(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0061841
(43) 공개일자 2024년05월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H10K 30/00 (2023.01) *H10K 30/80* (2023.01)
H10K 99/00 (2023.01)
(52) CPC특허분류
H10K 30/15 (2023.02)
H10K 30/82 (2023.02)
(21) 출원번호 10-2022-0143664
(22) 출원일자 2022년11월01일
심사청구일자 2022년11월01일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
장성연
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
알 무바랍 무히불라 압디시 시아쿠
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
전용준

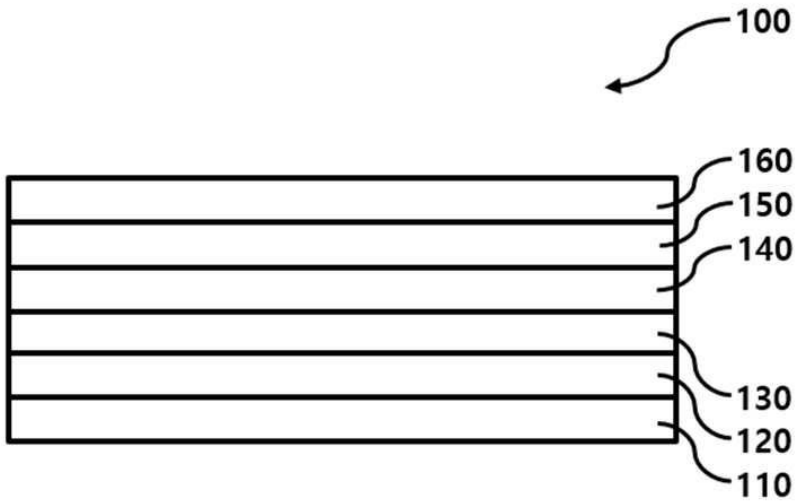
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **금속확산 방지층을 포함하는 페로브스카이트 태양광 장치 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은, 태양광 장치의 장기 안정성을 증가시키도록 금속확산 방지층을 포함하는 페로브스카이트 태양광 장치 및 그 제조방법을 제공한다. 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 태양광 장치는, 제1 전극층; 상기 제1 전극층 상에 위치하는 정공 수송층; 상기 정공 수송층 상에 위치하고 페로브스카이트 물질을 포함하는 활성층; 상기 활성층 상에 위치하는 전자 수송층; 상기 전자 수송층 상에 위치하는 금속확산 방지층; 및 상기 금속확산 방지층 상에 위치하는 제2 전극층을 포함한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H10K 85/1135 (2023.02)
H10K 85/215 (2023.02)
H10K 85/6572 (2023.02)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711162465
과제번호 2019R1A2C2087218
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
연구과제명 고성능 적외선 퀀텀닷소재 개발 및 이를 이용한 고효율 태양전지 소자개발
기 여 율 1/4
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711157270
과제번호 2021M3H4A1A03051383
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 나노소재기술개발
연구과제명 무독성 유기탠덤 광전극 기반 고효율 bias-free 광-수소 변환 및 분리 기술 개발
기 여 율 1/4
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711173208
과제번호 2022M3H4A1A03076652
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 나노소재기술개발
연구과제명 저온 공정 기반 초고효율 저밴드갭 단일접합 페로브스카이트 태양전지 개발
기 여 율 1/4
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2022.04.21 ~ 2022.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711160297
과제번호 2020M1A2A2080746
부처명 기획재정부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 기후변화대응기술개발
연구과제명 고안정,친환경,최고효율 단일접합 태양전지 원천기술 개발
기 여 율 1/4
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2022.03.30 ~ 2023.01.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

제1 전극층;

상기 제1 전극층 상에 위치하는 정공 수송층;

상기 정공 수송층 상에 위치하고 페로브스카이트 물질을 포함하는 활성층;

상기 활성층 상에 위치하는 전자 수송층;

상기 전자 수송층 상에 위치하는 금속확산 방지층; 및

상기 금속확산 방지층 상에 위치하는 제2 전극층을 포함하는, 페로브스카이트 태양광 장치.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 금속확산 방지층은, 상기 제2 전극층을 구성하는 금속이 상기 활성층으로 확산되는 것을 방지하는 기능을 수행하는, 페로브스카이트 태양광 장치.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 금속확산 방지층은, 상기 제2 전극층을 구성하는 금속 원자가 상기 활성층으로 확산되는 것을 방지하도록 친핵성 원자들을 포함하는, 페로브스카이트 태양광 장치.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 금속확산 방지층은, 상기 제2 전극층을 구성하는 금속 원자를 킬레이트화함으로써 상기 활성층으로 확산되는 것을 방지하는 기능을 수행하는, 페로브스카이트 태양광 장치.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 금속확산 방지층은, -5.95 eV 내지 -3.95 eV 범위의 에너지 준위를 가지는, 페로브스카이트 태양광 장치.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 금속확산 방지층은, 지방족 아민-기능화 페릴렌-디이미드, 2,9-비스(3((3-디메틸아미노)-프로필)아미노)프로필)안트라[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']디아이소퀴놀린-1,3,8,10(2H,9H)-테트라원(aliphatic amine-functionalized perylene-diimide, 2,9-bis(3-((3-(dimethylamino)-propyl)amino)propyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinoline-1,3,8,10(2H,9H)-tetraone, PDINN), 폴리(메틸메타크릴레이트(Poly(methyl methacrylate, PMMA), 및 폴리스틸렌(Polystyrene, PS)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는, 페로브스카이트 태양광 장치.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 페로브스카이트 태양광 장치는,

개방전압(V_{OC})이 0.5V 내지 1.3 V 범위이고,

단락전류밀도(J_{SC})가 20 mA/cm^{-2} 내지 36 mA/cm^{-2} 범위이고,

충전율(FF)이 70% 내지 88% 범위이고,

전력변환효율(PCE)이 20% 내지 30% 범위인, 페로브스카이트 태양광 장치.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 제1 전극층은, 인듐 틴 옥사이드(ITO), 플루오린 틴 옥사이드(FTO), 인듐징크옥사이드(IZO), 인듐징크틴옥사이드(IZTO), 알루미늄징크옥사이드 (AZO), 인듐틴옥사이드-은-인듐틴옥사이드(ITO-Ag-ITO), 인듐징크옥사이드-은-인듐징크옥사이드(IZO-Ag-IZO), 인듐징크틴옥사이드-은-인듐징크틴옥사이드 (IZTOAg-IZTO), 알루미늄징크옥사이드-은-알루미늄징크옥사이드(AZO-Ag-AZO), 투명 전도성 산화물(transparent conducting oxide, TCO), 은나노와이어(silver nanowire), 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT), 그래핀(graphene), 및 전도성 고분자(conducting polymer)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는, 페로브스카이트 태양광 장치.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 정공 수송층은, NiO_x, CuI, MoOx, CuSCN, 및 Cu_2O으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하거나,

자기조립 단일분자층(self-assembled monolayer)을 포함하거나, 또는 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리아세틸렌, 폴리페닐렌설파이드, 폴리페닐렌비닐렌, 폴리인돌, 폴리피렌. 폴리카바졸, 폴리아줄렌, 폴리아제핀, 폴리플루오렌, 폴리나프탈렌, 폴리-(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌설포네이트)(poly-(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate), PEDOT:PSS) 및 폴리에틸렌디옥시티오펜으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는, 페로브스카이트 태양광 장치.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 활성층은, 주석-납 할라이드 페로브스카이트 물질을 포함하는, 페로브스카이트 태양광 장치.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

상기 활성층은, $FA_xMA_{1-x}Sn_yPb_{1-y}Q_3$ (여기에서, Q는 할로겐원소, 0<x<1, 및 0<y<1)을 포함하거나 또는 $Cs_xFA_yMA_{1-x-y}Sn_zPb_{1-z}Q_3$ (여기에서, Q는 할로겐원소, 0<x<1, 0<y<1, 및 0<z<1)을 포함하는, 페로브스카이트 태양광 장치.

청구항 12

청구항 1에 있어서,

상기 활성층은, $FA_{0.7}MA_{0.3}Sn_{0.5}Pb_{0.5}I_3$ 을 포함하는, 페로브스카이트 태양광 장치.

청구항 13

청구항 1에 있어서,

상기 전자 수송층은, PCBM ([6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester), PDIN (2,9-Bis(3-(dimethylamino)propyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinoline-1,3,8,10(2H,9H)-tetraone), PFN-Br (Poly(9,9-bis(3'-(N,N-dimethyl)-Nethylammoinium-propyl-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene))dibromide), PDINN (2,9-bis(3-((3-(dimethylamino)propyl)amino)propyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinoline-1,3,8,10(2H,9H)-tetraone), PNDIT-F3N-Br (Poly[[2,7-bis(2-ethylhexyl)-1,2,3,6,7,8-hexahydro-1,3,6,8-tetraoxobenzo[lmn][3,8]phenanthroline-4,9-diyl]-2,5-thiophenediyl[9,9-

bis[3'((N,N-dimethyl)-Nethylammonium)]propyl]-9H-fluorene-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl]), PFN (Poly[(9,9-bis(3'-(N,Ndimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)]), PDINO (2,9-Bis[3-(dimethyloxidoamino)propyl]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinoline-1,3,8,10(2H,9H)-tetrone), Poly[[2,7-bis(2-ethylhexyl)-1,2,3,6,7,8-hexahydro-1,3,6,8-tetraoxobenzo[lmn][3,8]phenanthroline-4,9-diyl]-2,5-thiophenediyl[9,9-bis[3-(dimethylamino)propyl]-9H-fluorene-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl](PF3N-2TNDI), 및 Poly[[2,7-bis(2-ethylhexyl)-1,2,3,6,7,8-hexahydro-1,3,6,8-tetraoxobenzo[lmn][3,8]phenanthroline-4,9-diyl]-2,5-thiophenediyl[9,9-bis[3'((N,N-dimethyl)-N-ethylammonium)]-propyl]-9H-fluorene-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl](PNDIT-3FN-Br)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는, 페로브스카이트 태양광 장치.

청구항 14

청구항 1에 있어서,

상기 제2 전극층은, Ag, Au, Al, Fe, Ag, Cu, Cr, W, Mo, Zn, Ni, Pt, Pd, Co, In, Mn, Si, Ta, Ti, Sn, Pb, V, Ru, Ir, Zr, Rh 및 Mg로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는, 페로브스카이트 태양광 장치.

청구항 15

제1 전극층을 제공하는 단계;

상기 제1 전극층 상에 정공 수송층을 형성하는 단계;

상기 정공 수송층 상에 페로브스카이트 물질을 포함하는 활성층을 형성하는 단계;

상기 활성층 상에 전자 수송층을 형성하는 단계;

상기 전자 수송층 상에 용액-증착을 이용하여 금속확산 방지층을 형성하는 단계; 및

상기 금속확산 방지층 상에 제2 전극층을 형성하는 단계를 포함하는, 페로브스카이트 태양광 장치의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명의 기술적 사상은 태양광 장치에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 금속확산 방지층을 포함하는 페로브스카이트 태양광 장치 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 전 세계적으로 화석연료 사용을 감소시키는 경향에 따라 지속 가능한 친환경 에너지원에 대한 요구가 급격히 증대되고 있다. 친환경 에너지원으로 태양광을 이용하여 전력을 생산할 수 있는 태양광 장치가 무한한 전기 에너지원으로서 주목받고 있다.

[0003] 페로브스카이트 태양광 장치는 높은 흡수 계수, 높은 전하 이동도, 긴 전하 확산 길이, 가변 다이렉트 밴드갭 등 우수한 재료 특성으로 인해 차세대 태양광 에너지 재료로 각광받고 있다. 그러나, 페로브스카이트 태양광 장치는 용액 기반 제조 공정에서 많은 결함이 형성됨에 따라 광생성 전하의 이동을 방해하고, 수분 및 산소 침투를 용이하게 하여 페로브스카이트 박막의 분해를 촉진시켜 태양광 장치의 성능을 감소시킨다. 또한, 이러한 결함들을 통하여 전극의 금속 원자가 확산됨에 따라 페로브스카이트 박막의 열화를 발생시키게 된다. 따라서, 미래 대체 에너지원으로 사용하기 위하여 페로브스카이트 태양광 장치는 태양광 장치 장치의 수명 및/또는 장기적인 안정성을 향상시키는 기술이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 한국특허공개번호 제10-2022-0071090호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 기술적 사상이 이루고자 하는 기술적 과제는 태양광 장치의 장기 안정성을 증가시키도록 금속확산 방지층을 포함하는 페로브스카이트 태양광 장치 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

[0006] 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 페로브스카이트 태양광 장치는, 제1 전극층; 상기 제1 전극층 상에 위치하는 정공 수송층; 상기 정공 수송층 상에 위치하고 페로브스카이트 물질을 포함하는 활성층; 상기 활성층 상에 위치하는 전자 수송층; 상기 전자 수송층 상에 위치하는 금속확산 방지층; 및 상기 금속확산 방지층 상에 위치하는 제2 전극층을 포함한다.

