(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0104015
(43) 공개일자 2025년07월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H10K 71/30 (2023.01) *H10K 30/15* (2023.01)
H10K 30/40 (2023.01) *H10K 30/50* (2023.01)
H10K 30/81 (2023.01) *H10K 30/86* (2023.01)
H10K 71/12 (2023.01) *H10K 71/60* (2023.01)
H10K 85/10 (2023.01) *H10K 85/50* (2023.01)
H10K 85/60 (2023.01)
(52) CPC특허분류
H10K 71/30 (2023.02)
H10K 30/15 (2023.02)
(21) 출원번호 10-2023-0195962
(22) 출원일자 2023년12월29일
심사청구일자 2023년12월29일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
송슬기
대전광역시 서구 도산로 8, 809-601
김희수
충청북도 진천군 덕산읍 연미로 63, 센텀클래스아파트 304동 1804호
(74) 대리인
특허법인 플러스

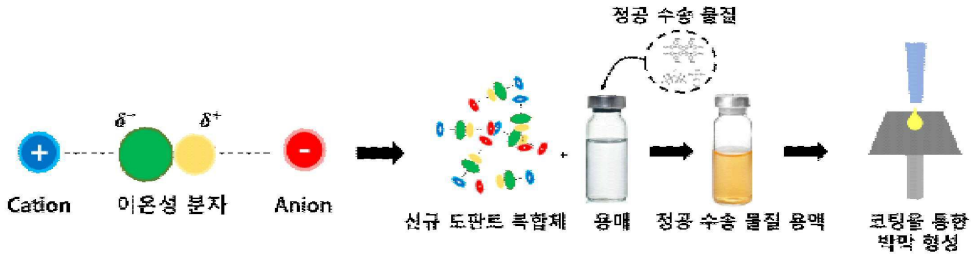
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **정공전달층 첨가제를 포함하여 높은 안정성을 가지는 고효율 페로브스카이트 광전소자의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 높은 안정성 및 전하전달효율을 가지는 정공전달층의 제조방법 및 상기 제조방법으로 제조되는 정공전달층을 포함하는 페로브스카이트 광전소자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H10K 30/40 (2023.02)
H10K 30/50 (2023.02)
H10K 30/81 (2023.02)
H10K 30/86 (2023.02)
H10K 71/12 (2023.02)
H10K 71/60 (2023.02)
H10K 85/111 (2023.02)
H10K 85/50 (2023.02)
H10K 85/654 (2023.02)

명 세 서

청구범위

청구항 1

(S1) 정공전달물질, 도펀트(dopant) 및 첨가제를 포함하는 정공전달층 혼합물을 제조하는 단계; 및

(S2) 상기 정공전달층 혼합물을 도포하여 정공전달층을 적층하는 단계; 를 포함하고,

상기 정공전달층은 페로브스카이트 박막과 접하여 위치하며,

상기 첨가제는 상기 도펀트와 상호작용으로 결합하는 이온성 분자인, 정공전달층의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 상호작용으로 인한 결합은 수소결합(hydrogen bond), 쌍극자결합(dipole bond) 및 전하이동결합(charge transfer bond)를 포함하는 군에서 하나 이상 선택되는 결합인, 정공전달층의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 첨가제는 극성 분자 또는 이온성 물질인, 정공전달층의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

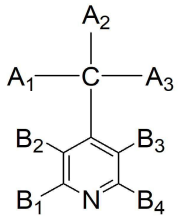
상기 첨가제는 피리딘(pyridine)계 단분자를 포함하는, 정공전달층의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

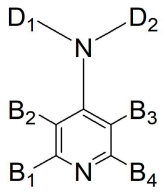
상기 피리딘(pyridine)계 단분자는 하기 화학식 1 또는 화학식 2를 만족하는, 정공전달층의 제조방법.

(화학식 1)



(화학식 1에서, A_1 내지 A_3은 각각 독립적으로 수소(H); 플루오린(F); 또는 C1 내지 C10의 직쇄 또는 측쇄 알킬; 이고, B_1 내지 B_4는 각각 독립적으로 수소(H), 플루오린(F) 또는 C1 내지 C10의 직쇄 또는 측쇄 알킬이다.)

(화학식 2)



(화학식 2에서, B_1 내지 B_4는 각각 독립적으로 수소(H); 플루오린(F); 또는 C1 내지 C10의 직쇄 또는 측쇄 알킬; 이고, D_1 내지 D_2는 각각 독립적으로 수소(H); 또는 C1 내지 C10의 직쇄 또는 측쇄 알킬; 이다.)

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 첨가제는 4-Dimethylaminopyridine, 4-Amino-2,3,5,6-tetrafluoropyridine 및 4-(trifluoromethyl)pyridine을 포함하는 군에서 하나 이상 선택되는, 정공전달층의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 첨가제는 양쪽성 이온(zwitterion)인, 3-(1-Pyridinio)-1-propanesulfonate, 3-Amino-1-propanesulfonic acid, 4-(Dimethylamino)pyridinium chlorochromate을 포함하는 군에서 하나 이상 선택되는, 정공전달층의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 정공전달물질은 2,2′ ′ ′ (spiro-OMeTAD), poly(triaryl amine(PTAA) 및 poly-3-hexylthiophene(P3HT)을 포함하는 군에서 하나 이상 선택되는, 정공전달층의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 도펀트(dopant)는 극성 분자 또는 이온성 물질인, 정공전달층의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 도펀트는 bis(trifluoromethanesulfonyl)imide계 금속염을 포함하는 군에서 하나 이상 선택되는, 정공전달층의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 금속염이 포함하는 금속은 리튬(Li)인, 정공전달층의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 도펀트는 피리딘(pyridine)계 단분자를 포함하는, 정공전달층의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 피리딘계 단분자는 피리딘의 오쏘(ortho), 메타(meta) 또는 파라(para)자리에 위치하는 탄소수 4 내지 50의 직쇄 또는 측쇄 알킬기를 포함하는, 정공전달층의 제조방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 피리딘계 단분자는 4-tert-butylpyridine을 포함하는, 정공전달층의 제조방법.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 박막은 하기 화학식 3 또는 화학식 4를 만족하는 페로브스카이트 결정을 포함하는, 정공전달층의 제조방법.

(화학식 3)

ABX_3

(화학식 4)

A_2BX_4

(상기 화학식 3 및 화학식 4에서, A는 1가의 알킬암모늄계 양이온; 1가의 아미디늄계 양이온; Li^+; Na^+; K^+; Rb^+; Cs^+; Fr^+; $Cu(I)^+$; $Ag(I)^+$ 및 $Au(I)^+$의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 1가 양이온을 포함하고, B는 2가 금속양이온이며, X는 I^-, Br^-, Cl^- 또는 이들의 조합인 할로겐 음이온이다.)

청구항 16

제1전극 상에 페로브스카이트 박막을 적층하는 단계;

상기 페로브스카이트 박막 상에 제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 정공전달층의 제조방법으로 제조되는 정공전달층을 적층하는 단계; 및

상기 정공전달층 상에 제2전극을 적층하는 단계; 를 포함하는, 페로브스카이트 광전소자의 제조방법.

청구항 17

제2전극 상에 제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 정공전달층의 제조방법으로 제조되는 정공전달층을 적층하는 단계;

상기 정공전달층 상에 페로브스카이트 박막을 적층하는 단계; 및

상기 페로브스카이트 박막 상에 제1전극을 적층하는 단계; 를 포함하는, 페로브스카이트 광전소자의 제조방법.

청구항 18

제1전극; 상기 제1전극 상에 위치하는 페로브스카이트 박막; 상기 페로브스카이트 박막 상에 위치하는 제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 정공전달층의 제조방법으로 제조되는 정공전달층; 및 상기 정공전달층 상에 위치하는 제2전극; 을 포함하는, 페로브스카이트 광전소자.

