(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년07월05일
(11) 등록번호 10-1753643
(24) 등록일자 2017년06월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/0288 (2006.01) *H01L 31/0216* (2014.01)
H01L 31/0224 (2006.01) *H01L 31/0392* (2006.01)
H01L 31/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 31/0288 (2013.01)
H01L 31/02167 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0012166
(22) 출원일자 2016년02월01일
심사청구일자 2016년02월01일
(56) 선행기술조사문헌
WO2015092397 A1*
KR1020150011002 A
Kumar et al.: "Lead-Free Halide Perovskite Solar Cells with high photocurrents realized through vacancy modulation", ADVANCED MATERIALS 2014, Vol.26(41) pp.7122-7127*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
서장원
서울특별시 성동구 마장로 271, 102동 1401호 (마장동 삼성아파트)
이선주
대전광역시 유성구 노은로 353 (하기동, 송림마을3단지아파트) 302-1302
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 7 항 심사관 : 이규재

(54) 발명의 명칭 **Sn계 페로브스카이트 태양전지, 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 유기할로겐화물, 할로겐화 주석, SnF_2, 루이스 염기 화합물 및 용매를 포함하는 페로브스카이트 전구체 용액을 기재 상에 도포하고 열처리하여 SnF_2가 도핑된 페로브스카이트층을 형성하는 단계를 포함하는 Sn계 페로브스카이트 태양전지의 제조방법, 및 이로부터 제조된 Sn계 페로브스카이트 태양전지에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01L 31/022425 (2013.01)
H01L 31/022466 (2013.01)
H01L 31/0392 (2013.01)
H01L 31/18 (2013.01)
H01L 31/186 (2013.01)
Y02E 10/50 (2013.01)
(72) 발명자
노준홍
대전광역시 유성구 상대남로 26 (상대동, 도안신도시9블록 트리풀시티아파트) 905-501

석상일
대전광역시 유성구 가정로 65 (신성동) 대림두레아파트 103-407

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 KK1502-B00
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국화학연구원
연구사업명 기관고유사업
연구과제명 무/유기 이종소재의 다층구조-나노 융합에 의한 신개념 태양전지 원천기술 개발(KRICT 2020 PROJECT)
기 여 율 80/100
주관기관 한국화학연구원
연구기간 2015.01.01 ~ 2015.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2015056542
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 원천기술개발사업
연구과제명 광에너지 변환 소재/소자 기술 개발
기 여 율 20/100
주관기관 한국화학연구원
연구기간 2015.09.01 ~ 2016.06.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1을 만족하는 화합물, 하기 화학식 2를 만족하는 할로겐화 주석, SnF_2, 루이스 염기 화합물 및 용매를 포함하는 페로브스카이트 전구체 용액을 기재 상에 도포하고 열처리하여 SnF_2와 루이스 염기 화합물의 착물로 도핑된 페로브스카이트층을 형성하는 단계를 포함하는 Sn계 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.

[화학식 1]

AX

(상기 화학식 1 에서, A는 Cs^+ 또는 유기양이온이며; X는 Br^-, Cl^- 또는 I^-이다.)

[화학식 2]

SnX_2

(상기 화학식 2에서, X는 Br^-, Cl^- 또는 I^-이다.)

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 유기양이온은 $(R^1R^2R^3R^4N)^+$ 또는 $(R^5R^6N=CH-NR^7R^8)^+$이며, 이때, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7 및 R^8는 서로 독립적으로 수소, C1-20의 선형 또는 분지형 알킬인, Sn계 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 루이스 염기 화합물은 N, O 및 S에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 전자주게 원소를 포함하는 Sn계 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 루이스 염기 화합물은 헤테로 고리 화합물인 Sn계 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.

청구항 7

제 5항에 있어서,

상기 루이스 염기 화합물은 피리미딘, 피리다진, 피라진, 피리딘, 트리아진, 퀴놀린, 퀴녹살린, 퓨란, 테트라하이드로퓨란, 싸이오펜, 테트라하이드로싸이오펜, 옥사졸, 이소옥사졸, 옥사디아졸, 싸이아졸 및 싸이아디아졸에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 Sn계 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 전구체 용액은 상기 화학식 1을 만족하는 화합물 1몰에 대하여, 할로겐화 주석 0.8 내지 1.2몰, SnF_2 0.05 내지 0.5몰 및 루이스 염기 화합물 0.1 내지 1몰을 함유하는 Sn계 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 열처리는 50 내지 300℃의 온도에서 10분 내지 4시간 동안 수행되는 Sn계 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 Sn계 페로브스카이트 태양전지, 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 할로겐화납 페로브스카이트(Lead halide perovskite) 태양전지는 페로브스카이트 소재의 광활성층으로서의 우수한 특성으로 인해, 수년간 많은 발전을 통해 효율이 20%에 이르렀다. 현재 페로브스카이트 태양전지는 염료감응 및 유기 태양전지를 비롯한 차세대 태양전지 중에서 가장 상용화에 근접해 있으며 안정성 및 대면적화에 대한 본격적인 연구가 요구되고 있다.

[0003] 한편, 독성 소재인 납의 함유량에 대한 전세계적 규제에 따라 납을 배제한 무연(lead-free) 페로브스카이트 태양전지 기술 개발에 대한 요구 또한 증대되고 있는 실정이다. 2014년, 미국 노스웨스턴 대학의 Kanatzidis 교수는 네이처 포토닉스 논문을 통해 $MASnI_3$ 소재 기반의 태양전지를 개발하여 5.7%의 효율을 발표하였다. 유사한 시기에, 영국 옥스포드 대학의 Snaith 교수 또한, 6.4%의 효율을 발표한 바 있다.

[0004] 그러나, Sn 소재는 산소에 의해 쉽게 Sn^{2+}에서 Sn^{4+}로 산화되어 페로브스카이트 구조의 전하 중성(charge neutrality)을 파괴하고 태양전지 소자의 급격한 효율 감소를 초래한다. 이러한 소재 특성으로 인해 소자 제작에 있어 산소가 배제된 질소 환경의 글로브박스에서 진행되지만 산소에 매우 민감하여 소자의 재현성이 떨어지고 소자 제작 후 12시간 만에 초기 효율의 약 80% 정도 감소하는 결과도 보고된 바 있다.