[0008] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 금속확산 방지층은, 상기 제2 전극층을 구성하는 금속이 상기 활성층으로 확산되는 것을 방지하는 기능을 수행할 수 있다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 금속확산 방지층은, 상기 제2 전극층을 구성하는 금속 원자가 상기 활성층으로 확산되는 것을 방지하도록 친핵성 원자들을 포함할 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 금속확산 방지층은, 상기 제2 전극층을 구성하는 금속 원자를 킬레이트화함으로써 상기 활성층으로 확산되는 것을 방지하는 기능을 수행할 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 금속확산 방지층은, -5.95 eV 내지 -3.95 eV 범위의 에너지 준위를 가질 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 금속확산 방지층은, 지방족 아민-기능화 페릴렌-디이미드, 2,9-비스(3((3-디메틸아미노)-프로필)아미노)프로필)안트라[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']디아이소퀴놀린-1,3,8,10(2H,9H)-테트라원(aliphatic amine-functionalized perylene-diimide, 2,9-bis(3-((3-(dimethylamino)-propyl)amino)propyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinoline-1,3,8,10(2H,9H)-tetraone, PDINN), 폴리(메틸메타크릴레이트(Poly(methyl methacrylate, PMMA), 및 폴리스틸렌(Polystyrene, PS)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 페로브스카이트 태양광 장치는, 개방전압(V_{OC})이 0.5V 내지 1.3 V 범위이고, 단락전류밀도(J_{SC})가 20 mA/cm^{-2} 내지 36 mA/cm^{-2} 범위이고, 충전율(FF)이 70% 내지 88% 범위이고, 전력변환효율(PCE)이 20% 내지 30% 범위일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제1 전극층은, 인듐 틴 옥사이드(ITO), 플루오린 틴 옥사이드(FTO), 인듐징크옥사이드(IZO), 인듐징크틴옥사이드(IZTO), 알루미늄징크옥사이드 (AZO), 인듐틴옥사이드-은-인듐틴옥사이드(ITO-Ag-ITO), 인듐징크옥사이드-은-인듐징크옥사이드(IZO-Ag-IZO), 인듐징크틴옥사이드-은-인듐징크틴옥사이드 (IZTOAg-IZTO), 알루미늄징크옥사이드-은-알루미늄징크옥사이드(AZO-Ag-AZO), 투명 전도성 산화물(transparent conducting oxide, TCO), 은나노와이어(silver nanowire), 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT), 그래핀(graphene), 및 전도성 고분자(conducting polymer)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 정공 수송층은, NiO_x, CuI, MoOx, CuSCN, 및 Cu_2O으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하거나, 자기조립 단일분자층(self-assembled monolayer)을 포함하거나, 또는 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리아세틸렌, 폴리페닐렌설파이드, 폴리페닐렌비닐렌, 폴리인돌, 폴리피렌. 폴리카바졸, 폴리아줄렌, 폴리아제핀, 폴리플루오렌, 폴리나프탈렌, 폴리-(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌설포네이트)(poly-(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate), PEDOT:PSS) 및 폴리에틸렌디옥시티오펜으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 활성층은, 주석-납 할라이드 페로브스카이트 물질을 포함할 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 활성층은, $FA_xMA_{1-x}Sn_yPb_{1-y}Q_3$ (여기에서, Q는 할로겐원소, 0<x<1, 및 0<y

<1)을 포함하거나 또는 $Cs_xFA_yMA_{1-x-y}Sn_zPb_{1-z}Q_3$ (여기에서, Q는 할로겐원소, 0<x<1, 0<y<1, 및 0<z<1)을 포함할 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 활성층은, $FA_{0.7}MA_{0.3}Sn_{0.5}Pb_{0.5}I_3$ 을 포함할 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 전자 수송층은, PCBM ([6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester), PDIN (2,9-Bis(3-(dimethylamino)propyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinoline-1,3,8,10(2H,9H)-tetraone), PFN-Br (Poly(9,9-bis(3'-(N,N-dimethyl)-Nethylammoinium-propyl-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene))dibromide), PDINN (2,9-bis(3-((3-(dimethylamino)propyl)amino)propyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinoline-1,3,8,10(2H,9H)-tetraone), PNDIT-F3N-Br (Poly[[2,7-bis(2-ethylhexyl)-1,2,3,6,7,8-hexahydro-1,3,6,8-tetraoxobenzo[lmn][3,8]phenanthroline-4,9-diyl]-2,5-thiophenediyl[9,9-bis[3'((N,N-dimethyl)-Nethylammonium)]propyl]-9H-fluorene-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl]), PFN (Poly[(9,9-bis(3'-(N,Ndimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)]), PDINO (2,9-Bis[3-(dimethyloxidoamino)propyl]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinoline-1,3,8,10(2H,9H)-tetrone), Poly[[2,7-bis(2-ethylhexyl)-1,2,3,6,7,8-hexahydro-1,3,6,8-tetraoxobenzo[lmn][3,8]phenanthroline-4,9-diyl]-2,5-thiophenediyl[9,9-bis[3-(dimethylamino)propyl]-9H-fluorene-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl](PF3N-2TNDI), 및 Poly[[2,7-bis(2-ethylhexyl)-1,2,3,6,7,8-hexahydro-1,3,6,8-tetraoxobenzo[lmn][3,8]phenanthroline-4,9-diyl]-2,5-thiophenediyl[9,9-bis[3'((N,N-dimethyl)-N-ethylammonium)]-propyl]-9H-fluorene-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl](PNDIT-3FN-Br)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제2 전극층은, Ag, Au, Al, Fe, Ag, Cu, Cr, W, Mo, Zn, Ni, Pt, Pd, Co, In, Mn, Si, Ta, Ti, Sn, Pb, V, Ru, Ir, Zr, Rh 및 Mg로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0021] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 페로브스카이트 태양광 장치의 제조방법은, 제1 전극층을 제공하는 단계; 상기 제1 전극층 상에 정공 수송층을 형성하는 단계; 상기 정공 수송층 상에 페로브스카이트 물질을 포함하는 활성층을 형성하는 단계; 상기 활성층 상에 전자 수송층을 형성하는 단계; 상기 전자 수송층 상에 용액-증착을 이용하여 금속확산 방지층을 형성하는 단계; 및 상기 금속확산 방지층 상에 제2 전극층을 형성하는 단계를 포함한다.

발명의 효과

[0022] 본 발명의 기술적 사상에 따른 페로브스카이트 태양광 장치는, 화학적으로 방어하는 캐소드 중간층으로서 금속확산 방지층의 기능을 수행하도록 PDINN을 도입함에 따라, 효율적인 전자 수송층을 제공하고, 주석-납 기반 태양광 장치에서 금속 확산을 방지하는 효과적인 화학적 차단을 제공할 수 있다.

[0023] 최첨단 캐소드 중간층으로 BCP를 포함하는 경우와 비교하며, 상기 PDINN을 포함하는 주석-납 페로브스카이트 태양광 장치들은 유사한 전자 추출 특성들을 나타내었고, 매우 개선된 장기 열안정성(750시간에 대하여 ISOS-T-1I) 및 환경 안정성 (3100시간에 대하여 ISOS-D-1I)을 달성하였다.

[0024] 또한, PDINN을 포함하는 태양광 장치는 전하 이송 시간(τ_{tr})이 0.851 μs이었고, 전하 재결합 수명(τ_{rec})이 0.818 μs이므로, 높은 전자 추출 능력을 가짐에 따라, 우수한 태양광 발전 성능을 제공할 수 있다.

[0025] 상술한 본 발명의 효과들은 예시적으로 기재되었고, 이러한 효과들에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 태양광 장치를 도시하는 단면도이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 태양광 장치의 제조방법을 나타내는 흐름도이다.

도 3을 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 태양광 장치를 구성하는 활성층으로서 주석-납 할라이드 페로브스카이트층의 특성을 나타낸다.

도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 태양광 장치의 구조도 및 단면 주사전자현미경 사진이다.

도 5 및 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 태양광 장치의 성능들을 비교예와 비교하여 나타낸 그래프들이다.

도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 태양광 장치의 장기 안정성을 비교예와 비교하여 나타낸 그래프들이다.

도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 태양광 장치의 장기 열안정성을 비교예와 비교하여 나타낸 그래프들이다.

도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 태양광 장치에 대하여 열안정성 시험을 수행하기 전과 후의 비행시간형 이차이온 질량분석을 이용하여 얻은 깊이 프로파일을 비교예와 비교하여 나타낸 그래프들이다.

도 10은 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 태양광 장치에 대하여 열안정성 시험을 수행한 후의 은의 침투를 비교예와 비교하여 나타낸 SEM-EDS 그래프이다.

도 11은 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 태양광 장치에 대하여 은 확산에 의한 주석-납 할라이드 페로브스카이트 활성층의 변화를 비교예와 비교하여 나타낸 상면 주사전자현미경 사진이다.

도 12는 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 태양광 장치에 대하여 비교예와 비교하여 나타낸 X-선 광전자 분광 분석 그래프들이다.

도 13은 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 태양광 장치에 대하여 비교예와 비교하여 나타낸 분자 분포의 모식도들이다.

도 14는 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 태양광 장치에 대하여 PDINN층에 대한 에너지 준위를 도출하는 과정과 관련된 그래프들이다.

도 15는 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 태양광 장치에 대하여 PDINN층에 대한 광전류/광전압 감쇠 곡선을 비교예와 비교하여 나타내는 그래프들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 기술적 사상을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 기술적 사상의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 오히려, 이들 실시예는 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 기술적 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다. 본 명세서에서 동일한 부호는 시종 동일한 요소를 의미한다. 나아가, 도면에서의 다양한 요소와 영역은 개략적으로 그려진 것이다. 따라서, 본 발명의 기술적 사상은 첨부한 도면에 그려진 상대적인 크기나 간격에 의해 제한되지 않는다.

[0028] 고효율 태양광 장치를 구현하기 위하여, 좁은 밴드갭 광흡수를 이용한 가시광선 및 근적외선의 이용이 필수적이다. 현재까지는 태양광 장치에 광할성 물질로서 실리콘이 상업적으로 대부분 사용되어 왔으나, 최근에는 저온 용액 공정으로 형성가능한 납-할라이드 페로브스카이트(lead halide perovskite, LHP)가 우수한 성능을 가짐에 따라 주목받고 있다. 그러나 상기 납-할라이드 페로브스카이트는 1.5 eV의 상대적으로 높은 밴드갭을 가지므로, 근적외선(NIR)으로 광수집이 제한되는 한계가 있다.

[0029] 최근에는, 주석-납 할라이드 페로브스카이트(tin-lead halide perovskite, TLHP)가 관심을 받고 있다. 납-할라이드 페로브스카이트에서 납을 주석으로 일부 치환하여 형성한 주석-납 할라이드 페로브스카이트는 1.17 eV의 감소된 밴드갭을 가지므로, 상대적으로 좁은 밴드갭을 제공할 수 있으며, 이에 따라 하베스트를 위한 광의 파장 범위를 확장시킬 수 있다. 또한, 주석은 납에 비하여 독성이 낮으므로, 납-할라이드 페로브스카이트의 독성을 감소시킬 수 있고, 이에 따라 환경 훼손을 방지할 수 있다.

[0030] 그러나, 상기 주석-납 할라이드 페로브스카이트는 상술한 장점을 가짐에도 불구하고, 납 할라이드 페로브스카이트에 비하여 산소, 습기, 빛 및 열에 대하여 취약한 단점을 가진다. 구체적으로, 상기 주석-납 할라이드 페로브스카이트는 결함 형성 에너지가 낮고, Sn^{2+} 에서 Sn^{4+} 으로의 산화가 용이하므로, 주석 공공(vacancy)가 다량으로 형성될 수 있다. 상기 공공에 의하여 금속 전극으로부터 페로브스카이트층으로의 금속의 내부 확산이 용이하게 되고, 따라서 페로브스카이트층이 변화되어 태양광 장치의 열화가 발생할 수 있다.

[0031] 이러한 금속확산을 방지하기 위하여, 다양한 방법들이 시도되었다. 예를 들어, 얇은 SnO_2 층을 원자층 증착법(atomic layer deposition)으로 형성하여, 금속 확산을 방지하는 방지층(passivation layer)를 형성하였다. 또한, 다른 예로서, 납 할라이드 페로브스카이트로 구성된 활성층 내로의 금속 확산을 방지하기 위하여, 킬레이트 물질로서 용액 공정으로 바소쿠프로인(bathocuproine, BCP)을 트리아진(triazine)과 혼합하여 캐소드 중간층을 형성하였다. 납 할라이드 페로브스카이트에 비하여 주석-납 할라이드 페로브스카이트가 낮은 안정성을 가지므로, 주석-납 페로브스카이트층으로의 금속 확산의 방지는 태양광 장치의 안정성 개선을 위하여 중요한 요소가 될 수 있다.

[0032] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 태양광 장치(100)를 도시하는 단면도이다.

