후면기재는 태양전지에 통상적으로 이용되는 기재인 경우 제한이 없으나 바람직하게는 유연성을 띠는 고분자일 수 있다.
- [0090] 이러한 제 1 전극시트 및 제 2 전극 시트의 폭은 서로 독립적으로 0.1 내지 50 cm, 구체적으로는 0.5 내지 20 cm 일 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니며, 바람직하게는 제 1 전극 시트 및 제 2 전극 시트의 폭은 같을 수 있다.
- [0091] 나아가, 상기 제 1 전극물 및 상기 제 2 전극물은 후술하는 가압롤러에 인입 시 상기 전자전달층 및 정공수송층이 서로 대면하여 압착될 수 있도록 배치될 수 있다. 즉, 바람직하게는 본 발명의 일 실시예에 의한 태양전지 제조장치에서 상기 가압롤러를 거친 태양전지는 제 1 전극, 전자 전달층, 페로브스카이트 화합물 입자에 의해 형성된 페로브스카이트 화합물층, 정공수송층 및 제 2 전극이 순차로 적층된 것일 수 있다.
- [0092] 본 발명에 의한 태양전지 제조장치는 제 1 전극시트 및 제 2 전극시트 사이에 페로브스카이트 화합물 입자를 투입하는 활성물질 투입부;를 포함한다.
- [0093] 이때, 페로브스카이트 화합물이라 함은 페로브스카이트 구조를 가지는 화합물을 의미한다. 구체적으로, 본 발명에 의한 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 1 내지 화학식 3을 만족할 수 있다.
- [0094] [화학식 1]
- [0095] AMX_3
- [0096] 화학식 1에서, A는 1가의 양이온으로, 유기 암모늄 이온, 아미디늄계(amidinium group) 이온 또는 유기암모늄 이온과 아미디늄계 이온이며, M은 2가의 금속이온이며, X는 할로젠이온이다.
- [0097] [화학식 2]
- [0098] $A(M_{1-a}N_a)X_3$
- [0099] 화학식 2에서, A는 1가의 양이온으로, A는 유기 암모늄 이온, 아미디늄계(amidinium group) 이온 또는 유기 암모늄 이온과 아미디늄계 이온이며, M은 2가의 금속 이온이고, N은 1가의 금속 이온 및 3가의 금속 이온 중 하나 이상 선택되는 도핑 금속 이온이며, a는 $0 < a \leq 0.1$ 인 실수이며, X는 할로젠이온이다.
- [0100] [화학식 3]
- [0101] $A(N_{1-b}^{1-}N_b^{2-})X_3$
- [0102] 화학식 2에서, A는 1가의 양이온으로, A는 유기 암모늄 이온, 아미디늄계(amidinium group) 이온 또는 유기 암모늄 이온과 아미디늄계 이온이며, N^1 은 1가의 금속이온이고, N^2 는 3가의 금속이온이며, b는 $0.4 \leq b \leq 0.6$ 인 실수이며, X는 할로젠 이온이다.
- [0103] 또한, 화학식 1 내지 화학식 3에서, 할로젠 이온은 I^- , Br^- , F^- 및 Cl^- 에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있으며, 1가의 양이온은 알칼리 금속 이온일 수 있고, 이때 알칼리 금속 이온은 Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ 및 Cs^+ 이온에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다. 나아가, 3가의 금속 이온은 Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} ,

Fe^{3+} , Ru^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} 및 Ti^{3+} 이온에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.

[0104] 상세하게, 아미디니움계 이온은 하기 화학식 4를 만족할 수 있다.

[0105] [화학식 4]



[0107] 화학식 4에서, R_1 내지 R_5 는 서로 독립적으로, 수소, C1-C24의 알킬, C3-C20의 시클로알킬 또는 C6-C20의 아릴이다. 태양광의 흡수를 고려한, 비 한정적이며 구체적인 일 예로, 화학식 4에서 R_1 내지 R_5 는 서로 독립적으로, 수소, 아미노 또는 C1-C24의 알킬, 구체적으로, 수소, 아미노 또는 C1-C7 알킬, 보다 구체적으로 수소, 아미노 또는 메틸일 수 있으며, 보다 더 구체적으로 R_3 가 수소, 아미노 또는 메틸이고 R_1 , R_2 , R_4 및 R_5 가 각각 수소일 수 있다. 구체적이며 비 한정적인 일 예로, 아미디니움계 이온은 포름아미디니움(formamidinium, $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2^+$) 이온, 아세트아미디니움(acetamidinium, $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NH}_2^+$) 또는 구아미디니움(Guamidinium, $\text{NH}_2\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}_2^+$) 등을 들 수 있다.

