



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0050456
(43) 공개일자 2016년05월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/0352 (2006.01) H01L 31/04 (2014.01)
(21) 출원번호 10-2014-0148571
(22) 출원일자 2014년10월29일
심사청구일자 2014년10월29일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
김동환
서울특별시 서초구 사평대로20길 76 (반포동, 효성빌라) 1-104
이해석
경기도 용인시 기흥구 동백중앙로 312 (중동, 백현마을동일하이빌아파트) 2104동 302호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이동건

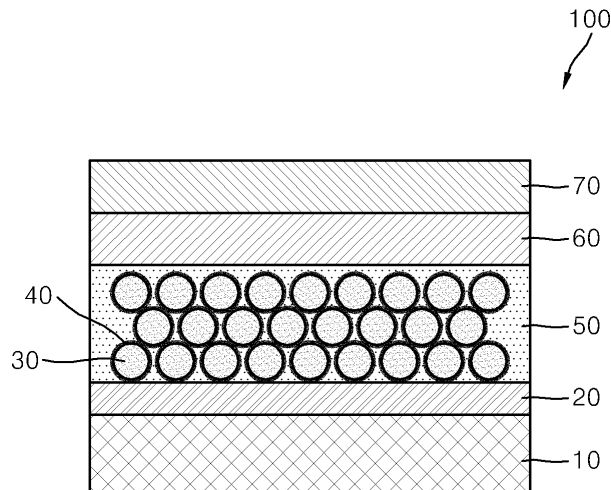
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 페로브스카이트와 염료를 이용한 태양전지 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 광 흡수층에서 흡수되는 광의 파장영역 및 광 흡수량이 향상되도록 구조가 개선된 태양전지 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 태양전지는 전도성 투명 기판을 포함하는 제1전극과, 상기 제1전극 상에 형성되는 블로킹층과, 상기 블로킹층 상에 형성된 광 흡수층과, 상기 광 흡수층이 형성된 제1전극에 대향하며 배치되는 제2전극과, 상기 제2전극과 상기 광 흡수층 사이에 형성되는 정공전달층을 포함하며, 상기 광 흡수층은, 유기염료 및 무기염료 중 적어도 어느 하나를 포함하는 제1염료와, 페로브스카이트 염료를 포함한다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

강윤목

경기도 수원시 팔달구 중부대로223번길 54-13 (우만동, 우만주공2단지아파트) 202동 1008호

이승훈

서울특별시 동대문구 약령사로 7 (제기동)

김성탁

광주광역시 서구 엄화로40번길 20 (화정동, 럭키아파트) 3동 802호

정태원

서울특별시 강동구 천중로 253 (길동, 신동아아파트)32동 408호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20138520011170

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 에너지기술평가원(KETEP) 글로벌협력실

연구사업명 에너지국제공동연구사업

연구과제명 페로브스카이트 나노융합 실리콘 태양전지 기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2013.12.01 ~ 2014.11.30

명세서

청구범위

청구항 1

전도성 투명 기판을 포함하는 제1전극;

상기 제1전극 상에 형성되는 블로킹층;

상기 블로킹층 상에 형성된 광 흡수층;

상기 광 흡수층이 형성된 제1전극에 대향하며 배치되는 제2전극; 및

상기 제2전극과 상기 광 흡수층 사이에 형성되는 정공전달층;을 포함하며,

상기 광 흡수층은,

유기염료 및 무기염료 중 적어도 어느 하나를 포함하는 제1염료와, 페로브스카이트 염료를 포함하는 것을 특징으로 하는 태양전지.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 광 흡수층은,

표면에 상기 제1염료가 흡착된 다공성 금속산화물층과, 상기 다공성 금속산화물층 상에 형성된 상기 페로브스카이트 염료층을 포함하는 것을 특징으로 하는 태양전지.