[0033] 도 1을 참조하면, 페로브스카이트 태양광 장치(100)는, 제1 전극층(110); 제1 전극층(110) 상에 위치하는 정공 수송층(120); 정공 수송층(120) 상에 위치하는 활성층(130); 활성층(130) 상에 위치하는 전자 수송층(140); 전자 수송층(140) 상에 위치하는 금속확산 방지층(150); 및 금속확산 방지층(150) 상에 위치하는 제2 전극층(160);을 포함한다.

[0034] 제1 전극층(110)은 광이 투과할 수 있도록 투명한 전도성 물질을 포함할 수 있다. 제1 전극층(110)은, 예를 들어 인듐 틴 옥사이드(ITO), 플루오린 틴 옥사이드(FTO), 인듐징크옥사이드(IZO), 인듐징크틴옥사이드(IZTO), 알루미늄징크옥사이드 (AZO), 인듐틴옥사이드-은-인듐틴옥사이드(ITO-Ag-ITO), 인듐징크옥사이드-은-인듐징크옥사이드(IZO-Ag-IZO), 인듐징크틴옥사이드-은-인듐징크틴옥사이드 (IZTOAg-IZTO), 알루미늄징크옥사이드-은-알루미늄징크옥사이드(AZO-Ag-AZO), 투명 전도성 산화물(transparent conducting oxide, TCO), 은나노와이어(silver nanowire), 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT), 그래핀(graphene), 및 전도성 고분자(conducting polymer)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다. 또한, 제1 전극층(110)은 정공 수송층(120)에서 수송된 정공을 수용할 수 있다. 또한, 제1 전극층(110)은 유리, 석영, 또는 플라스틱 등과 같은 투명한 기판을 포함하여 구성될 수 있다.

[0035] 정공 수송층(120)은 제1 전극층(110) 상에 위치할 수 있다. 정공 수송층(120)은, 광이 투과하여 활성층(130)으로 광을 전달하고, 이와 함께 활성층(130)에서 생성된 정공을 제1 전극층(110)으로 수송하는 기능을 수행할 수 있다. 정공 수송층(120)은, 예를 들어 NiO_x, CuI, MoOx, CuSCN, 및 Cu_2O으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있고, 자기조립 단일분자층(self-assembled monolayer)을 포함하거나 또는 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리아세틸렌, 폴리페닐렌설파이드, 폴리페닐렌비닐렌, 폴리인돌, 폴리피렌. 폴리카바졸, 폴리아줄렌, 폴리아제핀, 폴리플루오렌, 폴리나프탈렌, 폴리-(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌설포네이트)(poly-(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate), PEDOT:PSS) 및 폴리에틸렌디옥시티오펜으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0036] 활성층(130)은 정공 수송층(120) 상에 위치할 수 있다. 활성층(130)은 제1 전극층(110)과 정공 수송층(120)을 투과한 광에 의하여 전자와 정공을 생성하는 기능을 수행할 수 있다. 활성층(130)은, 예를 들어 페로브스카이트 물질을 포함할 수 있고, 예를 들어 주석-납 할라이드 페로브스카이트 물질을 포함할 수 있다. 활성층(130)은, 예를 들어 $FA_xMA_{1-x}Sn_yPb_{1-y}Q_3$ (여기에서, Q는 할로겐원소, 0<x<1, 및 0<y<1)을 포함할 수 있고, 예를 들어 $FA_{0.7}MA_{0.3}Sn_{0.5}Pb_{0.5}I_3$ 을 포함할 수 있고, 예를 들어 $Cs_xFA_yMA_{1-x-y}Sn_zPb_{1-z}Q_3$ (여기에서, Q는 할로겐원소, 0<x<1, 0<y<1, 및 0<z<1)을 포함할 수 있다. 여기에서, FA는 포름마미디늄(formamidinium)을 의미하고, MA는 메틸암모늄(methylammonium)을 의미한다.

[0037] 전자 수송층(140)은 활성층(130) 상에 위치할 수 있다. 전자 수송층(140)은 활성층(130)에서 생성된 전자를 제2 전극층(160)으로 수송하는 기능을 수행할 수 있다. 전자 수송층(140)은, 예를 들어 PCBM ([6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester), PDIN (2,9-Bis(3-(dimethylamino)propyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinoline-1,3,8,10(2H,9H)-tetraone), PFN-Br (Poly(9,9-bis(3'-(N,N-dimethyl)-Nethylammoinium-propyl-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene))dibromide), PDINN (2,9-bis(3-((3-(dimethylamino)propyl)amino)propyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinoline-1,3,8,10(2H,9H)-tetraone), PNDIT-F3N-Br (Poly[[2,7-bis(2-ethylhexyl)-1,2,3,6,7,8-hexahydro-1,3,6,8-tetraoxobenzo[lmn][3,8]phenanthroline-4,9-diyl]-2,5-thiophenediyl[9,9-bis[3'((N,N-dimethyl)-Nethylammonium)]propyl]-9H-fluorene-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl]), PFN (Poly[(9,9-bis(3'-(N,Ndimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)]), PDINO (2,9-Bis[3-(dimethyloxidoamino)propyl]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinoline-1,3,8,10(2H,9H)-tetrone),

Poly[[2,7-bis(2-ethylhexyl)-1,2,3,6,7,8-hexahydro-1,3,6,8-tetraoxobenzo[lmn][3,8]phenanthroline-4,9-diyl]-2,5-thiophenediyl[9,9-bis[3-(dimethylamino)propyl]-9H-fluorene-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl](PF3N-2TNDI), 및 Poly[[2,7-bis(2-ethylhexyl)-1,2,3,6,7,8-hexahydro-1,3,6,8-tetraoxobenzo[lmn][3,8]phenanthroline-4,9-diyl]-2,5-thiophenediyl[9,9-bis[3'((N,N-dimethyl)-N-ethylammonium)]-propyl]-9H-fluorene-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl](PNDIT-3FN-Br)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0038] 금속확산 방지층(150)은 전자 수송층(140) 상에 위치할 수 있다. 금속확산 방지층(150)은 제2 전극층(160)을 구성하는 금속이 활성층(130)으로 확산되는 것을 방지하는 기능을 수행할 수 있다. 금속확산 방지층(150)은 제2 전극층(160)을 구성하는 금속 원자가 활성층(130)으로 확산되는 것을 방지하도록 친핵성 원자들을 포함할 수 있다. 금속확산 방지층(150)은 제2 전극층(160)을 구성하는 금속 원자를 킬레이트화함으로써 활성층(130)으로 확산되는 것을 방지하는 기능을 수행할 수 있다. 금속확산 방지층(150)은, -5.95 eV 내지 -3.95 eV 범위의 에너지 준위를 가질 수 있다. 금속확산 방지층(150)은 화학적 보호 캐소드 중간층(chemically protective cathode interlayer)으로 지칭될 수 있다. 금속확산 방지층(150)은, 예를 들어 지방족 아민-기능화 페릴렌-디이미드, 2,9-비스(3((3-디메틸아미노)-프로필)아미노)프로필)안트라[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']디아이소퀴놀린-1,3,8,10(2H,9H)-테트라원(aliphatic amine-functionalized perylene-diimide, 2,9-bis(3-((3-(dimethylamino)-propyl)amino)propyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinoline-1,3,8,10(2H,9H)-tetraone, PDINN), 폴리(메틸메타크릴레이트(Poly(methyl methacrylate, PMMA), 및 폴리스틸렌(Polystyrene, PS)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0039] 제2 전극층(160)은 금속확산 방지층(150) 상에 위치할 수 있다. 제2 전극층(160)은 전자 수송층(140) 및 금속확산 방지층(150)을 거쳐서 수송된 정공을 수용할 수 있다. 제2 전극층(160)은, 예를 들어 전도성 물질을 포함할 수 있고, 예를 들어 금속을 포함할 수 있고, 예를 들어 Ag, Au, Al, Fe, Ag, Cu, Cr, W, Mo, Zn, Ni, Pt, Pd, Co, In, Mn, Si, Ta, Ti, Sn, Pb, V, Ru, Ir, Zr, Rh 및 Mg로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0040] 금속확산 방지층(150)을 구성하는 상기 PDINN은 활성층(130)에서 생성된 전자를 전자 수송층(140)을 거쳐 제2 전극층(160)으로 효율적으로 수송하고, 이와 함께 제2 전극층(160)으로부터의 금속의 확산을 방지하는 화학적 차단제로서 기능할 수 있다. 상기 PDINN은 여섯 개의 질소들과 두 개의 산소들과 같은 강한 친핵성(nucleophilic) 원자들을 이용하여 은(Ag) 및 인듐(In)과 같은 다양한 금속 원자들을 킬레이트화함으로써 금속 확산을 방지할 수 있다.

[0041] 금속확산 방지층(150)으로서, 상기 BCP를 포함하는 경우와 비교하면, 상기 PDINN을 포함하는 경우에, 태양광 장치는 유사한 수준의 우수한 전자 추출 특성을 가짐을 확인하였다. 이와 더불어 상기 PDINN을 포함하는 태양광 장치는 동작, 열, 및 환경에 대한 장기 안정성이 개선됨을 확인하였고, 22.1%의 전력변환효율(power conversion efficiency, PCE)을 가짐을 확인하였다.

[0042] 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 태양광 장치는, 개방전압(V_{OC})이 0.5V 내지 1.3 V 범위이고, 단락전류밀도(J_{SC})가 20 mA/cm^{-2} 내지 36 mA/cm^{-2} 범위이고, 충전율(FF)이 70% 내지 88% 범위이고, 전력변환효율(PCE)이 20% 내지 30% 범위일 수 있다.

[0043] 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 태양광 장치의 제조방법(S100)을 나타내는 흐름도이다.

[0044] 도 2를 참조하면, 페로브스카이트 태양광 장치의 제조방법(S100)은, 제1 전극층을 제공하는 단계(S110); 상기 제1 전극층 상에 정공 수송층을 형성하는 단계(S120); 상기 정공 수송층 상에 페로브스카이트 물질을 포함하는 활성층을 형성하는 단계(S130); 상기 활성층 상에 전자 수송층을 형성하는 단계(S140); 상기 전자 수송층 상에 용액-증착을 이용하여 금속확산 방지층을 형성하는 단계(S150); 및 상기 금속확산 방지층 상에 제2 전극층을 형성하는 단계(S160)를 포함한다.

[0045] 상기 활성층은 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 슬롯다이 코팅, 바코팅, 및 닥터 블레이드 등을 이용하여 형성될 수 있다.

[0046] 실험예

[0047] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위해 바람직한 실험예를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기

위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0048] 먼저, 기판 상에 전구체 용액을 스핀 코팅 한 후에 반용매 지원 결정화(anti-solvent-assisted crystallization)를 수행하여 주석-납 할라이드 페로브스카이트층을 형성하였다. 상기 주석-납 할라이드 페로브스카이트층은 태양광 장치의 활성층으로 기능한다. 본 실험예에서의 상기 주석-납 할라이드 페로브스카이트층의 조성은 $FA_{0.7}MA_{0.3}Sn_{0.5}Pb_{0.5}I_3$ 이었고, 두께는 약 800 nm 이었다.

[0049] 도 3을 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 태양광 장치를 구성하는 활성층으로서 주석-납 할라이드 페로브스카이트층의 특성을 나타낸다.

[0050] 도 3의 (a)를 참조하면, 주석-납 할라이드 페로브스카이트층의 UV/Vis 흡수 스펙트럼 및 광발광 스펙트럼을 나타내는 그래프이다. 주석-납 할라이드 페로브스카이트층의 흡수 시작 파장(온셋, onset)과 광발광(photoluminescence, PL) 배출 피크는 약 1010 nm 로 나타났다. 따라서, 광학 밴드갭을 1.23 eV로 결정할 수 있다.

[0051] 도 3의 (b)를 참조하면, 주석-납 할라이드 페로브스카이트층의 X-선 회절 패턴을 나타내는 그래프이다. 주석-납 할라이드 페로브스카이트층은 높은 결정성을 가짐을 알 수 있고, 잔류하는 SnI_2 또는 PbI_2 없이 형성되어 있다.

[0052] 도 3의 (c)를 참조하면, 주석-납 할라이드 페로브스카이트층의 상면 주사전자현미경 사진이다. 약 700 nm의 평균 크기의 잘 성장한 주석-납 할라이드 페로브스카이트 결정입자가 확인되었다.

[0053] 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 태양 전지는 하기와 같이 제조하였다.

[0054] PEDOT:PSS가 코팅된 인듐 틴 옥사이드(indium-doped tin oxide, ITO)/유리 기판을 준비하였다. 여기에서, 상기 인듐 틴 옥사이드는 제1 전극층(110)의 기능을 수행할 수 있고, 상기 PEDOT:PSS는 정공 수송층(HTL)(120)의 기능을 수행할 수 있다.