청구항 19

제2전극, 상기 제2전극 상에 위치하는 제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 정공전달층의 제조방법으로 제조된 정공전달층; 상기 정공전달층 상에 위치하는 페로브스카이트 박막; 및 상기 페로브스카이트 박막 상에 위치하는 제1전극; 을 포함하는, 페로브스카이트 광전소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 높은 안정성 및 높은 전하전달효율을 가지는 정공전달층의 제조방법 및 상기 제조방법으로 제조되는 정공전달층을 포함하는 페로브스카이트 광전소자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근, 유무기 하이브리드 페로브스카이트 물질은 높은 광흡수율, 높은 외부양자효율(external quantum efficiency; EQE), 빠른 전하전달속도 및 용액공정 가능성 등의 장점으로 인해 차세대 광전소자의 핵심 물질로

각광받고 있다. 지난 10년간 페로브스카이트 물질은 태양전지를 중심으로 많은 연구가 수행되었으며 최고 광전변환효율이 25%에 달하는 등 상용화를 앞두고 있다. 그러나 페로브스카이트 광전소자 광전소자의 상용화를 위해서는 광, 열 및 수분에 대한 안정성 향상, 전하전달 효율 개선, 독성 물질 저감 및 저비용 대면적 페로브스카이트 박막 제조방법 개발 등과 같이 해결해야할 과제들이 다수 남아있어 활발한 연구가 진행되고 있다.

[0003] 페로브스카이트 광전소자의 주요 구성요소인 정공전달층은 광활성물질인 페로브스카이트 박막에서 생성된 자유전하를 분리하여 정공을 이동시키는 역할을 하며 이는 고효율 및 고안정성의 페로브스카이트 광전소자를 제조하는데 매우 중요한 구성요소이다. 상기 정공전달층은 정공전달물질 및 도펀트(dopant)를 포함하며, 상기 도펀트는 상기 정공전달물질을 도핑(doping)하여 정공전달층의 전기전도성과 정공이동도를 향상시킴으로써 높은 광전변환효율을 갖는 페로브스카이트 광전소자의 제작을 가능하게 한다.

[0004] 그러나, 페로브스카이트 광전소자의 정공전달층 도펀트로 대표적으로 사용되는 Li-TFSI 및 테트라부틸피리딘(4-tert-butylpyridine)등은 외부의 수분과 열에 민감하여 페로브스카이트 광전소자의 안정성 및 내구성저하의 주요 요인이 된다. 따라서, 상기 도펀트의 물리화학적 안정성을 해결하는 것이 차후 고안정성 및 고성능 페로브스카이트 광전소자의 제조방법의 주요 핵심 과제로 떠오르고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 외부의 온도 및 습도로부터 안정성이 높은 페로브스카이트 광전소자용 정공전달층의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 다른 목적은 외부의 온도 및 습도로부터 안정성이 높고 광전변환효율이 높은 페로브스카이트 광전소자 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은 정공전달층의 제조방법을 제공하며, 상기 정공전달층의 제조방법은 (S1) 정공전달물질, 도펀트(dopant) 및 첨가제를 포함하는 정공전달층 혼합물을 제조하는 단계; 및 (S2) 상기 정공전달층 혼합물을 도포하여 정공전달층을 적층하는 단계; 를 포함하고, 상기 정공전달층은 페로브스카이트 박막과 접하여 위치하며, 상기 첨가제는 상기 도펀트와 상호작용으로 결합하는 이온성 분자이다.

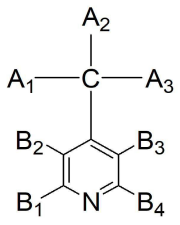
[0008] 본 발명에 따른 정공전달층의 제조방법에 있어, 상기 상호작용으로 인한 결합은 수소결합(hydrogen bond), 쌍극자결합(dipole bond) 및 전하이동결합(charge transfer bond)를 포함하는 군에서 하나 이상 선택되는 결합일 수 있다.

[0009] 본 발명에 따른 정공전달층의 제조방법에 있어, 상기 첨가제는 극성 분자 또는 이온성 물질일 수 있다.

[0010] 본 발명에 따른 정공전달층의 제조방법에 있어, 상기 첨가제는 피리딘(pyridine)계 단분자를 포함할 수 있다.

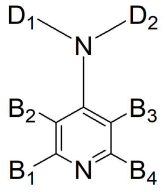
[0011] 본 발명에 따른 정공전달층의 제조방법에 있어, 상기 피리딘(pyridine)계 단분자는 하기 화학식 1 또는 화학식 2를 만족할 수 있다.

[0012] (화학식 1)

[0013] 

[0014] (화학식 1에서, A_1 내지 A_3은 각각 독립적으로 수소(H); 플루오린(F); 또는 C1 내지 C10의 직쇄 또는 측쇄 알킬; 이고, B_1 내지 B_4는 각각 독립적으로 수소(H), 플루오린(F) 또는 C1 내지 C10의 직쇄 또는 측쇄 알킬이다.)

[0015] (화학식 2)

[0016] 

[0017] (화학식 2에서, B_1 내지 B_4는 각각 독립적으로 수소(H); 플루오린(F); 또는 C1 내지 C10의 직쇄 또는 측쇄 알킬; 이고, D_1 내지 D_2는 각각 독립적으로 수소(H); 또는 C1 내지 C10의 직쇄 또는 측쇄 알킬; 이다.)

[0018] 본 발명에 따른 정공전달층의 제조방법에 있어, 상기 첨가제는 4-Dimethylaminopyridine, 4-Amino-2,3,5,6-tetrafluoropyridine 및 4-(trifluoromethyl)pyridine을 포함하는 군에서 하나 이상 선택될 수 있다.

[0019] 본 발명에 따른 정공전달층의 제조방법에 있어, 상기 첨가제는 양쪽성 이온(zwitterion)인, 3-(1-Pyridinio)-1-propanesulfonate, 3-Amino-1-propanesulfonic acid, 4-(Dimethylamino)pyridinium chlorochromate을 포함하는 군에서 하나 이상 선택될 수 있다.

[0020] 본 발명에 따른 정공전달층의 제조방법에 있어, 상기 정공전달물질은 2,2′ ′ -methoxyphenyl)amino]-9,9′ (spiro-OMeTAD), poly(triaryl amine(PTAA) 및 poly-3-hexylthiophene(P3HT)을 포함하는 군에서 하나 이상 선택될 수 있다.

[0021] 본 발명에 따른 정공전달층의 제조방법에 있어, 상기 도펀트(dopant)는 극성 분자 또는 이온성 물질일 수 있다.

[0022] 본 발명에 따른 정공전달층의 제조방법에 있어, 상기 도펀트는 bis(trifluoromethanesulfonyl)imide계 금속염을 포함하는 군에서 하나 이상 선택될 수 있다.

[0023] 본 발명에 따른 정공전달층의 제조방법에 있어, 상기 금속염이 포함하는 금속은 리튬(Li)일 수 있다.

[0024] 본 발명에 따른 정공전달층의 제조방법에 있어, 상기 도펀트는 피리딘(pyridine)계 단분자를 포함할 수 있다.8

[0025] 본 발명에 따른 정공전달층의 제조방법에 있어, 상기 피리딘계 단분자는 피리딘의 오쏘(ortho), 메타(meta) 또는 파라(para)자리에 위치하는 탄소수 4 내지 50의 직쇄 또는 측쇄 알킬기를 포함할 수 있다.

[0026] 본 발명에 따른 정공전달층의 제조방법에 있어, 상기 피리딘계 단분자는 4-tert-butylpyridine을 포함할 수 있다.

[0027] 본 발명에 따른 정공전달층의 제조방법에 있어, 상기 페로브스카이트 박막은 하기 화학식 3 또는 화학식 4를 만족하는 페로브스카이트 결정을 포함할 수 있다.

