

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2021년 1월 21일 (21.01.2021)



WIPO | PCT



(10) 국제공개번호

WO 2021/010555 A1

(51) 국제특허분류:

H01L 51/42 (2006.01)

H01L 51/00 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2020/000302

(22) 국제출원일:

2020년 1월 8일 (08.01.2020)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2019-0087009 2019년 7월 18일 (18.07.2019) KR

(71) 출원인: 고려대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION)
[KR/KR]; 02841 서울시 성북구 안암로 145, Seoul (KR).

(72) 발명자: 김태근 (KIM, Tae Geun); 13568 경기도 성남시 분당구 양현로 88, 503동 1403호, Gyeonggi-do (KR). 이병룡 (LEE, Byeong Ryong); 02578 서울시 동대문구 무학로49길 38, 206호, Seoul (KR).

(74) 대리인: 김연권 (KIM, Youn Gwon); 05836 서울시 송파구 법원로 127 문정대명밸리온 15층 1501호 및 1502호, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,

PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

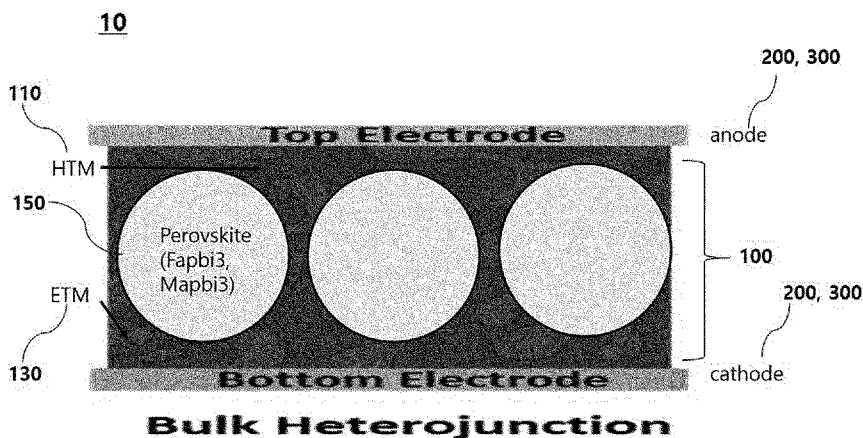
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: ACTIVE LAYER FOR SOLAR CELL HAVING BULK HETEROJUNCTION STRUCTURE WITH PEROVSKITE PARTICLES DISPERSED THEREIN, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭: 페로브스카이트 입자가 분산된 벌크이종접합 구조의 태양전지용 활성층 및 이의 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to an active layer for a solar cell having a bulk heterojunction structure. More specifically, the active layer according to the present invention can improve the photoelectric conversion efficiency of a solar cell since perovskite particles are distributed in a bulk heterojunction structure of a hole transport material (HTM) and an electron transport material (ETM).

(57) 요약서: 본 발명은 벌크이종접합 구조의 태양전지용 활성층에 관한 것으로, 보다 상세하게는 본 발명에 따른 활성층은 정공수송물질(HTM)과 전자수송물질(ETM)의 벌크이종접합 구조 내에 페로브스카이트 입자가 분포됨으로 인하여, 태양전지의 광전변환 효율을 개선시킬 수 있는 효과가 있다.



WO 2021/010555 A1

명세서

발명의 명칭: 페로브스카이트 입자가 분산된 벌크이종접합 구조의 태양전지용 활성층 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 벌크이종접합 구조의 태양전지용 활성층에 관한 것으로, 보다 상세하게는 정공수송물질(HTM)과 전자수송물질(ETM)의 벌크이종접합구조에 페로브스카이트 입자가 분포되어 효율이 개선된 태양전지용 활성층에 관한 것이다.

배경기술

- [2] Si 태양전지의 경우 기존 화석연료나 원자력발전에 비해 여전히 발전단가가 높아 새로운 구조나 물질의 차세대 태양전지에 대한 연구가 관심을 받고 있다. 대표적으로 유기태양전지, 페로브스카이트 태양전지, 박막형 태양전지 등 다양한 차세대 태양전지가 많은 연구가 되고 있다. 페로브스카이트 물질(perovskite material)은 AMX_3 구조체(A, M은 양이온, X는 음이온)로서 이온결정이며서 직접형 띠간격(direct band gap)을 갖는 유/무기 복합물질이다
- [3] 그 중에서도 페로브스카이트 태양전지(perovskite solar cell)는 높은 광 흡수도와 긴 확산거리로 인해 기존 Si 태양전지를 대체할 만큼의 효율을 보여주고 있으며, flexible 하며 매우 값싼 재료를 사용하기 때문에 실용화 측면 폭발적인 관심을 받고 있다. 페로브스카이트 태양전지의 가장 큰 단점은 내구성이었지만, 지속적으로 개선되고 있으며 대변적의 높은 효율을 개발하기 위해 많은 연구가 되고 있다. 일반적인 페로브스카이트 태양전지는 "투명전극/정공수송층/페로브스카이트/전자수송층/금속전극"의 순서로 적층된 구조를 갖는다.
- [4] 페로브스카이트 태양전지의 경우 다양한 구조로 연구가 진행되고 있는데 초기에는 염료감응형 태양전지(dye-sensitized solar cell)와 같은 형태로 TiO_2 나노입자(nanoparticle)에 양자점(quantum dot) 형태로 붙여 매우 낮은 효율을 보고하였다. 하지만, 성균관대학교에서 고체 형태의 페로브스카이트를 개발함에 따라 급격한 효율 개선이 이루어지고 있다. 고체 형태의 기존 페로브스카이트 구조는 도 1과 같다. 도 1의 TiO_2 나노입자의 경우, 페로브스카이트에서 만들어진 전하를 추출하기 위해 사용되는데 접촉 면적을 넓히기 위해 TiO_2 나노입자를 3차원(3D)구조의 mesoporous형태로 사용하여 전하 추출효율을 높여 고효율을 달성하였다. 하지만, 도 2의 TEM 이미지와 같이 여전히 음극쪽에만 3D구조를 갖는 형태로 접촉 면적이 매우 적다. 또한, 나노입자를 3D구조로 mesoporous형태로 만들기 위해서 까다로운 공정 및 높은 온도의 열처리가 필요하기 때문에 새로운 공정 방법이 연구 개발 되어야한다. 따라서 최근에는 도 3과 같이 TiO_2 , SnO_2 , 그리고 ZnO 등의 colloidal

nanoparticles을 낮은 온도에서 solution 방식으로 제작하여 planer형태의 구조가 많은 연구가 되고 있다. 그러나 더욱 접촉 면적이 적어 전하를 추출하는데 한계가 있다.

- [5] 이러한 문제를 해결하기 위해 페로브스카이트 활성층(active layer) 합성시 TiO₂ 나노입자를 삽입하는 등 다양한 연구가 진행되고 있으나 여전히 효율이 낮은 문제가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명은 페로브스카이트 입자가 분포된 3차원 전하추출이 가능한 태양전지용 활성층을 제공하여, 종래의 페로브스카이트 활성층의 효율을 개선함에 그 목적이 있다.