청구항 3

전도성 투명 기판을 포함하는 제1전극;

상기 제1전극 상에 형성되는 블로킹층;

상기 블로킹층 상에 형성된 광 흡수층;

상기 광 흡수층이 형성된 제1전극에 대향하며 배치되는 제2전극; 및

상기 제2전극과 상기 광 흡수층 사이에 형성되는 정공전달층;을 포함하며,

상기 광 흡수층은,

다공성 금속산화물층과, 상기 다공성 금속산화물층 상에 형성된 상기 페로브스카이트 염료층을 포함하되, 상기 다공성 금속산화물층의 표면에는 상기 다공성 금속산화물과는 다른 종류의 금속산화물이 코팅되어 있는 것을 특징으로 하는 태양전지.

청구항 4

블로킹 층을 형성한 투명 전도성 기판에 다공성 금속산화물층을 형성하는 단계;

상기 다공성 금속산화물층에 유기염료 및 무기염료 중 적어도 어느 하나를 포함하는 제1염료를 흡착시키는 단계;

상기 제1염료를 흡착한 다공성 금속산화물층에 페로브스카이트 염료를 증착하는 단계;

상기 증착된 페로브스카이트 염료 상에 정공전달층을 증착하는 단계; 및

상기 정공전달층 상에 상대전극을 증착하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 태양전지 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 태양전지 및 그 제조방법에 관한 것, 더욱 상세하게는 다중 광 흡수층 구조를 사용한 태양전지 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 화석 에너지 자원이 고갈되고 지구 온난화 문제가 대두되면서, 환경오염을 줄이고 화석 에너지를 대체할 수 있는 에너지원 개발에 많은 연구가 되고 있으며 이 중 태양광을 이용한 태양 에너지는 무한히 이용할 수 있어 특히 많은 연구가 진행되고 있다.

[0003] 태양광을 이용한 태양전지는 광기전력 효과(photovoltaic effect)를 이용하여 빛 에너지를 전기 에너지로 변환시키는 장치로 실리콘 태양전지가 대표적이며, 최근에는 낮은 제조 단가를 갖는 염료 감응 태양전지가 연구되고 있다.

[0004] 염료감응 태양전지는 1991년 스위스의 그레첼 교수팀에서 발표한 것으로(미국등록특허 제5350644호) 빛이 입사하는 한쪽 전극에는 다공성 금속산화물에 광 흡수층인 염료를 흡착시키고 다른 전극과 서로 마주보게 접합 후 사이에 전해질을 충전하여 구동하는 전기화학 태양전지이다.

[0005] 염료감응 태양전지로 빛이 입사하면 광 흡수층인 염료가 태양빛을 흡수하여 전자를 여기(excitation)시키고 여기된 전자는 다공성 금속산화물의 전도대로 이동한다. 이동된 전자는 전극을 통해 빠져나가 외부 회로를 돌며 전기 에너지를 전달 한 후 상대 전극으로 이동하게 된다. 두 전극 사이에 충전되어 있는 전해질에 의하여 상대 전극과 전해질 사이에서는 전해질이 전자를 공급받게 되고, 염료와 전해질 사이에서는 염료가 전해질로부터 전자를 공급받게 되어 산화 환원 반응에 의해 염료감응 태양전지는 구동하게 된다.

[0006] 최근 연구되고 있는 염료감응 태양전지는 단일 염료의 흡수 파장 영역을 개선하고 보다 넓은 광 흡수를 위하여 둘 이상의 염료를 섞어 다공성 금속산화물에 흡착시키는 구조를 보여 왔다. 최대 흡수 파장 영역이 다른 둘 이상의 염료를 이용하면 광범위한 파장 영역의 광을 흡수할 수 있는 장점이 있기 때문에, 이를 염료감응 태양전지에 적용한다면 높은 광전류 값을 얻을 것이라 기대하고 있다. 하지만 단순히 둘 이상의 염료를 섞어 염료감응 태양전지에 적용하는 것은, 두 염료를 섞어서 이용하는 과정에서 서로 다른 염료 사이의 반응에 의한 구조적, 광학적 특성이 변할 수 있는 이유 때문에 문제점을 드러내고 있다.