[0028] (화학식 3)

[0029] ABX_3

[0030] (화학식 4)

[0031] A_2BX_4

[0032] (상기 화학식 3 및 화학식 4에서, A는 1가의 알킬암모늄계 양이온; 1가의 아미디늄계 양이온; Li^+; Na^+; K^+; Rb^+; Cs^+; Fr^+; $Cu(I)^+$; $Ag(I)^+$ 및 $Au(I)^+$의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 1가 양이온을 포함하고, B는 2가 금속양이온이며, X는 I^-, Br^-, Cl^- 또는 이들의 조합인 할로겐 음이온이다.)

[0033] 본 발명은 페로브스카이트 광전소자의 제조방법을 제공하며, 상기 페로브스카이트 광전소자의 제조방법은 제1전극 상에 페로브스카이트 박막을 적층하는 단계; 상기 페로브스카이트 박막 상에 상술한 정공전달층의 제조방법 중 어느 한 방법으로 제조되는 정공전달층을 적층하는 단계; 및 상기 정공전달층 상에 제2전극을 적층하는 단계; 를 포함한다.

[0034] 본 발명은 페로브스카이트 광전소자의 다른 제조방법을 제공하며, 상기 페로브스카이트 광전소자의 다른 제조방법은 제2전극 상에 상술한 정공전달층의 제조방법 중 어느 한 방법으로 제조되는 정공전달층을 적층하는 단계;

상기 정공전달층 상에 페로브스카이트 박막을 적층하는 단계; 및 상기 페로브스카이트 박막 상에 제1전극을 적층하는 단계; 를 포함한다.

[0035] 본 발명은 페로브스카이트 광전소자를 제공하며, 상기 페로브스카이트 광전소자는 제1전극; 상기 제1전극 상에 위치하는 페로브스카이트 박막; 상기 페로브스카이트 박막 상에 위치하는 상술한 정공전달층의 제조방법 중 어느 한 방법으로 제조되는 정공전달층; 및 상기 정공전달층 상에 위치하는 제2전극; 을 포함한다.

[0036] 본 발명은 다른 페로브스카이트 광전소자를 제공하며, 상기 다른 페로브스카이트 광전소자는 제2전극, 상기 제2전극 상에 위치하는 상술한 정공전달층의 제조방법 중 어느 한 방법으로 제조되는 정공전달층; 상기 정공전달층 상에 위치하는 페로브스카이트 박막; 및 상기 페로브스카이트 박막 상에 위치하는 제1전극; 을 포함한다.

발명의 효과

[0037] 본 발명에 따른 정공전달층의 제조방법은 온도 및 습도 등 외부환경의 변화에도 장기간 내구성을 유지하는 정공전달층의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0038] 본 발명에 따른 페로브스카이트 광전소자는 용액 공정을 사용하여 제조될 수 있어 저비용으로도 높은 광전변환효율 및 높은 안정성을 가지는 페로브스카이트 광전소자 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

도면의 간단한 설명

[0039] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 정공전달층의 제조방법의 모식도이다.

도 2는 실시예 1(Ionic molecule) 및 비교예 1(Control)의 정공전달층의 전류-전압곡선을 측정하여 도시한 도면이다.

도 3은 실시예 1(Ionic molecule) 및 비교예 1(Control)에 따른 페로브스카이트 태양전지의 전류밀도-전압 곡선을 측정하여 도시한 도면이다.

도 4는 시차주사열량계(differential scanning calorimetry; DSC)를 사용하여 비교예 1(Control, 도 4 좌측) 및 실시예 1(Ionic molecule, 도 4 우측)에 따른 정공수송층의 유리전이온도(T_g)를 측정하여 도시한 도면이다.

도 5는 실시예 1 및 비교예 1에 따른 페로브스카이트 태양전지를 질소분위기(N_2 atmosphere) 및 85℃의 환경에서의 시간에 따른 광전변환효율 변화를 측정하여 도시한 도면이다.

도 6은 실시예 1 및 비교예 1에 따른 페로브스카이트 태양전지를 25℃ 및 습도 40%의 대기환경에서 시간에 따른 광전변환효율 변화를 측정하여 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040] 본 명세서에 기재된 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 일 구현예에 따른 기술이 이하 설명하는 실시형태로 한정되는 것은 아니다. 또한 일 구현예의 실시 형태는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 개시를 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 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.

[0041] 또한, 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

[0042] 또한, 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 제1, 제2 등의 용어는 한정적인 의미가 아니라 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하는 목적으로 사용된다.

[0043] 또한, 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서, 막(층), 영역 또는 구성요소 등의 부분이 다른 부분 “상에”, “상부에”, “상단에”, “하에”, “하부에”, “하단에” 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부분이 다른 부분에 접해 있는 경우 뿐만 아니라 두 부분 사이에 또 다른 부분이 존재하는 경우도 포함한다.

[0044] 또한, 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 정도의 용어 “약”, “실질적으로” 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해

자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위하여 사용된다.

[0045] 또한, 본 명세서에서 사용되는 수치 범위는 하한치와 상한치와 그 범위 내에서의 모든 값, 정의되는 범위의 형태와 폭에서 논리적으로 유도되는 증분, 이중 한정된 모든 값 및 서로 다른 형태로 한정된 수치 범위의 상한 및 하한의 모든 가능한 조합을 포함한다.

[0046] 나아가, 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 포함하다 또는 가지다 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 또는 구성요소가 존재함을 의미하는 것이고, 특별히 한정하지 않는 한, 하나 이상의 다른 특징들 또는 구성요소가 부가될 가능성을 미리 배제하는 것은 아니다.

[0047] 이하, 본 발명의 정공전달층의 제조방법, 페로브스카이트 광전소자의 제조방법 및 페로브스카이트 광전소자에 대해 상세히 설명한다.

[0048] 본 발명은 정공전달층의 제조방법을 제공하며, 상기 정공전달층의 제조방법은 (S1) 정공전달물질, 도펀트(dopant) 및 첨가제를 포함하는 정공전달층 혼합물을 제조하는 단계; 및 (S2) 상기 정공전달층 혼합물을 도포하여 정공전달층을 적층하는 단계; 를 포함하고, 상기 정공전달층은 페로브스카이트 박막과 접하여 위치하며, 상기 첨가제는 상기 도펀트와 상호작용으로 결합하는 이온성 분자이다.

[0049] 상기 정공전달층 혼합물은 혼합되어 일 기재 상에 동시에 물리기상증착(physical vapor deposition; PVD)되거나, 상기 정공전달층 혼합물이 포함하는 화학종이 각각 독립적으로 일 기재 상에 물리기상증착되어 상기 일 기재 상에서 혼합되어 도포될 수도 있음은 물론이다.

[0050] 또한, 유리한 일 예로, 상기 정공전달층 혼합물은 용매를 더 포함하는 정공전달층 용액일 수 있다. 상기 물리기상증착(physical vapor deposition; PVD) 공정은 상기 정공전달층의 적층에 높은 비용이 들 수 있어, 상기 정공전달층 혼합물은 용매를 더 포함하여 용액공정으로 적층되었을 때 공정비용이 절감되고 대면적 기재에 균일하게 적층되기에 유리할 수 있다.

[0051] 일 구현예에 따르면, 상기 정공전달물질은 광전소자에 통상적으로 사용되는 화합물로서 정공이동도를 가지는 물질일 수 있다. 비 한정적인 일 예로, 상기 정공전달물질은 2,2′ ′ ′ poly(triaryl amine(PTAA), poly-3-hexylthiophene(P3HT), PEDOT:PSS, α-NPD, TPD, m-MTDATA 및 3DTAPBP 등의 단분자 또는 고분자화합물; 금속산화물 및 금속황화물 등의 금속화합물; 및 그래핀 및 탄소나노튜브 등의 나노 탄소물질; 을 포함하는 군에서 하나 이상 선택되는 화합물일 수 있다. 그러나, 상기 정공전달물질은 상기 도펀트 및 첨가제와 함께 혼합되어 정공전달층 혼합물을 구성하고 상기 정공전달층 혼합물을 일 기재 상에 도포하여 정공전달층으로 제조될 수 있음에 따라, 상기 정공전달물질은 용매에 용해될 수 있고 상기 도펀트로 도핑될 수 있는 단분자 또는 고분자화합물일 때 유리할 수 있다.

