



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0094571
(43) 공개일자 2025년06월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H10K 85/60 (2023.01) H10K 30/15 (2023.01)
H10K 30/40 (2023.01) H10K 30/50 (2023.01)
H10K 30/81 (2023.01) H10K 30/85 (2023.01)
H10K 30/86 (2023.01) H10K 71/00 (2023.01)
H10K 85/20 (2023.01) H10K 85/50 (2023.01)

(52) CPC특허분류

H10K 85/6572 (2023.02)
H10K 30/15 (2023.02)

(21) 출원번호 10-2024-0185389

(22) 출원일자 2024년12월13일

심사청구일자 2024년12월13일

(30) 우선권주장

1020230183115 2023년12월15일 대한민국(KR)

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

김동희

서울특별시 서초구 새정길 25

이상현

경기도 성남시 분당구 미금일로 58, 401동 1101호 (구미동, 까치마을)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김종선, 이형석

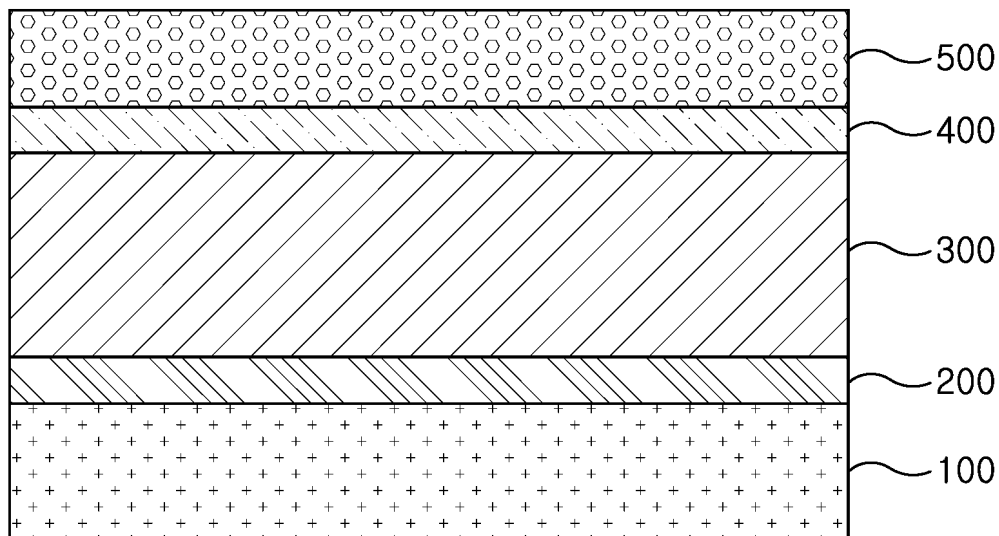
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은, 투명전도성산화물 층; 상기 투명전도성 산화물 층 상에 형성되고, 정공 수송층 조성물 또는 전자 수송층 조성물을 포함하는 제1층; 상기 제1층 상에 형성된 페로브스카이트 층; 상기 페로브스카이트 층 상에 형성되고, 정공 수송층 조성물 또는 전자 수송층 조성물을 포함하는 제2층; 및 상기 제2층 상에 형성된 전극 층;을 포함하고, 상기 제1층 및 상기 제2층은 정공 수송층 조성물 및 전자 수송층 조성물 중에서 각각 서로 다른 수송층 조성물을 포함하고, 상기 정공 수송층 조성물은 자기조립 단분자막 형성 저분자 물질 및 유기 알칼리 할로겐 화물(Alkali Organic Halides)을 포함하는, 저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H10K 30/40 (2023.02)
H10K 30/50 (2023.02)
H10K 30/81 (2023.02)
H10K 30/85 (2023.02)
H10K 30/86 (2023.02)
H10K 71/00 (2023.02)
H10K 85/20 (2023.02)
H10K 85/50 (2023.02)

이혜민

서울특별시 성동구 무학봉길 49 103동 1401호

윤주웅

서울특별시 동대문구 용두동 왕산로19가길 46

(72) 발명자

김창용

서울특별시 동대문구 안암로 54, 1002호 (용두동)

박상준

경기도 성남시 분당구 산운로159번길 3-7 (운중동)

강석범

서울특별시 동대문구 약령시로 7 자애빌딩 306호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2050000503
과제번호	KP002517
부처명	기획재정부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	에너지인력양성사업
연구과제명	유무기복합형 태양전지 에너지혁신연구센터
과제수행기관명	고려대학교산학협력단
연구기간	2024.01.01 ~ 2024.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2710015669
과제번호	2022M3J1A1063226
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	(원천)단계도약형 탄소중립기술개발
연구과제명	초고효율 탠덤(다중접합)용 페로브스카이트 태양전지 요소기술 개발(공동1)
과제수행기관명	서울대학교
연구기간	2024.01.24 ~ 2025.01.23

명세서

청구범위

청구항 1

투명전도성산화물 층;

상기 투명전도성 산화물 층 상에 형성되고, 정공 수송층 조성물 또는 전자 수송층 조성물을 포함하는 제1층;

상기 제1층 상에 형성된 페로브스카이트 층;

상기 페로브스카이트 층 상에 형성되고, 정공 수송층 조성물 또는 전자 수송층 조성물을 포함하는 제2층; 및

상기 제2층 상에 형성된 전극 층;을 포함하고,

상기 제1층 및 상기 제2층은 정공 수송층 조성물 및 전자 수송층 조성물 중에서 각각 서로 다른 수송층 조성물을 포함하고,

상기 정공 수송층 조성물은 자기조립 단분자막 형성 저분자 물질 및 유기 알칼리 할로겐화물(Alkali Organic Halides)을 포함하는,

저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 자기조립 단분자막 형성 저분자 물질은, (2-(9H-carbazol-9-yl)ethyl)phosphonic acid(2PACz), (2-(3,6-Dimethoxy-9H-carbazol-9-yl)ethyl)phosphonic acid(MeO-2PACz), (2-(3,6-Dibromo-9H-carbazol-9-yl)ethyl)phosphonic acid(Br-2PACz), (2-(3,6-Dimethyl-9H-carbazol-9-yl)ethyl)phosphonic acid(Me-2PACz), (2-(3,6-Dichloro-9H-carbazol-9-yl)ethyl)phosphonic acid(Cl-2PACz), (2-(3,6-Diiodo-9H-carbazol-9-yl)ethyl)phosphonic acid(I-2PACz), (4-(9H-carbazol-9-yl)butyl)phosphonic acid(4PACz), (4-(3,6-Dimethoxy-9H-carbazol-9-yl)butyl)phosphonic acid(MeO-4PACz), (4-(3,6-Dibromo-9H-carbazol-9-yl)butyl)phosphonic acid(Br-4PACz)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는, 저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 유기 알칼리 할로겐화물(Alkali Organic Halides)은, MAcl(Methylammonium Chloride), MAI(Methylammonium Iodide), FAI(Formamidinium Iodide), MABr(Methylammonium Bromide), FABr(Formamidinium Bromide), FACl(Formamidinium Chloride), PEAI(Phenylethylammonium Iodide), PEABr(Phenylethylammonium Bromide), PEACl(Phenylethylammonium Chloride), BAI(Butylammonium Iodide), BABr(Butylammonium Bromide), BACl(Butylammonium Chloride), DMAI(Dimethylammonium Iodide), DMABr(Dimethylammonium Bromide), DMAcl(Dimethylammonium Chloride), GuaI(Guanidinium Iodide), GuaBr(Guanidinium Bromide) 및 GuaCl(Guanidinium Chloride)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는, 저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 유기 알칼리 할로겐화물은, 0.005 내지 0.2 M의 농도로 포함되는, 저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자의 단락전류(J_{sc})는, 30 내지 40 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 인, 저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 저밴드갭 페로브스카이트의 충진율(FF)은, 75 내지 85 %인, 저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 전자 수송층 조성물은, 풀러렌(C60, C70, C74, C76, C78, C82, C95), PCBM([6,6]-phenyl-C61butyric acid methyl ester)), C71-PCBM, C84-PCBM, PC70BM([6,6]-phenyl C70-butyric acid methyl ester)을 포함하는 풀러렌-유도체(Fullerenderivative), PBI(polybenzimidazole), PTCBI(3,4,9,10-perylenetetracarboxylic bisbenzimidazole), F4-TCNQ(tetra uorotetracyanoquinodimethane), Ti산화물, Zn산화물, In산화물, Sn산화물, W산화물, Nb산화물, Mo산화물, Mg산화물, Ba 산화물, Zr산화물, Sr산화물, Yr산화물, La산화물, V산화물, Al산화물, Y산화물, Sc산화물, Sm산화물, Ga산화물, In산화물 및 SrTi산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는, 저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자.

