

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0091492

(43) 공개일자 2021년07월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

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

H01L 51/44 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01L 51/4213 (2013.01)

H01L 51/0001 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0004704

(22) 출원일자 2020년01월14일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

고요한

서울특별시 마포구 회우정로7길 33-4 101호

전용석

서울특별시 은평구 진관4로 78-38 은평지웰테라스 1508동 403호

(74) 대리인

백두진, 김정연, 유광철, 강일신

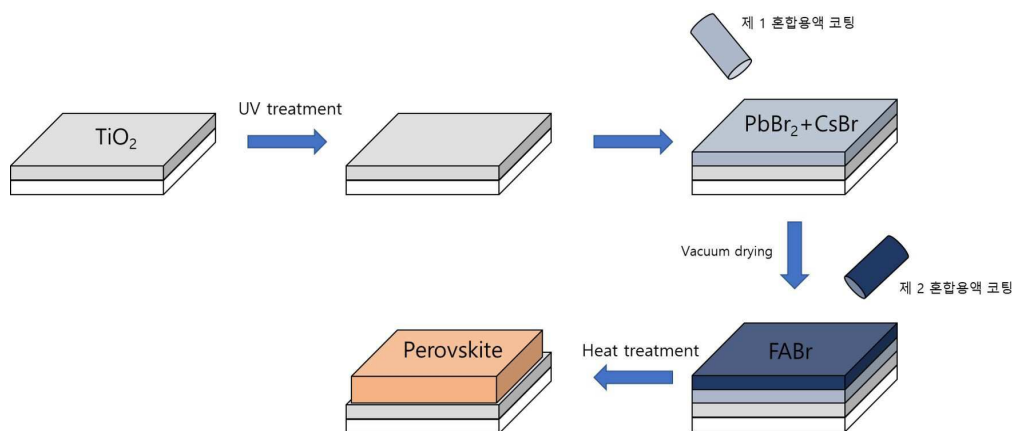
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 메틸 피롤리돈 및 세슘 도핑을 이용한 높은 장기 안정성을 갖는 반투명 페로브스카이트 태양 전지의 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 일 실시예에 따른 메틸 피롤리돈 및 세슘 도핑을 이용한 높은 장기 안정성을 갖는 반투명 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법은 제 1 전극 상에 전자 수송층을 형성하는 단계; 상기 전자 수송층 상에 리드 브로마이드, 세슘 브로마이드, 포름아미딘 브로마이드 및 메틸피롤리돈을 포함하는 혼합용액을 이용하여 코팅 공정을 통해 페로브스카이트층을 형성하는 단계; 상기 페로브스카이트층 상에 정공 전달층을 형성하는 단계; 및 상기 정공 전달층 상에 제 2 전극을 형성하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 51/441 (2013.01)

Y10S 977/812 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415162962
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	산업소재핵심기술개발(R&D)
연구과제명	청정 수소 생산 및 활용을 위한 고효율 저가 촉매 및 시스템
기 여 율	4/10
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2019.04.01 ~ 2019.09.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711062088
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발
연구과제명	3중접합 태양전지를 위한 페로브스카이트 다중 접합 태양전지 요소 기술 개발
기 여 율	3/10
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2019.01.20 ~ 2020.01.19

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711098749
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발(R&D)
연구과제명	유연성 페로브스카이트 태양전지용 고신뢰성 소재 개발
기 여 율	3/10
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2019.08.19 ~ 2020.08.18

명세서

청구범위

청구항 1

제 1 전극 상에 전자 수송층을 형성하는 단계;

상기 전자 수송층 상에 리드 브로마이드, 세슘 브로마이드, 포름아미딘 브로마이드 및 메틸 피롤리돈을 포함하는 혼합용액을 이용하여 코팅 공정을 통해 페로브스카이트층을 형성하는 단계;