[0052] 일 구현예에 따르면 상기 첨가제는 극성 분자 또는 이온성 물질일 수 있다. 상기 첨가제는 분자 내 분극(polarization) 정도가 큰 극성 분자 또는 이온성 분자; 또는 금속-비금속음이온 간의 이온결합 또는 배위결합되어있는 이온성 화합물일 수 있다. 상기 첨가제가 극성 분자, 이온성 분자 또는 이온성 물질일 때, 상기 첨가제와 상기 도펀트간의 상호작용; 및/또는 상기 첨가제와 상기 정공전달물질간의 상호작용; 으로 인하여 상기 첨가제와 상기 도펀트; 및/또는 상기 첨가제와 상기 정공전달물질; 이 결합하여 도펀트-첨가제 복합체; 및/또는 첨가제-정공전달물질 복합체를 형성할 수 있다. 상기 첨가제는 상기 도펀트-첨가제의 복합체; 및/또는 첨가제-정공전달물질 복합체; 를 형성함으로써 상기 도펀트 및/또는 상기 정공전달물질이 외부 온도 및 습도 등에 더욱 안정해져 상기 정공전달층의 안정성이 높을 수 있다. 비 한정적인 일 예로, 상기 극성분자는 아민기 및/또는 할라이드 작용기를 가져 분자 내 분극 정도가 클 수 있다.

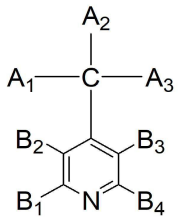
[0053] 일 구현예에 따르면, 상기 상호작용으로 인한 결합은 수소결합(hydrogen bond), 쌍극자결합(dipole bond) 및 전하이동결합(charge transfer bond)를 포함하는 군에서 하나 이상 선택되는 결합일 수 있다. 상기 도펀트 및 상기 첨가제; 및/또는 상기 첨가제 및 상기 정공전달물질은 상기 상호작용으로 인한 결합 중 하나의 결합으로 결합되어 도펀트-첨가제 복합체; 및/또는 첨가제-정공전달물질 복합체; 를 형성할 수 있다. 따라서, 상기 도펀트, 상기 첨가제, 및/또는 상기 정공전달물질은 각각 극성 분자, 이온성 분자 또는 양쪽성 이온일 수 있고, 상기 상호작용으로 인하여 결합되어 상기 도펀트-첨가제 복합체; 및/또는 첨가제-정공전달물질 복합체를 형성할 수 있다.

[0054] 일 구현예에 따르면, 상기 첨가제는 피리딘(pyridine)계 단분자를 포함할 수 있다. 상기 피리딘계 단분자는 피리딘의 오쏘(ortho), 메타(meta) 또는 파라(para)자리, 유리하게는, 파라(para) 자리에 전기음성도가 높은 작용

기가 위치하여 상기 피리단계 단분자가 극성 분자 또는 이온성 분자로 거동할 수 있다.

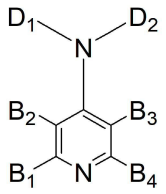
[0055] 일 구현예에 따르면, 상기 피리딘(pyridine)계 단분자는 하기 화학식 1 또는 화학식 2를 만족할 수 있다.

[0056] (화학식 1)

[0057] 

[0058] (화학식 1에서, A_1 내지 A_3은 각각 독립적으로 수소(H); 플루오린(F); 또는 C1 내지 C10의 직쇄 또는 측쇄 알킬; 이고, B_1 내지 B_4는 각각 독립적으로 수소(H), 플루오린(F) 또는 C1 내지 C10의 직쇄 또는 측쇄 알킬이다.)

[0059] (화학식 2)

[0060] 

[0061] (화학식 2에서, B_1 내지 B_4는 각각 독립적으로 수소(H); 플루오린(F); 또는 C1 내지 C10의 직쇄 또는 측쇄 알킬; 이고, D_1 내지 D_2는 각각 독립적으로 수소(H); 또는 C1 내지 C10의 직쇄 또는 측쇄 알킬; 이다.)

[0062] 상기 첨가제는 상기 화학식 1 또는 화학식 2를 만족하는 극성 또는 이온성 물질로, 상기 도펀트 및/또는 상기 정공전달물질과 결합하여 도펀트-첨가제의 복합체; 및/또는 첨가제-정공전달물질의 복합체; 를 형성할 수 있다. 상기 화학식 1 및 화학식 2의 A_1 내지 A_3, B_1 내지 B_4 및 D_1 내지 D_2는 상기 첨가제가 극성 또는 이온성 물질로 거동하게 하기 위하여 각각 독립적으로 상술한 범위 내에서 적절하게 선택될 수 있다. 유리한 일 예로, 상기 첨가제는 4-Dimethylaminopyridine, 4-Amino-2,3,5,6-tetrafluoropyridine 및 4-(trifluoromethyl)pyridine을 포함하는 군에서 하나 이상 선택되는 화학종일 수 있다.

[0063] 일 구현예에 따르면, 상기 첨가제는 양쪽성 이온(zwitterion)인 3-(1-Pyridinio)-1-propanesulfonate, 3-Amino-1-propanesulfonic acid, 4-(Dimethylamino)pyridinium chlorochromate 일 수 있다.

[0064] 일 구현예에 따르면, 상기 도펀트(dopant)는 극성 분자 또는 이온성 물질일 수 있다. 상술한 바와 같이 상기 도펀트 및/또는 상기 정공전달물질은 상기 첨가제와의 상호작용으로 결합하여 도펀트-첨가제 복합체; 및/또는 첨가제-정공전달물질 복합체; 를 형성할 수 있음에 따라 상기 도펀트 및 정공전달물질 또한 극성 분자, 이온성 분자 또는 이온성 물질일 수 있다. 상기 도펀트는 상기 정공전달물질에 도핑(doping)되어 상기 정공전달층의 정공 이동도 및 전기전도도를 높이는 목적으로 사용되는 물질일 수 있다.

[0065] 일 구현예에 따르면, 상기 도펀트(dopant)는 bis(trifluoromethanesulfonyl)imide(TFSI)계 금속염을 포함하는 군에서 하나 이상 선택될 수 있다. 유리한 일 예로, 상기 금속염이 포함하는 금속은 리튬(Li) 및 코발트(Co)를 포함하는 군에서 하나 이상 선택되는 금속일 수 있으며, 따라서, 상기 도펀트는 lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide(Li-TFSI) 및 cobalt bis(trifluoromethanesulfonyl)imide(Co-TFSI)를 포함하는 군에서 선택되는 하나 이상의 도펀트일 수 있으나 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 TFSI 금속염이 포함하는 금속은 상기 페로브스카이트 박막이 포함하는 페로브스카이트 결정의 화학종, 상기 첨가제 및 상기 정공전달물질의 화학종에 따라 적절하게 선택될 수 있다.