[0055] 상기 PEDOT:PSS 상에 주석-납 할라이드 페로브스카이트층을 형성하였고, 이는 활성층(130)의 기능을 수행할 수 있다. 상기 주석-납 할라이드 페로브스카이트층의 조성은 $FA_{0.7}MA_{0.3}Sn_{0.5}Pb_{0.5}I_3$ 이었다.

[0056] 상기 주석-납 할라이드 페로브스카이트층 상에 스핀 코팅을 이용하여 얇은 PCBM([6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester)층을 형성하였고, 이는 전자 수송층(ETL)(140)의 기능을 수행할 수 있다.

[0057] 상기 PCBM층 상에 용액-증착을 이용하여 본 발명의 실시예로서 PDINN층 또는 비교예로서 BCP층을 형성하였고, 이들은 금속확산 방지층(150)의 기능을 수행할 수 있다.

[0058] 상술한 용액을 이용하여 층 형성 공정은 모두 상온에서 수행하였고, 후열처리는 수행하지 않았다.

[0059] 상기 PDINN층 또는 상기 BCP층 상에 은을 약 10^{-6} torr의 감소된 압력 하에서 열증착하여, 은 전극층을 형성하였고, 이는 제2 전극층(160)의 기능을 수행할 수 있다.

[0060] 이하에서는 실시예로서 PDINN층을 포함하는 태양광 장치를 PDINN 태양광 장치로 지칭하고, 비교예로서 BCP층을 포함하는 태양광 장치를 BCP 태양광 장치로 지칭하기로 한다.

[0061] 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 태양광 장치의 구조도 및 단면 주사전자현미경 사진이다.

[0062] 도 4를 참조하면, 상기 PDINN 태양광 장치는 정공 수송층(HTL), 주석-납 할라이드 페로브스카이트 활성층(구조도의 적색 영역), 전자 수송층(ETL), 및 금속확산 방지층(PDINN), 및 은 전극층(Ag)이 순차적으로 형성되어 있고, 우수한 균일성을 가지는 박막 형상을 가짐을 확인할 수 있다.

[0063] 태양광 장치들의 전기적 특성들을 AM 1.5G 단일 태양 조명(one-sun illumination) (100 mW cm^{-2}) 하에서 측정하였다.

[0064] 도 5 및 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 태양광 장치의 성능들을 비교예와 비교하여 나타낸 그래프들이다.

[0065] 도 5에서 (a)는 전류 밀도-전압(J-V) 특성이고, (b)는 파장에 대한 EQE 스펙트럼이다.

[0066] 도 6은 상기 PDINN 태양광 장치와 상기 BCP 태양광 장치를 각각 100개씩 제조하여 측정한 성능들을 나타내는 히스토그램 및 근사 그래프이다. 도 6에서 (a)는 전력변환효율(PCE)이고, (b)는 개방전압(V_{OC})이고, (c)는 단락전

류밀도(J_{SC})이고, (d)는 충전율(FF)이다.

[0067] 도 5 및 도 6을 참조하면, 전류 밀도-전압 특성은 상기 PDINN 태양광 장치와 상기 BCP 태양광 장치는 거의 유사한 거동을 보였다. 따라서, 금속확산 방지층(150)으로 PDINN층을 사용하는 경우에도 전하 추출을 효율적으로 수행할 수 있는 것으로 분석된다. 상기 PDINN 태양광 장치는 0.87 V의 개방전압(V_{OC}), 31.61 mA cm^{-2} 의 단락전류밀도(J_{SC}), 80.61%의 충전율(FF), 및 22.09%의 전력변환효율(PCE)을 가졌다. 반면, 상기 BCP 태양광 장치는 0.87 V의 개방전압(V_{OC}), 31.29 mA cm^{-2} 의 단락전류밀도(J_{SC}), 80.67%의 충전율(FF), 및 21.95%의 전력변환효율(PCE)을 가졌다. 또한, 외부 양자 효율(EQE) 스펙트럼으로부터 산출한 단락전류밀도(J_{SC})는 전류 밀도-전압 특성으로부터 산출한 것과 우수한 동일성을 나타내었고, 불일치도는 3% 이하로 나타났다.

[0068] 표 1은 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 태양광 장치의 성능들을 비교예와 비교하여 나타낸 표이다.

표 1

[0069]

태양광 장치	전력변환효율 (%)	개방전압 (V)	단락전류밀도 (mA cm^{-2})	충전율 (%)
실시예(PDINN)	22.09 (21.17±0.37)	0.87 (0.85±0.01)	31.61 (31.18±0.52)	80.61 (79.58±0.99)
비교예(BCP)	21.95 (21.10±0.39)	0.87 (0.85±0.01)	31.29 (31.22±0.51)	80.67 (79.72±0.95)

[0070] 도 6과 표 1을 참조하면, 상기 PDINN 태양광 장치 및 상기 BCP 태양광 장치를 각각 100개의 갯수로서 측정한 결과에 대한 통계적 분석으로부터 태양광 장치 성능의 재현성을 확인할 수 있다.

[0071] 도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 태양광 장치의 장기 안정성을 비교예와 비교하여 나타낸 그래프들이다.

[0072] 도 7에서, (a)는 어둠 속에서 상온(23℃±4℃)에서의 장기 보관 수명 안정성이고(ISOS-D-1I), (b)는 질소 환경하에서 어둠 속에서 60℃에서의 열안정성이다(ISOS-T-1I). 이러한 안정성 시험은 표준 시험 프로토콜에 따라 가속-에이징 조건 하에서 언캡슐레이션된 태양광 장치들에 대하여 수행되었다.

[0073] 도 7의 (a)를 참조하면, 상기 ISOS-D-1I을 기반한 장기 보관 수명 안정성 테스트 결과에서 나타난 바와, 상기 PDINN 태양광 장치는 3100 시간 후에도 초기에 대하여 90% 수준으로 전력변환효율(PCE)을 유지하였다. 반면, 상기 BCP 태양광 장치는 1250 시간 후에 초기에 대하여 80% 수준으로 전력변환효율(PCE)이 저하되었다.

[0074] 도 7의 (b)를 참조하면, 상기 ISOS-T-1I을 기반한 60℃의 온도에서 750 시간 동안의 열응력 하에서의 열안정성 테스트 결과에서 나타난 바와, 상기 PDINN 태양광 장치는 800 시간 후에도 초기에 대하여 81% 수준으로 전력변환효율(PCE)을 유지하였다. 반면, 상기 BCP 태양광 장치는 800 시간 후에 초기에 대하여 35% 수준으로 전력변환효율(PCE)이 매우 저하되었다.

[0075] 도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 태양광 장치의 장기 열안정성을 비교예와 비교하여 나타낸 그래프들이다.

[0076] 도 8에서, (a)는 태양광 장치의 전력변환효율(PCE) 그래프이고, (b)는 태양광 장치의 개방전압(V_{OC}) 그래프이고, (c)는 태양광 장치의 단락전류밀도(J_{SC}) 그래프이고, (d)는 태양광 장치의 충전율(FF) 그래프이다.

[0077] 도 8을 참조하면, 상기 PDINN 태양광 장치는 어둠속에서 60℃의 온도에서 유지시킨 경우에 초기에 비하여 어느 정도 수준으로 전력변환효율(PCE), 개방전압(V_{OC}), 단락전류밀도(J_{SC}), 및 충전율(FF)을 유지한 반면, 상기 BCP 태양광 장치는 매우 큰 저하가 나타났다. 따라서, 비교예인 상기 BCP 태양광 장치에 비하여 실시예인 상기 PDINN 태양광 장치가 높은 장기 열안정성을 가짐을 확인할 수 있다.

[0078] 따라서, 이러한 열안정성 결과는 금속 전극으로부터의 금속 확산에 의하여 페로브스카이트 장치들의 안정성이 열화되는 종래의 연구들과 일치하며, 이러한 열안정성의 열화는 엔캡슐레이션에 의하여 방지할 수 없다고 알려져 있다. 전자 수송층(140) 상에 배치된 금속확산 방지층(150)의 물질이 BCP과 PDINN로 상이한 점 외에는 실시

예와 비교예가 동일한 조건을 가지므로, 상기 PDINN 태양광 장치에서는 PDINN층에 의하여 금속 확산이 방지되고, 이에 따라 장기 안정성이 개선된 것으로 분석된다.

[0079] 가능한 금속 확산을 분석하기 위하여, 주석-납 할라이드 페로브스카이트 기반 태양광 장치들 내의 금속 이온들, 예를 들어 Sn 이온, Pb 이온, I 이온, Ag 이온, 및 In 이온의 공간적 분포를 비행시간형 이차이온 질량분석(ToF-SIMS)을 이용하여 얻은 깊이 프로파일을 이용하여 검토하였다.

[0080] 도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 태양광 장치에 대하여 열안정성 시험을 수행하기 전과 후의 비행시간형 이차이온 질량분석을 이용하여 얻은 깊이 프로파일을 비교예와 비교하여 나타낸 그래프들이다.

[0081] 도 9에서, (a)는 열안정성 시험전의 비교예이고, (b)는 열안정성 시험후의 비교예이고, (c)는 열안정성 시험전의 실시예이고, (d)는 열안정성 시험후의 실시예이다.

[0082] 도 9를 참조하면, 열안정성 시험 전에는 상기 PDINN 태양광 장치와 상기 BCP 태양광 장치 모두 상기 주석-납 할라이드 페로브스카이트 활성층 내에서 은의 신호가 두드러지게 나타나지 않는 등 금속 이온의 초기 프로파일의 차이가 거의 없었다. 즉, 은 금속 전극 증착 공정을 수행하는 동안에는 활성층 내로의 은의 확산에 의한 침투가 충분히 억제됨을 의미한다. 그러나, 75℃에서 14 시간 동안의 열안정성 시험에 의한 열응력 하에서는 상기 BCP 태양광 장치의 경우에는 상당한 양의 은이 상기 주석-납 할라이드 페로브스카이트 활성층으로 침투된 것을 확인할 수 있다. 반면, 상기 PDINN 태양광 장치에서는 상기 주석-납 할라이드 페로브스카이트 활성층 내로의 은의 침투가 거의 없음을 확인할 수 있다.

[0083] 도 10은 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 태양광 장치에 대하여 열안정성 시험을 수행한 후의 은의 침투를 비교예와 비교하여 나타낸 SEM-EDS 그래프이다.

[0084] 도 10에서, (a)는 상기 BCP 태양광 장치의 SEM-EDS 그래프이고, (b)는 상기 PDINN 태양광 장치의 SEM-EDS 그래프이다.

[0085] 도 10을 참조하면, 상기 BCP 태양광 장치의 경우 상기 주석-납 할라이드 페로브스카이트 활성층 내의 주석에 대한 은의 비율이 높으며, 상기 PDINN 태양광 장치의 경우 상기 주석-납 할라이드 페로브스카이트 활성층 내의 주석에 대한 은의 비율이 매우 낮음을 알 수 있다. 따라서, 상기 BCP 태양광 장치의 경우에는 열에 의하여 금속 전극을 구성하는 은이 상기 BCP층을 통과하여 상기 주석-납 할라이드 페로브스카이트층으로 상당한 양이 확산되어 침투한 것으로 분석되고, 반면, 상기 PDINN 태양광 장치는 상기 PDINN층이 이러한 은의 확산 및 침투를 방지하는 것으로 분석된다. 이러한 결과는 도 9의 결과와 일치한다.

[0086] 도 11은 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 태양광 장치에 대하여 은 확산에 의한 주석-납 할라이드 페로브스카이트 활성층의 변화를 비교예와 비교하여 나타낸 상면 주사전자현미경 사진이다.

[0087] 도 11에서, 열처리에 의한 은의 내부 확산에 대한 상기 PDINN층 및 상기 BCP층의 영향을 명확하게 하기 위하여, 은 전극을 제거한 후에 열처리한 경우와 은 전극을 포함하여 열처리한 경우를 비교하였다.

[0088] 도 11을 참조하면, 은 전극을 제거하고 열처리한 경우에는 상기 PDINN 태양광 장치 및 상기 BCP 태양광 장치 모두 상기 주석-납 할라이드 페로브스카이트층의 변화가 거의 나타나지 않았다. 그러나, 은 전극을 포함하여 열처리한 경우에는, 상기 BCP 태양광 장치의 상기 주석-납 할라이드 페로브스카이트층의 표면 형상이 크게 변화하였고, 특히 결정 크기가 감소되었다. 이러한 변화는 페로브스카이트 결정 내로 금속 이온이 상당히 도핑되어 야기된 것을 분석된다. 반면, 상기 PDINN 태양광 장치의 경우에는 상기 주석-납 할라이드 페로브스카이트층의 표면 형상의 변화가 거의 발견되지 않았고, 결정 크기의 변화도 거의 없었다.

[0089] 상기 BCP층과 은 전극 사이의 화학적 상호작용 및 상기 PDINN층과 은 전극 사이의 화학적 상호작용을 더 분석하기 위하여, X-선 광전자 분광(XPS) 분석을 수행하였다.