청구항 8

투명전도성산화물 층을 형성하는 단계;

상기 투명전도성 산화물 층 상에 정공 수송층 조성물 또는 전자 수송층 조성물을 포함하는 제1층을 형성하는 단계;

상기 제1층 상에 페로브스카이트 층을 형성하는 단계;

상기 페로브스카이트 층 상에 정공 수송층 조성물 또는 전자 수송층 조성물을 포함하는 제2층을 형성하는 단계; 및

상기 제2층 상에 전극 층을 형성하는 단계;를 포함하고,

상기 제1층 및 상기 제2층은 정공 수송층 조성물 및 전자 수송층 조성물 중에서 각각 서로 다른 수송층 조성물을 포함하고,

상기 정공 수송층 조성물은 자기조립 단분자막 형성 저분자 물질 및 유기 알칼리 할로겐화물(Alkali Organic Halides)을 포함하는,

저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 정공 수송층은,

이소프로필 알콜(Isopropyl Alcohol, IPA) 용매에 자기조립 단분자막 형성 저분자 물질 및 유기 알칼리 할로겐화물(Alkali Organic Halides)을 첨가하여 혼합용액을 형성하는 단계; 및

상기 혼합용액을 상기 투명전도성 산화물 층 또는 상기 페로브스카이트 층 상에 코팅하고 열처리하는 단계;를 포함하는 제조방법에 의해 제조되는,

저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 혼합용액은, 상기 투명전도성 산화물 층 또는 상기 페로브스카이트 층 상에 100 내지 500 μL 코팅되는,

저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자의 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 열처리는, 80 내지 120 °C에서 5 내지 15 분 동안 수행되는, 저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로, 자기조립 단분자막 형성 저분자 물질 및 유기 알칼리 할로겐화물(Alkali Organic Halides)을 복합화하여 정공수송층에 도입함으로써 광전류 특성을 개선한 저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 현대 사회에 들어서면서 인류의 에너지 소비량이 급증하고 있으며, 현대 사회의 가장 보편적이고 편리한 에너지로써 전기 에너지가 많이 사용되고 있다. 이러한 전기 에너지는 주로 화석연료에 의하여 생산되고 있으나, 유한 자원인 화석연료는 고갈의 문제를 안고 있고, 환경 오염 문제를 야기하고 있어서 다른 형태의 전기 에너지 생산 연구가 계속되고 있다.

[0003] 이와 같이, 전세계적으로 환경 문제가 대두됨에 따라 기후 변화에 대응할 수 있는 친환경적이고 지속 가능한 에너지 기술의 개발이 요구되고 있다. 이에 따라, 수력발전, 풍력발전, 태양광발전 등의 친환경적인 신재생 에너지를 생산하기 위하여 많은 연구가 진행되고 있으며, 그 중에서도 태양광발전을 통한 에너지 생산에 대한 비중은 점점 증가하여, 산업통상자원부에 따르면 2030년에는 재생에너지원 전체에 있어서 태양광발전 에너지가 약 57 %를 차지할 것으로 전망한 바 있다.

[0004] 지속 가능한 에너지 기술의 하나로써, 광전 소자인 태양전지는 태양광 발전의 가장 기본적인 단위이자, 태양광 발전 에너지를 전기 에너지로 변환하는 반도체 소자으로써, 광기전력 효과를 이용하는 광전 변환 소자이다. 그동안 실리콘 태양전지, 무기 태양전지, 유기 태양전지 등 다양한 종류의 태양전지가 개발되었으나 다른 재생 에너지 분야에 비해 아직 많은 연구가 필요한 상황이며, 최근 약 10 년 동안 페로브스카이트 태양전지(Perovskite Solar Cell)가 뛰어난 에너지 효율 증가를 보여주며 차세대 태양전지로서 각광받고 있다.

[0005] 페로브스카이트 태양전지는 페로브스카이트 구성 원소의 조정에 따라 1.2 내지 2.3 eV의 밴드갭을 나타낼 수 있다. 그 중 약 1.25 eV의 밴드갭을 나타내는 저밴드갭 페로브스카이트는 낮아진 밴드갭을 통해 광흡수 대역을 넓혀 높은 광 전류 특성을 달성할 수 있다. 이때, 페로브스카이트 태양전지의 정공 수송층에 주로 사용되는 PEDOT:PSS는 단파장대역의 광을 흡수하는 특성이 강하며, 페로브스카이트 박막 합성 시 공공결함을 형성하여 태양전지의 광전류 특성을 저하시키는 문제가 있다.

[0006] 이에 따라, 상술한 문제를 극복하여 저밴드갭 페로브스카이트 광전소자의 광전류 특성을 개선할 수 있는 새로운 정공수송층 조성물의 연구 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국등록특허 KR 10-1629729

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 자기조립 단분자막 형성 저분자 물질 및 유기 알칼리 할로겐화물(Alkali Organic Halides)을 복합화하여 정공수송층에 도입함으로써 페로브스카이트 광전 소

자의 광전류 특성을 개선하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상술한 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은, 투명전도성산화물 층; 상기 투명전도성 산화물 층 상에 형성되고, 정공 수송층 조성물 또는 전자 수송층 조성물을 포함하는 제1층; 상기 제1층 상에 형성된 페로브스카이트 층; 상기 페로브스카이트 층 상에 형성되고, 정공 수송층 조성물 또는 전자 수송층 조성물을 포함하는 제2층; 및 상기 제2층 상에 형성된 전극 층;을 포함하고, 상기 제1층 및 상기 제2층은 정공 수송층 조성물 및 전자 수송층 조성물 중에서 각각 서로 다른 수송층 조성물을 포함하고, 상기 정공 수송층 조성물은 자기조립 단분자막 형성 저분자 물질 및 유기 알칼리 할로겐화물(Alkali Organic Halides)을 포함하는, 저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자를 개시한다.
- [0010] 여기서, 상기 자기조립 단분자막 형성 저분자 물질은, (2-(9H-carbazol-9-yl)ethyl)phosphonic acid(2PACz), (2-(3,6-Dimethoxy-9H-carbazol-9-yl)ethyl)phosphonic acid(MeO-2PACz), (2-(3,6-Dibromo-9H-carbazol-9-yl)ethyl)phosphonic acid(Br-2PACz), (2-(3,6-Dimethyl-9H-carbazol-9-yl)ethyl)phosphonic acid(Me-2PACz), (2-(3,6-Dichloro-9H-carbazol-9-yl)ethyl)phosphonic acid(Cl-2PACz), (2-(3,6-Diiodo-9H-carbazol-9-yl)ethyl)phosphonic acid(I-2PACz), (4-(9H-carbazol-9-yl)butyl)phosphonic acid(4PACz), (4-(3,6-Dimethoxy-9H-carbazol-9-yl)butyl)phosphonic acid(MeO-4PACz), (4-(3,6-Dibromo-9H-carbazol-9-yl)butyl)phosphonic acid(Br-4PACz)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0011] 여기서, 상기 유기 알칼리 할로겐화물(Alkali Organic Halides)은, MAcl(Methylammonium Chloride), MAI(Methylammonium Iodide), FAI(Formamidinium Iodide), MABr(Methylammonium Bromide), FABr(Formamidinium Bromide), FACl(Formamidinium Chloride), PEAI(Phenylethylammonium Iodide), PEABr(Phenylethylammonium Bromide), PEACl(Phenylethylammonium Chloride), BAI(Butylammonium Iodide), BABr(Butylammonium Bromide), BACl(Butylammonium Chloride), DMAI(Dimethylammonium Iodide), DMABr(Dimethylammonium Bromide), DMACl(Dimethylammonium Chloride), GuaI(Guanidinium Iodide), GuaBr(Guanidinium Bromide) 및 GuaCl(Guanidinium Chloride)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0012] 여기서, 상기 유기 알칼리 할로겐화물은, 0.005 내지 0.2 M의 농도로 포함될 수 있다.
- [0013] 여기서, 상기 저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자의 단락전류(J_{sc})는, 30 내지 40 $mA \cdot cm^{-2}$ 일 수 있다.
- [0014] 여기서, 상기 저밴드갭 페로브스카이트의 충전율(FF)은, 75 내지 85 %일 수 있다.
- [0015] 여기서, 상기 전자 수송층 조성물은, 풀러렌(C60, C70, C74, C76, C78, C82, C95), PCBM([6,6]-phenyl-C61butyric acid methyl ester), C71-PCBM, C84-PCBM, PC70BM([6,6]-phenyl C70-butyric acid methyl ester)을 포함하는 풀러렌-유도체(Fullerenderivative), PBI(polybenzimidazole), PTCBI(3,4,9,10-perylenetetracarboxylic bisbenzimidazole), F4-TCNQ(tetra uorotetracyanoquinodimethane), Ti산화물, Zn산화물, In산화물, Sn산화물, W산화물, Nb산화물, Mo산화물, Mg산화물, Ba 산화물, Zr산화물, Sr산화물, Yr산화물, La산화물, V산화물, Al산화물, Y산화물, Sc산화물, Sm산화물, Ga산화물, In산화물 및 SrTi산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0016] 한편, 상술한 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은, 투명전도성산화물 층을 형성하는 단계; 상기 투명전도성 산화물 층 상에 정공 수송층 조성물 또는 전자 수송층 조성물을 포함하는 제1층을 형성하는 단계; 상기 제1층 상에 페로브스카이트 층을 형성하는 단계; 상기 페로브스카이트 층 상에 정공 수송층 조성물 또는 전자 수송층 조성물을 포함하는 제2층을 형성하는 단계; 및 상기 제2층 상에 전극 층을 형성하는 단계;를 포함하고, 상기 제1층 및 상기 제2층은 정공 수송층 조성물 및 전자 수송층 조성물 중에서 각각 서로 다른 수송층 조성물을 포함하고, 상기 정공 수송층 조성물은 자기조립 단분자막 형성 저분자 물질 및 유기 알칼리 할로겐화물(Alkali Organic Halides)을 포함하는, 저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자의 제조방법을 추가로 개시한다.
- [0017] 여기서, 상기 정공 수송층은, 이소프로필 알콜(Isopropyl Alcohol, IPA) 용매에 자기조립 단분자막 형성 저분자 물질 및 유기 알칼리 할로겐화물(Alkali Organic Halides)을 첨가하여 혼합용액을 형성하는 단계; 및 상기 혼합용액을 상기 투명전도성 산화물 층 또는 상기 페로브스카이트 층 상에 코팅하고 열처리하는 단계;를 포함하는 제조방법에 의해 제조될 수 있다.