과제 해결 수단

- [7] 해결하고자 하는 과제의 달성을 위하여, 본 발명의 일 형태에 따른 태양전지용 활성층은 정공수송물질(HTM)과 전자수송물질(ETM)이 벌크 이종접합(Bulk hetero Junction) 구조를 형성하는 활성층(active layer); 및 상기 벌크 이종접합구조의 활성층 내부에 분산된 페로브스카이트 입자;를 포함하는 것을 본 발명의 일 측면으로 한다.
- [8] 상기 정공수송물질(HTM)은 PEDOT:PSS(poly(3,4- ethylenedioxythiophene): polystyrene sulfonate), P3HT(poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)), PTAA(poly(tertiary arylamine)), PCBTDPDP(Poly[N-90-heptadecanyle-2,7carbazole-*alt* -3,6-bis(thiophen-5-yl)-2,5-dioctyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4]pyrrole-1,4-dione]), PDPPDBTE(Poly[2,5-bis(2-decyldodecyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione-(E)-1,2-di(2,2'-bithiophen-5-yl) ethene]), 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]]), PCDTBT(Poly[N-9'-heptadecanyle-2,7-carbazole-*alt*-5,5-(4'',7''-di-2-thienyl-2'',1'',3''-benzothiadiazole)]), PFB(poly(9,9'-dioctylfluorene-co-bis-N,N'-(4-butylphenyl)-bis-N,N'-phenyl-1,4-phenylenediamine)), PANI(*Polyaniline*), spiro-OMeTAD(2,2',7,7'-Tetrakis-(N,N-di-4-methoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene), [5,15-Bis(phenylethynyl)-10,20-bis[(triisopropylsilyl)ethynyl]porphyrinato]magnesium(II), 2,4-Bis[4-(diethylamino)-2-hydroxyphenyl]squaraine, 2,4-Bis[8-hydroxy-1,1,7,7-tetramethyl-1,2,3,5,6,7-hexahydropyrido[3,2,1-ij]quinoline-9-yl]squaraine, Chloroaluminum Phthalocyanine, Tetracene, α -Octithiophene, Pentacene, Lead(II) Phthalocyanine, Zinc Phthalocyanine, Copper(II) Phthalocyanine (α -form), Copper(II) Phthalocyanine (β -form), Phthalocyanine Blue,

α -Quaterthiophene, α -Quinquethiophene, Quinacridone(5,12-Dihydroquino[2,3-*b*]acridine-7,14-dione), 6T(α -Sexithiophene), α -Septithiophene, TiOPc(Titanyl Phthalocyanine), Tris[4-(2-thienyl)phenyl]amine, Tris[4-(5-phenylthiophen-2-yl)phenyl]amine 또는 Tris[4'-(2-thienyl)-4-biphenyl]amine(Zinc Phthalocyanine)일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [9] 상기 전자수송물질(ETM)은 PCBM([6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester), Fullerene C₆₀ (pure), Fullerene C₇₀, *N,N*'-Bis(4-methoxyphenyl)-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic Diimide, *N,N*'-Bis(3,5-dimethylphenyl)-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic Diimide, *N,N*'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic Diimide, Bis-PCBM, C₆₀ MC₁₂, *N,N'*-Di-*n*-octyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic Diimide, *N,N*'-Dimethyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic Diimide, 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-Hexadecafluorophthalocyanine Copper(II), ICBA(Indene-C₆₀ bisadduct), [70]PCBM([6,6]-Phenyl-C₇₁-butyric Acid Methyl Ester), 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic Dianhydride, 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic Diimide, PCBB([6,6]-Phenyl-C₆₁-butyric Acid Butyl Ester), PCBO([6,6]-Phenyl-C₆₁-butyric Acid *n*-Octyl Ester), 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic Dianhydride, PTCBI(3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic Bisbenzimidazole), 1,6,7,12-Tetrakis(4-tert-butylphenoxy)-*N,N'*-bis(2,6-diisopropylphenyl)-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic Diimide일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [10] 페로브스카이트 입자는 FAPbI₃(Formamidinium-lead-iodide), MAPbI₃ (Methylammonium lead iodide), FAPbI_{3-x}Cl_x, MAPbI_{3-x}Cl_x, (FAPbI_{3-x}Cl_x)_{1-x}(MAPbI_{3-x}Cl_x)_x, FAPbI_{3-x}Br_x, MAPbI_{3-x}Br_x, (FAPbI_{3-x}Br_x)_{1-x}(MAPbI_{3-x}Br_x)_x, MAPbI_{3-x}Cl_x, MAPbBr₃, MAPb(I,Br)₃, MASnX₃ 또는 MASn_{0.5}Pb_{0.5}I₃일 수 있다.

- [11] 본 발명의 일 형태에 따른 유기태양전지는 상기 태양전지용 활성층을 포함하는 것을 본 발명의 다른 측면으로 한다.

- [12] 본 발명의 일 형태에 따른 태양전지용 활성층의 제조방법은 정공수송물질(HTM)과 전자수송물질(ETM)을 혼합시켜 제1 용액을 제조하는 단계; 상기 제1 용액에 페로브스카이트 입자(particle)를 추가하여 제2 용액을 제조하는 단계; 및 상기 제2 용액을 열처리하는 단계를 포함하는 것을 본 발명의 또 다른 측면으로 한다.

- [13] 상기 정공수송물질(HTM)은 PEDOT:PSS(poly(3,4-ethylenedioxythiophene): polystyrene sulfonate), P3HT(poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)), PTAA(poly(tertiary arylamine)), PCBTDPDP(Poly[N-90-heptadecanyl-2,7carbazole-*alt*-3,6-bis(thiophen-5-yl)-2,5-dioctyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4]pyrrole-1,4-dione]), PDPPDBTE(Poly[2,5-bis(2-decyldodecyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione-(E)-1,2-di(2,2'-bithiophen-5-yl) ethene]),