[0066] 일 구현예에 따르면, 상기 도펀트(dopant)는 피리딘(pyridine)계 단분자를 포함할 수 있다. 일 예로, 상기 피리딘계 단분자는 피리딘의 오쏘(ortho), 메타(meta) 또는 파라(para)자리에 위치하는 탄소수 4 내지 50의 직쇄 또는 측쇄 알킬기를 포함하여 상기 도펀트가 이온성 분자 또는 이온성 물질로 거동할 수 있다. 상기 탄소수 4 내지 50의 직쇄 또는 측쇄 알킬기의 위치 및 상기 탄소수는 상기 정공전달층의 도포 조건; 및/또는 상기 복합체의

형성 조건; 에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 상기 알킬기의 탄소수는 0 이상, 2 이상, 4 이상 6 이상 또는 8 이상일 수 있으며, 상한으로는, 100 이하, 50 이하, 30 이하 20 이하 또는 10 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 탄소수는 0 내지 100, 2 내지 50, 4 내지 30, 6 내지 20 도는 8 내지 10일 수 있다. 여기서, 상기 탄소수 0의 의미는 수소원자가 결합됨을 의미한다. 상기 도펀트의 유리한 일 예로, 상기 피리딘계 단분자는 4-tert-butylpyridine일 수 있다.

[0067] 일 구현예에 따르면, 상기 페로브스카이트 박막은 페로브스카이트 결정구조로 하기 화학식 3의 ABX_3의 화학식을 만족하는 3차원 입체구조의 페로브스카이트 구조, 또는 하기 화학식 4의 A_2BX_4의 화학식을 만족하는 2차원 평면구조의 페로브스카이트 구조일 수 있다.

[0068] (화학식 3)

[0069] ABX_3

[0070] (화학식 4)

[0071] A_2BX_4

[0072] 상기 화학식 3 및 화학식 4에서 A는 1가의 알킬암모늄계 양이온; 1가의 아미디늄계 양이온; Li^+; Na^+; K^+; Rb^+; Cs^+; Fr^+; $Cu(I)^+$; $Ag(I)^+$ 및 $Au(I)^+$의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 1가 양이온을 포함하고, B는 2가 금속양이온이며, X는 I^-, Br^-, Cl^- 또는 이들의 조합인 할로겐 음이온일 수 있다. 상술한 구조 및 조성의 페로브스카이트 결정은 상기 페로브스카이트 결정의 밴드갭에 따라 특정 파장대역의 광 조사시 광전효과를 나타낼 수 있으며, 이를 이용하여 광전소자를 구현할 수 있다.

[0073] 일 구현예에 따르면, 상기 정공전달층 혼합물을 용해하는 용매는 용매는 상기 정공전달물질, 도펀트(dopant) 및 첨가제를 용해할 수 있으며 상기 정공전달물질, 도펀트 및 첨가제와 화학반응을 하지 않는 통상적으로 사용되는 유기용매이면 족하다. 비 한정적인 일 예로, 상기 정공전달층 혼합물을 용해하는 용매는 클로로벤젠(chlorobenzene)일 수 있으나 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 상기 정공전달물질, 도펀트 및 첨가제의 화학종에 따라 상기 용매가 적절히 선택될 수 있다.

[0074] 일 구현예에 따르면, 상기 (S2) 단계의 정공전달층 혼합물의 도포는 물리기상증착(physical vapor deposition) 및 화학기상증착(chemical vapor deposition) 등의 기상 도포; 및 전단응력코팅(sheared coating), 스핀 코팅(spin coating), 딥 코팅(dip coating), 스크린 프린팅(screen printing), 잉크젯 프린팅(inkjet printing), 정전수력학 프린팅(electrohydrodynamic printing), 그라비아 프린팅(gravure printing), 옵셋 프린팅(offset printing), 바 코팅(bar coating), 블레이드 코팅(blade coating), 콤마 코팅(comma coating), 롤 코팅(roll coating) 및 전기분무(electrospray)등의 액상 도포; 등 당업계에서 물질의 도포에 사용하는 일반적인 방법으로 도포되어 상기 정공전달층이 적층될 수 있으나, 본 발명이 상기 도포방법에 한정되지는 않으며 상기 정공전달층 혼합물이 기재상에 균일하게 혼합되어 균일하게 도포되면 무방하다.

[0075] 일 구현예에 따르면, 상기 (S2) 단계의 정공전달층 혼합물의 도포 직후 도포된 정공전달층 혼합물을 열처리하여 정공전달층을 적층할 수 있다. 상기 열처리는 상기 정공전달층 혼합물이 포함할 수 있는 용매의 제거; 및/또는 상기 도펀트-첨가제 복합체; 및/또는 상기 첨가제-정공전달물질 복합체의 형성; 을 위하여 적절한 온도를 가하는 것일 수 있다. 상기 열처리의 수행 온도는 30℃ 이상, 40℃ 이상, 50℃ 이상, 60℃ 이상, 70℃ 이상 또는 80℃ 이상일 수 있으며, 상한으로는, 300℃ 이하, 200℃ 이하, 180℃ 이하, 160℃ 이하, 140℃ 이하 또는 120℃ 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 열처리의 수행온도는 30 내지 300℃, 40 내지 200℃, 50 내지 180℃, 60 내지 160℃, 70 내지 140℃ 또는 80 내지 120℃일 수 있다. 상기 열처리의 수행온도는 상술한 범위 내에서 상기 정공전달층 및 페로브스카이트 박막이 화학적으로 분해되지 않으며 상기 용매의 제거; 및 상기 도펀트-첨가제 복합체 및/또는 상기 첨가제-정공전달물질의 형성; 을 원활하게 하는 적절한 온도가 선택될 수 있다. 또한, 상기 열처리 시간은 30초 이상, 1분 이상, 10분 이상 또는 30분 이상일 수 있으며 상한으로는 24시간 이하, 12시간 이하, 10시간 이하, 6시간 이하 또는 3시간 이하일 수 있다. 구체적으로, 30초 내지 24시간, 1분 내지 12시간, 10분 내지 10시간, 30분 내지 6시간일 수 있으며 유리하게는 30분 내지 3시간일 수 있으나 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며 상술한 열처리의 목적을 위하여 열처리 시간이 적절히 선택될 수 있다.

[0076] 본 발명은 페로브스카이트 광전소자의 제조방법을 제공하며, 상기 페로브스카이트 광전소자의 제조방법은 제1전

극 상에 페로브스카이트 박막을 적층하는 단계; 상기 페로브스카이트 박막 상에 상술한 정공전달층의 제조방법으로 제조되는 정공전달층을 적층하는 단계; 및 상기 정공전달층 상에 제2전극을 적층하는 단계; 를 포함한다.

[0077] 또한, 본 발명은 페로브스카이트 다른 광전소자 및 다른 제조방법을 제공하며, 상기 페로브스카이트 광전소자의 다른 제조방법은 제2전극 상에 제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 정공전달층의 제조방법으로 제조되는 정공전달층을 적층하는 단계; 상기 정공전달층 상에 페로브스카이트 박막을 적층하는 단계; 및 상기 페로브스카이트 박막 상에 제1전극을 적층하는 단계; 를 포함한다.

[0078] 상기 페로브스카이트 광전소자의 제조방법을 서술함에 있어, 정공전달층 등은 앞서 상술한 정공전달층의 제조방법과 동일 내지 유사함에 따라 본 발명에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법은 앞서 정공전달층의 제조방법에서 상술한 모든 내용을 포함한다.

[0079] 이하, 본 발명의 페로브스카이트 광전소자의 제조방법에 대해 보다 상세히 설명한다.

[0080] 본 발명에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법은 제1전극/ 페로브스카이트 박막/ 정공전달층/ 제2전극의 n-i-p 정구조(conventional structure) 또는 제2전극/ 정공전달층/ 페로브스카이트 박막/ 제1전극의 p-i-n 역구조(inverted structure) 페로브스카이트 광전소자를 제조할 수 있다.