[0005] 이러한 Sn의 빈 격자점(vacancy) 감소를 위해 SnF_2을 도핑하여 전하 운반체 밀도(carrier density)를 감소하게 하여 태양전지 소자의 효율 감소를 억제할 수 있다.

[0006] 그러나, 이를 위해서는 과량의 SnF_2의 도핑이 필요하나, 페로브스카이트 결정 필름의 모포로지에 부정적 영향을 미치기 때문에 대체로 10 내지 20 몰%의 SnF_2의 도핑이 최적화되어 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) Hao, F.; Stoumpos, C. C.; Cao, D. H.; Chang, R. P. H.; Kanatzidis, M. G. Nat. Photonics 2014, 8, 489-494.

(비특허문헌 0002) Noel, N. K.; Stranks, S. D.; Abate, A.; Wehrenfennig, C.; Guarnera, S.; Haghighirad, A.-A.; Sadhanala, A.; Eperon, G. E.; Pathak, S. K.; Johnston, M. B.; Petrozza, A.; Herz, L. M.; Snaith, H. J. Energy Environ. Sci. 2014, 7, 3061-3068.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 SnF_2가 균일하게 분산 도핑된 페로브스카이트층을 형성함으로써 태양전지의 효율을 향상시킬 수 있는 Sn계 페로브스카이트 태양전지의 제조방법, 및 이로부터 제조된 Sn계 페로브스카이트 태양전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명은 유기할로겐화물, 할로겐화 주석, SnF_2, 루이스 염기 화합물 및 용매를 포함하는 페로브스카이트 전구체 용액을 기재 상에 도포하고 열처리하여 SnF_2가 도핑된 페로브스카이트층을 형성하는 단계를 포함하는 Sn계 페로브스카이트 태양전지의 제조방법에 관한 것이다.

발명의 효과

[0010] 본 발명에 따른 Sn계 페로브스카이트 태양전지의 제조방법은 페로브스카이트 전구체 용액에 루이스 염기 화합물을 첨가하여 SnF_2의 용해도를 향상시킴으로써 페로브스카이트층 형성 시, SnF_2가 균일하게 도핑되도록 할 수 있다.

[0011] 이처럼, SnF_2가 균일하게 분산 도핑된 페로브스카이트층을 형성함으로써 페로브스카이트 구조 내 Sn^{2+}의 산화를 효과적으로 억제하고, Sn의 빈 격자점(vacancy)을 효과적으로 감소시켜, 페로브스카이트 구조의 안정성을 향상시킬 수 있으며, 태양전지의 효율을 향상시킬 수 있다.

[0012] 또한, 독성소재인 납을 사용하지 않음으로써 인체 및 환경에 대한 안전성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 발명의 일 예에 따라 제조된 Sn계 페로브스카이트 태양전지의 cross-sectional SEM(scanning electron microscopy) 이미지이며,

도 2는 비교예 1(상) 및 실시예 1(하)에 따라 형성된 페로브스카이트층의 표면 SEM 이미지이며,

도 3은 SnF_2-피라진 착화합물 및 SnF_2의 X선 회절 패턴을 도시한 것이며,

도 4는 SnF_2-피라진 착화합물 및 SnF_2의 용해도를 비교 측정한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명에 따른 Sn계 페로브스카이트 태양전지, 및 이의 제조방법에 대하여 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. 또한 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.

[0015] 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.

[0016] 본 발명은 SnF_2가 균일하게 분산 도핑된 페로브스카이트층을 형성함으로써 태양전지의 효율을 향상시킬 수 있으며, 독성소재인 납을 사용하지 않음으로써 인체 및 환경에 대한 안전성을 향상시킬 수 있는 Sn계 페로브스카이

트 태양전지의 제조방법에 관한 것이다.

[0017] 상세하게, 본 발명은 유기할로겐화물, 할로겐화 주석, SnF_2, 루이스 염기 화합물 및 용매를 포함하는 페로브스카이트 전구체 용액을 기재 상에 도포하고 열처리하여 SnF_2가 도핑된 페로브스카이트층을 형성하는 단계를 포함하여 수행될 수 있다.

[0018] 이와 같이, 페로브스카이트 전구체 용액에 루이스 염기 화합물을 첨가하여 SnF_2의 용해도를 향상시킴으로써 페로브스카이트층 형성 시, SnF_2가 균일하게 도핑되도록 할 수 있다. 또한, SnF_2가 균일하게 분산 도핑된 페로브스카이트층을 형성함으로써 페로브스카이트 구조 내 Sn^{2+}의 산화를 효과적으로 억제하고, Sn의 빈 격자점(vacancy)을 효과적으로 감소시켜, 페로브스카이트 구조의 안정성을 향상시킬 수 있으며, 태양전지의 효율을 향상시킬 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 예에 따른 유기할로겐화물은 하기 화학식 1을 만족하는 것일 수 있다.

[0020] [화학식 1]

[0021] AX

[0022] 상기 화학식 1 에서, A는 Cs^+ 또는 유기양이온이며; X는 Br^-, Cl^- 또는 I^-이다.

[0023] 바람직하게, A는 유기양이온일 수 있으며, 구체적으로 유기양이온은 $(R^1R^2R^3R^4N)^+$ 또는 $(R^5R^6N=CH-NR^7R^8)^+$이며, 이때, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7 및 R^8는 서로 독립적으로 수소, C1-20의 선형 또는 분지형 알킬일 수 있고, X는 Br^- 또는 I^-일 수 있다. 보다 바람직하게는, 유기양이온은 $(R^1R^2R^3R^4N)^+$ 또는 $(R^5R^6N=CH-NR^7R^8)^+$이며, 이때, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7 및 R^8는 서로 독립적으로 수소, C1-10의 선형 또는 분지형 알킬일 수 있고, X는 I^-일 수 있다. 이를 만족하는 구조의 화합물을 사용함으로써 페로브스카이트 구조를 가지는 광흡수체를 잘 형성할 수 있으며, 태양전지의 효율을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 예에 따른 할로겐화 주석은 하기 화학식 2를 만족하는 것일 수 있다.