상기 페로브스카이트층 상에 정공 전달층을 형성하는 단계; 및

상기 정공 전달층 상에 제 2 전극을 형성하는 단계를 포함하는 반투명 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 페로브스카이트층을 형성하는 단계는,

리드 브로마이드 및 세슘 브로마이드 분말을 디메틸 설펝사이드, 디메틸 포름아마이드 및 메틸 피롤리돈으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상인 제 1 용매에 용해시켜 제 1 혼합용액을 제조하는 단계;

포름아미딘 브로마이드 분말을 아이소프로필 알코올 및 클로로벤젠으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상인 제 2 용매에 용해시켜 제 2 혼합용액을 제조하는 단계;

상기 전자 수송층 상에 상기 제 1 혼합용액을 코팅하는 단계;

상기 제 1 혼합용액의 용매를 제거하여 건조된 코팅층을 형성하는 단계;

상기 건조된 코팅층 상에 상기 제 2 혼합용액을 코팅하는 단계; 및

상기 건조된 코팅층과 코팅된 제 2 혼합용액을 열처리하는 단계를 포함하는 반투명 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 제 1 혼합용액을 제조하는 단계에서 상기 디메틸 설펝사이드, 상기 디메틸 포름아마이드 및 상기 메틸 피롤리돈은 1~10:10~20:1 중량비로 혼합되는 반투명 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 제 2 혼합용액을 제조하는 단계에서 상기 아이소프로필 알코올 및 상기 클로로벤젠은 10~30:1 중량비로 혼합되는 반투명 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 제 1 혼합용액과 상기 제 2 혼합용액을 제조하는 단계의 용해 공정은 섭씨 20 내지 30도에서 1시간 동안

수행되는 반투명 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 건조된 코팅층을 형성하는 단계는 1 내지 3분 동안 진공 건조공정을 통해 수행되는 반투명 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 제 1 혼합용액과 상기 제 2 혼합용액을 코팅하는 단계는 스핀 코팅, 스프레이 코팅 및 드롭 캐스팅으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종의 방법으로 수행되는 반투명 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 열처리하는 단계는 15 내지 25%의 상대습도, 섭씨 100 내지 150도의 온도에서 2분 내지 30분 동안 수행되는 반투명 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 메틸 피롤리돈과 세슘 도핑을 이용한 높은 장기 안정성을 갖는 반투명 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 태양광은 대기오염, 소음, 진동 등의 공해가 없는 청정한 에너지원이며 고갈될 우려가 없는 무한한 자원으로, 상기 청정에너지원인 태양광을 이용하는 태양전지 분야는 지속적인 관심을 받고 있다.

[0003] 태양전지는 태양광 발전의 핵심소자로, 빛 에너지를 전기에너지로 바꾸어 전기를 생산하며, 구체적으로 태양전지에 빛이 조사되면 광전효과에 의해 반도체 내에 전자 정공이 발생하고, 부하연결 시 전류가 흐르는 원리를 이용한다.

[0004] 현재, 태양광 발전에 사용되는 태양전지를 주로 실리콘 태양전지가 사용되고 있으나, 더 저렴하고 반투명하게 제작이 가능하며 유연 태양전지로 활용될 수 있는 페로브스카이트 태양전지 역시 실리콘 태양전지를 능가하는 차세대 태양전지로 각광을 받고 있다.

[0005] 그러나, 상기한 페로브스카이트 태양전지는 다음과 같은 단점이 있다.

[0006] 먼저, 빛의 흡수량이 적은 반투명 태양전지의 특성상 광변환 효율이 종래의 실리콘 태양전지보다 낮은 한계점이 있으며, 태양전지 자체를 유리창으로 사용하기 위해서는 투명성이 클수록 좋지만 투과도가 커질수록 효율이 더욱 낮아지는 한계를 가진다.