[0081] 일 구현예에 따르면, 상기 제1전극은 상기 페로브스카이트 박막과 오믹(ohmic)접합되는 전도성 전극이면 무방하다. 비 한정적인 일 예로, 상기 제1전극은 투명 전도성 전극일 수 있으며, 상기 투명 전도성 전극은 불소 함유 산화주석(FTO; Fluorine doped Tin Oxide), 인듐 함유 산화주석(ITO; Indium doped Tin Oxide), 산화 아연, 탄소나노튜브(carbon nanotube), 그래핀(graphene) 및 이들의 복합물의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0082] 일 구현예에 따르면, 상기 제2전극은 상기 페로브스카이트 박막 및/또는 상기 정공전달층과 오믹접합되는 전도성 전극일 수 있으며 상기 제1전극과의 일함수(work function)가 상이하여 상기 페로브스카이트 박막에서 광전효과로 발생한 전자 및 정공이 각각 제1전극 및 제2전극에 전달되어 광전류가 발생할 수 있으면 무방하다. 비 한정적인 일 예로, 상기 제2전극은 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 구리(Cu), 알루미늄(Al), 탄소, 황화코발트, 황화구리, 산화니켈 및 이들의 복합물의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있으나 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0083] 일 구현예에 따르면, 상술한 페로브스카이트 광전소자의 각 구성요소의 상부에 전자전달층이 더 적층되어 상기 광전소자의 성능을 향상시킬 수 있음은 물론이다.

[0084] 비 한정적인 일 예로, 상기 전자전달층은 전자전도성 유기물 또는 무기물일 수 있다. 구체적으로, 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline(BCP)와 같은 전자전도성 유기박막 또는 타이타늄 산화물, 아연 산화물, 인듐 산화물, 주석 산화물, 텅스텐 산화물, 나이오븀 산화물, 몰리브데넘 산화물, 마그네슘 산화물, 지르코늄 산화물, 스트론튬 산화물, 란타넘 산화물, 바나듐 산화물, 알루미늄 산화물, 이트륨 산화물, 갈륨 산화물 또는 이들의 복합물 등과 같은 금속산화물 박막일 수 있으나, 이에 한정되지 않으며 종래 페로브스카이트 광전소자에서 전자의 전도를 위해 통상적으로 사용되는 물질 층이면 족하다.

[0086] 이하, 실시예 및 실험예를 하기에 구체적으로 예시하여 설명한다. 다만, 후술하는 실시예 및 실험예는 일부를 예시하는 것일 뿐, 본 명세서에 기재된 기술이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0088] (실시예 1)

[0089] 기판으로 인듐 주석 산화물(Indium Tin Oxide; ITO) 전극이 적층된 2.5 cm x 2.5 cm 크기의 유리기판을 사용하였다. 상기 기판을 아세톤, 아이소프로필 알코올로 세척하고 자외선-오존(UV-Ozone) 표면세정기를 사용하여 15분동안 표면처리하였다.

[0090] 염화주석수화물($SnCl_2 2H_2O$)을 아이소프로필알코올(isopropyl alcohol)에 50 mM의 농도로 용해하여 주석산화물 용액을 제조하였다. 상기 주석산화물 용액을 상기 기판 상에 적하한 후 3000 rpm으로 30초간 스핀코팅(spin-coating)하고 190℃에서 1시간 열처리하여 상기 인듐주석산화물 전극 상에 주석산화물 전자전달층을 제조하였다.

[0091] 아이오딘화납(PbI_2) 641 mg, 아이오딘화 포름아미디늄(formamidinium iodide; FAI) 217 mg, 브롬화납($PbBr_2$) 23 mg 및 브롬화 메틸암모늄(methylammonium bromide; MABr) 7 mg을 디메틸포름아미드(N-dimethylformamide; DMF) 0.88 ml 및 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide; DMSO) 0.11 ml의 혼합용매에 용해하여 페로브스카이트 전구체 용액을 제조하였다.

[0092] 상기 주석산화물 전자전달층을 자외선-오존(UV-Ozone) 표면세정기를 사용하여 15분동안 표면처리한 후 상기 페로브스카이트 전구체 용액을 상기 주석산화물 전자전달층 상에 적하하여 500 rpm 에서 5초, 1000 rpm에서 10초, 5000 rpm 에서 30초간 스핀코팅 하였다. 이 때, 상기 스핀코팅이 10초간 진행된 직후 디에틸에테르(diethlyl ether) 1 ml를 회전하는 도중에 적하하고 스핀코팅을 완료한 후 100℃에서 1시간동안 열처리하여 상기 주석산화물 전자전달층 상에 페로브스카이트 박막을 제조하였다.

[0093] spiro-OMeTAD(2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene) 100 mg, Li-TFSI(lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) 23 μL, 테트라부틸피리딘(4-tert-butylpyridine; tBP) 39μL, FK209 Co(III) TFSI 염 10 μL을 4-Dimethylaminopyridine이 15mM의 농도로 용해된 클로로벤젠 1.1 mL에 용해하여 정공전달층 혼합물을 제조하였다.

[0094] 상기 정공전달층 혼합물을 상기 페로브스카이트 박막 상에 적하한 후 3000 rpm 에서 30초간 스핀코팅하여 정공전달층을 적층하였다.

[0095] 상기 정공전달층 상에 금(Au) 100 nm를 물리기상증착법을 사용하여 증착하여 페로브스카이트 태양전지를 제조하였다.

[0097] (실시예 2)

[0098] 실시예 1에서, spiro-OMeTAD(2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene) 100 mg, Li-TFSI(lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) 23 μL, 테트라부틸피리딘(4-tert-butylpyridine; tBP) 39μL, FK209 Co(III) TFSI 염 10 μL을 4-Amino-2,3,5,6-tetrafluoropyridine이 15mM의 농도로 용해된 클로로벤젠 1.1 mL에 용해하여 정공전달층 혼합물을 제조하는 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 페로브스카이트 태양전지를 제조하였다.

[0100] (실시예 3)

[0101] 실시예 1에서, spiro-OMeTAD(2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene) 100 mg, Li-TFSI(lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) 23 μL, 테트라부틸피리딘(4-tert-butylpyridine; tBP) 39μL, FK209 Co(III) TFSI 염 10 μL과 4-(Trifluoromethyl)pyridine 2.55μL을 클로로벤젠 1.1 mL에 용해하여 정공전달층 혼합물을 제조하는 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 페로브스카이트 태양전지를 제조하였다.

[0103] (실시예 4)

[0104] 실시예 1에서, spiro-OMeTAD(2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene) 100 mg, Li-TFSI(lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) 23 μL, 테트라부틸피리딘(4-tert-butylpyridine; tBP) 39μL, FK209 Co(III) TFSI 염 10 μL과 4,4′ *tert*-butyl-2,2′ dyl 2.95mg을 클로로벤젠 1.1 mL에 용해하여 정공전달층 혼합물을 제조하는 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 페로브스카이트 태양전지를 제조하였다.

[0106] (실시예 5)

[0107] 실시예 1에서, 주석산화물(SnO_2) 나노파티클(nanoparticles)을 비이온수(deionized water)에 1:5 비율로 용해하여 주석산화물 용액을 제조하고, 상기 주석산화물 용액을 상기 기판 상에 적하한 후 3000 rpm으로 30초간 스핀코팅(spin-coating)하고 100℃에서 30분간 열처리하여 상기 인듐주석산화물 전극 상에 주석산화물 전자전달층을

제조하는 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 페로브스카이트 태양전지를 제조하였다.

[0109] (실시예 6)

[0110] 실시예 2에서, 주석산화물(SnO_2) 나노파티클(nanoparticles)을 비이온수(deionized water)에 1:5 비율로 용해하여 주석산화물 용액을 제조하고, 상기 주석산화물 용액을 상기 기판 상에 적하한 후 3000 rpm으로 30초간 스핀코팅(spin-coating)하고 100℃에서 30분간 열처리하여 상기 인듐주석산화물 전극 상에 주석산화물 전자전달층을 제조하는 것을 제외하고, 실시예 2와 동일한 방법으로 페로브스카이트 태양전지를 제조하였다.