[0025] [화학식 2]

[0026] SnX_2

[0027] 상기 화학식 2에서, X는 Br^-, Cl^- 또는 I^-이다. 바람직하게, X는 Br^- 또는 I^-일 수 있으며, 보다 바람직하게는, X는 I^-일 수 있다. 이를 만족하는 구조의 화합물을 사용함으로써 SnF_2로 도핑함에 따른 페로브스카이트 구조의 안정성 향상 효과를 극대화할 수 있다.

[0028] 본 발명의 일 예에 있어, 루이스 염기 화합물은 도 3 및 도 4와 같이, SnF_2와 착물을 형성함으로써 SnF_2의 용해도를 증가시켜, 페로브스카이트층의 도포 시 SnF_2가 매우 균일하게 분산될 수 있도록 하는 것으로, 루이스 산인 SnF_2와 착물을 형성할 수 있는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으나, 바람직하게는 N, O 및 S에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 전자주게 원소를 포함하는 것일 수 있다.

[0029] 비 한정적인 일 구체예로, 루이스 염기 화합물은 헤테로 고리 화합물일 수 있으며, 보다 구체적으로 피리미딘, 피리다진, 피라진, 피리딘, 트리아진, 퀴놀린, 퀴녹살린, 퓨란, 테트라하이드로퓨란, 싸이오펜, 테트라하이드로싸이오펜, 옥사졸, 이소옥사졸, 옥사디아졸, 싸이아졸 및 싸이아디아졸에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0030] 본 발명의 일 예에 있어, 용매는 유기할로겐화물, 할로겐화 주석, SnF_2, 루이스 염기 화합물을 용해시킬 수 있으며 건조 시 용이하게 휘발 제거될 수 있는 용매라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있다. 상세하게, 용매는 비수계 극성 유기용매일 수 있으며, 구체적인 일 예로, 20℃에서 증기압이 0.01 내지 10 mmHg 인 비수계 극성 유기용매일 수 있으며, 보다 구체적이며 비한정적인 일 예로 비수계 극성 유기용매는 감마-부티로락톤, 포름아마이드, N,N-다이메틸포름아마이드, 다이포름아마이드, 아세토나이트릴, 테트라하이드로퓨란, 다이메틸설폭사이드, 다이에틸렌글리콜, 1-메틸-2-피롤리돈, N,N-다이메틸아세트아미드, 아세톤, α-터피네올, β-터피네올, 다

이하이드로 터피네올, 2-메톡시 에탄올, 아세틸아세톤, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 케톤, 메틸 이소부틸 케톤 등 에서 하나 또는 둘 이상 선택된 것일 수 있다. 다른 구체적인 일 예로, 광흡수체 용액의 용매는 서로 상이한 증기압을 갖는 적어도 둘 이상의 비수계 극성 유기 용매가 혼합된 혼합 용매(제1혼합용매)일 수 있다. 이때, 혼합용매에서 상대적으로 높은 증기압을 갖는 제1용매의 증기압은 상대적으로 낮은 증기압을 갖는 제2용매의 증기압을 기준으로, 2 내지 20 배의 증기압을 가질 수 있으며, 제2용매의 증기압은 20℃에서 0.01 내지 4 mmHg, 좋게는 0.1 내지 4 mmHg 일 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 예에 있어, 페로브스카이트 전구체 용액은 유기할로겐화물 1몰에 대하여, 할로겐화 주석 0.8 내지 1.2몰, SnF_2 0.05 내지 0.5몰 및 루이스 염기 화합물 0.1 내지 1몰을 함유하는 것일 수 있다. 이와 같은 범위에서 SnF_2가 균일하게 분산 도핑된 페로브스카이트층 또는 페로브스카이트 필름이 잘 형성될 수 있으며, SnF_2의 도핑 효과, 즉 SnF_2의 Sn^{2+}가 페로브스카이트 구조 내 Sn^{2+} 대신 산화되어 페로브스카이트 구조를 안정적으로 유지하는 효과를 향상시킬 수 있다. 보다 바람직하게, 페로브스카이트 전구체 용액은 유기할로겐화물 1몰에 대하여, 할로겐화 주석 0.9 내지 1.1몰, SnF_2 0.1 내지 0.3몰 및 루이스 염기 화합물 0.1 내지 0.5몰을 함유하는 것일 수 있다.

[0032] 페로브스카이트 전구체 용액의 농도는 특별히 한정되지 않으나, 안정적으로 재현성 있게 페로브스카이트층을 제조하는 측면에서, 페로브스카이트 전구체 용액은 유기할로겐화물 1몰에 대하여, 용매 500 ㎖ 내지 1.5ℓ를 사용할 수 있으며, 보다 좋게는 800 ㎖ 내지 1.2ℓ의 용매를 사용하는 것이 페로브스카이트층을 안정적으로 형성하며, SnF_2를 균일하게 분산 도핑함에 있어 바람직할 수 있다.

[0033] 본 발명의 일 예에 있어, 페로브스카이트 전구체 용액을 기재 상에 도포하고 열처리하여 페로브스카이트층을 형성하는 단계는 당업계에서 사용되는 통상적인 방법을 통해 수행할 수 있다.

[0034] 상세하게, 도포는 반도체 공정에서 사용되는 통상의 액상 도포 방법이면 사용 가능하나, 균일한 액의 도포, 대면적 처리의 용이성 측면에서 스핀 코팅를 이용하는 것이 바람직하다.

[0035] 스핀 코팅를 이용하여 페로브스카이트 전구체 용액을 도포하는 경우, 기재 상부에 페로브스카이트 전구체 용액의 막이 잔류할 수 있도록, 스핀 코팅 시 회전속도의 최대 rpm은 5000rpm을 상회하지 않는 것이 좋으며, 보다 안정적으로 스핀도포는 4000rpm 이하로 수행되는 것이 보다 좋고, 보다 더 안정적으로 3000rpm 이하로 수행되는 것이 좋다. 이때, 최대 5000rpm을 상회하지 않는 조건에서, 상이한 회전속도로 2회 이상으로 수행될 수 있으며, 이와 같은 경우 페로브스카이트층의 구조가 더욱 잘 조절될 수 있어서 좋다.