[0007] 또한, 페로브스카이트 태양전지는 주로 유기물과 무기물을 혼합하여 사용하는데, 3차원 구조를 갖는 특성상 수분 및 열에 의한 안정성이 종래의 실리콘 태양전지보다 낮은 한계점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 실시예들은 상기와 같은 문제를 해결하기 위해 제안된 것으로서, 1.5V 이상의 높은 개방전압에도 활용 가능하고, 높은 표면 균일성 및 높은 안정성을 가지는 메틸 피롤리돈 및 세슘 도핑을 이용한 높은 장기 안정성을 갖는 반투명 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따른 메틸 피롤리돈 및 세슘 도핑을 이용한 높은 장기 안정성을 갖는 반투명 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법은 제 1 전극 상에 전자 수송층을 형성하는 단계; 상기 전자 수송층 상에 리드 브로마이드, 세슘 브로마이드, 포름아미딘 브로마이드 및 메틸 피롤리돈을 포함하는 혼합용액을 이용하여 코팅 공정을 통해 페로브스카이트층을 형성하는 단계; 상기 페로브스카이트층 상에 정공 전달층을 형성하는 단계; 및 상기 정공 전달층 상에 제 2 전극을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0010] 또한, 상기 페로브스카이트층을 형성하는 단계는 리드 브로마이드 및 세슘 브로마이드 분말을 디메틸 설펝사이드, 디메틸 포름아마이드 및 메틸 피롤리돈으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상인 제 1 용매에 용해시켜 제 1 혼합용액을 제조하는 단계; 포름아미딘 브로마이드 분말을 아이소프로필 알코올 및 클로로벤젠으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상인 제 2 용매에 용해시켜 제 2 혼합용액을 제조하는 단계; 상기 전자 수송층 상에 상기 제 1 혼합용액을 코팅하는 단계; 상기 제 1 혼합용액의 용매를 제거하여 건조된 코팅층을 형성하는 단계; 상기 건조된 코팅층 상에 상기 제 2 혼합용액을 코팅하는 단계; 및 상기 건조된 코팅층과 코팅된 제 2 혼합용액을 열처리하는 단계를 포함한다.

[0011] 또한, 상기 제 1 혼합용액을 제조하는 단계에서 상기 디메틸 설펝사이드, 상기 디메틸 포름아마이드 및 상기 메틸 피롤리돈은 1~10:10~20:1 중량비로 혼합될 수 있다.

[0012] 또한, 상기 제 2 혼합용액을 제조하는 단계에서 상기 아이소프로필 알코올 및 상기 클로로벤젠은 10~30:1 중량비로 혼합된다.

[0013] 또한, 상기 제 1 혼합용액과 상기 제 2 혼합용액을 제조하는 단계의 용해 공정은 섭씨 20 내지 30도에서 1시간 동안 수행될 수 있다.

[0014] 또한, 상기 건조된 코팅층을 형성하는 단계는 1 내지 3분 동안 진공 건조공정을 통해 수행된다.

[0015] 또한, 상기 제 1 혼합용액과 상기 제 2 혼합용액을 코팅하는 단계는 스핀 코팅, 스프레이 코팅 및 드롭 캐스팅으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종의 방법으로 수행된다.

[0016] 또한, 상기 열처리하는 단계는 0.4 내지 0.8 기압의 압력, 15 내지 25%의 상대습도, 섭씨 100 내지 150도의 온도에서 2분 내지 30분 동안 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0017] 본 발명의 실시예들에 따른 메틸 피롤리돈 및 세슘 도핑을 이용한 높은 장기 안정성을 갖는 반투명 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법은 1.5V 이상의 높은 개방전압에서 활용 가능하고, 높은 표면 균일성 및 높은 안정성을 가지는 반투명 페로브스카이트 태양전지를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 세슘 도핑을 이용한 반투명 페로브스카이트 태양전지의 제조방법을 나타낸 도면이다.

도 2 및 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 세슘 도핑을 이용한 반투명 페로브스카이트 태양전지의 제조방법의 흐름도이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 혼합용액을 이용하여 제조된 페로브스카이트층의 표면 SEM 이미지이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 진공 건조공정을 이용하여 제조된 페로브스카이트층의 표면 SEM 이미지이다.