[0112] (실시예 7)

[0113] 실시예 3에서, 주석산화물(SnO_2) 나노파티클(nanoparticles)을 비이온수(deionized water)에 1:5 비율로 용해하여 주석산화물 용액을 제조하고, 상기 주석산화물 용액을 상기 기판 상에 적하한 후 3000 rpm으로 30초간 스핀코팅(spin-coating)하고 100℃에서 30분간 열처리하여 상기 인듐주석산화물 전극 상에 주석산화물 전자전달층을 제조하는 것을 제외하고, 실시예 3과 동일한 방법으로 페로브스카이트 태양전지를 제조하였다.

[0115] (실시예 8)

[0116] 실시예 4에서, 주석산화물(SnO_2) 나노파티클(nanoparticles)을 비이온수(deionized water)에 1:5 비율로 용해하여 주석산화물 용액을 제조하고, 상기 주석산화물 용액을 상기 기판 상에 적하한 후 3000 rpm으로 30초간 스핀코팅(spin-coating)하고 100℃에서 30분간 열처리하여 상기 인듐주석산화물 전극 상에 주석산화물 전자전달층을 제조하는 것을 제외하고, 실시예 4와 동일한 방법으로 페로브스카이트 태양전지를 제조하였다.

[0118] (실시예 9)

[0119] 실시예 1에서, 염화주석수화물($SnCl_22H_2O$)을 아이소프로필알코올(isopropyl alcohol)에 33mM의 농도로 용해하여 1차 주석산화물 용액을 제조하고, 상기 1차 주석산화물 용액을 상기 기판 상에 적하한 후 3000 rpm으로 30초간 스핀코팅(spin-coating)하고 190℃에서 1시간 열처리하여 상기 인듐주석산화물 전극 상에 1차 주석산화물 전자전달층을 제조한 후, 상기 1차 주석산화물 전자전달층 상에 주석산화물(SnO_2) 나노파티클(nanoparticles)을 비이온수(deionized water)에 1:7 비율로 용해하여 2차 주석산화물 용액을 제조하고, 상기 2차 주석산화물 용액을 상기 1차 주석산화물 전자전달층 상에 적하한 후 3000 rpm으로 30초간 스핀코팅(spin-coating)하고 100℃에서 30분간 열처리하여 상기 인듐주석산화물 전극 상에 1차 및 2차 주석산화물 전자전달층을 포함하는 주석산화물 이중층 전자전달층을 제조하는 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 페로브스카이트 태양전지를 제조하였다.

[0121] (실시예 10)

[0122] 실시예 2에서, 염화주석수화물($SnCl_22H_2O$)을 아이소프로필알코올(isopropyl alcohol)에 33mM의 농도로 용해하여 1차 주석산화물 용액을 제조하고, 상기 1차 주석산화물 용액을 상기 기판 상에 적하한 후 3000 rpm으로 30초간 스핀코팅(spin-coating)하고 190℃에서 1시간 열처리하여 상기 인듐주석산화물 전극 상에 1차 주석산화물 전자전달층을 제조한 후, 상기 1차 주석산화물 전자전달층 상에 주석산화물(SnO_2) 나노파티클(nanoparticles)을 비이온수(deionized water)에 1:7 비율로 용해하여 2차 주석산화물 용액을 제조하고, 상기 2차 주석산화물 용액을 상기 1차 주석산화물 전자전달층 상에 적하한 후 3000 rpm으로 30초간 스핀코팅(spin-coating)하고 100℃에서 30분간 열처리하여 상기 인듐주석산화물 전극 상에 1차 및 2차 주석산화물 전자전달층을 포함하는 주석산화물 이중층 전자전달층을 제조하는 것을 제외하고, 실시예 2와 동일한 방법으로 페로브스카이트 태양전지를 제조하였다.

[0124] (실시예 11)

[0125] 실시예 3에서, 염화주석수화물($SnCl_2 2H_2O$)을 아이소프로필알코올(isopropyl alcohol)에 33mM의 농도로 용해하여 1차 주석산화물 용액을 제조하고, 상기 1차 주석산화물 용액을 상기 기판 상에 적하한 후 3000 rpm으로 30초간 스핀코팅(spin-coating)하고 190℃에서 1시간 열처리하여 상기 인듐주석산화물 전극 상에 1차 주석산화물 전자전달층을 제조한 후, 상기 1차 주석산화물 전자전달층 상에 주석산화물(SnO_2) 나노파티클(nanoparticles)을 비이온수(deionized water)에 1:7 비율로 용해하여 2차 주석산화물 용액을 제조하고, 상기 2차 주석산화물 용액을 상기 1차 주석산화물 전자전달층 상에 적하한 후 3000 rpm으로 30초간 스핀코팅(spin-coating)하고 100℃에서 30분간 열처리하여 상기 인듐주석산화물 전극 상에 1차 및 2차 주석산화물 전자전달층을 포함하는 주석산화물 이중층 전자전달층을 제조하는 것을 제외하고, 실시예 3과 동일한 방법으로 페로브스카이트 태양전지를 제조하였다.

[0127] (실시예 12)

[0128] 실시예 4에서, 염화주석수화물($SnCl_2 2H_2O$)을 아이소프로필알코올(isopropyl alcohol)에 33mM의 농도로 용해하여 1차 주석산화물 용액을 제조하고, 상기 1차 주석산화물 용액을 상기 기판 상에 적하한 후 3000 rpm으로 30초간 스핀코팅(spin-coating)하고 190℃에서 1시간 열처리하여 상기 인듐주석산화물 전극 상에 1차 주석산화물 전자전달층을 제조한 후, 상기 1차 주석산화물 전자전달층 상에 주석산화물(SnO_2) 나노파티클(nanoparticles)을 비이온수(deionized water)에 1:7 비율로 용해하여 2차 주석산화물 용액을 제조하고, 상기 2차 주석산화물 용액을 상기 1차 주석산화물 전자전달층 상에 적하한 후 3000 rpm으로 30초간 스핀코팅(spin-coating)하고 100℃에서 30분간 열처리하여 상기 인듐주석산화물 전극 상에 1차 및 2차 주석산화물 전자전달층을 포함하는 주석산화물 이중층 전자전달층을 제조하는 것을 제외하고, 실시예 4와 동일한 방법으로 페로브스카이트 태양전지를 제조하였다.

[0130] (비교예 1)

[0131] 실시예 1에서, spiro-OMeTAD(2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene) 100 mg, Li-TFSI(lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) 23 μL, 테트라부틸피리딘(4-tert-butylpyridine; tBP) 39 μL, FK209 Co(III) TFSI 염 10 μL을 클로로벤젠 1.1 mL에 용해하여 정공전달층 혼합물을 제조하는 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 페로브스카이트 태양전지를 제조하였다.

[0133] (실험예 1)

[0134] 실시예 1(Ionic molecule) 및 비교예 1(Control)의 정공전달층의 전류-전압곡선을 측정하여 도 2에 도시하였다. 도 2의 내부에 각 정공전달층의 전기전도도를 표기하였다. 실시예 1에 따른 정공전달층의 전기전도도는 1.28×10^{-3} S/cm로 비교예 1에 따른 정공전달층의 1.13×10^{-3} S/cm 보다 높은 전기전도도를 나타냄을 확인하였다.

[0136] (실험예 2)

[0137] 실시예 1(Ionic molecule) 및 비교예 1(Control)에 따른 페로브스카이트 태양전지의 전류밀도-전압 곡선을 측정하여 도 3에 도시하였다. 실시예 1 및 비교예 1에 따른 페로브스카이트 태양전지의 성능지표는 하기 표 1과 같았다.

표 1

[0138]

	개방전압(V_{oc}) (V)	단락전류밀도(J_{sc}) (mA/cm^2)	필팩터(FF) (%)	광전변환효율 (%)	직렬저항(R_s) (Ω)	병렬저항(R_{sh}) (Ω)
비교예 1	1.078	23.03	79.08	19.63	33.7	8116
실시예 1	1.104	23.81	80.52	21.17	28.6	7227

[0139] 도 3 및 표 1을 참조하여, 실시예 1에 따른 페로브스카이트 태양전지는 계면간의 직렬저항, 병렬저항 및 전기적 특성이 향상되어 광전변환효율이 향상됨을 확인하였다.