[0036] 상기, 도포된 페로브스카이트 전구체 용액의 건조(또는 어닐링)를 위한 열처리는 용액이 충분히 건조되며, 페로브스카이트 구조가 안정적으로 유지될 수 있는 온도라면 특별히 한정하지 않으며, 일 구체예로 열처리는 50 내지 300℃의 온도에서 10분 내지 4시간 동안 수행될 수 있으며, 보다 바람직하게는, 저온 공정인 50 내지 150℃의 온도에서 30분 내지 2시간 동안 수행될 수 있다. 이처럼 낮은 온도로 열처리를 수행함에도 불구 안정적인 페로브스카이트 구조를 가진 페로브스카이트층을 형성할 수 있으며, 페로브스카이트 구조 내 Sn의 빈 격자점(vacancy) 발생을 효과적으로 방지하여 태양전지의 효율을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0037] 페로브스카이트 전구체 용액의 도포 시, 본 발명자의 PCT/KR2013/008270 및 PCT/KR2013/008268에서 제공하는 반용매(anti-solvent)를 이용하는 방법 또한 사용될 수 있다. 상세하게, 기재 상에 페로브스카이트 전구체 용액이 도포되고, 도포된 페로브스카이트 전구체 용액의 용매가 모두 휘발 제거되지 않고 잔류하는 상태에서, 도포된 페로브스카이트 전구체 용액과 반용매를 접촉하는 방법을 사용할 수 있다. 구체적으로, 반용매의 도포는 스핀 코팅를 이용한 페로브스카이트 전구체 용액의 도포가 완료된 후 반용매의 도포가 순차적으로 이루어지거나, 페로브스카이트 전구체 용액을 기재 상에 주입한 후, 주입된 페로브스카이트 전구체 용액을 고르게 분산시키기 위해 회전 시키는 도중에 반용매를 재 주입할 수 있다. 반용매는 페로브스카이트가 용해되지 않는 유기용매를 의미할 수 있으며, 구체적으로, 반용매는 20℃ 1기압 하, 페로브스카이트의 용해도가 0.1 M 미만, 구체적으로 0.01 M 미만, 더욱 구체적으로 0.001 M 미만인 유기용매를 의미할 수 있다.

[0038] 보다 구체적으로, 반용매는 비극성 유기 용매일 수 있으며, 좋게는 유전율(ε; 상대유전율)이 20 이하, 실질적으로 유전율이 1 내지 20인 비극성 용매일 수 있다. 구체적인 일 예로, 반용매는 펜타인, 헥센, 사이크로헥센, 1,4-다이옥센, 벤젠, 톨루엔, 트리에틸 아민, 클로로벤젠, 에틸아민, 에틸에테르, 클로로폼, 에틸아세테이트, 아세틱엑시드, 1,2-다이클로로벤젠, tert-부틸알콜, 2-부탄올, 이소프로파놀 및 메틸에틸케톤에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 반용매를 이용하는 경우, 페로브스카이트 전구체 용액의

도포 및 반용매의 도포가 이루어진 후, 열처리가 수행될 수 있으며, 이러한 열처리는 상기 상술한 바와 동일하다.

[0039] 또한, 본 발명의 일 예에 따른 Sn계 페로브스카이트 태양전지의 제조방법은 페로브스카이트층을 형성하는 단계 외, 전자전달층, 정공전달층, 제1전극 및 제2전극을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0040] 상세하게, 본 발명의 일 예에 따른 Sn계 페로브스카이트 태양전지의 제조방법은 a) 제1전극 상부에 전자전달층을 형성하는 단계; b) 상기 전자전달층 상부에 페로브스카이트층을 형성하는 단계; c) 상기 페로브스카이트층 상부에 정공전달층을 형성하는 단계; 및 d) 상기 정공전달층 상부에 상기 제1전극의 대전극인 제2전극을 형성하는 단계;를 포함하여 수행될 수 있다.

[0041] 좋게는, a) 단계는 제1전극 상부에 다공성 금속산화물층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 즉, 보다 좋은 본 발명에 따른 태양전지의 제조방법은 제1전극 상부에 다공성 금속산화물층을 형성하여 다공성 전극(제1전극과 다공성 금속산화물층을 포함하는 구조를 지칭함)을 제조하는 단계; 유기할로겐화물, 할로겐화 주석, SnF_2, 루이스 염기 화합물 및 용매를 포함하는 페로브스카이트 전구체 용액을 다공성 전극 상에 도포하고 열처리하여 SnF_2가 도핑된 페로브스카이트층을 형성하는 단계; 상기 페로브스카이트층이 형성된 다공성 전극에 유기 정공전달물질이 용해된 정공전달 용액을 도포 및 건조하여 정공전달층을 형성하는 단계; 및 상기 정공전달층 상부에 상기 제1전극의 대전극인 제2전극을 형성하는 단계; 포함할 수 있으며, 상기 페로브스카이트층은 상기 페로브스카이트 전구체 용액에 함유된 유기할로겐화물과 할로겐화 주석의 몰비에 의해 그 형상이 제어될 수 있다.

[0042] 본 발명의 일 실시예에 있어, 전자전달층은 무기물일 수 있으며, 금속산화물을 포함할 수 있다. 전자전달층은 평평한 금속산화물층, 표면 요철을 갖는 금속산화물층, 박막형상의 일 금속산화물 표면에 동종 내지 이종의 금속산화물의 나노구조(금속산화물 나노와이어 및/또는 나노튜브를 포함함)가 형성된 복합구조의 금속산화물층 또는 다공성 금속산화물층일 수 있으며, 좋게는 금속산화물 입자에 의해 다공 구조를 갖는 다공성 금속산화물층일 수 있다. 표면 요철을 갖는 금속산화물층은 인위적인 스크래핑과 같은 물리적 힘에 의해 금속산화물층의 표면에 형성된 요철을 포함할 수 있으며, 열적 및/또는 화학적 에칭(인위적인 부분 에칭)에 의해 금속산화물층의 표면에 형성된 요철을 포함할 수 있다. 나아가, 표면 요철은 단순히 높은 표면 거칠기를 갖는 것으로 한정되어 해석될 수 없다. 일 예로, 화학적 에칭시 에칭 마스크를 사용하여 금속산화물층 표면에 인위적으로 요철 구조를 형성시킨 것 또한 포함하여 해석되어야 한다.