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]]),
 PCDTBT(Poly[N-9'-heptadecan-2,7-carbazole-alt-5,5-(4'',7''-di-2-thienyl-2'',1'',3''-benzothiadiazole)]),
 PFB(poly(9,9'-dioctylfluorene-co-bis-N,N'-(4-butylphenyl)-bis-N,N'-phenyl-1,4-phenylenediamine)), PANI(*Polyaniline*),
 spiro-OMeTAD(2,2',7,7'-Tetrakis-(N,N-di-4-methoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene),
 [5,15-Bis(phenylethynyl)-10,20-bis[(triisopropylsilyl)ethynyl]porphyrinato]magnesium(II), 2,4-Bis[4-(diethylamino)-2-hydroxyphenyl]squaraine,
 2,4-Bis[8-hydroxy-1,1,7,7-tetramethyl-1,2,3,5,6,7-hexahydropyrido[3,2,1-ij]quinoline-9-yl]squaraine, Chloroaluminum Phthalocyanine, Tetracene, α -Octithiophene, Pentacene, Lead(II) Phthalocyanine, Zinc Phthalocyanine, Copper(II) Phthalocyanine (α -form), Copper(II) Phthalocyanine (β -form), Phthalocyanine Blue, α -Quaterthiophene, α -Quinquethiophene, Quinacridone(5,12-Dihydroquinol[2,3-b]acridine-7,14-dione), 6T(α -Sexithiophene), α -Septithiophene, TiOPc(Titanium Phthalocyanine), Tris[4-(2-thienyl)phenyl]amine,
 Tris[4-(5-phenylthiophen-2-yl)phenyl]amine 또는
 Tris[4'-(2-thienyl)-4-biphenyl]amine(Zinc Phthalocyanine)일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [14] 상기 전자수송물질(ETM)은 PCBM([6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester), Fullerene C₆₀ (pure), Fullerene C₇₀, N,N'-Bis(4-methoxyphenyl)-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic Diimide, N,N'-Bis(3,5-dimethylphenyl)-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic Diimide, N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic Diimide, Bis-PCBM, C₆₀MC₁₂, N,N'-Di-n-octyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic Diimide, N,N'-Dimethyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic Diimide, 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-Hexadecafluorophthalocyanine Copper(II), ICBA(Indene-C₆₀ bisadduct), [70]PCBM([6,6]-Phenyl-C₇₁-butyric Acid Methyl Ester), 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic Dianhydride, 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic Diimide, PCBB([6,6]-Phenyl-C₆₁-butyric Acid Butyl Ester), PCBO([6,6]-Phenyl-C₆₁-butyric Acid n-Octyl Ester), 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic Dianhydride, PTCBI(3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic Bisbenzimidazole), 1,6,7,12-Tetrakis(4-tert-butylphenoxy)-N,N'-bis(2,6-diisopropylphenyl)-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic Diimide일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [15] 페로브스카이트 입자는 FAPbI₃(Formamidinium-lead-iodide), MAPbI₃(Methylammonium lead iodide), FAPbI_{3-x}Cl_x, MAPbI_{3-x}Cl_x, (FAPbI_{3-x}Cl_x)_{1-x}(MAPbI_{3-x}Cl_x)_x, FAPbI_{3-x}Br_x, MAPbI_{3-x}Br_x, (FAPbI_{3-x}Br_x)_{1-x}(MAPbI_{3-x}Br_x)_x, MAPbI_{3-x}Cl_x, MAPbBr₃,

MAPb(I,Br)₃, MASnX₃ 또는 MASn_{0.5}Pb_{0.5}I₃일 수 있다.

- [16] 상기 제2 용액의 스핀코팅(spin-coating) 후 열처리하는 수행하는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [17] 본 발명의 일 형태에 따르면, 기존에 유기태양전지의 광 흡수층을 동시에 사용할 경우 탠덤(tandem) 구조와 같이 여러 가지 파장의 빛을 흡수할 수 있을 뿐만 아니라 이동도가 높은 유기 정공수송물질(HTM)과 전자수송물질(ETM)을 벌크 이종접합(bulk-hetero junction) 물질로 사용함으로써, 높은 광전변환 효율의 페로브스카이트 태양전지를 구현할 수 가능하다.

- [18] 또한, 양극(anode) 쪽과 음극(cathode) 쪽에 모두 완벽한 3차원 구조를 형성하여 접촉 면적이 극대화함으로써, 태양전지의 광전변환 효율을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [19] 도 1은 종래의 mesoporous TiO₂를 이용한 고효율 페로브스카이트 태양전지 구조를 도시한 것이다.
- [20] 도 2은 종래의 메조포러스(mesoporous) TiO₂를 이용한 고효율 페로브스카이트 태양전지구조(a)와 TEM 이미지(b)를 도시한 것이다.
- [21] 도 3은 종래 colloidal nanoparticle TiO₂를 이용한 고효율 페로브스카이트 태양전지구조의 TEM 이미지를 도시한 것이다.
- [22] 도 4는 본 발명의 활성층 및 활성층이 적용된 태양전지 구조를 도시한 것이다.
- [23] 도 5는 종래 유기태양전지의 활성층(a)과 본 발명의 활성층(b)의 모식도를 도시한 것이다.
- [24] 도 6은 본 발명의 활성층 제조방법의 순서도를 도시한 것이다.
- [25] 도 7은 본 발명의 활성층 제조방법의 모식도를 도시한 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [26] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.
- [27] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [28] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(aspect) 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.
- [29] 아래 설명에서 사용되는 용어는, 연관되는 기술 분야에서 일반적이고 보편적인 것으로 선택되었으나, 기술의 발달 및/또는 변화, 관례, 기술자의 선호 등에 따라

다른 용어가 있을 수 있다. 따라서, 아래 설명에서 사용되는 용어는 기술적 사상을 한정하는 것으로 이해되어서는 안 되며, 실시예들을 설명하기 위한 예시적 용어로 이해되어야 한다.

- [30] 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 설명 부분에서 상세한 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 아래 설명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌 그 용어가 가지는 의미와 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 이해되어야 한다.
- [31] 한편, 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성 요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 구성 요소들은 용어들에 의하여 한정되지 않는다. 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.
- [32] 또한, 막, 층, 영역, 구성 요청 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 다른 부분의 바로 위에 있는 경우 뿐만 아니라, 그 중간에 다른 막, 층, 영역, 구성 요소 등이 개재되어 있는 경우도 포함한다.
- [33] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.
- [34] 한편, 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는, 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고, 본 명세서에서 사용되는 용어(terminology)들은 본 발명의 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.
- [35] 도 4를 참조하면, 본 발명의 일 형태에 따른 태양전지용 활성층은 정공수송물질(HTM, Hole Transport Material)과 전자수송물질(ETM, Electron Transport Material)이 벌크 이종접합(Bulk hetero Junction) 구조를 형성하는 활성층(active layer); 및 상기 벌크 이종접합구조의 활성층 내부에 분산된 페로브스카이트 입자(perovskite particle)를 포함한다.
- [36] 본 발명에서의 활성층(active layer)는 광전변환층(photoelectric conversion layer)으로서, 광자(photon)가 자유 캐리어(carrier)로 변환되는 장소를 의미하며, 엑시톤 생성(exciton generation), 엑시톤 확산(exciton diffusion), 엑시톤 분리(exciton dissociation) 및 전하 수송(charge transfer), 캐리어 수집(carrier collection)의 일련의 과정이 진행되는 장소이다.
- [37] 도 4 및 도 5를 참조하면, 본 발명의 태양전지용 활성층(100)은 정공수송물질(HTM)(110)과 전자수송물질(ETM)(130)이 벌크이종접합(bulk hetero junction)구조를 이루고 있으며, 벌크이종접합 구조를 이루고 있는 활성층

내에 페로브스카이트 입자(particle)(150)가 분산되어 있다.