[0007] 한편, 광 흡수층으로 페로브스카이트 염료를 활용하려는 특허(대한민국 등록특허 10-1172374)가 출원된 바 있다. 도 1을 참조하면, 종래의 태양전지는 제1전극, 광 흡수층, 전해질층 및 제2전극으로 구성되며, 이때 광 흡수층은 페로브스카이트 염료로 구성된다. 하지만, 이와 같이 페로브스카이트 염료만으로는 광흡수 효율을 향상시키는 데에는 한계가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 10-1172374

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 광 흡수층에서 흡수되는 광의 파장영역 및 광 흡수량이 향상되도록 구조가 개선된 태양전지 및 그의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명에 따른 태양전지는 전도성 투명 기판을 포함하는 제1전극과, 상기 제1전극 상에 형성되는 블로킹층과, 상기 블로킹층 상에 형성된 광 흡수층과, 상기 광 흡수층이 형성된 제1전극에 대향하며 배치되는 제2전극과, 상기 제2전극과 상기 광 흡수층 사이에 형성되는 정공전달층을 포함하며, 상기 광 흡수층은, 유기염료 및 무기염료 중 적어도 어느 하나를 포함하는 제1염료와, 페로브스카이트 염료를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0011] 본 발명에 따르면, 상기 광 흡수층은, 표면에 상기 제1염료가 흡착된 다공성 금속 산화물층과, 상기 다공성 금속 산화물층 상에 형성된 상기 페로브스카이트 염료층을 포함한다.

[0012] 본 발명에 따른 태양전지 제조방법은 블로킹 층을 형성한 투명 전도성 기판에 다공성 금속산화물층을 형성하는 단계와, 상기 다공성 금속산화물층에 유기염료 및 무기염료 중 적어도 어느 하나를 포함하는 제1염료를 흡착시키는 단계와, 상기 제1염료를 흡착한 다공성 금속산화물층에 페로브스카이트 염료를 증착하는 단계와, 상기 증착된 페로브스카이트 염료 상에 정공전달층을 증착하는 단계와, 상기 정공전달층 상에 상대전극을 증착하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 따르면, 넓은 파장대의 광을 흡수할 수 있으며, 그 결과 태양전지의 효율이 향상된다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 종래의 페로브스카이트 염료를 사용한 태양전지의 개략적인 구성도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지의 개략적인 구성도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지 제조방법의 흐름도이다.

도 4는 염료 별 흡수되는 광을 파장 영역을 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 태양전지와, 종래의 태양전지의 효율을 비교한 그래프이다.

도 6은 종래 태양전지의 문제점을 설명하기 위한 도면이다.

도 7은 광흡수층이 금속산화물과 페로브스카이트 염료로 이루어진 경우(도 7의 (a))와, 광 흡수층이 금속산화물, 제1염료 및 페로브스카이트 염료로 이루어진 경우(도 7의 (b))에서 정공이 전달되는 과정을 나타낸 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 태양전지 및 태양전지 제조방법에 관하여 설명한다.

[0016] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지의 개략적인 구성도이며, 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지 제조방법의 흐름도이며, 도 4는 염료 별 흡수되는 광을 파장 영역을 나타낸 그래프이며, 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 태양전지와, 종래의 태양전지의 효율을 비교한 그래프이다.

[0017] 도 2 내지 도 5를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지는 아래와 같은 과정을 통해 제조된다.

[0018] 먼저, 도 3의 (a)에 도시된 바와 같이, 일반적인 투명 전도성 기판을 포함하는 제1전극(10) 위에 금속 산화물 나노입자를 코팅 한 후 열처리를 하여 블로킹 층(20)을 형성한다. 블로킹 층(20)은 제1전극(10) 상에 금속 산화물 나노입자를 코팅한 후 공기 중에서 450 ~ 550℃에서 10 내지 60분 열처리, 바람직하게 450~500℃에서 10 내지 30 분 열처리함으로써 형성할 수 있다.

[0019] 다음으로, 도 3의 (b)에 도시된 바와 같이, 블로킹 층(20) 위에 금속산화물 나노입자를 포함한 금속산화물 페이스트를 도포(코팅)한 후, 열처리를 하여 다공성 금속산화물층(30)을 형성한다. 이때, 열처리는 공기 중에서 450~550℃에서 10 내지 120 분 열처리, 바람직하게는 500~550℃에서 30 내지 60 분간 열처리하는 것이 좋다.