[0018] 여기서, 상기 혼합용액은, 상기 투명전도성 산화물 층 또는 상기 페로브스카이트 층 상에 100 내지 500 μL 코팅될 수 있다.

[0019] 여기서, 상기 열처리는, 80 내지 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5 내지 15 분 동안 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0020] 개시된 기술은 다음의 효과를 가질 수 있다. 다만, 특정 실시예가 다음의 효과를 전부 포함하여야 한다거나 다음의 효과만을 포함하여야 한다는 의미는 아니므로, 개시된 기술의 권리범위는 이에 의하여 제한되는 것으로 이해되어서는 아니 될 것이다.

[0021] 본 발명에 의하면, 자기조립 단분자막 형성 저분자 물질 및 유기 알칼리 할로겐화물(Alkali Organic Halides)을 복합화하여 정공수송층에 도입함으로써 페로브스카이트 광전 소자의 광전류 특성을 개선할 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명에 의하면, 자기조립 단분자막 형성 저분자 물질에 유기 알칼리 할로겐화물(Alkali Organic Halides)을 첨가함으로써 극성 용매 내에서 미셀의 응집을 방지하여 정공 수송층을 균일하게 형성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자의 구조를 도시한 단면도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자의 제조방법을 도시한 순서도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 정공 수송층 조성물의 유기 알칼리 할로겐화물(MACl)의 첨가에 의한 미셀 응집 방지에 따른 정공수송층 형성 원리를 도시한 모식도이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 정공 수송층 조성물의 유기 알칼리 할로겐화물(MACl)의 첨가에 따른 혼합용액의 투명도 변화를 촬영한 사진 이미지이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 정공 수송층 조성물의 유기 알칼리 할로겐화물(MACl)의 첨가에 따른 화학적 상호작용의 원리를 도시한 모식도이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 정공 수송층 조성물의 NMR 분석 결과를 도시한 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 정공 수송층 조성물의 XPS 분석 결과를 도시한 그래프이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자의 유기 알칼리 할로겐화물(MACl)의 농도에 따른 전기적 성능 측정 결과를 도시한 그래프이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 정공 수송층 조성물의 기존 정공 수송층 조성물 대비 전기적 성능 측정 결과를 도시한 그래프이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자의 페로브스카이트 층의 두께에 따른 전류 밀도를 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 발명은 다양한 변형을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 구체적으로 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변형, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0025] 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용한다. 제 1, 제 2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는 데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

[0026] 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제 1 구성요소는 제 2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제 2 구성요소도 제 1 구성요소로 명명될 수 있다. "및/또는"이라는 용어는 복수의 관련된 기재된 항목들의 조합 또는 복수의 관련된 기재된 항목들 중의 어느 항목을 포함한다.

[0027] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이

속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미가 있다.

- [0028] 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미가 있는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않아야 한다.
- [0029] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0030] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 또한, 본원 명세서 전체에서, "~ 하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0031] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0033] <저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자>
- [0034] 본 명세서는, 자기조립 단분자막 형성 저분자 물질 및 유기 알칼리 할로겐화물(Alkali Organic Halides)을 복합화하여 정공수송층에 도입함으로써 광전류 특성을 개선한 저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자를 개시한다.
- [0035] 본 발명의 저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자는, 투명전도성산화물 층;상기 투명전도성 산화물 층 상에 형성되고, 정공 수송층 조성물 또는 전자 수송층 조성물을 포함하는 제1층; 상기 제1층 상에 형성된 페로브스카이트 층; 상기 페로브스카이트 층 상에 형성되고, 정공 수송층 조성물 또는 전자 수송층 조성물을 포함하는 제2층; 및 상기 제2층 상에 형성된 전극 층;을 포함하고, 상기 제1층 및 상기 제2층은 정공 수송층 조성물 및 전자 수송층 조성물 중에서 각각 서로 다른 수송층 조성물을 포함할 수 있다.
- [0036] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자의 구조를 도시한 단면도이다.
- [0037] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자의 구조는, 투명전도성산화물 층; 상기 투명전도성 산화물 층 상에 형성되고, 정공 수송층 조성물 또는 전자 수송층 조성물을 포함하는 제1층; 상기 제1층 상에 형성된 페로브스카이트 층; 상기 페로브스카이트 층 상에 형성되고, 정공 수송층 조성물 또는 전자 수송층 조성물을 포함하는 제2층; 및 상기 제2층 상에 형성된 전극 층;으로 이루어지는 것을 확인할 수 있다.
- [0038] 상기 저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자는 기판을 더 포함할 수 있다.
- [0039] 상기 기판은 무기물 기판 또는 유기물 기판이 사용될 수 있다.
- [0040] 상기 무기물 기판은 유리, 석영(Quartz), Al_2O_3 , SiC, Si, GaAs 및 InP로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0041] 상기 유기물 기판은 캡톤 호일, 폴리이미드(Polyimide, PI), 폴리에테르술폰(Polyethersulfone, PES), 폴리아크릴레이트(Polyacrylate, PAR), 폴리에테르 이미드(Polyetherimide, PEI), 폴리에틸렌 나프탈레이트(Polyethylene Naphthalate, PEN), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(Polyethylene Terephthalate, PET), 폴리페닐렌 설파이드(Polyphenylene Sulfide, PPS), 폴리아릴레이트(Polyarylate), 폴리카보네이트(Polycarbonate, PC), 셀룰로오스 트리아세테이트(Cellulose Triacetate, CTA) 및 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(Cellulose Acetate Propionate, CAP)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0042] 상기 무기물 기판 및 상기 유기물 기판은 광이 투과되는 투명한 소재로 이루어지는 것이 바람직하고, 상기 유기물 기판을 도입하는 경우, 전극의 유연성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0043] 상기 투명전도성산화물 층은, 불소 함유 산화주석(Fluorine doped Tin Oxide, FTO), 인듐 함유 산화주석(Indium doped Tin Oxide, ITO), 알루미늄 함유 산화아연(Al-doped Zinc Oxide, AZO), 인듐 함유 산화아연(Indium doped Zinc Oxide, IZO) 및 인듐 갈륨 아연 산화물(Indium Tin Zinc Oxide, ITZO)로 이루어진 군으로