- [38] 정공수송물질(HTM)(110)은 PEDOT:PSS(poly(3,4-ethylenedioxythiophene): polystyrene sulfonate), P3HT(poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)), PTAA(poly(tertiary arylamine)), PCBTDPDP(Poly[N-90-heptadecanyl-2,7carbazole-*alt* -3,6-bis(thiophen-5-yl)-2,5-dioctyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4]pyrrole-1,4-dione]), PDPPDBTE(Poly[2,5-bis(2-decyldodecyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione-(E)-1,2-di(2,2'-bithiophen-5-yl) ethene]), 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])), PCDTBT(Poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-*alt*-5,5-(4'',7''-di-2-thienyl-2'',1'',3''-benzothiadiazole])), PFB(poly(9,9'-dioctylfluorene-co-bis-N,N'-(4-butylphenyl)-bis-N,N'-phenyl-1,4-phenylenediamine)), PANI(*Polyaniline*), spiro-OMeTAD(2,2',7,7'-Tetrakis-(N,N-di-4-methoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene), [5,15-Bis(phenylethynyl)-10,20-bis[(triisopropylsilyl)ethynyl]porphyrinato]magnesium(II), 2,4-Bis[4-(diethylamino)-2-hydroxyphenyl]squaraine, 2,4-Bis[8-hydroxy-1,1,7,7-tetramethyl-1,2,3,5,6,7-hexahydropyrido[3,2,1-ij]quinoline-9-yl]squaraine, Chloroaluminum Phthalocyanine, Tetracene, α -Octithiophene, Pentacene, Lead(II) Phthalocyanine, Zinc Phthalocyanine, Copper(II) Phthalocyanine (α -form), Copper(II) Phthalocyanine(β -form), Phthalocyanine Blue, α -Quaterthiophene, α -Quinquethiophene, Quinacridone(5,12-Dihydroquino[2,3-b]acridine-7,14-dione), 6T(α -Sexithiophene), α -Septithiophene, TiOPc(Titanyl Phthalocyanine), Tris[4-(2-thienyl)phenyl]amine, Tris[4-(5-phenylthiophen-2-yl)phenyl]amine 또는 Tris[4'-(2-thienyl)-4-biphenyl]amine(Zinc Phthalocyanine)일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [39] 상기 전자수송물질(ETM)(130)은 PCBM([6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester), Fullerene C₆₀ (pure), Fullerene C₇₀, N,N'-Bis(4-methoxyphenyl)-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic Diimide, N,N'-Bis(3,5-dimethylphenyl)-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic Diimide, N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic Diimide, Bis-PCBM, C₆₀MC₁₂, N,N'-Di-*n*-octyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic Diimide, N,N'-Dimethyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic Diimide, 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-Hexadecafluorophthalocyanine Copper(II), ICBA(Indene-C₆₀ bisadduct), [70]PCBM([6,6]-Phenyl-C₇₁-butyric Acid Methyl Ester), 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic Dianhydride, 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic Diimide, PCBB([6,6]-Phenyl-C₆₁-butyric Acid Butyl Ester), PCBO([6,6]-Phenyl-C₆₁

- butyric Acid *n*-Octyl Ester), 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic Dianhydride, PTCBI(3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic Bisbenzimidazole), 1,6,7,12-Tetrakis(4-tert-butylphenoxy)-N,N'-bis(2,6-diisopropylphenyl)-3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic Diimide일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [40] 페로브스카이트 입자(150)는 이중접합구조 내에 분산되어 형성됨으로써, 3차원 컨택(contact) 구조를 형성하며, 종래와 대비하여 일부 영역만이 아닌 3차원 구조를 양극(anode) 쪽과 음극(cathode) 쪽에 모두 구현함으로써 접촉 면적을 극대화함과 동시에, 이로 인하여 광전변환 효율을 향상시킨다.
- [41] 페로브스카이트 입자(150)는 FAPbI_3 (Formamidinium-lead-iodide), MAPbI_3 (Methylammonium lead iodide), $\text{FAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, $(\text{FAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x)_{1-x}(\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x)_x$, $\text{FAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$, $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$, $(\text{FAPbI}_{3-x}\text{Br}_x)_{1-x}(\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x)_x$, $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, MAPbBr_3 , $\text{MAPb}(\text{I},\text{Br})_3$, MASnX_3 또는 $\text{MASn}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{I}_3$ 일 수 있다.
- [42] 또한, 본 발명에 일 형태에 따른 유기태양전지(10)는 상기 활성층을 포함할 수 있으며, 보다 상세하게는 제1 전극(200); 상기 투명전극 상에 배치되는 활성층(100); 및 상기 활성층 상에 배치되는 제2 전극(300)을 포함할 수 있다.
- [43] 제1 전극(200)과 제2 전극(300)은 각각 음극(anode) 또는 양극(cathode)일 수 있으며, 제1 전극(200)이 음극인 경우 제2 전극(300)은 양극에 해당하며, 제1 전극(200) 양극인 경우 제2 전극(300)은 음극에 해당할 수 있다. 상기 양극은 투명한 양극(transparent cathode)일 수 있다.
- [44] 상기 음극(Anode)은 금(Au), 은(Ag), 알루미늄(Al) 그래핀(graphene), 탄소(Carbon), 흑연(graphite), 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT, Single Wall Carbon Nano Tube) 또는 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT, Multi Wall Carbon Nano Tube)일 수 있다.
- [45] 상기 양극(Cathode)은 ITO(Indium Tin Oxide), FTO(Fluorine doped Tin Oxide), GZO(Gallium-Zinc Oxide), IZO(Indium Zinc Oxide), IGZO(Indium-Gallium-Zinc Oxide), 그래핀(Graphene), 이황화몰리브덴(MoS_2), 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT), 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT), 금속메쉬(metal mesh), 산화물(Oxide)/금속(Metal)/산화물(Oxide) 구조(OMO), OMO 메쉬일 수 있으며, 상기 금속메쉬는 Ag, Al, Cu, Ni, Fe, Ti 또는 In일 수 있다.
- [46] 도 6 및 도 7을 참조하면, 본 발명의 일 형태에 따른 정공수송물질(HTM)과 전자수송물질(ETM)을 혼합시켜 제1 용액을 제조하는 단계(S100); 상기 제1 용액에 페로브스카이트 입자(particle)를 추가하여 제2 용액을 제조하는 단계(S200); 및 상기 제2 용액을 열처리하는 단계(S300)를 포함하는 태양전지용 활성층의 제조방법.
- [47] 상기 정공수송물질(HTM)은 PEDOT:PSS(poly(3,4-ethylenedioxythiophene): polystyrene sulfonate), P3HT(poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)), PTAA(poly(tertiary arylamine)), PCBTDP (Poly[N-90-heptadecanyl-2,7carbazole-*alt* -3,6-bis(thiophen-5-yl)-2,5-dioctyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4]pyrrole-1,4-dione]),