[0020] 이후, 도 3의 (c)에 도시된 바와 같이, 다공성 금속산화물층(30)에 제1염료(40)를 흡착시킨다. 제1염료(40)는 적외선, 가시광선, 자외선 파장 영역 내에서 광 흡수가 가능한 물질을 포함하며, 무기 염료 및 유기 염료를 중 적어도 하나의 염료를 포함한다. 바람직하게는 루테튬(Ru) 계열의 염료를 사용하는 것이 좋다. 또한, 다공성 금속산화물층에 염료를 흡착하는 방법은, 일반적인 염료감응 태양전지에서 사용하는 방법, 예를 들어 다공성 금속산화물층을 제1염료에 침지하는 방식이 이용될 수 있다. 그리고, 이와 같이 제1염료를 흡착하면, 다공성 금속산화물의 표면에 제1염료가 흡착된다.

[0021] 다음으로, 도 3의 (d)에 도시된 바와 같이, 제1염료가 흡착된 다공성 금속산화물층에 페로브스카이트 염료(50)를 코팅한다. 페로브스카이트 염료(50)는 적외선, 가시광선, 자외선 파장 영역 내에서 광흡수를 하는

물질이며, 바람직하게는 ABX_3 구조를 갖으면서 A는 C_nH_{2n+1} 의 알킬기이고, B는 Pb, Sn, Ti, Nb, Zr, Ce로 중 어느 하나이며, X는 할로젠인 물질인 것이 좋다. 페로브스카이트 염료를 코팅(증착)하는 방법은, AX와 BX_2 를 AX : $BX_2 = 1 : 1$ 비율로 유기 용매에 용해하고, 이 유기 용매를 다공성 금속산화물층 상에 코팅(도포)한 후 40~160℃에서 열처리함으로써 페로브스카이트 염료층을 형성할 수 있다.

[0022] 다른 방법으로는, BX_2 를 먼저 유기 용매에 용해하여 다공성 금속산화물층에 코팅한 후 40~120~160℃에서 열처리하고, 이후 유기 용매에 용해된 AX를 코팅한 후 40~160℃에서 열처리하면 페로브스카이트 염료층이 형성된다. 일례로, CH_3NH_3I 와 PbI_2 로 $CH_3NH_3PbI_3$ 페로브스카이트 염료를 형성하여 증착할 수 있다.

[0023] 이후, 도 3의 (e)에 도시된 바와 같이, 페로브스카이트 염료층 상에 정공전달층(60)을 코팅한다. 정공전달층(60)은 단분자 또는 고분자 물질을 포함한다. 예를 들어 2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-p-methoxyphenylamine) 9,9-bifluorene(spiro-OMeTAD) 또는 poly-triarylamine(PTAA)을 포함할 수 있다. 또한, 정공전달층의 첨가물질로 Li 계열 도펀트, Co 계열 도펀트, 4-tert-butylpyridine(TBP)를 포함할 수 있다. 예를 들어, 정공전달 물질에 Li-bis(trifluoromethanesulfonyl) imide (Li-TFSI)와 TBP의 혼합하여 사용할 수 있다. 정공전달물질은 유기 용매에 용해한 후, 페로브스카이트 염료층 상에 코팅한다.

[0024] 마지막으로, 도 3의 (f)에 도시된 바와 같이, 정공전달층(60) 상에 제2전극(상대전극)(70)을 증착함으로써 태양전지를 제작할 수 있다. 제2전극은 Pt, Pd, Au, Cu, Cr, Co, Ti, Al, Ag, Fe, Cd, In, Mg 및 이들의 조합으로 이루어지는 것을 포함할 수 있다. 또한, 제2전극의 물질을 선택할 때에는 정공전달층과 상대전극의 일함수를 고려하여 정공이 정공전달층을 이동하여 상대전극에 손실없이 도달할 수 있도록 하여야 한다. 그리고, 제2전극(70)은 스크린 인쇄법, 진공 열 증착법, 전자빔 증착법, 도금, 스퍼터링 등의 방식으로 증착할 수 있다.