도 6는 본 발명의 일 실시예에 따른 세슘 도핑을 이용한 반투명 페로브스카이트 태양전지의 제조방법을 통해 제조된 페로브스카이트층의 X선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 세슘 도핑을 이용한 반투명 페로브스카이트 태양전지의 제조방법을 통해 제조된 페로브스카이트층의 개방 전압 대비 광전류 밀도를 측정한 그래프이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 세슘 도핑을 이용한 반투명 페로브스카이트 태양전지의 제조방법을 통해 제조된 페로브스카이트층의 표면 SEM 이미지(a)와 단면 SEM 이미지(b)이다.

도 9은 본 발명의 일 실시예에 따른 세슘 도핑을 이용한 반투명 페로브스카이트 태양전지의 제조방법을 통해 제조된 페로브스카이트층의 상온에서 장기 안정성 시험 결과(a)와 섭씨 65도, 상대습도 65%에서의 장기 안정성 시험 결과(b)를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들에 대하여 도면을 참조하여 상세히 설명한다.
- [0020] 아울러 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 구성 또는 기능에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0021] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0022] 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0023] 오히려, 이들 실시예는 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다.
- [0024] 또한, 이하의 도면에서 각 구성은 설명의 편의 및 명확성을 위하여 과장된 것이며, 도면 상에서 동일 부호는 동일한 요소를 지칭한다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "및/또는" 는 해당 열거된 항목 중 어느 하나 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다.
- [0025] 본 명세서에서 사용된 용어는 특정 실시예를 설명하기 위하여 사용되며, 본 발명을 제한하기 위한 것이 아니다.
- [0026] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 단수 형태는 문맥상 다른 경우를 분명히 지적하는 것이 아니라면, 복수의 형태를 포함할 수 있다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 경우 "포함한다(comprise)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급한 형상들, 숫자, 단계, 동작, 부재, 요소 및/또는 이들 그룹의 존재를 특정하는 것이며, 하나 이상의 다른 형상, 숫자, 동작, 부재, 요소 및 /또는 그룹들의 존재 또는 부가를 배제하는 것이 아니다.
- [0028] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 세슘 도핑을 이용한 반투명 페로브스카이트 태양전지의 제조방법을 나타낸 도면이고, 도 2 및 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 세슘 도핑을 이용한 반투명 페로브스카이트 태양전지의 제조방법의 흐름도이다.
- [0029] 도 1 내지 도 3을 참조하면, 메틸 피롤리돈 및 세슘 도핑을 이용한 높은 장기 안정성을 갖는 반투명 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법(S10)은 제 1 전극 상에 전자 수송층을 형성하는 단계(S100), 상기 전자 수송층 상에 리드 브로마이드($PbBr_2$), 세슘 브로마이드($CsBr$), 포름아미딘 브로마이드($FABr$) 및 메틸 피롤리돈(NMP)을 포함하는 혼합용액을 이용하여 코팅 공정을 통해 페로브스카이트층을 형성하는 단계(S200), 상기 페로브스카이트층 상에 정공 전달층을 형성하는 단계(S300) 및 상기 정공 전달층 상에 제 2 전극을 형성하는 단계(S300)를 포함할 수 있다.