PDPPDBTE(Poly[2,5-bis(2-decyldodecyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione-(E)-1,2-di(2,2'-bithiophen-5-yl) ethene]),
 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]]),
 PCDTBT(Poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4'',7''-di-2-thienyl-2'',1'',3''-benzothiadiazole)]),
 PFB(poly(9,9'-dioctylfluorene-co-bis-N,N'-(4-butylphenyl)-bis-N,N'-phenyl-1,4-phenylenediamine)), PANI(*Polyaniline*),
 spiro-OMeTAD(2,2',7,7'-Tetrakis-(N,N-di-4-methoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene),
 [5,15-Bis(phenylethynyl)-10,20-bis[(triisopropylsilyl)ethynyl]porphyrinato]magnesium(II), 2,4-Bis[4-(diethylamino)-2-hydroxyphenyl]squaraine,
 2,4-Bis[8-hydroxy-1,1,7,7-tetramethyl-1,2,3,5,6,7-hexahydropyrido[3,2,1-ij]quinoline-9-yl]squaraine, Chloroaluminum Phthalocyanine, Tetracene, α -Octithiophene, Pentacene, Lead(II) Phthalocyanine, Zinc Phthalocyanine, Copper(II) Phthalocyanine(α -form), Copper(II) Phthalocyanine(β -form), Phthalocyanine Blue, α -Quaterthiophene, α -Quinquethiophene, Quinacridone(5,12-Dihydroquinol[2,3-b]acridine-7,14-dione), 6T(α -Sexithiophene), α -Septithiophene, TiOPc(Titanium Phthalocyanine), Tris[4-(2-thienyl)phenyl]amine,
 Tris[4-(5-phenylthiophen-2-yl)phenyl]amine 또는
 Tris[4'-(2-thienyl)-4-biphenyl]amine(Zinc Phthalocyanine)일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [48] 상기 전자수송물질(ETM)은 PCBM([6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester), Fullerene C₆₀ (pure), Fullerene C₇₀, N,N'-Bis(4-methoxyphenyl)-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic Diimide, N,N'-Bis(3,5-dimethylphenyl)-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic Diimide, N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic Diimide, Bis-PCBM, C₆₀MC₁₂, N,N'-Di-*n*-octyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic Diimide, N,N'-Dimethyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic Diimide, 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-Hexadecafluorophthalocyanine Copper(II), ICBA(Indene-C₆₀ bisadduct), [70]PCBM([6,6]-Phenyl-C₇₁-butyric Acid Methyl Ester), 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic Dianhydride, 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic Diimide, PCBB([6,6]-Phenyl-C₆₁-butyric Acid Butyl Ester), PCBO([6,6]-Phenyl-C₆₁-butyric Acid *n*-Octyl Ester), 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic Dianhydride, PTCBI(3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic Bisbenzimidazole), 1,6,7,12-Tetrakis(4-tert-butylphenoxy)-N,N'-bis(2,6-diisopropylphenyl)-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic Diimide일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [49] 상기 페로브스카이트 입자는 FAPbI₃(Formamidinium-lead-iodide), MAPbI₃

(Methylammonium lead iodide), $\text{FAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, $(\text{FAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x)_{1-x}(\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x)_x$, $\text{FAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$, $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$, $(\text{FAPbI}_{3-x}\text{Br}_x)_{1-x}(\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x)_x$, $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, MAPbBr_3 , MAPb(I,Br)_3 , MASnX_3 또는 $\text{MASn}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{I}_3$ 일 수 있다.

- [50] S300 단계는, 상기 제2 용액의 스핀코팅(spin-coating) 후 열처리하는 수행하는 것일 수 있다.
- [51] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [52] 실시예. 페로브스카이트 입자가 분산된 벌크 이종접합 구조 활성층(또는 유기태양전지)의 제조
- [53] 비커 내에 전자수송물질(ETM)과 정공수송물질(HTM)을 첨가하여 혼합시킨 후, 페로브스카이트 입자(particle)를 추가 후 교반하여 혼합용액을 제조한다. 제조된 혼합용액을 spin-coating 방식으로 (전극코팅 상에) 코팅한 후 열처리하여 활성층을 제조한다.
- [54] 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 본 발명의 실시 예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시 예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형 예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

청구범위

- [청구항 1] 정공수송물질(HTM)과 전자수송물질(ETM)이 벌크 이종접합(Bulk hetero Junction) 구조를 형성하는 활성층(active layer); 및
상기 벌크 이종접합구조의 활성층 내부에 분산된 페로브스카이트 입자;를 포함하는 태양전지용 활성층.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 페로브스카이트 입자는,
FAPbI₃(Formamidinium-lead-iodide), MAPbI₃(Methylammonium lead iodide), FAPbI_{3-x}Cl_x, MAPbI_{3-x}Cl_x, (FAPbI_{3-x}Cl_x)_{1-x}(MAPbI_{3-x}Cl_x)_x, FAPbI_{3-x}Br_x, MAPbI_{3-x}Br_x, (FAPbI_{3-x}Br_x)_{1-x}(MAPbI_{3-x}Br_x)_x, MAPbI_{3-x}Cl_x, MAPbBr₃, MAPb(I,Br)₃, MASnX₃ 또는 MASn_{0.5}Pb_{0.5}I₃인 것을 특징으로 하는 태양전지용 활성층.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 정공수송물질(HTM) PEDOT:PSS(poly(3,4- ethylenedioxythiophene): polystyrene sulfonate), P3HT(poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)), PTAA(poly(tertiary arylamine)), PCBTDPDP(Poly[N-90-heptadecanyl-2,7carbazole-*alt*-3,6-bis(thiophen-5-yl)-2,5-dioctyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4]pyrrole-1,4-dione]), PDPPDBTE(Poly[2,5-bis(2-decyldodecyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione-(E)-1,2-di(2,2'-bithiophen-5-yl) ethene]), 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]]), PCDTBT(Poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-*alt*-5,5-(4'',7''-di-2-thienyl-2'',1'',3''-benzothiadiazole)]), PFB(poly(9,9'-dioctylfluorene-co-bis-N,N'-(4-butylphenyl)-bis-N,N'-phenyl-1,4-phenylenediamine)), PANI(*Polyaniline*), spiro-OMeTAD(2,2',7,7'-Tetrakis-(N,N-di-4-methoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene), [5,15-Bis(phenylethynyl)-10,20-bis[(triisopropylsilyl)ethynyl]porphyrinato]magnesium(II), 2,4-Bis[4-(diethylamino)-2-hydroxyphenyl]squaraine, 2,4-Bis[8-hydroxy-1,1,7,7-tetramethyl-1,2,3,5,6,7-hexahydropyrido[3,2,1-ij]quinoxaline-9-yl]squaraine, Chloroaluminum Phthalocyanine, Tetracene, α -Octithiophene, Pentacene, Lead(II) Phthalocyanine, Zinc Phthalocyanine, Copper(II) Phthalocyanine(α -form), Copper(II) Phthalocyanine(β -form), Phthalocyanine Blue, α -Quaterthiophene, α -Quinquethiophene, Quinacridone(5,12-Dihydroquino[2,3-*b*]acridine-7,14-dione), 6T(α -Sexithiophene), α -Septithiophene, TiOPc(Titanyl Phthalocyanine), Tris[4-(2-thienyl)phenyl]amine, Tris[4-(5-phenylthiophen-2-yl)phenyl]amine

또는 Tris[4'-(2-thienyl)-4-biphenyl]amine(Zinc Phthalocyanine))인 것을 특징으로 하는 태양전지용 활성층.

[청구항 4]

제 1 항에 있어서,

상기 전자수송물질(ETM)은 PCBM([6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester), Fullerene C₆₀ (pure), Fullerene C₇₀,

N,N'-Bis(4-methoxyphenyl)-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic Diimide,

N,N'-Bis(3,5-dimethylphenyl)-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic Diimide,

N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic Diimide,

Bis-PCBM, C₆₀MC₁₂, N,N'-Di-*n*-octyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic

Diimide, N,N'-Dimethyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic Diimide,

1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-Hexadecafluorophthalocyanine

Copper(II), ICBA(Indene-C₆₀ bisadduct), [70]PCBM([6,6]-Phenyl-C₇₁-butyric

Acid Methyl Ester), 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic Dianhydride,

3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic Diimide, PCBB([6,6]-Phenyl-C₆₁-butyric

Acid Butyl Ester), PCBO([6,6]-Phenyl-C₆₁-butyric Acid *n*-Octyl Ester),

3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic Dianhydride,

PTCBI(3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic Bisbenzimidazole),

1,6,7,12-Tetrakis(4-tert-butylphenoxy)-N,N'-bis(2,6-diisopropylphenyl)-3,4,9,10-

perylenetetracarboxylic Diimide인 것을 특징으로 하는 태양전지용 활성층.