[0025] 상술한 과정을 통하면, 도 2에 도시된 태양전지(100)를 제조할 수 있다.

[0026] 이때, 도 4에 도시된 바와 같이, 각 염료마다 광흡수 특성(즉, 흡수되는 광의 파장 영역 및 각 파장 영역에서의 흡수율)이 서로 상이하다. 참고로, 도 4에서 N719 및 TH304는 제1염료의 종류이다.

[0027] 따라서, 본 발명과 같이 제1염료와 페로브스카이트 염료를 광 흡수층에 사용하면, 어느 하나의 염료(제1염료 또는 페로브스카이트 염료)만을 사용할 때보다, 보다 더 효율적으로 광을 흡수할 수 있으며, 그 결과 태양전지의 효율이 향상된다.

[0028] 즉, 도 5에 도시된 바와 같이 페로브스카이트 염료($CH_3NH_3PbI_3$)만을 사용하여 태양전지를 제조한 경우보다, 본 발명에서와 같이 제1염료(N719)와 페로브스카이트 염료를 사용한 경우, 태양전지의 효율이 향상된다.

[0029] 게다가, 앞서 배경기술에서 언급한 바와 같이, 서로 다른 제1염료끼리 서로 혼합하여 사용하는 경우에는, 둘 이상의 염료 사이의 반응에 의한 구조적, 광학적 특성이 변하는 문제점이 있다. 그리고, 둘 이상의 페로브스카이트 염료를 적층하여 증착하는 경우에는, 먼저 증착된 페로브스카이트 염료층이 유기 용매(즉, 두 번째 페로브스카이트 염료가 용해된 유기 용매)에 의해 용해되어 버리는 문제점이 있다. 하지만, 본 발명의 경우에는 상기한 문제점을 해결하면서도, 넓은 파장 영역대의 광을 흡수하도록 할 수 있다.

[0030] 또한, 종래와 같이 금속산화물에 바로 페로브스카이트 염료를 코팅하는 경우에는, 페로브스카이트 염료가 금속산화물에 잘 흡착이 되지 않는 문제점이 있다. 하지만, 본 발명의 경우 금속산화물의 표면에 제1염료가 코팅되고, 이 제1염료에 페로브스카이트 염료가 흡착되므로, 상기한 문제점을 해결할 수 있다.

[0031] 또한, 종래의 경우에는 페로브스카이트 염료가 금속산화물층 내부로 완전히 스며들지 못해서, 도 6에 도시된 바와 같이 금속산화물 사이에 공극(pore)이 형성되는 문제점이 있다. 하지만, 본 발명의 경우에는 금속산화물의 표면에 제1염료가 흡착된 후 그 위에 페로브스카이트 염료가 증착된다. 이때, 제1염료는 침지 방식으로 충분한 시간 동안 흡착이 이루어지기 때문에, 상기와 같이 금속산화물층에 공극이 형성되는 것이 방지된다.

[0032] 도 7은 광 흡수층이 금속산화물과 페로브스카이트 염료로 이루어진 경우(도 7의 (a))와, 광 흡수층이 금속산화물, 제1염료 및 페로브스카이트 염료로 이루어진 경우(도 7의 (b))에서 정공이 전달되는 과정을 나타낸 모식도이다.

[0033] 도 7을 참조하면, 본 발명의 경우에는 금속산화물과 페로브스카이트 염료 사이에 게재되는 제1염료의 LUMO-HOMO 값을 조절함(즉, 제1염료를 변경)으로써, 태양전지가 최적의 LUMO-HOMO 값을 가지도록 설계할 수 있다.