부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

- [0044] 상기 투명전도성산화물 층은 광의 투과를 향상시키기 위해 투명한 전도성 전극 물질을 사용하는 것이 바람직하고, 페로브스카이트층의 최고준위 점유 분자궤도(HOMO; Highest Occupied Molecular Orbital) 준위로 정공의 주입이 용이하도록 일함수가 크면서 투명한 전극 물질을 선택하여 사용할 수 있다.
- [0045] 상기 정공 수송층 조성물은 자기조립 단분자막 형성 저분자 물질 및 유기 알칼리 할로젠화물(Alkali Organic Halides)을 포함할 수 있다.
- [0046] 일반적으로, 자기조립(Self Assembly) 및 자기조립 단분자막(Self Assembled Monolayer, SAM) 기술은 실리콘 산화물, 금 또는 백금 등의 기판을 유기규소, 티올계 유기물, 아민계 유기 활성물질 등이 용해되어 있는 용액에 침지시키면 자발적으로 기판 상에 유기 활성물질이 결합하여 초박막의 단분자막을 형성하는 점을 이용하는 기술이다.
- [0047] 상기 자기조립에 사용되는 계면활성 분자는 기판과 화학적으로 결합하는 머리 부분과 분자 간 또는 기판과의 반데르발스 인력으로 상호작용하는 몸통 부분, 그리고 분자 말단의 기능기 역할을 하는 꼬리 부분으로 구분할 수 있다.
- [0048] 상기 분자 말단의 기능기는 자기조립 단분자막의 표면 성질을 결정하는데, 이러한 기능기의 극성(Polarity)이 극성(Polar) 또는 비극성(Non Polar) 중 어떤 특성으로 결정되느냐의 여부에 따라 표면젖음성이 친수성(Hydrophilic) 또는 소수성(Hydrophobic)이 되는데, 이러한 특성은 정공 수송층의 박막 두께, 나노 크기의 미세 패턴 형성, 물리적 응집체인 미셀의 형성으로 인한 정공 수송층의 균일도 등에 영향을 미칠 수 있다.
- [0049] 상기 자기조립 단분자막 형성 저분자 물질은 카바졸계 자기조립 단분자막 형성 저분자 물질일 수 있다.
- [0050] 상기 자기조립 단분자막 형성 저분자 물질은, (2-(9H-carbazol-9-yl)ethyl)phosphonic acid(2PACz), (2-(3,6-Dimethoxy-9H-carbazol-9-yl)ethyl)phosphonic acid(MeO-2PACz), (2-(3,6-Dibromo-9H-carbazol-9-yl)ethyl)phosphonic acid(Br-2PACz), (2-(3,6-Dimethyl-9H-carbazol-9-yl)ethyl)phosphonic acid(Me-2PACz), (2-(3,6-Dichloro-9H-carbazol-9-yl)ethyl)phosphonic acid(Cl-2PACz), (2-(3,6-Diiodo-9H-carbazol-9-yl)ethyl)phosphonic acid(I-2PACz), (4-(9H-carbazol-9-yl)butyl)phosphonic acid(4PACz), (4-(3,6-Dimethoxy-9H-carbazol-9-yl)butyl)phosphonic acid(MeO-4PACz), (4-(3,6-Dibromo-9H-carbazol-9-yl)butyl)phosphonic acid(Br-4PACz)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0051] 상기 유기 알칼리 할로젠화물(Alkali Organic Halides)은, MACl(Methylammonium Chloride), MAI(Methylammonium Iodide), FAI(Formamidinium Iodide), MABr(Methylammonium Bromide), FABr(Formamidinium Bromide), FACl(Formamidinium Chloride), PEAI(Phenylethylammonium Iodide), PEABr(Phenylethylammonium Bromide), PEACl(Phenylethylammonium Chloride), BAI(Butylammonium Iodide), BABr(Butylammonium Bromide), BACl(Butylammonium Chloride), DMAI(Dimethylammonium Iodide), DMABr(Dimethylammonium Bromide), DMACl(Dimethylammonium Chloride), GuaI(Guanidinium Iodide), GuaBr(Guanidinium Bromide) 및 GuaCl(Guanidinium Chloride)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0052] 상기 MACl은, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 의 화학식을 갖는 유기 할로젠화 메틸암모늄 염화물로서, 메틸아민과 염화수소로 구성된 암모늄염이다.
- [0053] 상기 자기조립 단분자막 형성 저분자 물질에 있어서, MeO-2PACz(M2Pz)와 같은 2PACz 계열의 SAM 물질은 친수성인 인산산 부분과 소수성인 카바졸 고리로 구성되어 있고, 이러한 친수성 및 소수성 특성은 이소프로필 알콜(Isopropyl Alcohol, IPA)과 같은 극성 용매 내에서 미셀(micelle)이라는 물리적 응집체를 형성하게 된다. 이러한 미셀은 정공 수송층 코팅 과정에서 정공 수송층의 균일도 저하를 야기할 수 있다. 상기 유기 알칼리 할로젠화물은 상기 자기조립 단분자막 형성 저분자 물질에 도입되어 미셀의 형성을 억제함으로써 정공 수송층 형성 시 균일도를 보다 향상시킬 수 있다.
- [0054] 상기 유기 알칼리 할로젠화물은, 0.005 내지 0.2 M의 농도로 포함되는 것이 바람직하고, 상기 유기 알칼리 할로젠화물은, 0.01 내지 0.1 M의 농도로 포함되는 것이 더욱 바람직하고, 상기 유기 알칼리 할로젠화물은, 0.03 내지 0.07 M의 농도로 포함되는 것이 가장 바람직하다. 가령, 상기 유기 알칼리 할로젠화물이 0.005 M 미만의 농도로 포함되는 경우, 도입되는 유기 알칼리 할로젠화물의 양이 적어 미셀의 응집 방지 및 전기적 성능 향상 효과가 미미한 문제가 발생할 수 있다. 반대로, 상기 유기 알칼리 할로젠화물이 0.2 M을 초과하는 농도로 포함되

는 경우, 전기적 성능 향상 효과가 감소하는 문제가 발생할 수 있다. 상기 유기 알칼리 할로젠화물은, 0.05 M로 포함될 때 가장 높은 전기적 성능을 나타내고, 0.05 M를 변곡점으로 하여 전기적 성능이 다소 감소하는 경향을 보일 수 있다. 이에 따라, 상기 유기 알칼리 할로젠화물은, 0.01 내지 0.1 M, 나아가 0.03 내지 0.07 M의 농도로 포함되었을 때 가장 우수한 전기적 성능을 나타낼 수 있다.