[0090] 도 12는 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 태양광 장치에 대하여 비교예와 비교하여 나타낸 X-선 광전자 분광 분석 그래프들이다.

[0091] 도 12의 (a)를 참조하면, Ag층 만 있는 경우에는 Ag 3d의 368.3 eV 및 374.3 eV에 위치한 두 개의 두드러진 피크들이 나타났다. 상기 BCP층/Ag층의 경우에는 상기 Ag층의 경우와 동일하게 Ag 3d의 368.3 eV 및 374.3 eV에 위치한 두 개의 두드러진 피크들이 나타났다. 반면, 상기 PDINN층/Ag층의 경우에는 Ag 3d의 피크들이 369.1 eV 및 375.1 eV로 더 높은 결합 에너지로 이동하였다.

[0092] 도 12의 (b)를 참조하면, Ag층 만 있는 경우에는 399.3 eV에 위치한 피크가 나타났으며, 다른 피크에 비하여 크

게 두드러지지는 않았다. 상기 BCP층/Ag층의 경우에는 N 1s의 399.3 eV에 위치한 한 개의 두드러진 피크가 나타났다. 반면, 상기 PDINN층/Ag층의 경우에는 N 1s의 400.3 eV에 위치한 한 개의 두드러진 피크가 나타났고, 이는 1.0eV의 더 높은 결합 에너지로 이동한 것이다.

[0093] 이러한 Ag 3d 및 N 1s의 피크의 더 높은 결합 에너지로의 이동은 상기 BCP에 비하여 상기 PDINN이 은과의 화학적 상호작용이 더 활발한 것으로 분석된다.

[0094] 참고로, 도 12의 (c)를 참조하면, PCBM층/PDINN층/Ag층의 선택된 영역에 대한 EDS를 이용하여 분석한 원소 프로파일을 나타낸다. 은이 85.1 원자%이고 질소가 14.9 원자%로 나타났다. 따라서, 상술한 X-선 광전자 분광 분석을 은과 질소에 대하여 수행하였다.

[0095] 도 13은 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 태양광 장치에 대하여 비교예와 비교하여 나타낸 분자 분포의 모식도들이다.

[0096] 도 13의 (a) 및 (b)는 가우시안 09 프로그램(Gaussian 09 program)을 이용하여 산출한 분자 정전위(molecular electrostatic potential)로서, 각각 BCP 분자 및 PDINN 분자에 해당된다.

[0097] 도 13의 (a)를 참조하면, BCP 분자 내의 전자적 전하 분포가 나타나 있다. 상기 BCP 분자는 오르토 위치(ortho-position)에 두 개의 질소 원자들과 메틸기만을 가짐을 알 수 있고, 따라서 은 원자와의 상호작용이 방해될 수 있다.

[0098] 도 13의 (b)를 참조하면, PDINN 분자 내의 전자적 전하 분포를 나타나 있다. PDINN 분자 내에는 여섯 개의 질소 원자들과 두 개의 산소 원자들이 최대 친핵성 위치들을 차지한다.

[0099] 도 13의 (c)를 참조하면, 은 전극에서 제공된 은 이온과 PDINN 분자와의 결합을 나타낸다. 상기 최대 친핵성 위치를 차지한 여섯 개의 질소 원자들과 두 개의 산소 원자들은 은과 같은 금속 원자들에 대하여 주요 킬레이트 위치들로써 작용하게 되고, 따라서, 상기 PDINN과 은 사이에 강한 상호작용을 나타나게 된다. 그러므로, 상기 BCP 태양광 장치에 비하여 상기 PDINN 태양광 장치가 개선된 장기 안정성을 가지는 것으로 분석된다.

[0100] 금속 전극과 금속확산 방지층 사이의 화학적 상호작용의 강도는 태양광 장치 안정성 개선을 위한 중요한 요소이다. 또한, 이와 더불어 고효율 장치들을 달성하기 위하여, 상기 금속확산 방지층은 주석-납 할라이드 페로브스카이트 활성층으로부터 전극으로의 효과적인 전자 추출을 추가적으로 제공할 필요가 있다. 현재까지 PDINN층은 금속확산 방지층 및 전자추출을 위한 층으로서 페로브스카이트 기반 태양광 장치에는 사용된 적이 없다. 따라서, PDINN층의 전자 추출 특성을 BCP층과 비교할 필요가 있다.

[0101] 도 14는 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 태양광 장치에 대하여 PDINN층에 대한 에너지 준위를 도출하는 과정과 관련된 그래프들이다.

[0102] 도 14의 (a)는 상기 PDINN층에 대한 자외선 광전자 분광(UPS) 분석 그래프로서 가전자 밴드 영역에 해당되고, (b) 상기 PDINN층에 대한 자외선 광전자 분광(UPS) 분석 그래프로서 이차 전자 컷오프(cut-off) 영역에 해당되고, (c)는 상기 PDINN층의 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼이고, (d)는 상기 PDINN층에 대한 에너지 준위를 나타낸다.

[0103] 도 14를 참조하면, 가전자 밴드 에지의 온셋(onset)과 이차 전자 컷오프(cut-off)로부터 페르미 준위 및 최고준위 점유 분자궤도(highest occupied molecular orbital, HOMO) 준위를 결정하였다. 또한, HOMO 준위 및 광학 밴드갭 (1.23 eV, 도 S9)을 기반으로 최저 비점유 분자궤도(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 준위를 결정하였다. 자외선 광전자 분광(UPS) 분석에 상응하여 상기 태양광 장치의 상기PDINN층의 에너지 준위가 나타나있다. 상기 PDINN층은 주석-납 할라이드 페로브스카이트(Sn-Pb) 및 PCBM 층으로부터 전자 추출을 위한 LUMO 준위가 잘 일치되었고, HOMO 준위들은 정공 수송을 방지할 정도로 충분히 깊음을 알 수 있다.

[0104] 태양광 장치의 동작 중의 전하-추출 특성과 전하 재결합 특성을 광전류/광전압 (TPC/TPV) 분광기를 이용하여 측정하였다.

[0105] 도 15는 본 발명의 일실시예에 따른 페로브스카이트 태양광 장치에 대하여 PDINN층에 대한 광전류/광전압 감쇠 곡선을 비교예와 비교하여 나타내는 그래프들이다.

[0106] 도 15를 참조하면, (a)의 광전류 감쇠 곡선과 (b)의 광전압 감쇠 곡선을 각각 단일지수적 감쇠(monoexponential decay) 함수로서 근사하여 전하 이송 시간(τ_{tr}) 과 전하 재결합 수명(τ_{rec})을 산출하였다. 상기 PDINN 태양광

장치는 전하 이송 시간(τ_{tr})이 0.851 μs이었고, 전하 재결합 수명(τ_{rec})이 0.818 μs이었다. 상기 BCP 태양광 장치는 전하 이송 시간(τ_{tr})이 0.854 μs이었고 전하 재결합 수명(τ_{rec})이 0.813 μs이었다. 따라서, 실시예와 비교예는 전하 이송 시간(τ_{tr})과 전하 재결합 수명(τ_{rec})이 거의 유사한 수치를 가졌다. 이러한 결과로부터, 주석-납 할라이드 페로브스카이트 태양광 장치에서 상기 PDINN은 우수한 전자-추출 능력을 가짐을 알 수 있다.

[0107] 이상에서 설명한 본 발명의 기술적 사상이 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능하다는 것은, 본 발명의 기술적 사상이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어 명백할 것이다.