[0034] 한편, 앞서 설명한 실시예에서는 다공성 금속산화물의 표면에 제1염료를 흡착하고, 그 위에 페로브스카이트 염

료를 증착하였다. 다만, 이와 달리 다공성 금속산화물층의 표면을 금속산화물로 코팅한 후, 그 위에 페로브스카이트 염료를 증착할 수 있다. 이 경우, 다공성 금속산화물층을 이루는 금속산화물과, 다공성 금속산화물층의 표면에 코팅되는 금속산화물은 서로 다른 금속산화물이다. 예를 들어, 다공성 금속산화물층을 이루는 금속산화물로는 TiO_2 가 이용될 수 있고, 이때 코팅되는 금속산화물로는 MgO , WO_3 , SnO_2 , PbO , In_2O_3 , Bi_2O_3 , Ta_2O_5 , BaTiO_3 , BaZrO_3 , ZrO_3 등이 사용될 수 있다.

[0035] 이때, 다공성 금속산화물층에 코팅되는 금속산화물은, 다공성 금속산화물층과 페로브스카이트 염료의 계면에서 블로킹 층과 유사한 역할을 하게 되며(왜냐하면, 다공성 금속산화물층과, 코팅되는 금속산화물의 에너지 레벨이 다르기 때문에, 다공성 금속산화물 및 페로브스카이트 염료의 에너지 레벨을 고려하여 코팅되는 금속산화물을 선택하면 블로킹 층의 기능을 수행할 수 있음), 이에 따라 단순히 다공성 금속산화물층 상에 바로 페로브스카이트 염료를 증착한 경우 보다 태양전지의 효율이 향상된다.

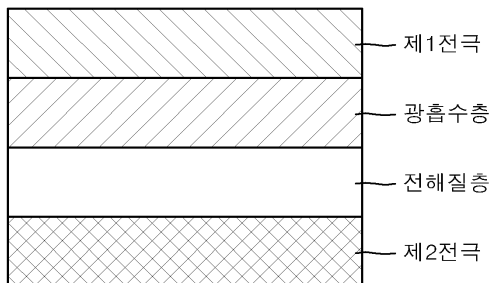
[0036] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대해 도시하고 설명하였으나, 본 발명은 상술한 특징의 바람직한 실시예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변형 실시가 가능한 것은 물론이고, 그와 같은 변경은 청구범위 기재의 범위 내에 있게 된다.

부호의 설명

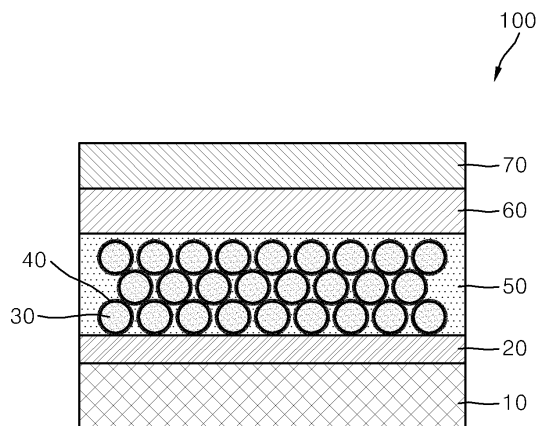
[0037] 100...태양전지	10...제1전극
20...블로킹 층	30...다공성 금속산화물층
40...제1염료	50...페로브스카이트 염료
60...정공전달층	70...제2전극