[청구항 5]

제 1 항의 활성층을 포함하는 유기태양전지.

[청구항 6]

정공수송물질(HTM)과 전자수송물질(ETM)을 혼합시켜 제1 용액을 제조하는 단계;

상기 제1 용액에 페로브스카이트 입자(particle)를 추가하여 제2 용액을 제조하는 단계; 및

상기 제2 용액을 열처리하는 단계를 포함하는 태양전지용 활성층의 제조방법.

[청구항 7]

제 6 항에 있어서,

상기 정공수송물질(HTM)은 PEDOT:PSS(poly(3,4-ethylenedioxythiophene): polystyrene sulfonate),

P3HT(poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)), PTAA(poly(tertiary arylamine)),

PCBTDP(PPoly[N-90-heptadecanyl-2,7carbazole-*alt*-3,6-bis(thiophen-5-yl)-2,5-dioctyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4]pyrrole-1,4-dione]),

PDPPDBTE(Poly[2,5-bis(2-decyldodecyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione-(E)-1,2-di(2,2'-bithiophen-5-yl) ethene]),

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]]),

PCDTBT(Poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-*alt*-5,5-(4'',7''-di-2-thienyl-2'',

1',3''-benzothiadiazole))),
 PFB(poly(9,9'-dioctylfluorene-co-bis-N,N'-(4-butylphenyl)-bis-N,N'-phenyl-1,4-phenylenediamine)), PANI(*Polyaniline*),
 spiro-OMeTAD(2,2',7,7'-Tetrakis-(N,N-di-4-methoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene),
 [5,15-Bis(phenylethynyl)-10,20-bis[(triisopropylsilyl)ethynyl]porphyrinato]magnesium(II), 2,4-Bis[4-(diethylamino)-2-hydroxyphenyl]squaraine,
 2,4-Bis[8-hydroxy-1,1,7,7-tetramethyl-1,2,3,5,6,7-hexahydropyrido[3,2,1-ij]quinoline-9-yl]squaraine, Chloroaluminum Phthalocyanine, Tetracene,
 α -Octithiophene, Pentacene, Lead(II) Phthalocyanine, Zinc Phthalocyanine, Copper(II) Phthalocyanine(α -form), Copper(II) Phthalocyanine(β -form), Phthalocyanine Blue, α -Quaterthiophene, α -Quinquethiophene, Quinacridone(5,12-Dihydroquino[2,3-*b*]acridine-7,14-dione), 6T(α -Sexithiophene), α -Septithiophene, TiOPc(Titanyl Phthalocyanine), Tris[4-(2-thienyl)phenyl]amine, Tris[4-(5-phenylthiophen-2-yl)phenyl]amine 또는 Tris[4'-(2-thienyl)-4-biphenyl]amine(Zinc Phthalocyanine)인 것을 특징으로 하는 태양전지용 활성층의 제조방법.

[청구항 8]

제 6 항에 있어서,
 상기 전자수송물질(ETM)은 PCBM([6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester), Fullerene C₆₀ (pure), Fullerene C₇₀, N,N'-Bis(4-methoxyphenyl)-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic Diimide, N,N'-Bis(3,5-dimethylphenyl)-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic Diimide, N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic Diimide, Bis-PCBM, C₆₀MC₁₂, N,N'-Di-*n*-octyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic Diimide, N,N'-Dimethyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic Diimide, 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-Hexadecafluorophthalocyanine Copper(II), ICBA(Indene-C₆₀ bisadduct), [70]PCBM([6,6]-Phenyl-C₇₁-butyric Acid Methyl Ester), 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic Dianhydride, 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic Diimide, PCBB([6,6]-Phenyl-C₆₁-butyric Acid Butyl Ester), PCBO([6,6]-Phenyl-C₆₁-butyric Acid *n*-Octyl Ester), 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic Dianhydride, PTCBI(3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic Bisbenzimidazole), 1,6,7,12-Tetrakis(4-tert-butylphenoxy)-N,N'-bis(2,6-diisopropylphenyl)-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic Diimide인 것을 특징으로 하는 태양전지용 활성층의 제조방법.

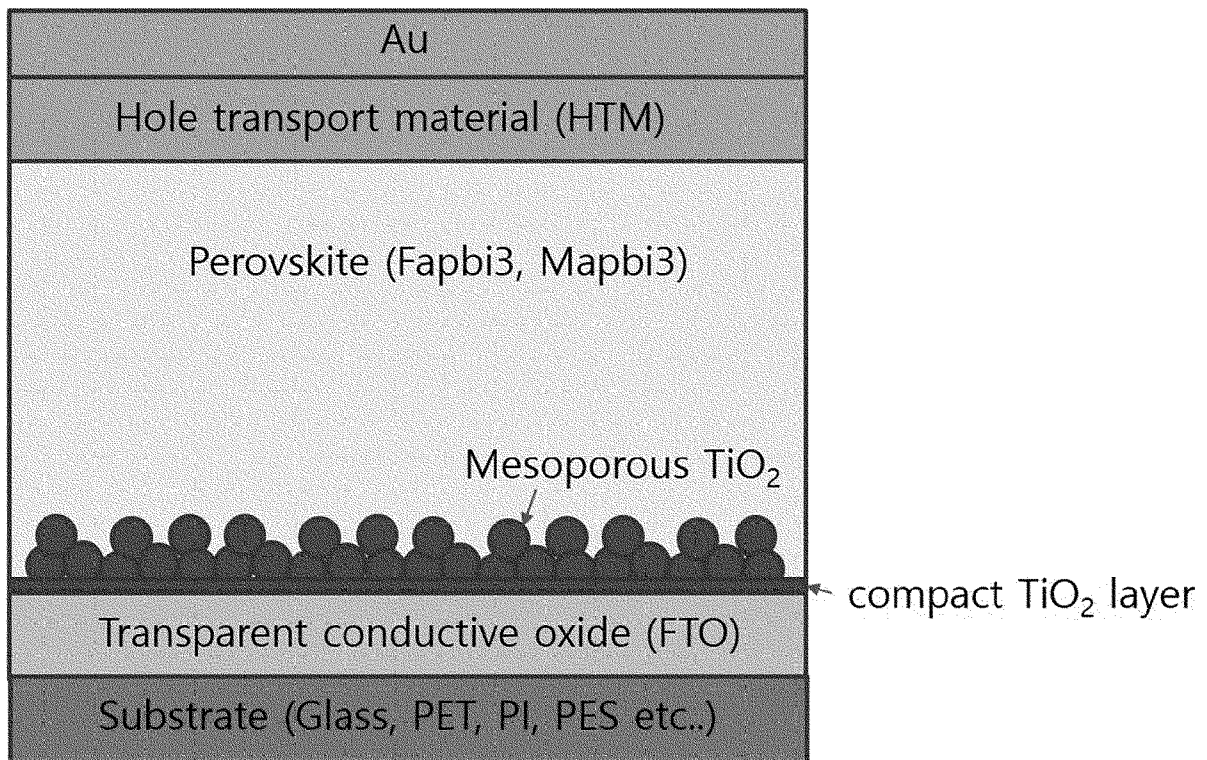
[청구항 9]