[0108] 나아가, 이러한 페로브스카이트 화합물 입자는 직경이 0.05 내지 20 μm , 바람직하게는 0.1 내지 10 μm 일 수 있다. 이러한 입자 범위의 페로브스카이트 화합물 입자를 이용하는 경우, 제조되는 태양전지 상에 균일한 페로브스카이트 화합물 입자층이 형성되며, 지나치게 조대한 입자에 의한 태양전지의 효율 저하 등을 예방할 수 있다.

[0109] 본 발명에 의한 무-유기 하이브리드 태양전지 제조장치는 가압롤러를 포함한다. 가압 롤러는 상기 제 1 전극 시트, 제 2 전극 시트 및 제 1 전극시트와 제 2 전극 시트 사이에 개재된 페로브스카이트 화합물 입자를 압착하여 일체화할 수 있다. 이때, 가압 롤러가 가하는 압력은 상술한 제 1 전극시트, 제 2 전극시트 및 제 1 전극 시트와 제 2 전극 시트의 사이에 개재된 페로브스카이트 화합물 입자를 일체화할 수 있는 범위인 경우 제한이 없으나, 구체적으로 0.1 내지 100 MPa, 더욱 구체적으로는 20 내지 60 MPa일 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0110] 본 발명에 의한 상기 활성물질 투입부는 페로브스카이트 화합물 입자를 투입하기 위한 활성물질 투입구를 포함하며, 이러한 활성물질 투입구는 페로브스카이트 화합물 입자를 투입할 수 있는 형상인 경우 제한이 없으나, 구체적으로 원형, 타원형, 다각형 선형 또는 띠형일 수 있으며, 원형, 타원형 또는 다각형인 경우 다수개의 활성물질 투입구를 포함할 수 있다. 아울러 활성물질 투입구가 선형 또는 띠형인 경우, 활성물질 투입구의 길이는 제 1 전극시트 또는 제 2 전극시트의 폭과 동일할 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0111] 본 발명의 일 실시예에 의한 태양전지 제조장치는 상기 제 1 전극 시트 및 제 2 전극 시트를 상기 가압 롤러로 유도하는 가이드롤러부;를 더 포함할 수 있다. 이때 가이드롤러부는 가이드롤러를 2 내지 10개 포함할 수 있으나, 상기 제 1 전극 시트 및 제 2 전극 시트를 가압롤러로 유도할 수 있는 범위인 경우 제한이 없다.

[0112] 본 발명의 일 실시예에 의한 태양전지 제조장치는 가열부재를 더 포함할 수 있다. 이러한 가열부재는 구체적으로 가압롤러를 가열할 수 있으며, 가열된 가압롤러에 의해 열간 가압을 수행할 수 있는 장점이 있다.

[0113] 이때 가열부재는 가압롤러를 가열할 수 있는 장치 또는 수단인 경우 제한이 없으나, 구체적으로는 상기 가열부재는 상기 가압롤러의 내부에 위치하는 히터일 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다. 이러한 가열부재에 의해 가열되는 가압롤러 표면의 온도는 15 내지 300 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 80 내지 250 $^{\circ}\text{C}$ 일 수 있다, 더욱 바람직하게는 150 내지 250 $^{\circ}\text{C}$ 일 수 있다. 특히, 80 내지 250 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도범위로 가열을 수행하면서 태양전지를 제조하는 경우, 페로브스카이트 화합물 입자, 제 1 전극시트 및 제 2 전극시트의 결합력이 높아짐으로써, 종래 페로브스카이트 화합물이 용해된 용액을 이용해 광활성층을 형성하여 제조된 태양전지 대비 동등하거나 우수한 효율을 나타낼 수 있는 장점이 있다.