[0043] 일정한 두께의 전자전달층을 가정할 때, 페로브스카이트층과의 접촉 계면 면적을 향상시키며, 원활한 전자전달이 가능한 바람직한 구조는 전자전달층이 다공성 금속산화물층인 경우이다. 이에 따라, 전자전달층으로 특히 바람직한 구조인 다공성 금속산화물층을 주로하고, 다공성 금속산화물층이 형성된 제1전극을 포함하는 구조를 다공성 전극으로 지칭하여, 본 발명에 따른 바람직한 태양전지의 일 실시예들을 상술한다. 이때, 다공성 금속산화물층은 금속산화물 입자들을 포함할 수 있으며, 이러한 입자들 사이의 빈 공간에 의해 열린 다공 구조를 가질 수 있다.

[0044] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지의 제조방법에 있어, 다공성 전극 제조단계(a) 단계)는 제1전극 상부에 다공성 금속산화물층을 형성함으로써 이루어질 수 있다.

[0045] 이때, 상기 제1전극은 딱딱한(rigid) 기판 또는 유연성(flexible) 기판인 투명 기판에 물리적 증착(physical vapor deposition) 또는 화학적 증착(chemical vapor deposition)을 이용하여 형성될 수 있으며, 열 증착(thermal evaporation)에 의해 형성될 수 있다. 기판의 일 예로, 딱딱한 기판은 유리 기판을 포함할 수 있으며, 유연성 기판은 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET); 폴리에틸렌나프탈레이트 (PEN): 폴리이미드(PI); 폴리카보네이트(PC); 폴리프로필렌(PP); 트리아세틸셀룰로오스(TAC); 또는 폴리에테르술폰(PES) 등을 포함할 수 있다.

[0046] 상기 제1전극은 상기 다공성 금속산화물층과 오믹 접합되는 투명 전도성 전극이면 무방하다. 일 예로, 투명 전도성 전극은 불소 함유 산화주석(FTO; Fluorine doped Tin Oxide), 인듐 함유 산화주석(ITO; Indium doped Tin Oxide), ZnO, CNT(카본 나노튜브), 그래핀(Graphene) 및 이들의 복합물에서 하나 이상 선택된 것일 수 있다.

[0047] 보다 구체적으로, a) 단계의 다공성 전극은 제1전극 상부에 금속산화물 입자를 함유한 슬러리를 도포하고, 도포된 슬러리층을 건조 및 열처리하여 제조될 수 있다. 상기 슬러리의 도포는 스크린 프린팅(screen printing); 스핀코팅 (Spin coating); 바-코팅(Bar coating); 그라비아-코팅(Gravure coating); 블레이드 코팅(Blade coating); 및 롤-코팅(Roll coating);에서 하나 이상 선택된 방법으로 수행될 수 있다.

[0048] 다공성 금속산화물층의 비표면적 및 열린 기공 구조에 영향을 미치는 주 인자는 금속산화물 입자의 평균 입자

크기와 열처리 온도이다. 금속산화물 입자의 평균 입자 크기는 5 내지 500 ㎚일 수 있으며, 열처리는 공기 중에서 200 내지 600 ℃로 수행될 수 있다.

[0049] 다공성 금속산화물층 형성단계에서 도포된 슬러리가 건조된 후 열처리되어 제조되는 다공성 금속산화물층의 두께가 좋게는 50 ㎚ 내지 10 ㎛, 보다 좋게는 50 ㎚ 내지 5 ㎛, 보다 더 좋게는 50 ㎚ 내지 1 ㎛, 보다 더욱 좋게는 50 내지 800 ㎚, 보다 더욱 더 좋게는 50 내지 600 ㎚, 보다 더더욱 좋게는 100 내지 600 ㎚, 가장 좋게는 200 내지 600 ㎚가 되도록 슬러리의 도포 두께가 조절될 수 있다.

[0050] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, a) 단계 후 및 b) 단계 전, 상기 금속산화물 입자의 금속 원소를 함유하는 금속 전구체 용해액에 다공성 전극을 함침하는 후처리 단계가 더 수행될 수 있다.

[0051] 상기 후처리 단계의 금속 전구체는 금속 염화물, 금속 불화물, 금속 요오드화물을 포함하는 금속 할라이드일 수 있으며, 상기 금속 전구체의 금속은 Ti, Zn, In, Sn, W, Nb, Mo, Mg, Zr, Sr, Yr, La, V, Al, Y, Sc, Sm, Ga 및 In에서 하나 또는 둘 이상 선택된 금속일 수 있으며, 금속산화물 입자의 금속과 동일한 금속 또는 상이한 금속일 수 있다.

[0052] 상기 금속 전구체 용해액은 금속 전구체가 10 내지 200 mM의 저농도로 용해된 액일 수 있으며, 상기 함침이 6 내지 18시간동안 수행된 후 다공성 전극을 분리 회수함으로써 수행될 수 있다.

[0053] 상기 후처리에서 제1전극 상 금속 산화물 입자를 함유하는 슬러리를 도포한 후 열처리에 의해 제조되는 다공성 전극을 매우 묽은 금속 전구체 용해액에 방치하면 시간이 증가함에 따라 상온에서도 가수 분해에 의해 매우 작은 금속 산화물 입자가 다공성 금속산화물층의 금속산화물 입자에 부착되어 생성될 수 있다.

[0054] 이러한 후처리에 의해 생성된 매우 미세한 금속 산화물 입자들(후처리 입자)은 결함(defect)이 상대적으로 많은 다공성 금속산화물층의 입자와 입자 사이 등에 존재하게 되어 다공성 구조를 갖는 전극의 전자 흐름을 좋게 하고 소멸을 방지하여 소자의 효율을 증가시키며, 또한 다공성 전극의 비표면적을 증가시켜 페로브스카이트층의 부착량을 증가시킬 수도 있다.

[0055] 이때, 상기 다공성 금속산화물층 형성단계가 수행되기 전, 금속산화물의 박막을 상기 제1전극 상에 형성하는 단계(박막 형성단계)가 더 수행될 수 있다. 상기 박막 형성단계는 통상의 반도체 공정에서 사용되는 화학적 또는 물리적 증착에 의해 수행될 수 있으며, 분무 열분해법(SPM; spray pyrolysis method)에 의해 수행될 수 있다.