- [0055] 광전 소자의 중요한 출력 특성 매개변수로서, 개방전압(Open-Circuit Voltage, V_{oc}), 단락전류(Short-Circuit Current, J_{sc}), 충전율(Fill Factor, FF) 및 전력변환효율(Power Conversion Efficiency, PCE)를 측정할 수 있다.
- [0056] 개방전압(V_{oc})은 회로가 개방된 상태, 즉 무한대의 저항이 걸린 상태에서 빛을 받았을 때 광전 소자의 양단에 형성되는 전위차로서, 한개의 전원이 출력할 수 있는 최대의 전압이다. 개방전압이 높을수록 전력(전력=전압 $\times$ 전류) 생산량이 증가하고, 광전 소자의 효율이 향상될 수 있다.
- [0057] 상기 저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자의 개방전압(V_{oc})은, 0.75 내지 1.0 V인 것이 바람직하고, 상기 저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자의 개방전압(V_{oc})은 0.85 내지 0.9 V인 것이 더욱 바람직하다.
- [0058] 단락전류(J_{sc})는 외부 회로가 단락된 상태에서 빛을 받았을 때 나타나는 역방향의 전류밀도이다. 상기 단락전류가 높을수록 집광형이나 대면적과 같은 높은 전류의 광전 소자에 유용할 수 있다.
- [0059] 상기 저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자의 단락전류(J_{sc})는, 30 내지 40 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 인 것이 바람직하고, 상기 저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자의 단락전류(J_{sc})는, 33 내지 40 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0060] 충전율(FF)은 개방전압과 단락 전류의 곱에 대한 출력의 비로서, 전류-전압 특성 곡선(I-V)에서 곡선의 질을 나타내는 지표이다. 상기 충전율이 높을수록 태양광을 전기 에너지로 변환하는 효율이 증가할 수 있다.
- [0061] 상기 저밴드갭 페로브스카이트의 충전율(FF)은, 75 내지 85 %인 것이 바람직하고, 상기 저밴드갭 페로브스카이트의 충전율(FF)은, 77 내지 85 %인 것이 더욱 바람직하다.
- [0062] 전력변환효율(PCE)은 태양 전지의 기본 원리에 의해서 입사하는 태양광 에너지에 대한 생성된 전기 에너지량의 비율이다. 상기 전력변환효율이 높을수록 일반적으로 등급이 낮은 유사한 광전 소자와 비교했을 때 주어진 상황에서 더 우수한 전기 에너지 변환 성능을 나타낼 수 있다.
- [0063] 상기 전력변환효율(PCE)은, 15 내지 30 %인 것이 바람직하고, 상기 전력변환효율(PCE)은, 23 내지 25 %인 것이 더욱 바람직하다.
- [0064] 본 발명의 저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자는 유기 알칼리 할로젠화물이 정공 수송층에 도입됨에 따라 종래의 정공 수송층 조성물을 사용하였을 때에 비하여 개방전압(Open-Circuit Voltage, V_{oc}), 단락전류(Short-Circuit Current, J_{sc}), 충전율(Fill Factor, FF) 및 전력변환효율(Power Conversion Efficiency, PCE)의 특성이 보다 향상될 수 있다.
- [0065] 상기 페로브스카이트 층은 상기 정공 수송층 및 상기 전자 수송층 사이에 형성될 수 있다.
- [0066] 상기 페로브스카이트는 하기 화학식 1과 같이, 1가의 유기 양이온, 2가의 금속 양이온 및 할로젠 음이온을 함유할 수 있다.
- [0067] [화학식 1]
- [0068] AMX_3
- [0069] 상기 화학식 1에서, A는 1가의 양이온으로, 유기 암모늄 이온 및 아미디늄계(Amidinium group) 이온 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0070] 상기 A는 1가의 금속 이온으로, 알칼리 금속 이온을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0071] 상기 1가의 금속 이온은, Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ 및 Cs^+ 이온으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0072] 상기 A는 1가의 유기 양이온 및 1가의 금속 이온을 포함할 수 있으나, 이에 한정된 것은 아니다.
- [0073] 상기 전자 수송층 조성물은 전자 전도성 유기물 또는 전자 전도성 무기물을 포함할 수 있다.
- [0074] 상기 M은 2가의 금속 이온일 수 있다.
- [0075] 상기 M은 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} 및 Yb^{2+} 로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0076] 상기 X은 할로젠 이온을 포함할 수 있다.
- [0077] 상기 할로젠 이온은 I^- , Br^- , F^- 및 Cl^- 로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0078] 상기 전자 전도성 유기물은, 통상의 유기 태양전지에서, n형 반도체로 사용되는 유기물로서, 풀러렌(C_{60} , C_{70} , C_{74} , C_{76} , C_{78} , C_{82} , C_{95}), PCBM([6,6]-phenyl-C61butyric acid methyl ester), C71-PCBM, C84-PCBM, PC70BM([6,6]-phenyl C70-butyric acid methyl ester)을 포함하는 풀러렌-유도체(Fullerenderivative), PBI(polybenzimidazole), PTCBI(3,4,9,10-perylenetetracarboxylic bisbenzimidazole) 및 F4-TCNQ(tetra uorotetracyanoquinodimethane)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0079] 상기 전자 전도성 무기물은, 통상의 양자점 기반 태양전지, 염료 감응형 태양전지 또는 페로브스카이트계 태양 전지에서, 전자 전달을 위해 사용되는 전자전도성 금속산화물일 수 있고, 이에 따라, 상기 전자 전도성 무기물은 n 형 금속산화물 반도체로서, Ti산화물, Zn산화물, In산화물, Sn산화물, W산화물, Nb산화물, Mo산화물, Mg산화물, Ba 산화물, Zr산화물, Sr산화물, Yr산화물, La산화물, V산화물, Al산화물, Y산화물, Sc산화물, Sm산화물, Ga산화물, In산화물 및 SrTi산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0080] 상기 전극 층은 상기 페로브스카이트층의 최고준위 점유 분자궤도 (HOMO) 준위로 전자의 주입이 용이하도록 낮은 일함수를 가지며, 내부 반사율이 뛰어난 금속류의 전극이 사용될 수 있다.
- [0081] 상기 전극 층은, 리튬플로라이드/알루미늄(LiF/Al), 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 구리(Cu), 알루미늄(Al), 탄소(C), 황화코발트(CoS), 황화구리(CuS) 및 산화니켈(NiO)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0083] <저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자의 제조방법>
- [0084] 본 명세서는, 자기조립 단분자막 형성 저분자 물질 및 유기 알칼리 할로겐화물(Alkali Organic Halides)을 복합화하여 정공수송층에 도입함으로써 광전류 특성을 개선한 저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자의 제조방법을 개시한다.
- [0085] 본 발명의 저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자의 제조방법은, 투명전도성산화물 층을 형성하는 단계; 상기 투명 전도성 산화물 층 상에 정공 수송층 조성물 또는 전자 수송층 조성물을 포함하는 제1층을 형성하는 단계; 상기 제1층 상에 페로브스카이트 층을 형성하는 단계; 상기 페로브스카이트 층 상에 정공 수송층 조성물 또는 전자 수송층 조성물을 포함하는 제2층을 형성하는 단계; 및 상기 제2층 상에 전극 층을 형성하는 단계;를 포함하고, 상기 제1층 및 상기 제2층은 정공 수송층 조성물 및 전자 수송층 조성물 중에서 각각 서로 다른 수송층 조성물을 포함할 수 있다.
- [0086] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자의 제조방법을 도시한 순서도이다.
- [0087] 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자의 제조방법은, 투명전도성산화물 층을 형성하는 단계; 상기 투명전도성 산화물 층 상에 정공 수송층 조성물 또는 전자 수송층 조성물을 포함하는 제1층을 형성하는 단계; 상기 제1층 상에 페로브스카이트 층을 형성하는 단계; 상기 페로브스카이트 층 상에 정공 수송층 조성물 또는 전자 수송층 조성물을 포함하는 제2층을 형성하는 단계; 및 상기 제2층 상에 전극 층을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 확인할 수 있다.
- [0088] 이하에서는 본 발명의 제조방법을 각 단계별로 세분화하여 보다 상세히 설명하도록 한다.
- [0089] 상기 정공 수송층 조성물은 자기조립 단분자막 형성 저분자 물질 및 유기 알칼리 할로겐화물(Alkali Organic

Halides)을 포함할 수 있고, 이에 따라 상기 정공 수송층을 형성하기 위해 하기의 제조방법에 의해 정공 수송층 박막을 형성할 수 있다.

- [0090] 상기 정공 수송층은, 이소프로필 알콜(Isopropyl Alcohol, IPA) 용매에 자기조립 단분자막 형성 저분자 물질 및 유기 알칼리 할로겐화물(Alkali Organic Halides)을 첨가하여 혼합용액을 형성하는 단계; 및 상기 혼합용액을 상기 투명전도성 산화물 층 또는 상기 페로브스카이트 층 상에 코팅하고 열처리하는 단계;를 포함하는 제조방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0091] 상기 정공 수송층은, 스핀 코팅, 딥 코팅, 잉크젯 프린팅, 그라비아 프린팅, 스프레이 코팅, 바 코팅, 그라비아 코팅, 브러쉬 페인팅, 열증착, 스퍼터링, E-Beam, 스크린 프린팅, 블레이드 공정 등을 통해 전극의 일면에 도포되거나 필름 형태로 코팅됨으로써 형성될 수 있다.
- [0092] 상기 코팅은, 구체적으로 스핀 코팅의 방법으로 수행될 수 있다.
- [0093] 상기 혼합용액은, 상기 투명전도성 산화물 층 또는 상기 페로브스카이트 층 상에 100 내지 500 μL 코팅될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 혼합용액의 코팅 후 증착되지 않은 정공 수송층 조성물 분자들은 세척과정에서 제거되고, 이에 따라 정공수송층 박막으로 형성되는 정공 수송층 조성물 분자들은 일정 수준으로 조절되므로, 혼합용액의 용액량 보다는 정공 수송층 조성물의 조성 및 조성비, 농도 등이 보다 중요하며, 공정 조건에 따라 상기 혼합용액은 500 μL 이상으로 사용할 수 있다. 다만, 상기 혼합용액이 상기 투명전도성 산화물 층 또는 상기 페로브스카이트 층 상에 100 μL 미만으로 코팅되는 경우, 상기 정공 수송층 조성물이 코팅되는 양이 적어 전기적 성능이 충분히 향상되지 않는 문제가 발생할 수 있다. 또한, 상기 혼합용액은 되도록 얇고 균일하게 코팅되는 것이 바람직하다.
- [0094] 상기 코팅은, 2,500 내지 5,000 rpm으로 15 초 내지 1 분 동안 수행되는 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0095] 상기 열처리는, 80 내지 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5 내지 15 분 동안 수행되는 것이 바람직하고, 상기 열처리는, 90 내지 110 $^{\circ}\text{C}$ 에서 7 내지 12 분 동안 수행되는 것이 더욱 바람직하다. 가령, 상기 열처리가 80 $^{\circ}\text{C}$ 및 5 분 미만의 조건에서 수행되는 경우, 열처리를 통해 인가되는 열이 부족하여 용매가 충분히 제거되지 않아 정공 수송층이 균일하게 형성되지 않고, 전기적 성능이 저하되는 문제가 발생할 수 있다. 반대로, 상기 열처리가 120 $^{\circ}\text{C}$ 및 15 분을 초과하는 조건에서 수행되는 경우, 상기 정공 수송층 조성물의 열적 특성에 비해 높은 열이 인가되어 물성 및 전기적 성능이 저하하는 문제가 발생할 수 있다.
- [0096] 상기 혼합용액을 상기 투명전도성 산화물 층 또는 상기 페로브스카이트 층 상에 코팅하고 열처리하는 단계 이후에 불순물 제거를 위한 세척 및 건조 과정을 추가로 수행할 수 있다.
- [0098] 이하, 첨부한 도면 및 실시예들을 참조하여 본 명세서가 청구하는 바에 대하여 더욱 자세히 설명한다. 다만, 본 명세서에서 제시하고 있는 도면 내지 실시예 등은 통상의 기술자에게 의하여 다양한 방식으로 변형되어 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 본 명세서의 기재사항은 본 발명을 특정 개시 형태에 한정되는 것이 아니고 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 균등물 내지 대체물을 포함하고 있는 것으로 보아야 한다. 또한, 첨부된 도면은 본 발명을 통상의 기술자로 하여금 더욱 정확하게 이해할 수 있도록 돕기 위하여 제시되는 것으로서 실제보다 과장되거나 축소되어 도시될 수 있다.
- [0100] {실시예 및 평가}
- [0101] <실시예>
- [0102] 실시예 1
- [0103] 이소프로필 알콜(Isopropyl Alcohol, IPA) 용매 1 mL에 자기조립 단분자막 형성 저분자 물질로서 MeO-2PACz를 1 mM 첨가하여 용해시키고, 여기에 MACl 0.01 M을 첨가하여 정공 수송층 코팅용 혼합용액을 제조하였다. TCO 기판에 상기 혼합용액을 300 μL 도포한 후, 3000 rpm에서 30 초 동안 스핀 코팅하고, 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10 분 동안 열처리하였다. 이후 IPA 100 μL 를 사용하여 4000 rpm에서 30 초 동안 스핀 코팅하여 잔류 정공 수송층 조성물을 세척함으로써 정공 수송층 박막을 형성하였다. 그 후 일반적인 저밴드갭 페로브스카이트 태양전지를 제작 과정은 동일하게 따르고, 상기 태양전지의 정공 수송층으로써 상기 형성된 정공 수송층 박막을 포함하도록 하여 본

발명의 저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자를 제조하였다(이하, “실시에 1”이라고 함).