제 6 항에 있어서,
 상기 페로브스카이트 입자는, FAPbI₃(Formamidinium-lead-iodide), MAPbI₃(Methylammonium lead iodide),

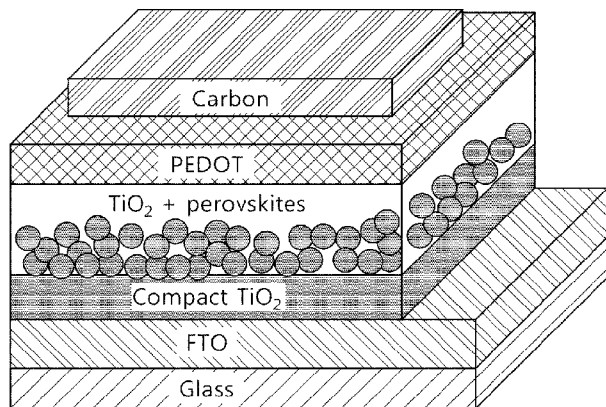
FAPbI_{3-x}Cl_x, MAPbI_{3-x}Cl_x, (FAPbI_{3-x}Cl_x)_{1-x}(MAPbI_{3-x}Cl_x)_x, FAPbI_{3-x}Br_x, MAPbI_{3-x}Br_x, (FAPbI_{3-x}Br_x)_{1-x}(MAPbI_{3-x}Br_x)_x, MAPbI_{3-x}Cl_x, MAPbBr₃, MAPb(I,Br)₃, MASnX₃ 또는 MASn_{0.5}Pb_{0.5}I₃인 것을 특징으로 하는 태양전지용 활성층의 제조방법.

[청구항 10] 제 6 항에 있어서,
상기 제2 용액의 스핀코팅(spin-coating) 후 열처리는 수행하는 것을
특징으로 하는 태양전지용 활성층의 제조방법.

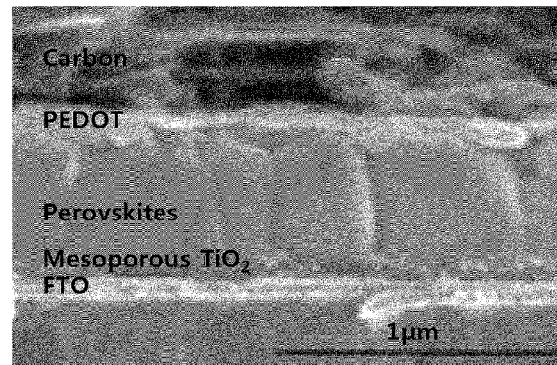
[도1]



[도2]

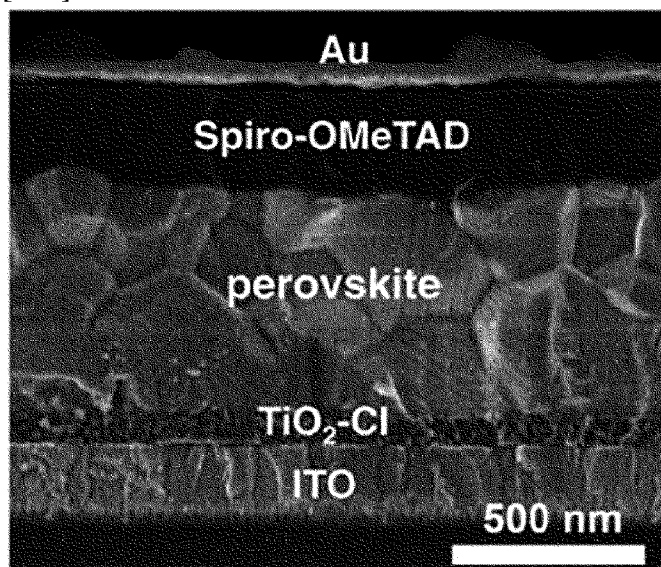


(a)

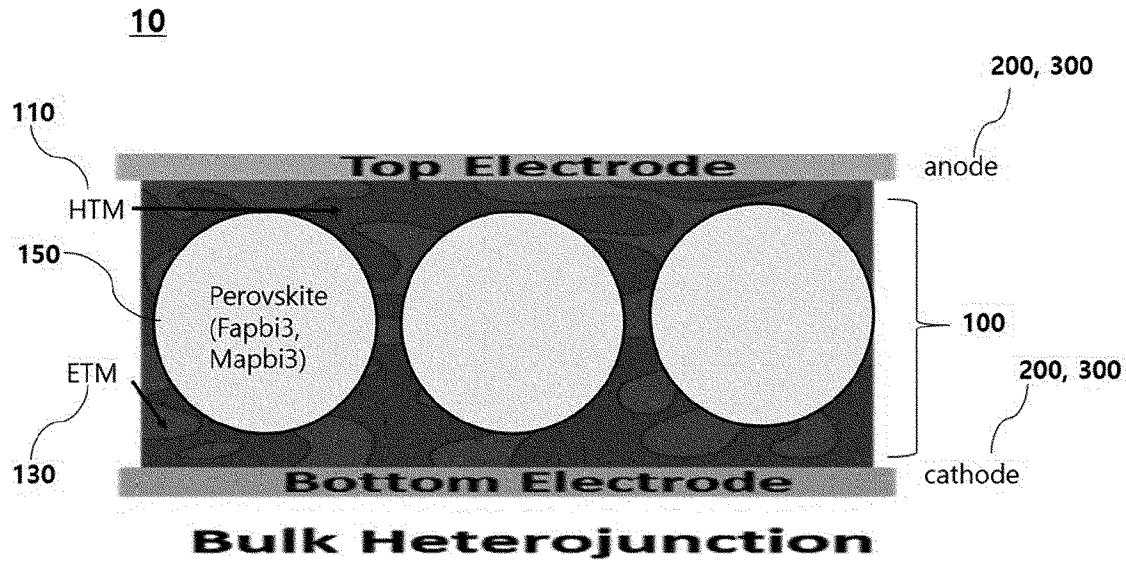


(b)

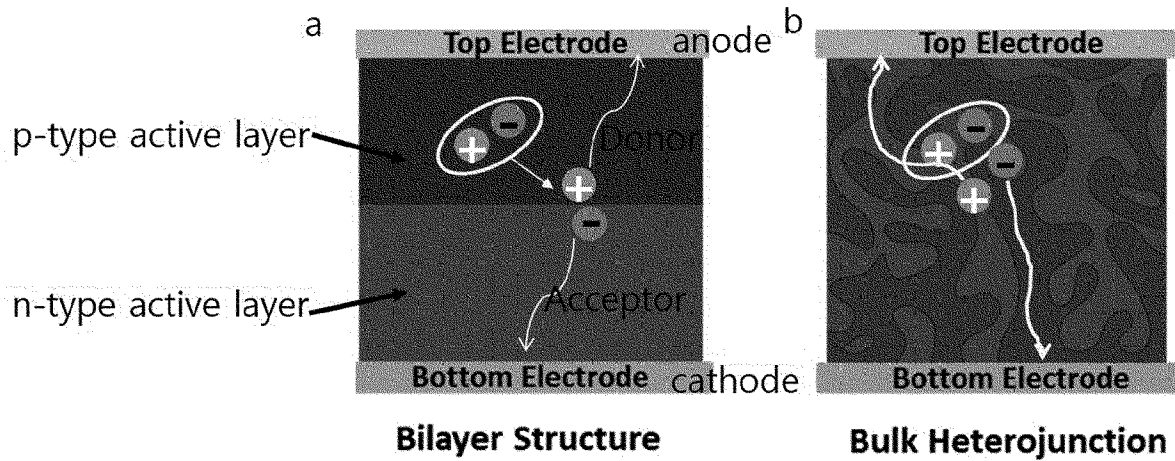
[도3]