[0056] 상기 금속산화물 박막의 물질은 예를 들면 Ti산화물, Zn산화물, In산화물, Sn산화물, W산화물, Nb산화물, Mo산화물, Mg산화물, Zr산화물, Sr산화물, Yr산화물, La산화물, V산화물, Al산화물, Y산화물, Sc산화물, Sm산화물, Ga산화물, In산화물, 및 SrTi산화물 및 이들의 복합물 중에서 하나 이상 선택된 물질일 수 있으며, 상기 다공성 금속산화물층의 금속산화물 입자와 동일 내지 상이한 물질일 수 있다.

[0057] a) 단계에서 제1전극에 다공성 금속산화물층을 형성하여 복합층 혹은 다공성 전극을 제조한 후, 페로브스카이트층 형성 단계가 수행될 수 있다. 이는 앞서 상술한 바와 동일한 바, 자세한 설명은 생략한다.

[0058] 다음으로, 페로브스카이트층이 형성된 다공성 전극 상부에 정공전달층 형성 단계가 수행될 수 있다.

[0059] 정공전달층 형성 단계는 페로브스카이트층이 형성된 다공성 전극 상부를 덮도록 유기 정공전달물질을 함유하는 용액(이하, 유기 정공전달 용액)을 도포 및 건조하여 수행될 수 있다. 상기 도포는 스핀 코팅에 의해 수행될 수 있다. 유기 정공전달물질(유기 정공전달층)의 두께는 10 내지 500 ㎚일 수 있다.

[0060] 정공전달층 형성을 위해 사용되는 용매는 유기 정공전달물질이 용해되며, 페로브스카이트층 및 다공성 전극의 물질과 화학적으로 반응하지 않는 용매이면 무방하다. 일 예로, 정공전달층 형성을 위해 사용되는 용매는 무극성 용매일 수 있으며, 실질적인 일 예로, 톨루엔(toluene), 클로로폼(chloroform), 클로로벤젠(chlorobenzene), 다이클로로벤젠(dichlorobenzene), 애니솔(anisole), 자일렌(xylene) 및 6 내지 14의 탄소수를 가지는 탄화수소계 용매로부터 하나 또는 둘 이상 선택되는 용매일 수 있다.

[0061] 정공전달층 형성 단계에서 사용되는 유기 정공전달물질은 티오펜계, 파라페닐렌비닐렌계, 카바졸계 및 트리페닐아민계에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.

[0062] 좋게는, 유기 정공전달물질은 티오펜계 및 트리페닐아민계에서 하나 또는 둘 이상 선택된 것이 바람직하며, 보다 좋게는 트리페닐아민계일 수 있다. 이를 통해 페로브스카이트 구조의 광흡수체와의 에너지 매칭에 의해 보다 향상된 광전변환효율을 얻을 수 있다.

[0063] 상세하게, 상기 유기 정공전달물질은 P3HT(poly[3-hexylthiophene]), MDMO-PPV(poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxyl)]-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 ([2,2′ ,7,7,7′ -tetrkis (N,N-di-p-methoxyphenyl amine)-9,9,9′ -spirobi fluorine]), CuSCN, CuI, 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-diethylhexyloxyl) 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-dioctylsilafluorene)-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 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있다. 상기의 화합물명은 이 분야에서 통상적으로 사용되는 약어로만 표현될 수 있다.

[0064] 정공전달층 형성 단계에서, 유기 정공 용액은 TBP(tertiary butyl pyridine), LiTFSI(Lithium Bis(Trifluoro methanesulfonyl)Imide), HTFSI (bis(trifluoromethane) sulfonimide), 2,6-lutidine 및 Tris(2-(1H-pyrazol-1-yl)pyridine)cobalt(III)에서 하나 또는 둘 이상 선택된 첨가제를 더 함유할 수 있다. 유기 정공 용액이 상기 첨가제를 함유함으로써, 필 팩터(fill factor) 혹은 단락전류 혹은 개방전압을 증가시킬 수 있다. 이때, 첨가제는 유기 정공 용액에 함유되는 유기 정공전달물질 1g 당 0.05 내지 100 ㎎ 첨가될 수 있다.

[0065] 정공전달층 형성 단계가 수행된 후, 제2전극을 형성하는 단계가 수행될 수 있다. 제2전극은 반도체 공정에서 사용되는 통상의 금속 증착 방법을 통해 수행되면 족하다. 일 예로, 제2전극은 물리적 증착(physical vapor deposition) 또는 화학적 증착(chemical vapor deposition)을 이용하여 형성될 수 있으며, 열 증착(thermal evaporation)에 의해 형성될 수 있다. 상기 제2전극은 다공성 전극의 대전극으로 태양전지 분야에서 통상적으로 사용되는 전극물질이면 무방하다. 실질적인 일 예로, 제2전극은 금, 은, 백금, 팔라듐, 구리, 알루미늄, 탄소, 황화코발트, 황화구리, 산화니켈 및 이들의 복합물에서 하나 이상 선택된 물질일 수 있다.

[0066] 이상에서 상술한 방법으로 제조된 Sn계 페로브스카이트 태양전지는 하기 화학식 3으로 표시되는 페로브스카이트 구조를 가지는 광흡수체를 포함하고, SnF_2가 도핑된 페로브스카이트층을 포함하는 것이 바람직하며, 이때, Sn은 페로브스카이트 구조에서 단위셀(unit cell)의 중심에 위치하며, X는 단위셀의 각 면 중심에 위치하여, Sn을 중심으로 옥타헤드론(octahedron) 구조를 형성하고, A는 단위셀의 각 코너(corner)에 위치할 수 있다.

[0067] [화학식 3]

[0068] $ASnX_3$

[0069] 상기 화학식 3에서, A는 Cs^+ 또는 유기양이온이며; X는 Br^-, Cl^- 또는 I^-이다.