[0105] **실시에 2**

[0106] MACl 0.05 M을 첨가한 것을 제외하고, 실시에 1과 동일하게 하여, 본 발명의 저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자를 제조하였다(이하, “실시에 2”라고 함).

[0108] **실시에 3**

[0109] MACl 0.1 M을 첨가한 것을 제외하고, 실시에 1과 동일하게 하여, 본 발명의 저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자를 제조하였다(이하, “실시에 3”이라고 함).

[0111] **비교예 1**

[0112] 정공 수송층 조성물로써 PEDOT:PSS를 사용한 것을 제외하고, 실시에 2와 동일하게 하여, PEDOT:PSS 기반 저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자를 제조하였다(이하, “비교예 1”이라고 함).

[0114] **비교예 2**

[0115] 정공 수송층 조성물로써 MeO-2PACz를 사용한 것을 제외하고, 실시에 2와 동일하게 하여, M2Pz 기반 저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자를 제조하였다(이하, “비교예 2”라고 함).

[0117] **<평가>**

[0118] **1. 정공 수송층 조성물의 합성 평가**

[0119] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 정공 수송층 조성물의 유기 알칼리 할로젠화물(MACl)의 첨가에 의한 미셀 응집 방지에 따른 정공수송층 형성 원리를 도시한 모식도이다.

[0120] 도 3을 참조하면, 본 발명의 정공 수송층 조성물은 유기 알칼리 할로젠화물(MACl)의 첨가에 따라 미셀 형성을 억제하여 균일한 정공 수송층을 형성하는 것을 확인할 수 있다. 기존의 정공 수송층 조성물은 용제 용해성이 충분하지 않아, 산화성 재료만으로 응집되기 쉽거나, 사용 가능한 용제 종이 한정되어 범용성이 부족한 문제가 있었다. 그중 M2Pz와 같은 카바졸계 자기조립 단분자막 형성 저분자 물질의 경우, 친수성을 띠는 인산산 부분과 소수성을 띠는 카바졸 고리를 지니고 있어 극성 용매 내에서 각각의 분자들끼리 서로 물리적으로 응집하여 미셀 구조를 형성하게 되고, 이로 인해 스핀 코팅 등의 공정에서 정공 수송층을 균일하게 도포하지 못하였다. 반면에 본 발명의 정공 수송층 조성물은 MACl의 첨가에 따라 유기 알칼리 할로젠화물(Alkali Organic Halides)이 도입되어 미셀 응집을 방지하고 각각의 분자가 균일하게 코팅될 수 있다.

[0121] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 정공 수송층 조성물의 유기 알칼리 할로젠화물(MACl)의 첨가에 따른 혼합용액의 투명도 변화를 촬영한 사진 이미지이다.

[0122] 도 4를 참조하면, 본 발명의 정공 수송층 조성물 내 유기 알칼리 할로젠화물(MACl)의 농도를 0 내지 50 mM(0.05 M)로 달리하였을 때 미셀 응집 및 용액 투명도의 변화 양상을 확인할 수 있다. MACl이 0 mM 첨가되었을 때, 즉, MACl이 첨가되지 않았을 때의 용액의 사진 이미지를 살펴보면, 미셀의 응집으로 인하여 용액이 불투명한 것을 확인할 수 있다. 반면에, MACl의 농도를 0.1 mM 내지 50 mM로 하여 첨가한 용액들의 사진 이미지를 살펴보면, MACl의 농도가 증가할수록 미셀의 응집이 억제되어 용액의 투명도가 증가하고, 50 mM의 농도에서는 용액이 완전히 투명해진 것을 확인할 수 있다. 이에 따라, 본 발명의 정공 수송층 조성물은 MACl의 첨가에 따라 용액 내 미셀 응집이 방지되는 것을 확인할 수 있다.

[0123] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 정공 수송층 조성물의 유기 알칼리 할로젠화물(MACl)의 첨가에 따른 화학적 상호작용의 원리를 도시한 모식도이다.

[0124] 도 5를 참조하면, M2Pz에 MACl이 도입되어 M2Pz의 인산기 말단에 OH/Cl의 결합, O/H₃N/CH₃의 결합을 형성하는

것을 확인할 수 있다. 즉, M2Pz의 인산산 그룹이 MACl의 MA 및 Cl과 각각 상호작용하는 것을 확인할 수 있다.

[0125] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 정공 수송층 조성물의 NMR 분석 결과를 도시한 그래프이다.

[0126] 구체적으로, 도 6a는 ^1H -NMR 분석 결과를 도시한 그래프이고, 도 6b는 ^{31}P -NMR 분석 결과를 도시한 그래프이다.

[0127] 도 6a를 참조하면, ^1H -NMR에서 MACl을 첨가한 본 발명의 정공 수송층 조성물에서는 M2Pz 및 MACl에서는 관찰되지 않았던 새로운 피크가 나타나며, 이는 NH_3 와 관련된 피크인 것을 확인할 수 있다.

[0128] 도 6b를 참조하면, ^{31}P -NMR에서는 M2Pz의 인산산에 해당하는 피크가 MACl 첨가 시 더 낮은 ppm으로 이동함을 확인할 수 있다.

[0129] 도 6을 참조하면, M2Pz의 인산산 그룹이 MACl의 MA 및 Cl과 각각 상호작용하여 NH_3 피크가 새롭게 생성되고 인산산 피크가 낮은 ppm으로 이동하는 것을 확인할 수 있다.

[0130] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 정공 수송층 조성물의 XPS 분석 결과를 도시한 그래프이다.

[0131] 구체적으로, 도 7a는 M2Pz-MACl의 O1s 코어 레벨 스펙트럼의 XPS 분석 결과를 도시한 그래프이고, 도 7b는 M2Pz-MACl의 P2p 코어 레벨 스펙트럼의 XPS 분석 결과를 도시한 그래프이고, 도 7c는 M2Pz의 O1s 코어 레벨 스펙트럼의 XPS 분석 결과를 도시한 그래프이고, 도 7d는 M2Pz의 P2p 코어 레벨 스펙트럼의 XPS 분석 결과를 도시한 그래프이다.

[0132] 도 7a 및 도 7c를 참조하면, O1s 코어 레벨 스펙트럼에서 본 발명의 정공 수송층 조성물은 P=O 및 P-OH 관련 피크가 높은 결합 에너지로 이동한 것을 확인할 수 있다. 또한, 도 7b 및 도 7d를 참조하면 P2p 코어 레벨 스펙트럼에서 본 발명의 정공 수송층 조성물은 P=O 및 P-OH 관련 피크가 낮은 결합 에너지로 이동한 것을 확인할 수 있다.

[0134] 2. 저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자의 전기적 성능 평가

[0135] 표 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자의 유기 알칼리 할로겐화물(MACl)의 농도에 따른 전기적 성능 평가로서 광전 소자의 중요한 출력 특성 매개변수별 측정 결과를 기재한 것이다.

표 1

구분	바이어스	V_{oc} (V)	J_{sc} ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	FF (%)	PCE (%)	통합 J_{sc} ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)
PEDOT:PSS	Rev.	0.772	31.46	76.77	18.64	31.23
	For.	0.783	30.95	75.34	18.25	
MeO-2PACz	Rev.	0.837	33.67	77.99	21.98	33.33
	For.	0.837	33.70	76.95	21.70	
MACl-MeO-2PACz	Rev.	0.872	34.82	79.16	24.05	34.34
	For.	0.871	34.75	78.37	23.71	

[0137] 표 1을 참조하면, 광전 소자의 중요한 출력 특성 매개변수인 개방전압(V_{oc}), 단락전류(J_{sc}), 충전율(FF) 및 전력 변환효율(PCE)을 측정한 결과, PEDOT:PSS 및 MeO-2PACz를 정공 수송층 조성물로 사용한 비교예 1 및 2에 비해 본 발명의 정공수송층 조성물인 MACl-MeO-2PACz를 사용하였을 때 모든 측정 항목에서 보다 우수한 성능을 나타낸 것을 확인할 수 있다.