부호의 설명

[0108] 100: 태양광 장치,

110: 제1 전극층,

120: 정공 수송층,

130: 활성층,

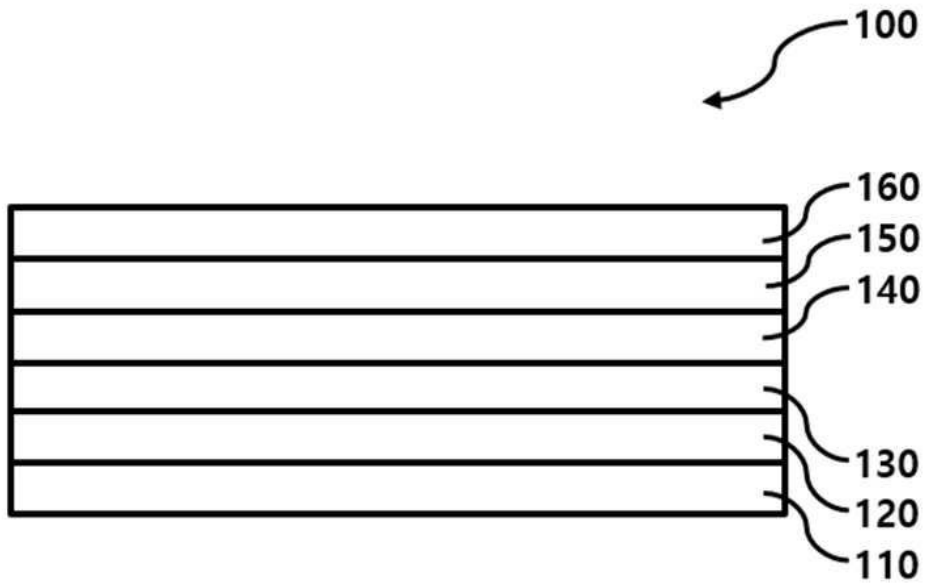
140: 전자 수송층,

150: 금속확산 방지층,

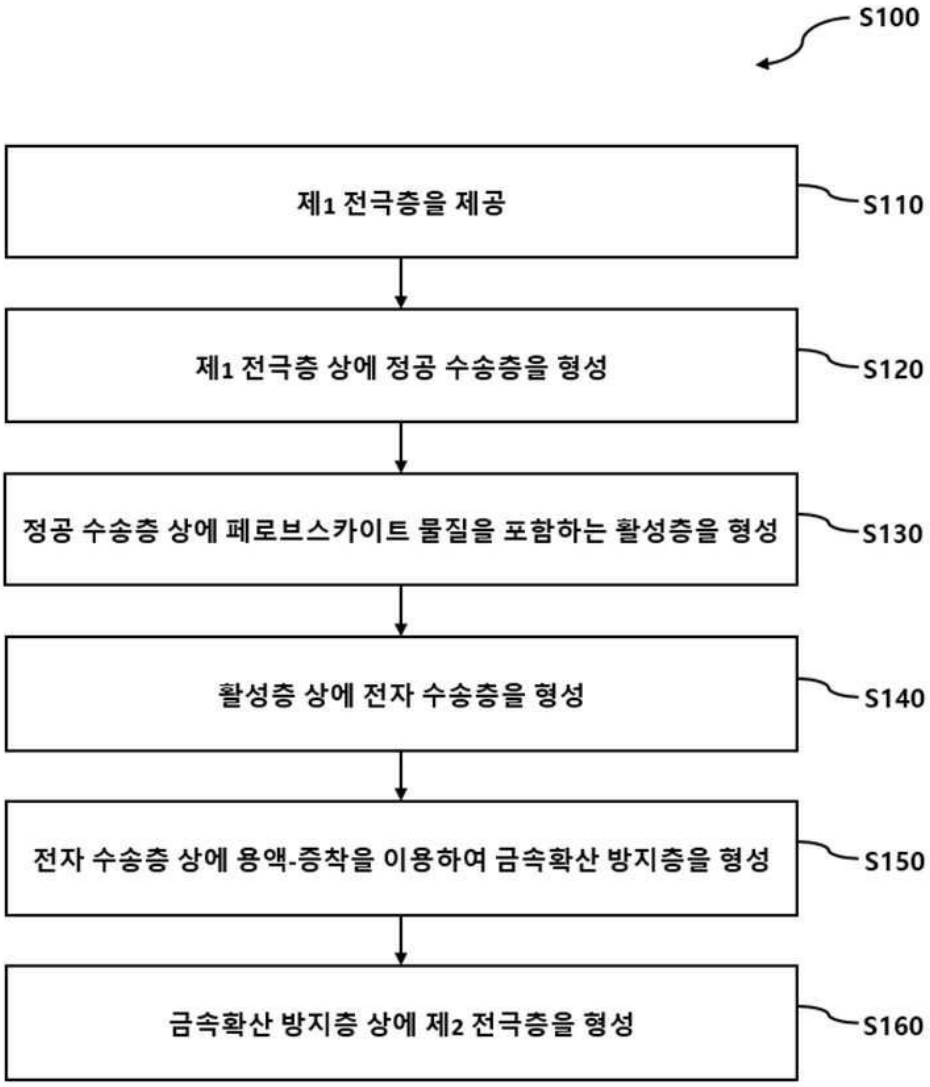
160: 제2 전극층,

도면

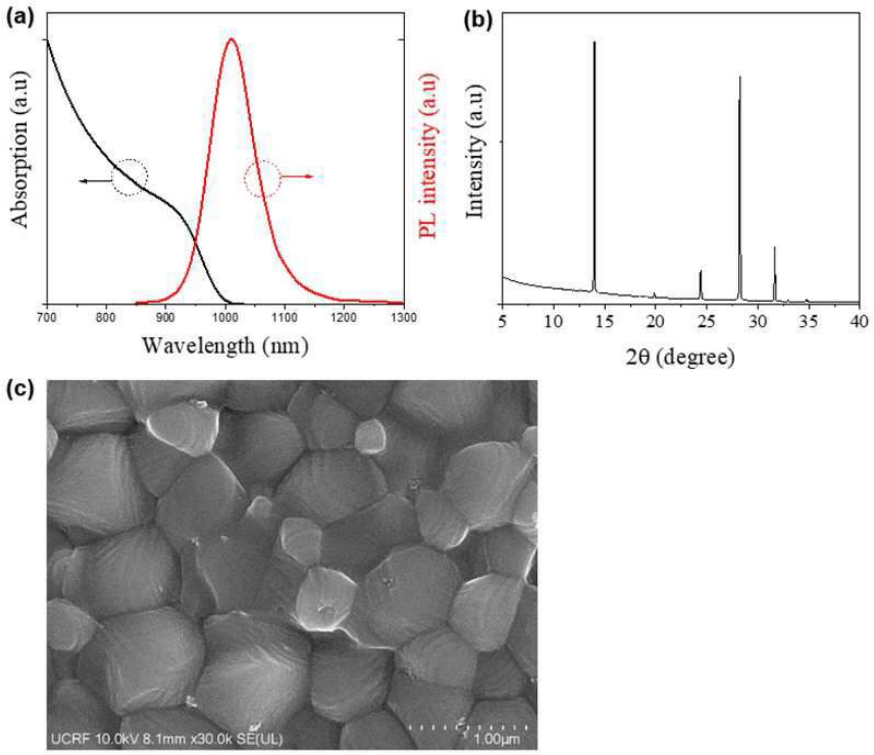
도면1



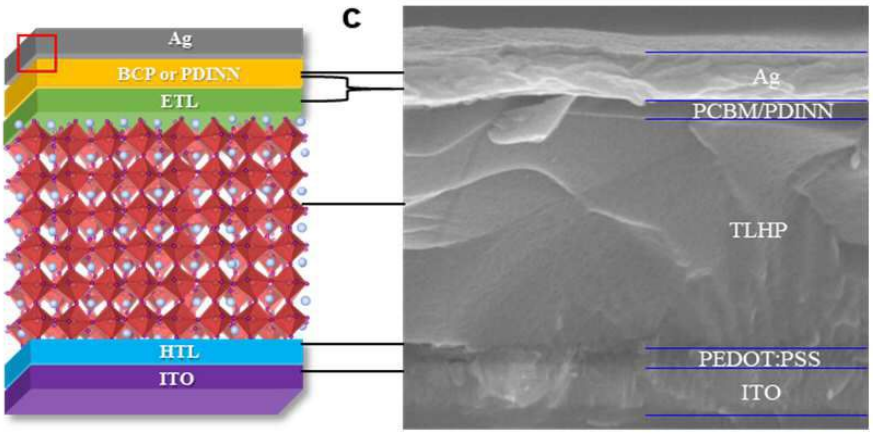
도면2


S100
제1 전극층을 제공
S110
제1 전극층 상에 정공 수송층을 형성
S120
정공 수송층 상에 페로브스카이트 물질을 포함하는 활성층을 형성
S130
활성층 상에 전자 수송층을 형성
S140
전자 수송층 상에 용액-증착을 이용하여 금속확산 방지층을 형성
S150
금속확산 방지층 상에 제2 전극층을 형성
S160

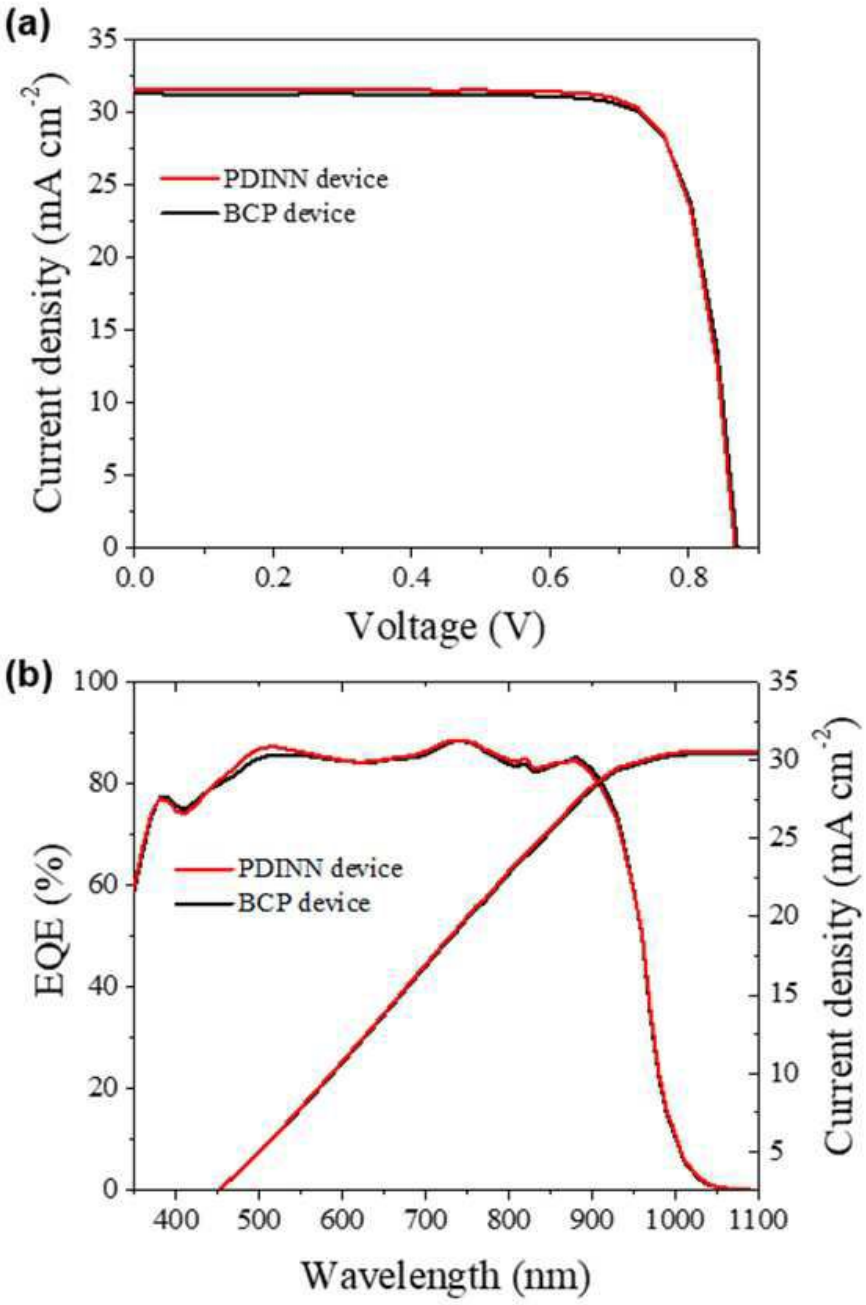
도면3


(a)
Absorption (a.u)
PL intensity (a.u)
700
800
900
1000
1100
1200
1300
Wavelength (nm)
(b)
Intensity (a.u)
5
10
15
20
25
30
35
40
2θ (degree)
(c)
UCRF 10.0kV 8.1mm x30.0k SE(UL)
1.00μm

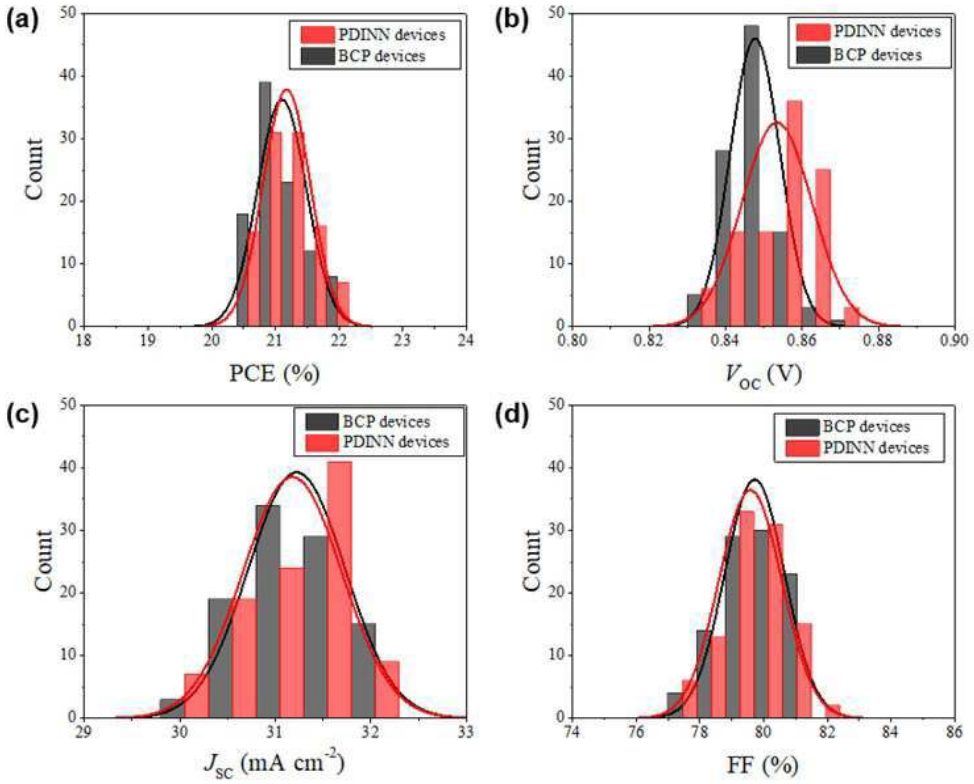
도면4


Ag
BCP or PDINN
ETL
HTL
ITO
C
Ag
PCBM/PDINN
TLHP
PEDOT:PSS
ITO

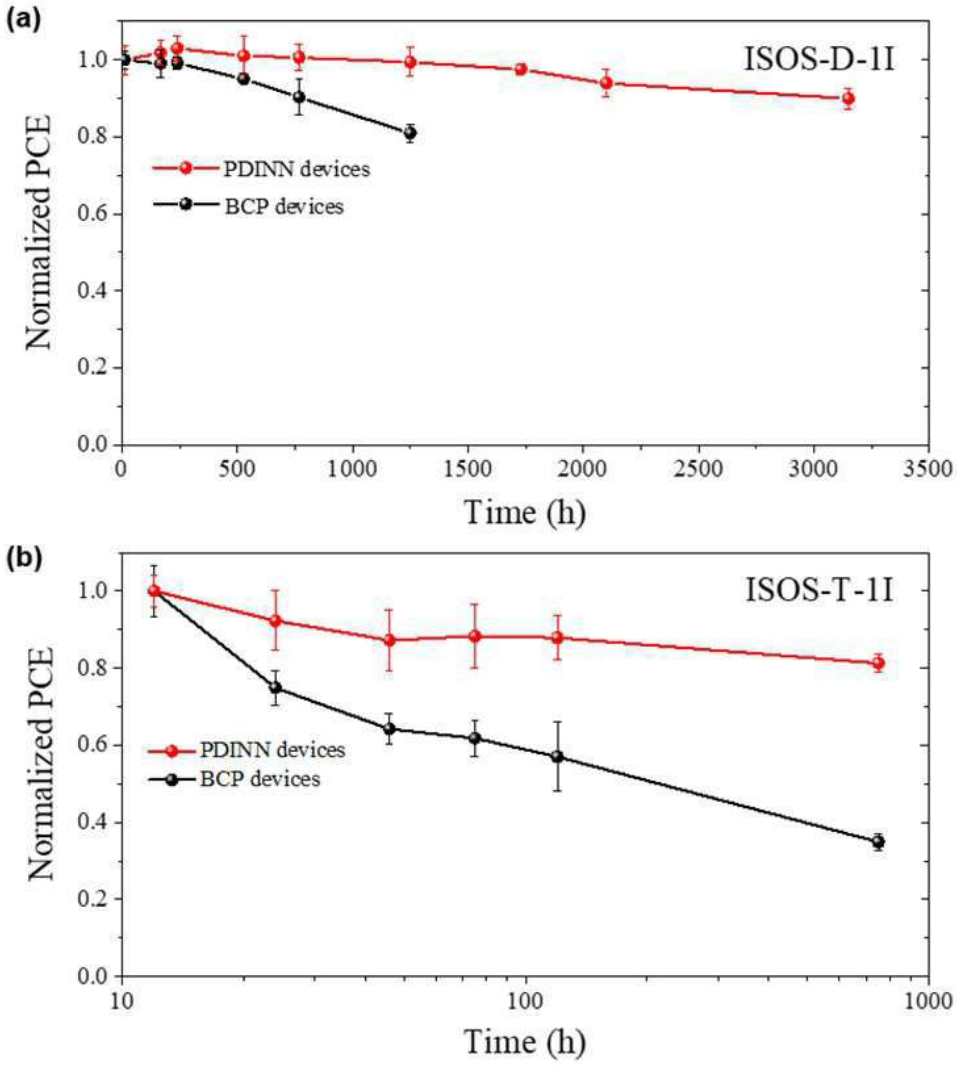
도면5


(a)
Current density (mA cm-2)
Voltage (V)
PDINN device
BCP device
(b)
EQE (%)
Current density (mA cm-2)
Wavelength (nm)
PDINN device
BCP device