[0070] 바람직하게, A는 유기양이온일 수 있으며, 구체적으로 유기양이온은 $(R^1R^2R^3R^4N)^+$ 또는 $(R^5R^6N=CH-NR^7R^8)^+$이며, 이때, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7 및 R^8는 서로 독립적으로 수소, C1-20의 선형 또는 분지형 알킬일 수 있고, X는 Br^- 또는 I^-일 수 있다. 보다 바람직하게는, 유기양이온은 $(R^1R^2R^3R^4N)^+$ 또는 $(R^5R^6N=CH-NR^7R^8)^+$이며, 이때, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7 및 R^8는 서로 독립적으로 수소, C1-10의 선형 또는 분지형 알킬일 수 있고, X는 I^-일 수 있다. 이를 만족하는 페로브스카이트 구조의 광흡수체를 형성함으로써 태양전지의 효율을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0072] 이하, 실시예를 통해 본 발명에 따른 Sn계 페로브스카이트 태양전지의 제조방법에 대하여 더욱 상세히

설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.

[0073] 또한 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 또한 명세서에서 특별히 기재하지 않은 첨가물의 단위는 중량%일 수 있다.

[0074] [제조예 1]

[0075] $CH(NH_2)_2I$ (1 mmol)와 SnI_2 (1 mmol)를 디메틸포름아미드와 디메틸설폭사이드(디메틸포름아미드:디메틸설폭사이드=4:1의 부피비)의 혼합용매 1 ㎖에 용해한 후, SnF_2 (0.1 mmol)과 피라진 (0.1 mmol)을 순차적으로 첨가하여 페로브스카이트 전구체 용액을 제조하였다.

[0076] [제조예 2 내지 10]

[0077] 하기 표 1에 기재된 루이스 염기 화합물을 사용하여 제조예 1과 동일한 방법으로 페로브스카이트 전구체 용액을 제조하였으며, $CH(NH_2)_2I$, SnI_2, SnF_2 및 혼합용매는 제조예 1과 동일하게 사용하였다.

[0078] [비교제조예 1]

[0079] 루이스 염기 화합물을 첨가하지 않은 것을 제외한 모든 조성 및 함량을 제조예 1과 동일하게 하였다.

표 1

[0080]

	루이스 염기 화합물
제조예 1	피라진 (pyrazine)
제조예 2	피리딘 (pyridine)
제조예 3	싸이오펜 (thiophene)
제조예 4	테트라하이드로싸이오펜 (tetrahydrothiophene)
제조예 5	퓨란 (furan)
제조예 6	테트라하이드로퓨란 (tetrahydrofuran)
제조예 7	피리미딘 (pyrimidine)
제조예 8	피리다진 (pyridazine)
제조예 9	퀴녹살린 (quinoxaline)
제조예 10	퀴놀린 (quinoline)
비교제조예 1	-

[0082] [실시예 1 내지 10, 및 비교예 1]

[0083] 불소 함유 산화주석이 코팅된 유리 기판(FTO; F-doped SnO_2, 8 ohms/㎠, Pilkington, 이하 FTO 기판(제1전극)) 위에 약 60 ㎚ 두께의 치밀한 구조의 TiO_2 박막을 분무 열분해법으로 제조하였다. 상기 분무 열분해는 20 mM의 TAA (Titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate))(in 에탄올) 용액을 이용하여 수행되었으며, 450℃로 유지된 열판위에 올려진 FTO 기판위에 3초간 분무하고 10초간 정지하는 방법을 되풀이하는 방법으로 두께를 조절하였다.

[0084] 평균 입자크기 50 ㎚의 TiO_2 분말 (TiO_2 기준으로 1 중량%가 용해된 titanium peroxocomplex 수용액을 250℃에서 12시간 수열처리하여 제조)에 에틸 셀룰로오스(ethyl cellulose)가 10 중량%로 에탄올에 용해된 에틸 셀룰로오스 용액을 TiO_2 1g당 5 ㎖ 첨가하고, 테르피놀(terpinol)을 TiO_2 1 g당 5 g 첨가하여 혼합한 후, 에탄올을 감압 증류법으로 제거하여 TiO_2 분말 페이스트를 제조하였다.

[0085] FTO 기판의 TiO_2 박막 위에, 제조된 TiO_2 분말 페이스트를 50초 간 2000rpm으로 스핀 코팅하고 500℃에서 60분 동안 열처리한 후, 60℃의 30 mM $TiCl_4$ 수용액에 열처리된 기판을 담그고, 약 30분 동안 방치한 후, 탈이온수와 에탄올로 세척 및 건조하고 다시 500℃에서 30분 동안 열처리하여, 두께가 400 ㎚인 다공성 금속산화물층을 제

조하였다.

[0086] 제조된 다공성 금속산화물층에 상기 제조예 1 내지 10, 또는 비교제조예 1에서 제조된 페로브스카이트 전구체 용액을 1000rpm으로 10초, 5000rpm으로 50초 동안 스핀코팅하고, 60℃의 온도로 60분 동안 어닐링하여 페로브스카이트층을 형성하였다. 이때, 두 번째 스핀코팅 시, 1 ㎖의 톨루엔을 1차 스핀 코팅된 페로브스카이트 전구체 용액 상에 투하하였다.

[0087] 상기의 페로브스카이트층이 형성된 기판 위에 비스(트리플루오로메탄)설폰이미드/아세토니트릴(509 ㎎/㎖)와 2,6-루티딘을 함유하는 spiro-MeOTAD/클로로벤젠(72.3 ㎎/㎖) 용액을 3000rpm으로 30초 동안 스핀코팅하여 정공 전달층을 형성하였다.

[0088] 끝으로, 정공전달층의 상부에 고진공($5x10^{-6}$ torr 이하)의 열 증착기(thermal evaporator)로 Au를 진공증착하여, 두께가 약 60 ㎚인 Au 전극(제2전극)을 형성하였으며, 유효 활성 면적(effective active area)은 0.16 ㎠로 고정하였다.

[0089] 제조된 태양전지의 전류-전압 특성을 측정하기 위해, 인공태양장치(ORIEL class A solar simulator, Newport, model 91195A)와 소스-미터(source-meter, Kethley, model 2420)를 사용하였다.