[0141] (실험예 3)

[0142] 시차주사열량계(differential scanning calorimetry; DSC)를 사용하여 비교예 1(Control, 도 4 좌측) 및 실시예 1(Ionic molecule, 도 4 우측)에 따른 정공수송층의 유리전이온도(T_g)를 측정하여 도 4에 도시하였다.

[0143] 실시예 1에 따른 정공수송층의 유리전이온도는 비교예 1에 따른 정공수송층의 유리전이온도보다 높음을 확인하였으며, 이는 실시예 1에 따른 정공수송층이 첨가제로 인하여 도펀트-첨가제 복합체를 형성하여 열 안정성이 향상된 것으로 사료된다.

[0145] (실험예 4)

[0146] 실시예 1 및 비교예 1에 따른 페로브스카이트 태양전지를 질소분위기(N_2 atmosphere) 및 85℃의 환경에서의 시간에 따른 광전변환효율 변화를 측정하여 도 5에 도시하였다.

[0147] 도 5를 참조하여, 실시예 1에 따른 페로브스카이트 태양전지는 85℃ 및 질소분위기 하에서도 200시간 동안 초기 효율의 80% 이상을 유지하는 것을 확인하였다. 반면, 비교예 1에 따른 페로브스카이트 태양전지는 동일 조건에서 200시간 동안 초기 효율의 45%를 유지한 것을 확인하였다.

[0149] (실험예 5)

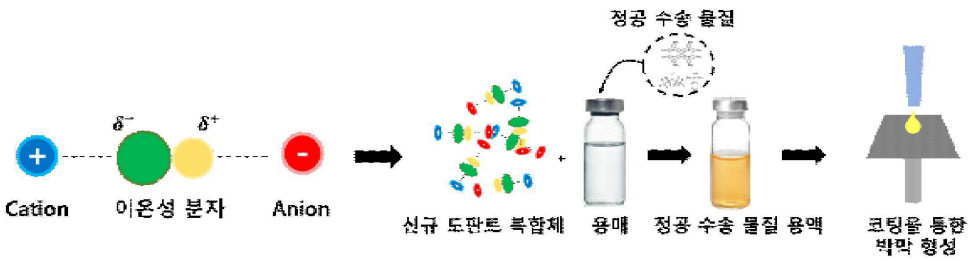
[0150] 실시예 1 및 비교예 1에 따른 페로브스카이트 태양전지를 25℃ 및 습도 40%의 대기환경에서 시간에 따른 광전변환효율 변화를 측정하여 도 6에 도시하였다.

[0151] 도 6을 참조하여, 실시예 1에 따른 페로브스카이트 태양전지는 수분에 대한 안정성이 크게 향상된 것을 확인하였다.

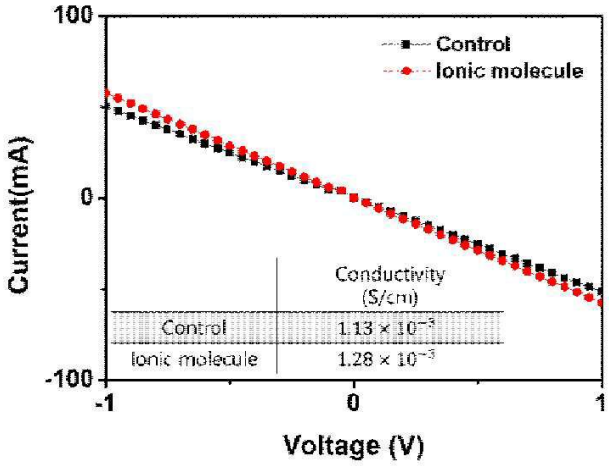
[0153] 이상과 같이 본 명세서에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예에 의해 본 발명이 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명이 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 따라서, 본 명세서에 기재된 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위 뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 명세서에 기재된 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

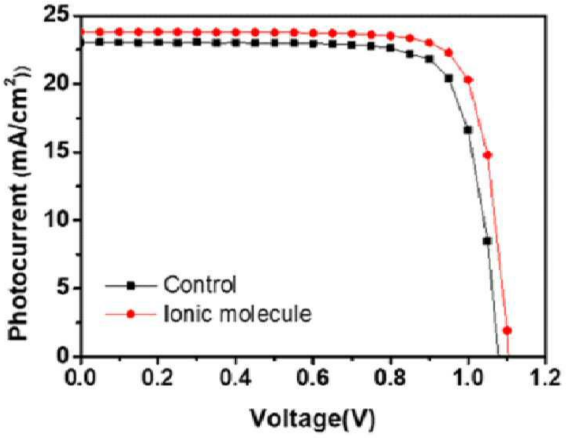
도면1



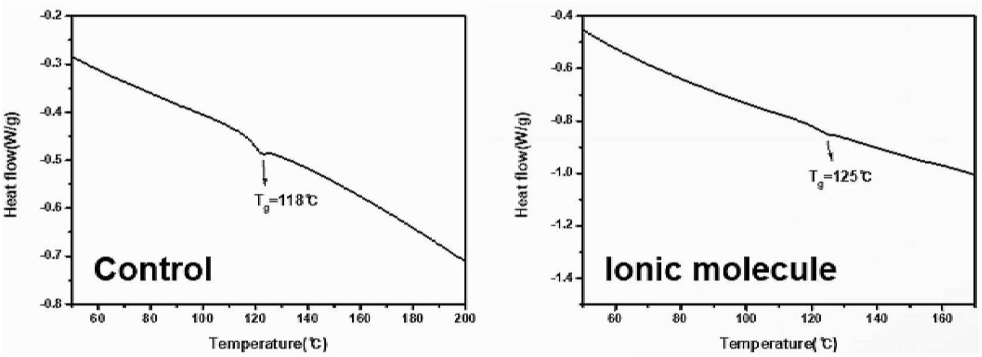
도면2


Control
Ionic molecule
Current(mA)
Voltage (V)
Conductivity (S/cm)
Control
Ionic molecule
1.13 × 10⁻³
1.28 × 10⁻³

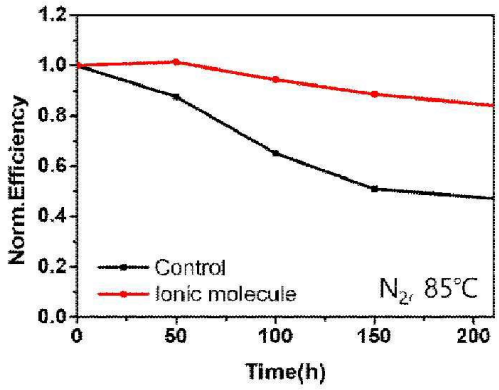
도면3


Photocurrent (mA/cm²))
Voltage(V)
Control
Ionic molecule

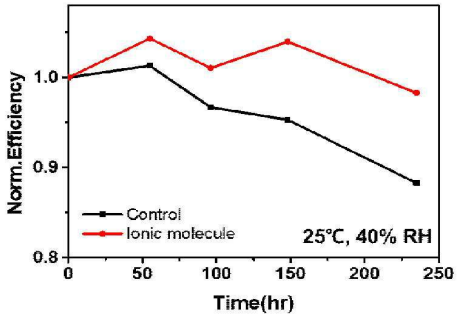
도면4


Heat flow(W/g)
Temperature(℃)
Control
Tg=118℃
Ionic molecule
Tg=125℃

도면5


Norm.Efficiency
Time(h)
Control
Ionic molecule
N_2, 85℃
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
0
50
100
150
200

도면6


Norm.Efficiency
Time(hr)
Control
Ionic molecule
25℃, 40% RH
0.8
0.9
1.0
0
50
100
150
200
250