[0114] 이하, 도면을 참고하여 본 발명의 일 실시예에 의한 무-유기 하이브리드 태양전지 제조방법을 상세히 설명한다. 제 1 전극시트(10)가 감겨진 제 1 전극롤(100) 및 제 2 전극시트(20)가 감겨진 제 2 전극롤(200)로부터, 가이드롤러(500)에 의해 제 1 전극시트 및 제 2 전극시트가 가압롤러(300)로 유도되며, 이때 유도되는 제 1 전극 시트 및 제 2 전극 시트는 전자전달층 및 정공 수송층이 서로 대면하도록 유도될 수 있다. 이렇게 제 1 전극 시트 및

제 2 전극 시트가 가압 롤러로 유도되는 동안, 제 1 전극시트 및 제 2 전극시트의 사이에 활성물질 투입부(400)가 페로브스카이트 화합물 입자를 투입하며, 결과적으로 가압롤러를 거친 후에는 제 1 전극, 전자전달층, 페로브스카이트 화합물 입자층, 정공수송층 및 제 2 전극이 순차로 적층되며, 일체화된 하나의 시트를 형성할 수 있다.

[0115] 이러한 방법으로 태양전지를 제조하는 경우, 간단한 단계에 의해 태양전지를 생산할 수 있으면서도, 대면적의 태양전지 제조가 가능하여 생산단가를 현저히 낮출 수 있는 장점이 있다.

[0117] 이하 본 발명을 실시예에 의해 구체적으로 설명한다. 아래에서 설명하는 실시예는 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 실시예에 한정되지 않는다.

[0118] [실시예]

[0119] 페로브스카이트 화합물 분말의 제조

[0120] $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 와 PbI_2 를 1:1 몰 비로 감마부틸로락톤 단일 용매에 용해시켜 1.0M의 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 용액을 제조하였다. 이 용액에 톨루엔을 첨가하여 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 입자를 침전시킨 후 필터 및 건조하여 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 분말을 제조하였다.

[0122] 제 1 전극시트의 제조

[0123] 폭이 300 mm이고, 두께가 0.2 mm이며, Indium-Tin-Oxide (ITO)가 코팅된 PET(Polyethylene terephthalate) 시트를 준비한다. 상기 시트상에 Zn_2SnO_4 (ZSO) 콜로이드 용액을 스트레이 코팅 방법으로 코팅하여 두께 약 50 nm의 전자 전달층을 형성하는 방법으로 제 1 전극 시트를 제조하였다.

[0125] 제 2 전극시트의 제조

[0126] 은(Ag)이 코팅된 폭이 300 mm 이고, 두께가 0.2 mm인 PET(Polyethylene terephthalate) 시트 준비한다. 상기 시트 상에 스프레이 코팅 방법으로 Copper phthalocyanine (Cu-PC)를 두께 약 100 nm로 정공 수송층을 형성하여 제 2 전극시트를 제조하였다.

[0128] 태양전지의 제조

[0129] 제 1 전극시트 및 제 2 전극시트를 상기 전자 전달층 및 정공수송층이 서로 대면하여 인입되도록 가이드롤러 및 압착롤러에 설치하였다. 이후, 압착롤러의 표면을 120 °C로 가열한 뒤, 분당 10 cm의 속도로 제 1 전극시트 및 제 2 전극시트가 인입되도록 하며, 20 MPa의 압력을 가하면서 압착롤러를 회전하였다. 이러한 회전과 동시에 제조된 페로브스카이트 화합물 입자를 상기 제 1 전극시트 및 제 2 전극사이에 개재되도록 분당 0.05 g 첨가하였다.

[0131] 제조된 태양전지의 단면을 절단하여 확인한 결과, 본 발명에 의한 방법으로 무-유기 하이브리드 태양전지를 제조하여도, 치밀한 구조의 페로브스카이트 층을 형성할 수 있음을 확인하였다.

부호의 설명

[0132] 10 제 1 전극 시트

20 제 2 전극 시트

100 제 1 전극롤

200 제 2 전극롤

300 가압롤러

400 활성물질 투입부

500 가이드 롤러

도면

도면1