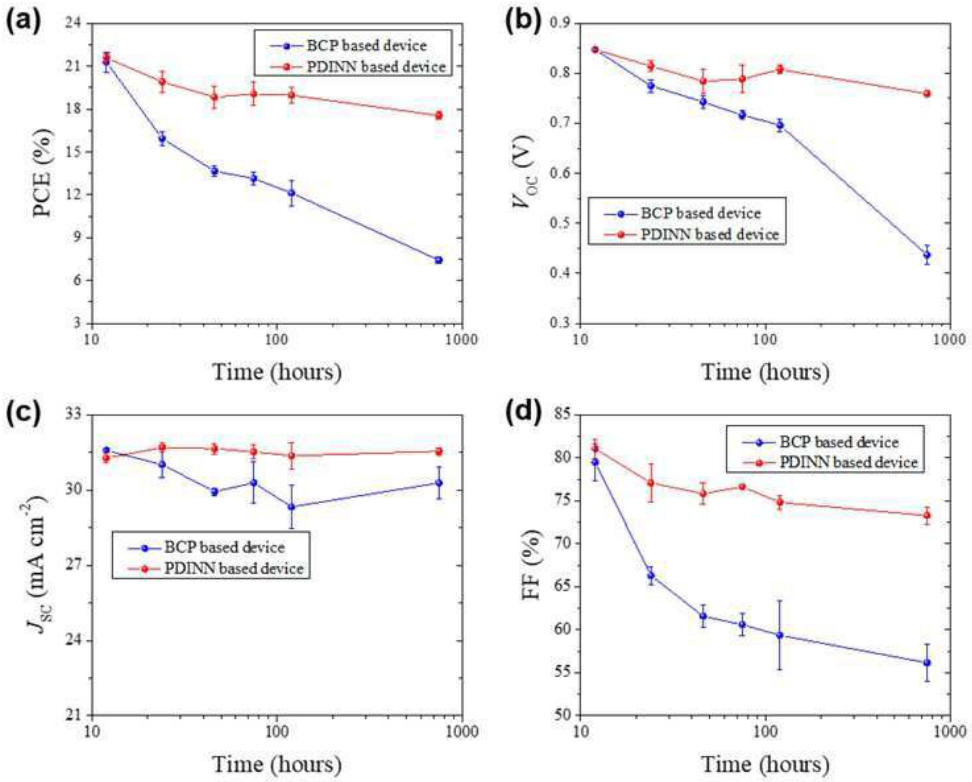
도면6


(a)
PDINN devices
BCP devices
Count
PCE (%)
(b)
PDINN devices
BCP devices
Count
V_{OC} (V)
(c)
BCP devices
PDINN devices
Count
J_{SC} (mA cm^{-2})
(d)
BCP devices
PDINN devices
Count
FF (%)

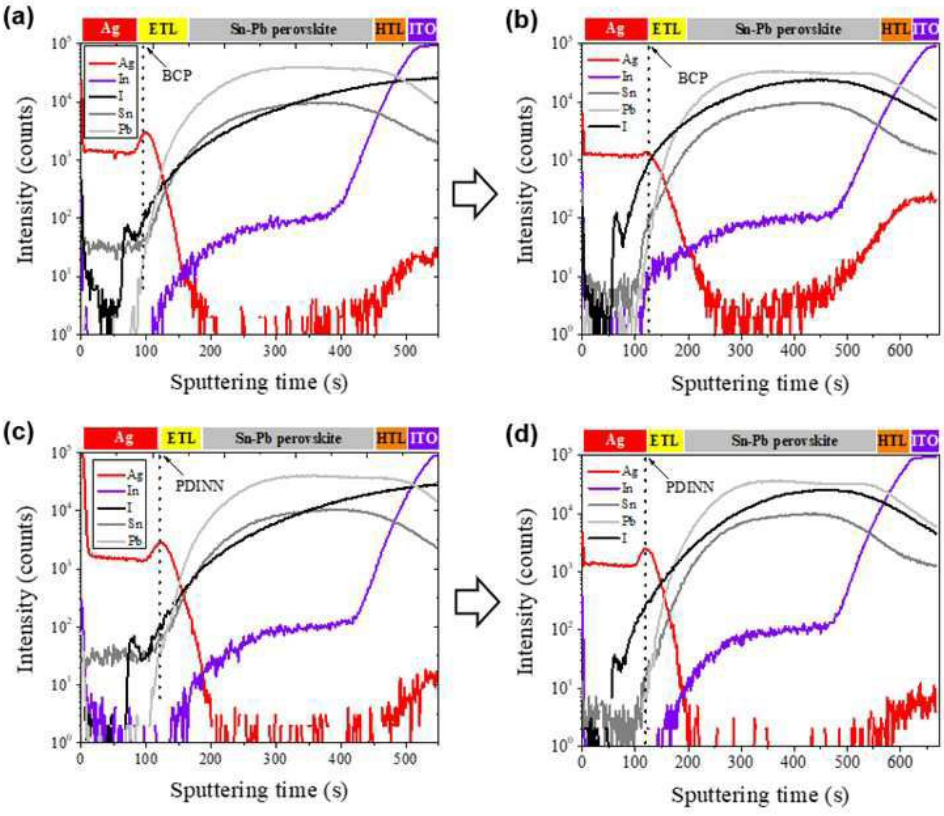
도면7


(a)
ISOS-D-1I
Normalized PCE
PDINN devices
BCP devices
Time (h)
(b)
ISOS-T-1I
Normalized PCE
PDINN devices
BCP devices
Time (h)

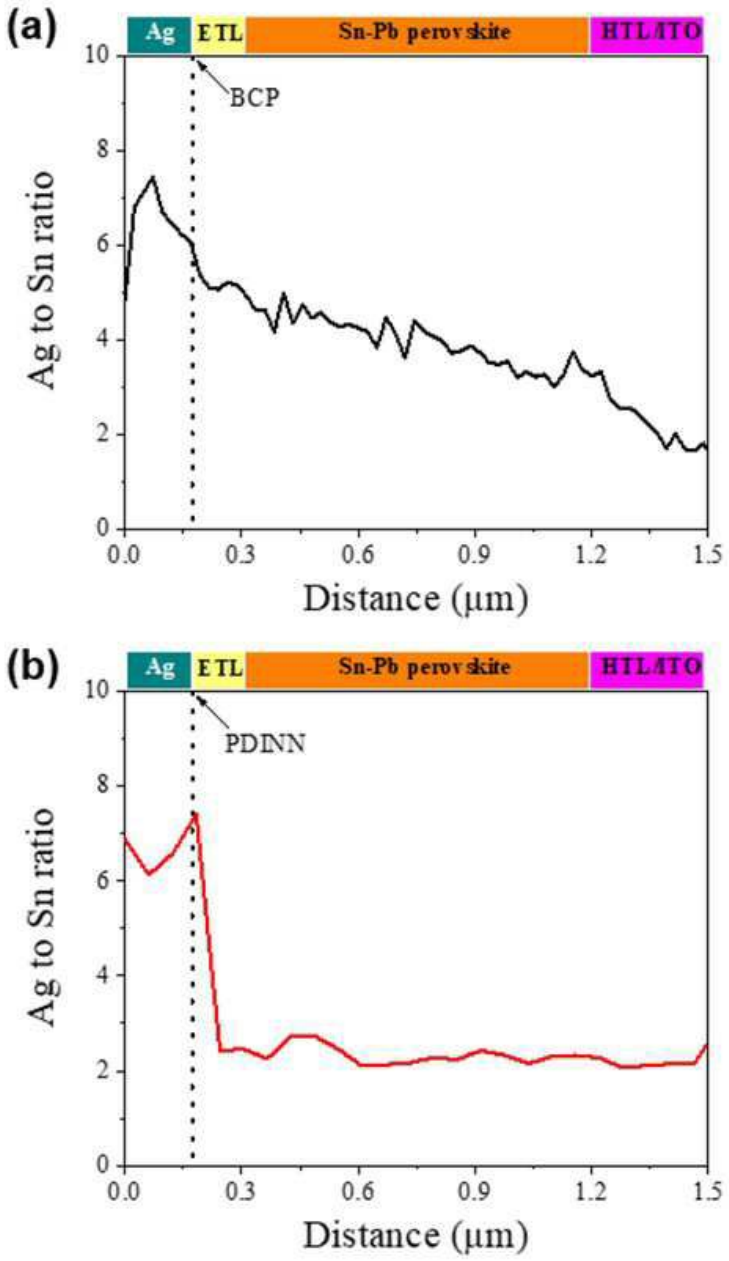
도면8


(a)
PCE (%)
Time (hours)
BCP based device
PDINN based device
(b)
V_{OC} (V)
Time (hours)
BCP based device
PDINN based device
(c)
J_{SC} (mA cm^{-2})
Time (hours)
BCP based device
PDINN based device
(d)
FF (%)
Time (hours)
BCP based device
PDINN based device

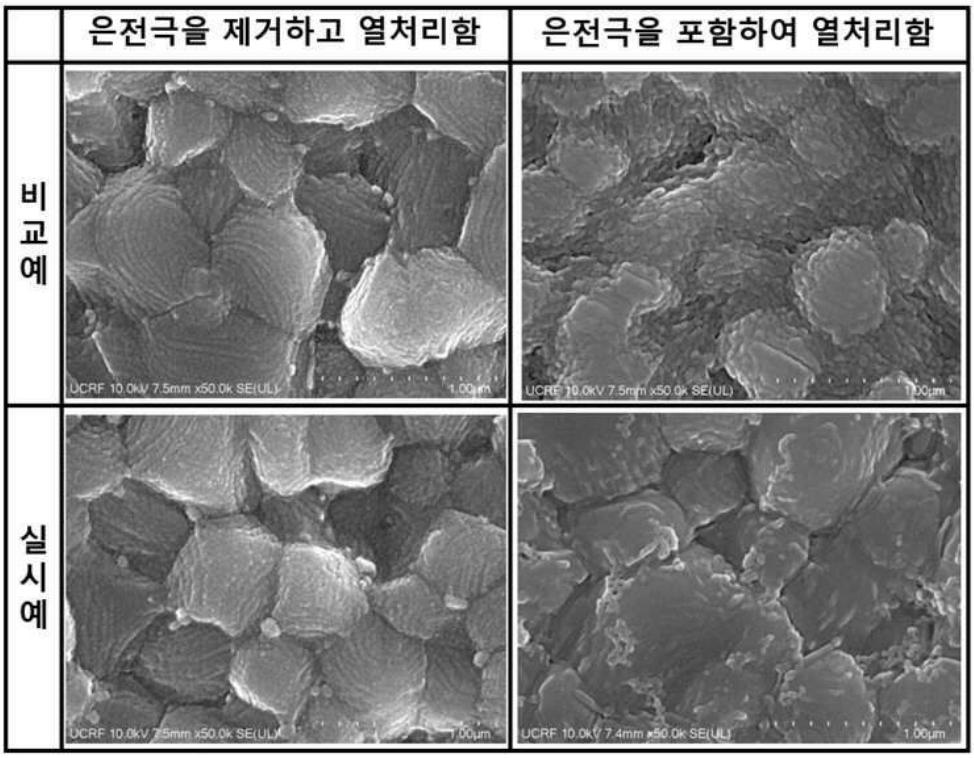
도면9


(a)
Ag
ETL
Sn-Pb perovskite
HTL
ITO
BCP
Ag
In
I
Sn
Pb
Intensity (counts)
Sputtering time (s)
(b)
Ag
ETL
Sn-Pb perovskite
HTL
ITO
BCP
Ag
In
Sn
Pb
I
Intensity (counts)
Sputtering time (s)
(c)
Ag
ETL
Sn-Pb perovskite
HTL
ITO
PDINN
Ag
In
I
Sn
Pb
Intensity (counts)
Sputtering time (s)
(d)
Ag
ETL
Sn-Pb perovskite
HTL
ITO
PDINN
Ag
In
Sn
Pb
I
Intensity (counts)
Sputtering time (s)