표 2

[0090] 태양전지 성능 평가

	개방 전압 (V)	단락전류 밀도 (㎃/㎠)	성능지수 (%)	발전효율 (%)
실시예 1	0.291	24.5	55.0	4.0
실시예 2	0.428	12.9	55.9	3.1
실시예 3	0.247	23.0	51.7	3.0
실시예 4	0.270	23.7	51.1	3.3
실시예 5	0.272	24.4	52.7	3.5
실시예 6	0.257	23.6	51.8	3.2
실시예 7	0.271	23.8	50.7	3.3
실시예 8	0.274	22.7	51.6	3.2
실시예 9	0.257	23.1	49.0	3.0
실시예 10	0.285	25.0	51.1	3.6
비교예 1	0.242	22.9	48.5	2.7

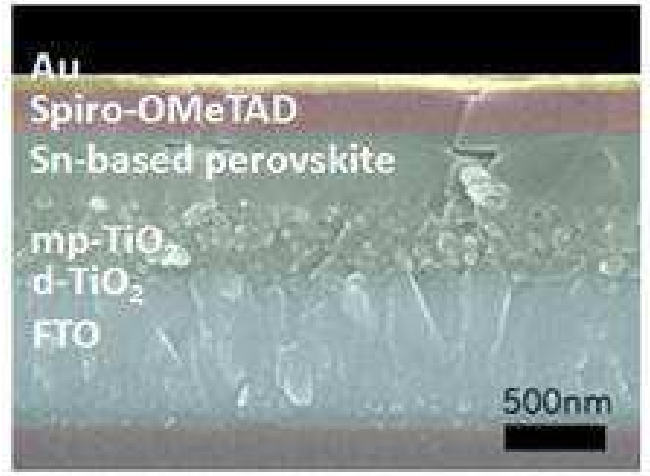
[0092] 표 1에서 알 수 있듯이, 루이스 염기 화합물을 페로브스카이트 전구체 용액에 첨가한 실시예 1 내지 10의 경우, 비교예 1에 비하여 성능지수 및 발전효율이 향상된 것을 확인 할 수 있다. 이는 SnF_2와 함께 루이스 염기 화합물을 사용함으로써 페로브스카이트 전구체 용액 내 용매에 대한 SnF_2의 용해도가 향상됨으로써 페로브스카이트층 제조 시, SnF_2가 균일하게 분산 도핑되며, 이에 따라 SnF_2의 Sn^{2+}가 페로브스카이트 구조 내 Sn^{2+} 대신 산화되어, 페로브스카이트 구조를 안정적으로 유지하게 됨에 따른 결과이다.

[0094] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 비교예에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

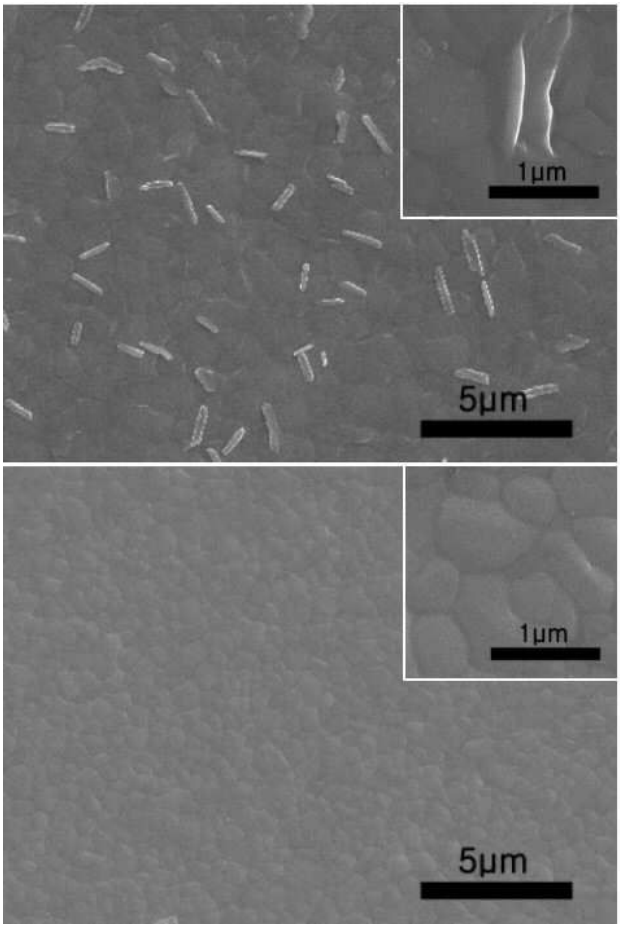
[0095] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

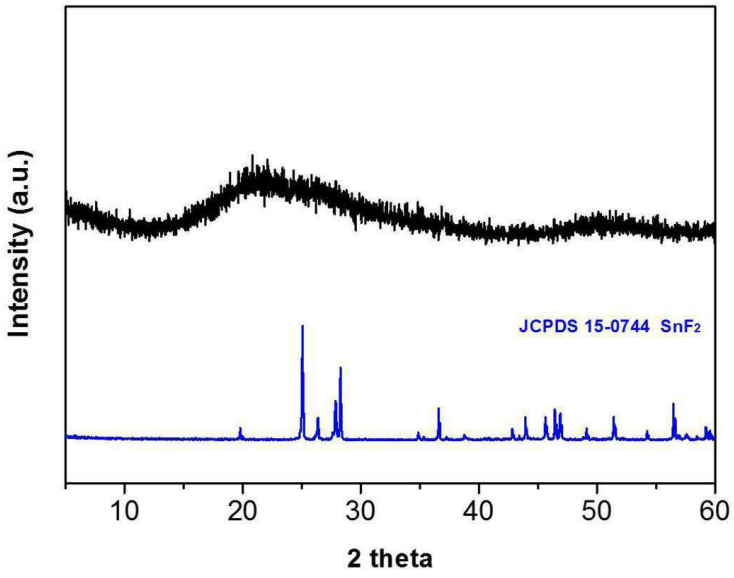
도면1


Au
Spiro-OMeTAD
Sn-based perovskite
mp-TiO2
d-TiO2
FTO
500nm

도면2


1μm
5μm
1μm
5μm

도면3


Intensity (a.u.)
JCPDS 15-0744 SnF2
10
20
30
40
50
60
2 theta

도면4


SnF2
SnF2-
pyrazine
adduct