[0138] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자의 유기 알칼리 할로겐화물(MACl)의 농도에 따른 전기적 성능 측정 결과를 도시한 그래프이다.

[0139] 구체적으로, 도 8a는 개방전압(V_{oc}) 그래프이고, 도 8b는 단락전류(J_{sc}) 그래프이고, 도 8c는 충전율(FF) 그래프이고, 도 8d는 전력변환효율(PCE) 그래프이다.

[0140] 도 8a 내지 도 8d 및 표 1을 참조하면, 본 발명의 저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자는 MACl을 첨가하지 않은

비교예 1 및 2의 소자에 비해 모든 농도범위에서 높은 소자 성능을 보였으며, 특히, 0.05 M의 농도에서 최고 성능을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 본 발명의 저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자는 0.05 M의 MACI 농도에서 변곡점을 가지며, 그 부근의 농도에서 가장 높은 성능 분포를 나타내는 것으로 관찰되었다.

[0141] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 정공 수송층 조성물의 기존 정공 수송층 조성물 대비 전기적 성능 측정 결과를 도시한 그래프이다.

[0142] 구체적으로, 도 9a는 전압-단락전류 그래프이고, 도 9b는 파장-EQE- J_{sc} 그래프이다.

[0143] 도 9a를 참조하면, 본 발명의 저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자는 MACI를 첨가하지 않은 비교예 1 및 2의 소자에 비하여 곡선이 우상단에 위치하며, 이에 따라 같은 전압을 인가하더라도 높은 단락전류를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0144] 도 9b를 참조하면, 도 9a와 마찬가지로, 본 발명의 저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자는 MACI를 첨가하지 않은 비교예 1 및 2의 소자에 비하여 곡선이 우상단에 위치하며, 외부양자효율인 EQE(External Quantum Efficiency, %)가 확연히 높은 것을 확인할 수 있다.

[0145] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 저밴드갭 페로브스카이트 광전 소자의 페로브스카이트 층의 두께에 따른 전류 밀도를 도시한 그래프이다.

[0146] 도 10을 참조하면, 페로브스카이트 층의 두께를 달리하였을 때 비교예 1 및 실시예 2의 단락전류(J_{sc}) 측정 결과를 확인할 수 있다. 단락전류의 측정 결과, 두께와 상관없이 실시예 2가 비교예 1에 비해 높은 단락전류 값을 나타내며, 이론적으로 얻을 수 있는 단락전류 값의 90 % 이상을 달성하였음을 확인할 수 있다. 이는 80 % 정도를 달성하는 PEDOT:PSS에 비하여 현저히 높은 수치이다. 즉, 본 발명의 정공 수송층 조성물은 기존 정공 수송층 조성물에 비하여 높은 단락전류를 나타내고, 이에 따라 우수한 소자 성능을 나타낼 수 있다.

[0148] 본 발명에 의하면, 자기조립 단분자막 형성 저분자 물질 및 유기 알칼리 할로겐화물(Alkali Organic Halides)을 복합화하여 정공수송층에 도입함으로써 페로브스카이트 광전 소자의 광전류 특성을 개선할 수 있다.

[0149] 또한, 본 발명에 의하면, 자기조립 단분자막 형성 저분자 물질에 유기 알칼리 할로겐화물(Alkali Organic Halides)을 첨가함으로써 극성 용매 내에서 미셀의 응집을 방지하여 정공 수송층을 균일하게 형성할 수 있다.

[0150] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

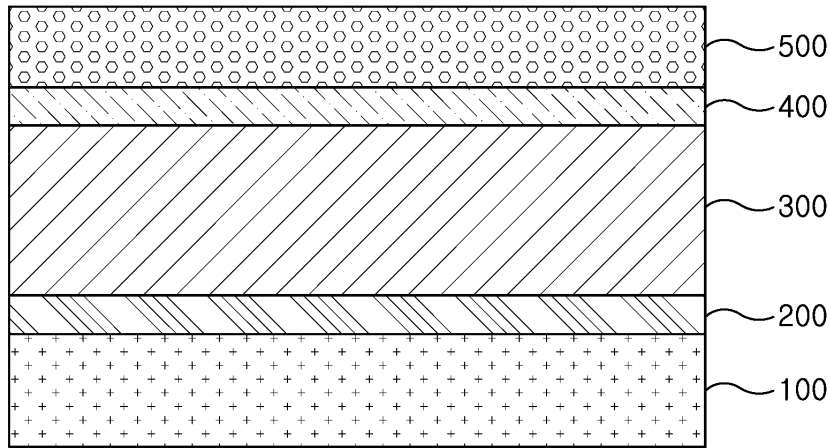
[0151] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

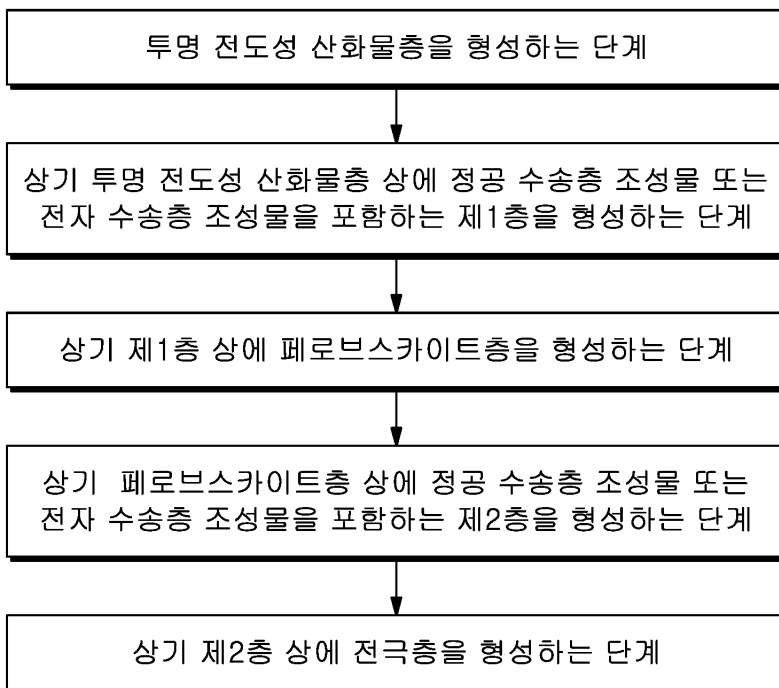
[0153] 100: 투명전도성산화물 층
200: 제1층
300: 페로브스카이트 층
400: 제2층
500: 전극 층