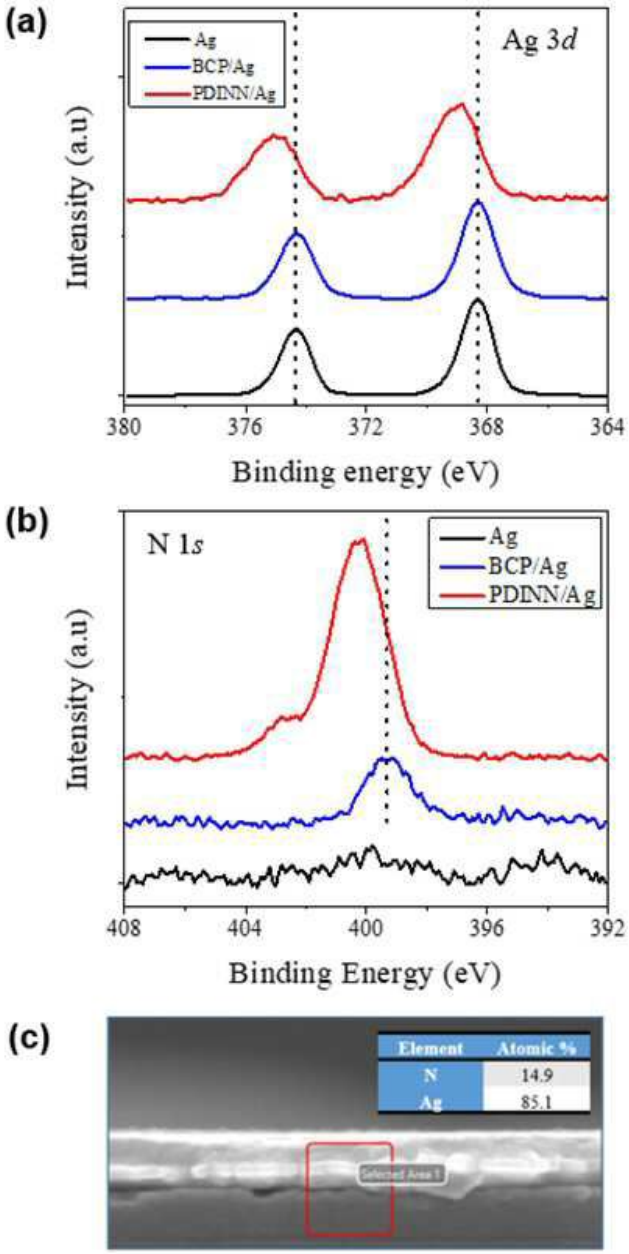
도면10


(a)
Ag
ETL
Sn-Pb perovskite
HTL/ITO
BCP
Ag to Sn ratio
Distance (μm)
(b)
Ag
ETL
Sn-Pb perovskite
HTL/ITO
PDINN
Ag to Sn ratio
Distance (μm)

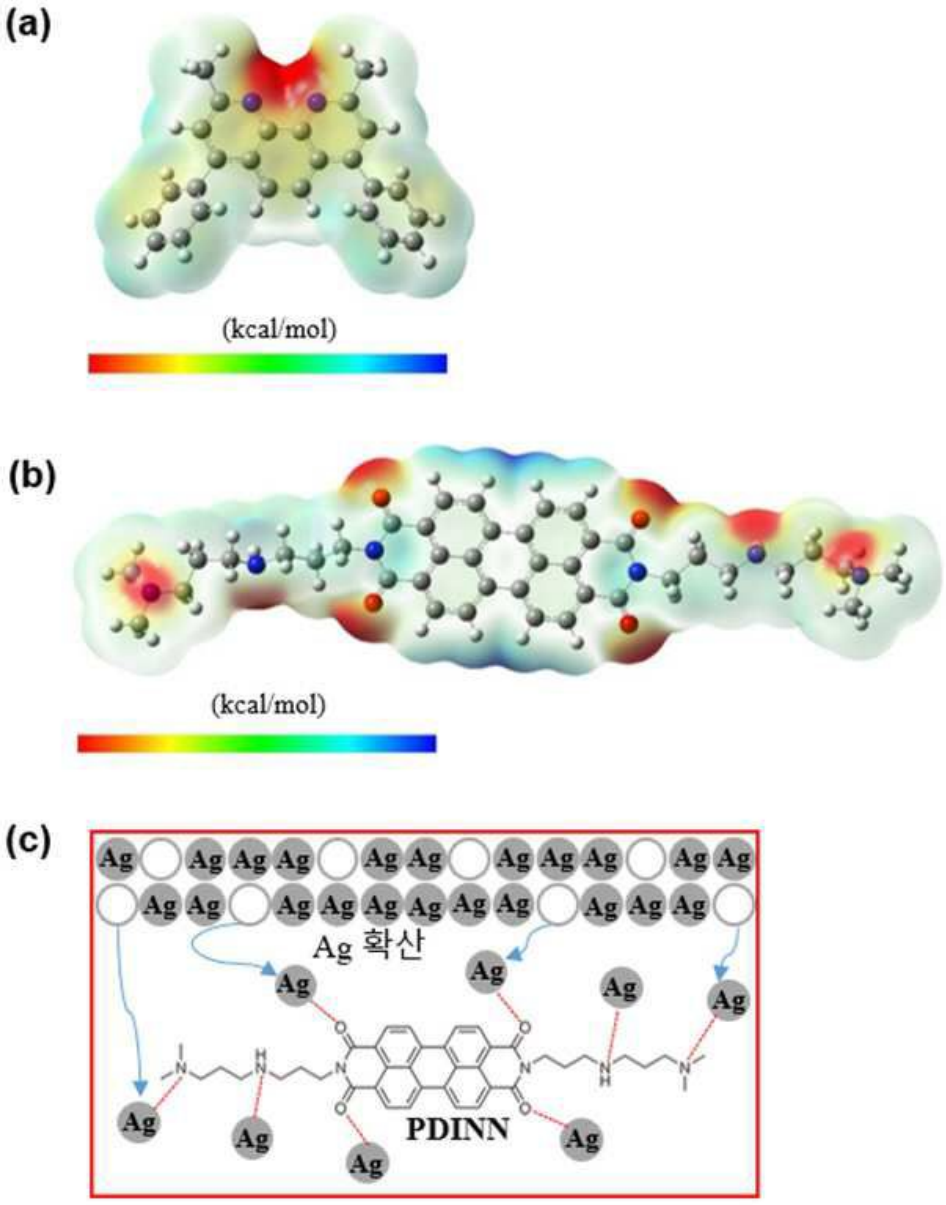
도면11


은전극을 제거하고 열처리함
은전극을 포함하여 열처리함
비교예
실시예
UCRF 10.0kV 7.5mm x50.0k SE(UL)
1.00μm
UCRF 10.0kV 7.5mm x50.0k SE(UL)
1.00μm
UCRF 10.0kV 7.5mm x50.0k SE(UL)
1.00μm
UCRF 10.0kV 7.4mm x50.0k SE(UL)
1.00μm

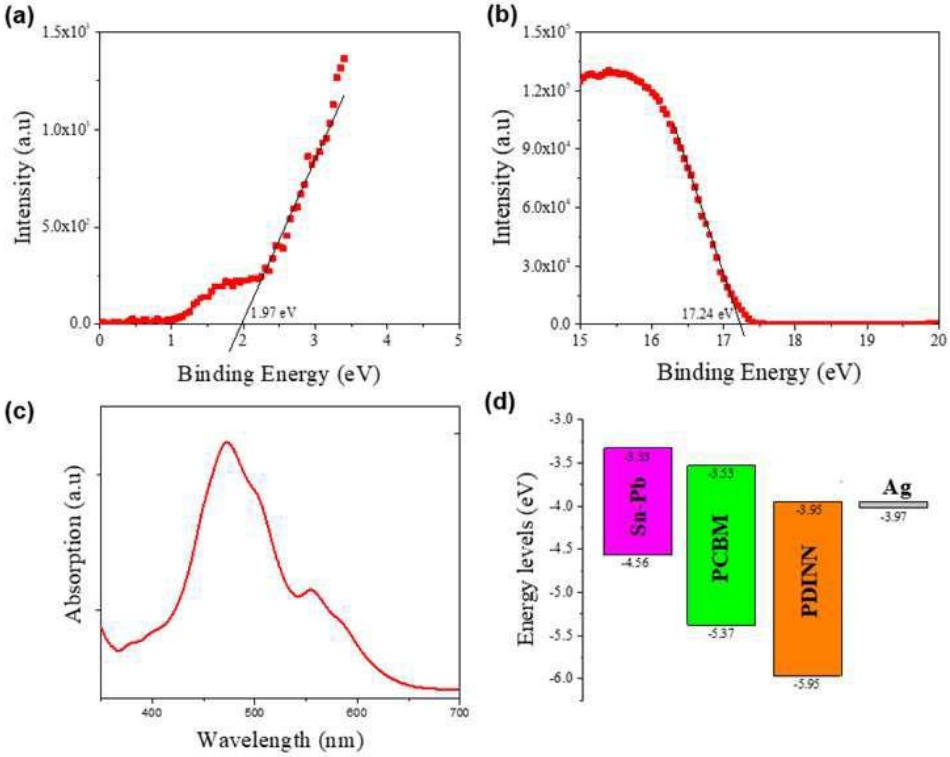
도면12


(a)
Ag
BCP/Ag
PDINN/Ag
Ag 3d
Intensity (a.u)
380
376
372
368
364
Binding energy (eV)
(b)
N 1s
Ag
BCP/Ag
PDINN/Ag
Intensity (a.u)
408
404
400
396
392
Binding Energy (eV)
(c)
Element
Atomic %
N
14.9
Ag
85.1

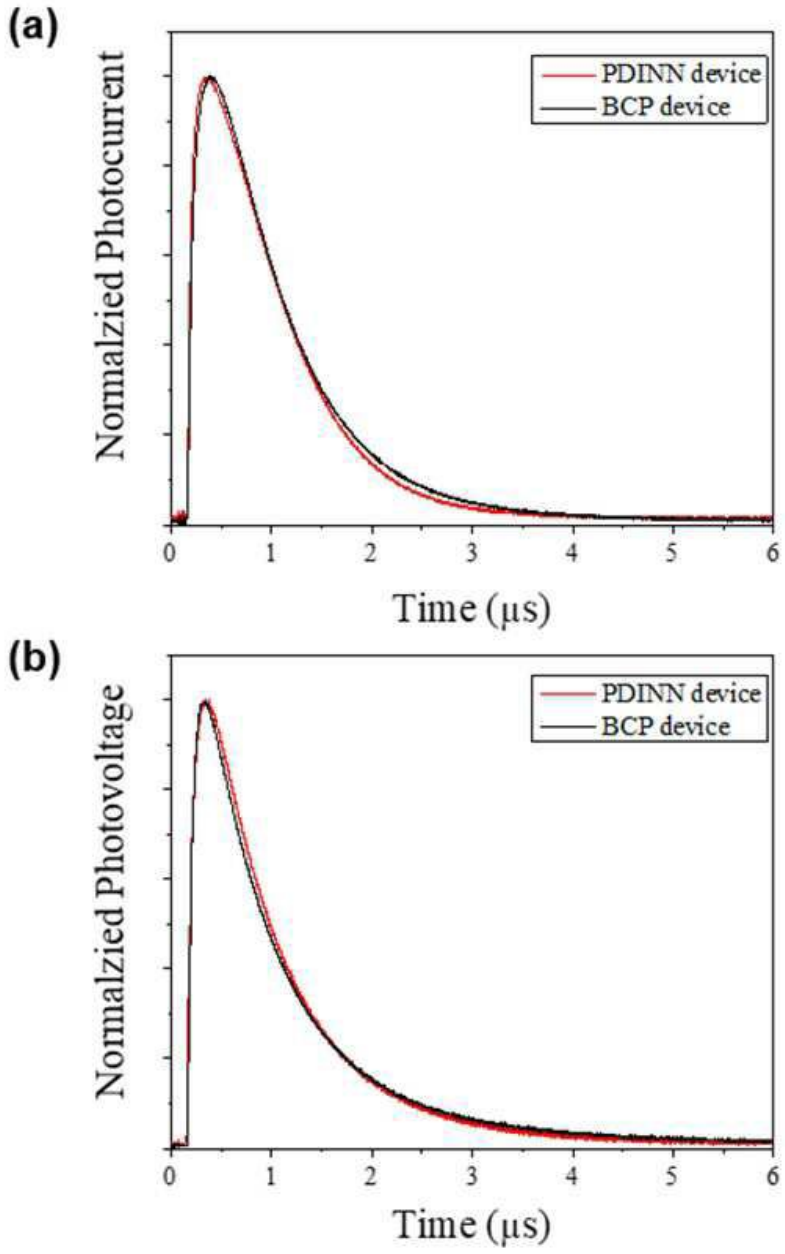
도면13



도면14


(a)
Intensity (a.u)
1.97 eV
Binding Energy (eV)
(b)
Intensity (a.u)
17.24 eV
Binding Energy (eV)
(c)
Absorption (a.u)
Wavelength (nm)
(d)
Energy levels (eV)
Sn-Pb
-4.56
PCBM
-5.37
PDINN
-5.95
Ag
-3.97

도면15


(a)
Normalzied Photocurrent
PDINN device
BCP device
0
1
2
3
4
5
6
Time (μs)
(b)
Normalzied Photovoltage
PDINN device
BCP device
0
1
2
3
4
5
6
Time (μs)