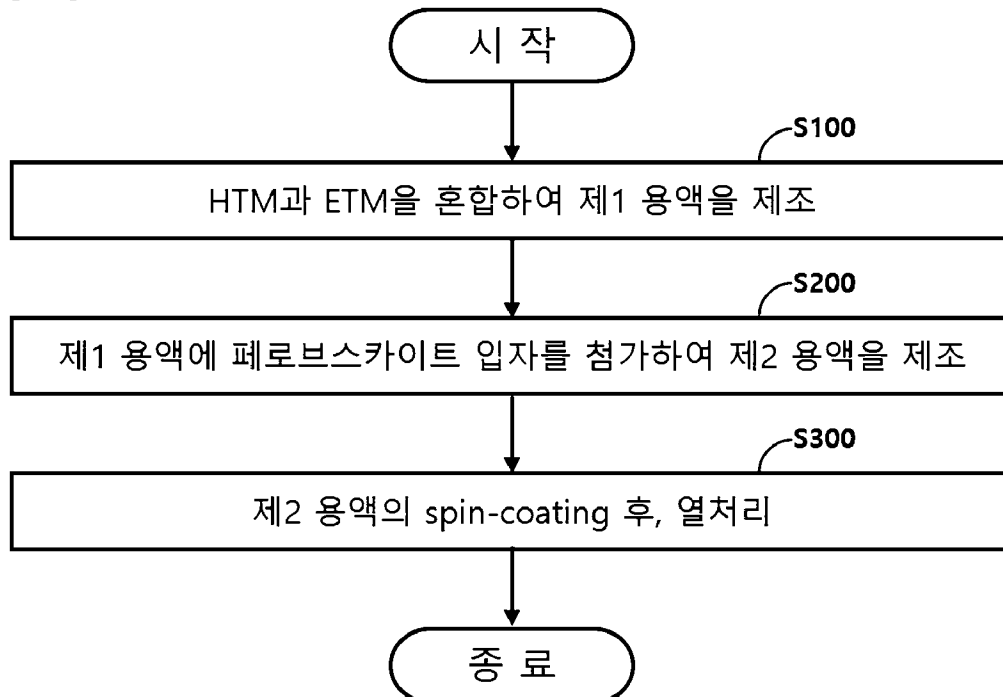
[도4]



[도5]

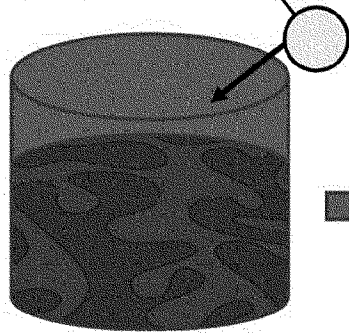
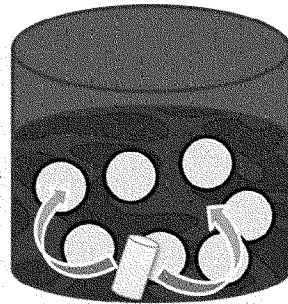
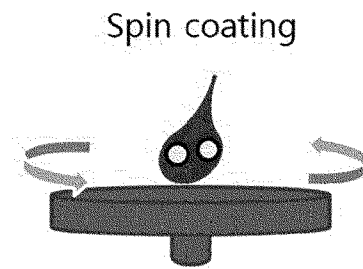


[도6]



[도7]

Mix Perovskite particles

비커
S100stirrer
S200

S300

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/000302

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 51/42(2006.01)i, H01L 51/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L 51/42; H01L 31/0216; H01L 31/04; H01L 31/072; H01L 51/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: perovskite, bulk heterojunction, active layer, hole transport material (HTM), electron transport material (ETM), spin-coating

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 106654020 A (SHANGHAI INSTITUTE OF CERAMICS et al.) 10 May 2017 See abstract; claims 1, 3 and 5; paragraphs [0011]-[0013], [0023], [0025], [0041] and [0055].	1-10
Y	LIRA-CANTU, M. Nanomaterials for Excitonic Solar Cells. Springer Reference, Encyclopedia of Nanotechnology. 2016, pp. 1609-1620 See page 1611; and figure 2.	1-10
A	김기현 등. 유기 태양전지의 효율 및 열적 안정성향상을 위한 기능화된 Fullerene의 개발. Polymer Science and Technology. 2012, vol. 23, no. 4, pp. 376-385 (KIM, Ki Hyeon et al. Developments of Functionalized Fullerene Derivatives for Efficient Organic Photovoltaics.) See entire document.	1-10
A	KR 10-2010-0069727 A (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 25 June 2010 See entire document.	1-10
A	KR 10-2017-0038397 A (GWANGJU INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 07 April 2017 See entire document.	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 APRIL 2020 (10.04.2020)

Date of mailing of the international search report

13 APRIL 2020 (13.04.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2020/000302

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
CN 106654020 A	10/05/2017	CN 106654020 B	08/01/2019
KR 10-2010-0069727 A	25/06/2010	KR 10-1048350 B1	14/07/2011
KR 10-2017-0038397 A	07/04/2017	KR 10-1743481 B1	20/06/2017

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01L 51/42(2006.01)i, H01L 51/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01L 51/42; H01L 31/0216; H01L 31/04; H01L 31/072; H01L 51/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 페로브스카이트(perovskite), 벌크이종접합(bulk heterojunction), 활성층(active layer), 정공수송물질(hole transport material, HTM), 전자수송물질(electron transport material, ETM), 스핀코팅(spin-coating)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	CN 106654020 A (SHANGHAI INSTITUTE OF CERAMICS 등) 2017.05.10 요약; 청구항 1, 3, 5; 단락 [0011]-[0013], [0023], [0025], [0041], [0055]	1-10
Y	LIRA-CANTU, M., "Nanomaterials for Excitonic Solar Cells", Springer Reference, Encyclopedia of Nanotechnology, 2016, 페이지 1609-1620 페이지 1611; 도면 2	1-10
A	김기현 등, "유기 태양전지의 효율 및 열적 안정성향상을 위한 기능화된 Fullerene의 개발", Polymer Science and Technology, 2012, 23권, 4호, 페이지 376-385 문헌 전체	1-10
A	KR 10-2010-0069727 A (한양대학교 산학협력단) 2010.06.25 문헌 전체	1-10
A	KR 10-2017-0038397 A (광주과학기술원) 2017.04.07 문헌 전체	1-10

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2020년 04월 10일 (10.04.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 04월 13일 (13.04.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

한인호

전화번호 +82-42-481-3362



국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

CN 106654020 A

2017/05/10

CN 106654020 B

2019/01/08

KR 10-2010-0069727 A

2010/06/25

KR 10-1048350 B1

2011/07/14

KR 10-2017-0038397 A

2017/04/07

KR 10-1743481 B1

2017/06/20