도면

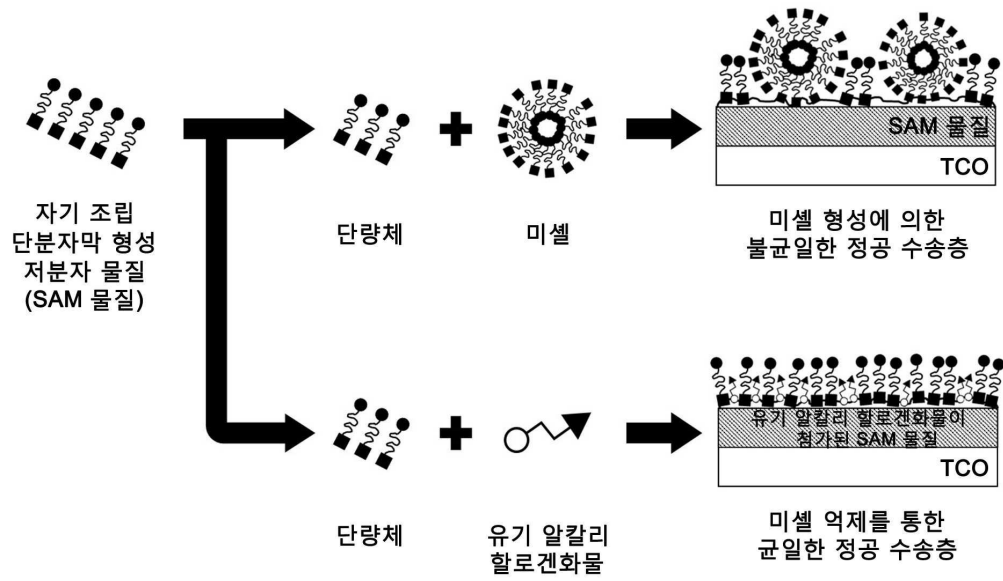
도면1



도면2



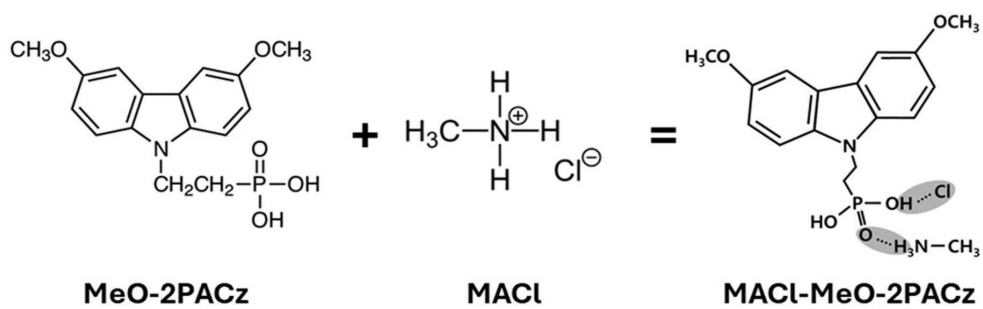
도면3



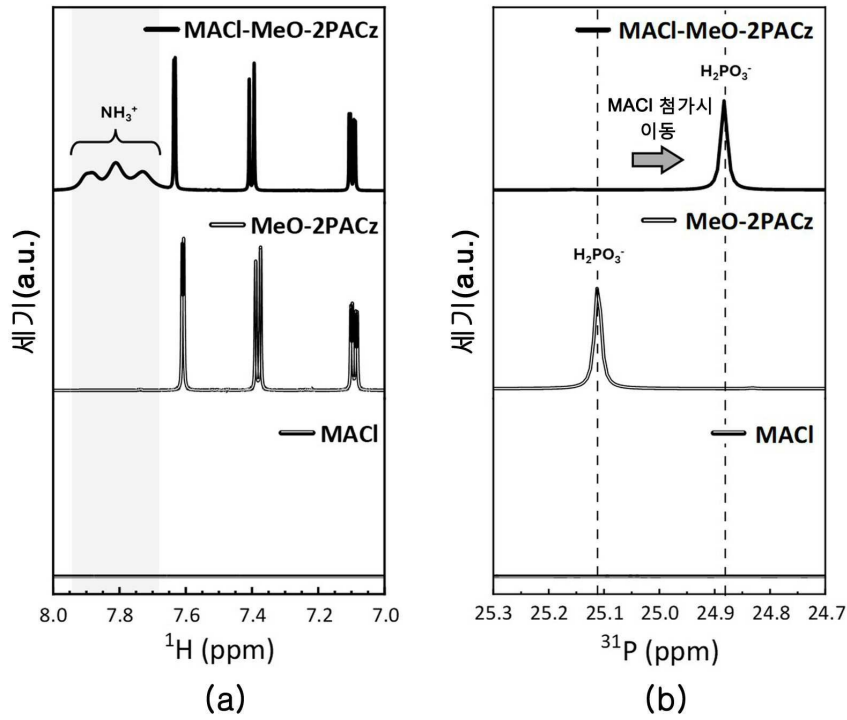
도면4



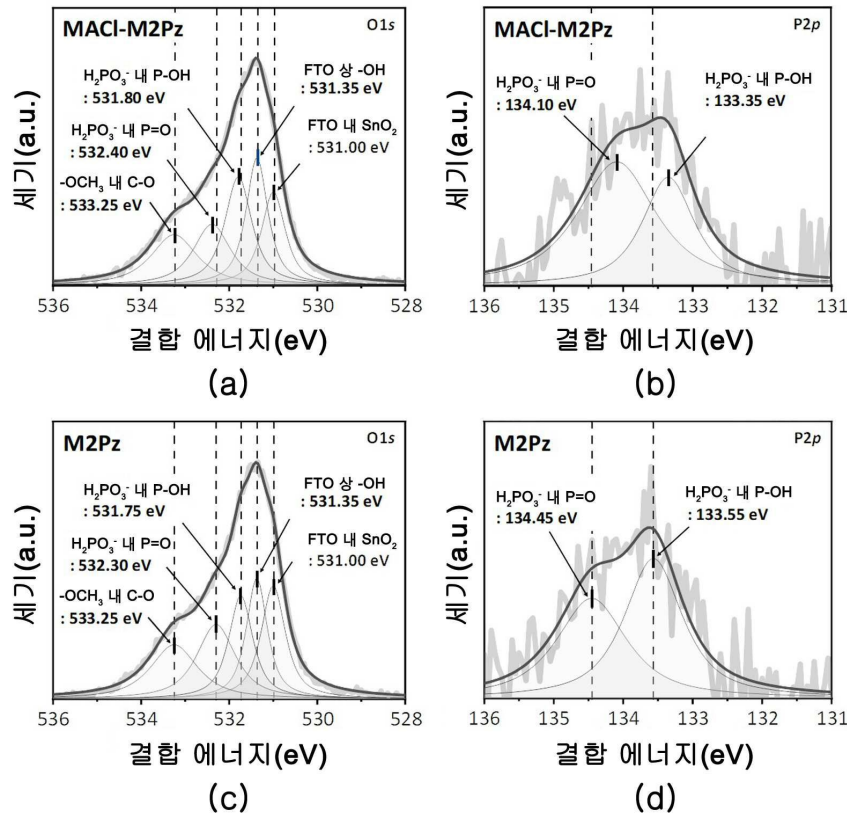
도면5



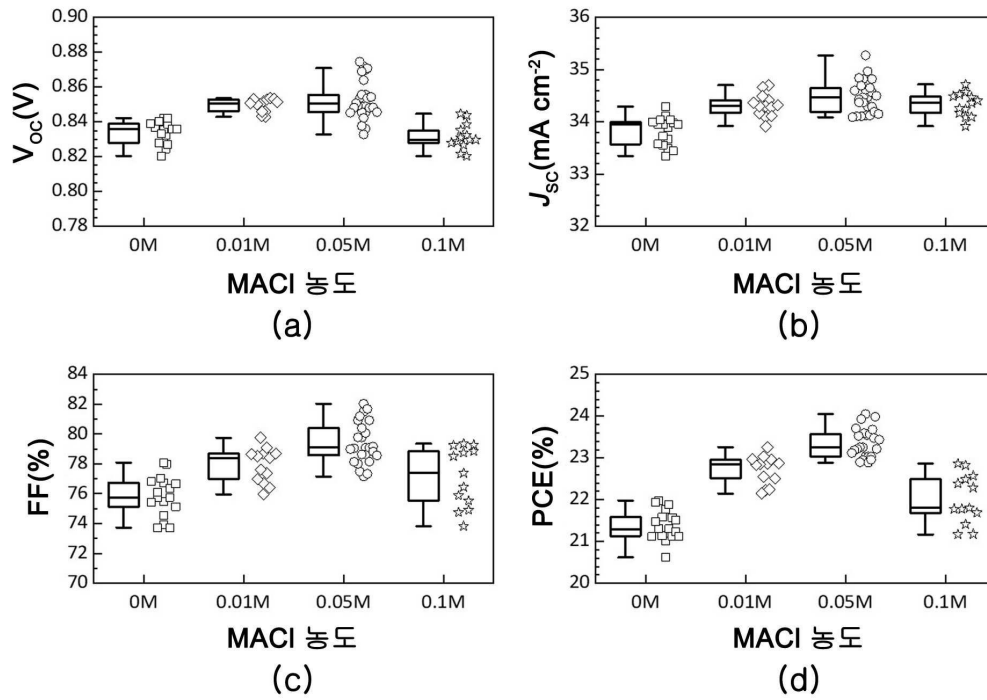
도면6



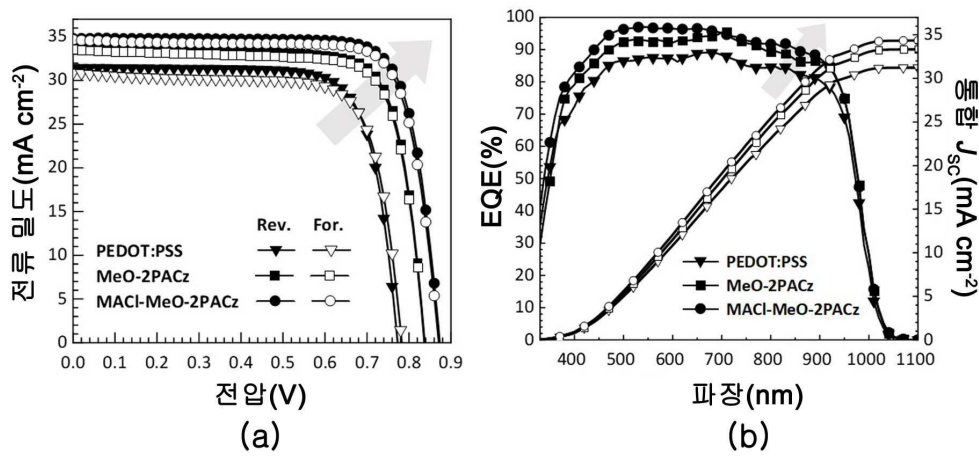
도면7



도면8



도면9



도면10