도면

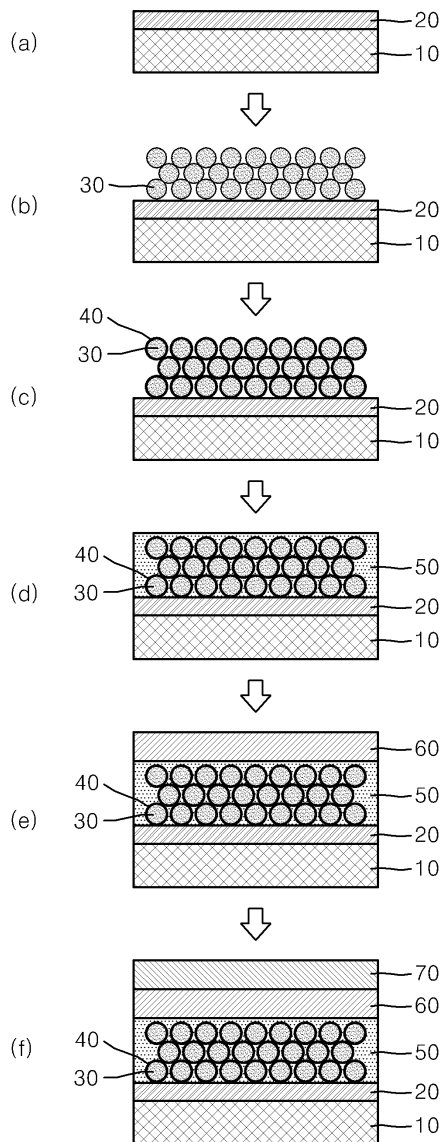
도면1



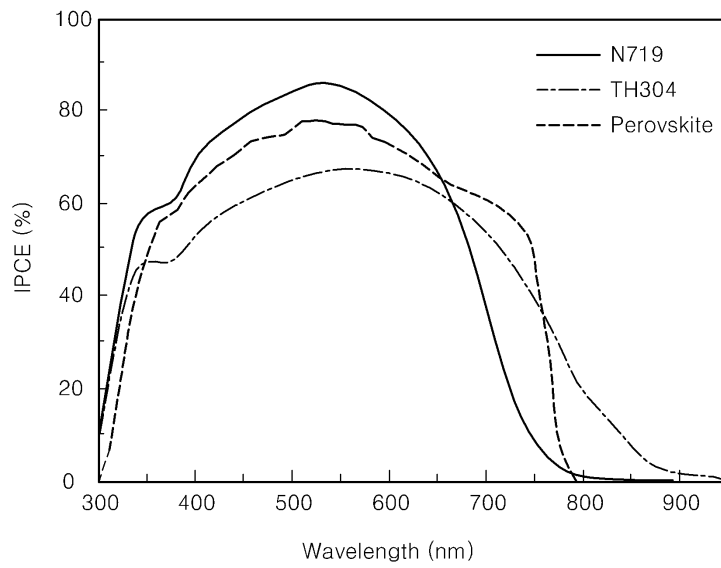
도면2



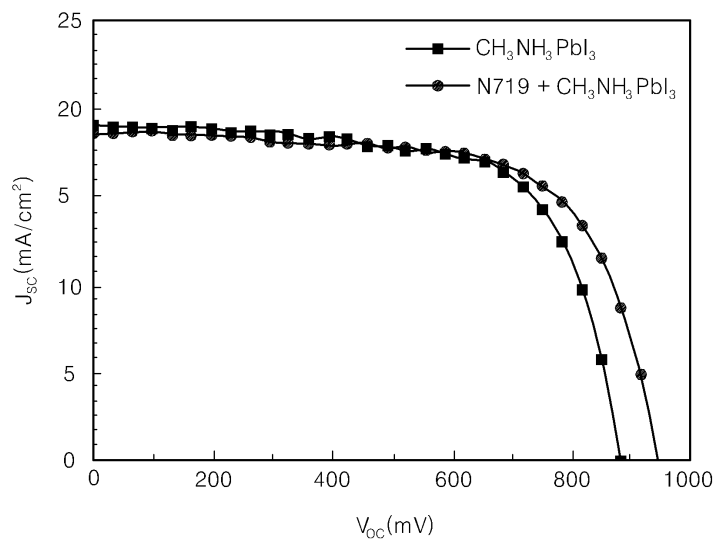
도면3



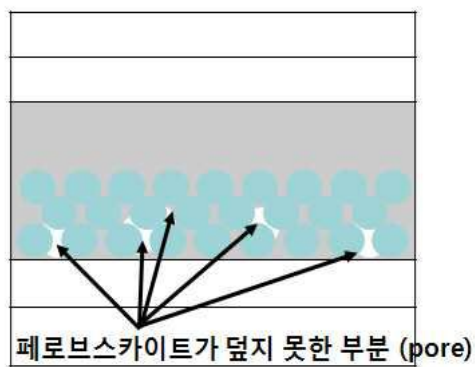
도면4



도면5



도면6



도면7