- [0030] 이하, 본 발명에 따른 메틸 피롤리돈 및 세슘 도핑을 이용한 높은 장기 안정성을 갖는 반투명 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법(S10)에 대해 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0031] 먼저, 본 발명에 따른 메틸 피롤리돈 및 세슘 도핑을 이용한 높은 장기 안정성을 갖는 반투명 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법(S10)에 있어서, 상기 S100단계는 제 1 전극 상에 전자 수송층을 형성하는 단계이다.
- [0032] 상기 제 1 전극은 인듐 주석 산화물(ITO; Indium Tin Oxide), 불소 도핑된 주석 산화물(FTO; Fluorinedoped tin oxide), 인듐 아연 산화물(Indium Zinc Oxide), 알루미늄 도핑된 아연 산화물(AZO; Aluminium-doped Zinc Oxide), 안티몬 도핑된 주석 산화물(ATO; Antimony-doped Tin Oxide) 및 갈륨 도핑된 아연 산화물(GZO; Gallium-doped Zinc Oxide) 등일 수 있고, 본 발명의 일 실시예에서는 불소 도핑된 주석 산화물(FTO)이 사용되는 것이 바람직하나, 전도성 및 투명성을 나타낼 수 있는 물질이라면 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0033] 또한, S100단계의 전자 수송층은 TiO_2 , ZnO , MgO , SiO_2 , SnO_2 , WO_3 , ZrO_2 , HfO_2 , Ta_2O_5 , BaTiO_3 , BaZrO_3 , Al_2O_3 , Y_2O_3 및 ZrSiO_4 등의 금속산화물일 수 있고, 본 발명의 일 실시예에서는 TiO_2 가 사용되는 것이 바람직하나, 이에 제한하는 것은 아니다.
- [0034] 더하여, 상기 전자 수송층은 금속산화물 입자를 함유한 슬러리를 상기 제 1 전극 상에 도포 및 건조한 후, 이를 열처리하여 제조될 수 있으며, 슬러리의 도포는 스핀 코팅, 바 코팅, 그라비아 코팅, 블레이드 코팅 및 롤 코팅 중 어느 하나로 수행될 수 있다.
- [0035] 다음으로, 본 발명에 따른 메틸 피롤리돈 및 세슘 도핑을 이용한 높은 장기 안정성을 갖는 반투명 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법(S10)에 있어서, 상기 S200단계는 상기 S100단계에서 형성된 전자 수송층 상에 리드 브로마이드, 세슘 브로마이드, 포름아미딘 브로마이드를 포함하는 금속 할라이드 화합물과 용매를 포함하는 혼합용액을 코팅하여 페로브스카이트층을 형성하는 단계이다.
- [0036] 상기 혼합용액은 금속 할라이드 화합물의 종류와 용매의 종류에 따라 구분되는 제 1 혼합용액과 제 2 혼합용액을 포함할 수 있다.
- [0037] 구체적으로, 상기 S200단계는 리드 브로마이드 및 세슘 브로마이드 분말을 디메틸 설펍사이드(DMSO), 디메틸 포름아마이드(DMF) 및 메틸 피롤리돈(NMP)으로 이루어지는 균으로부터 선택되는 1 종 이상인 제 1 용매에 용해시켜 제 1 혼합용액을 제조하는 단계(S210), 포름아미딘 브로마이드 분말을 아이소프로필 알코올(IPA) 및 클로로벤젠(CB)으로 이루어지는 균으로부터 선택되는 1 종 이상인 제 2 용매에 용해시켜 제 2 혼합용액을 제조하는 단계(S220), 상기 전자 수송층 상에 상기 제 1 혼합용액을 코팅하는 단계(S230), 상기 제 1 혼합용액의 용매를 제거하여 건조된 코팅층을 형성하는 단계(S240), 상기 건조된 코팅층 상에 상기 제 2 혼합용액을 코팅하는 단계(S250) 및 상기 건조된 코팅층과 코팅된 제 2 혼합용액을 열처리하는 단계(S260)를 포함할 수 있다.
- [0038] 먼저, S210단계에서 상기 제 1 혼합용액에 포함되는 금속 할라이드 화합물은 마이크로 입자 크기의 리드 브로마이드와 세슘 브로마이드 분말일 수 있다.
- [0039] 또한, 상기 제 1 혼합용액에 있어서 상기 제 1 용매는 상기 리드 브로마이드 및 세슘 브로마이드 분말을 분산 또는 용해시킬 수 있는 용매이면 제한되지 않고 사용할 수 있으며, 본 발명의 일 실시예에서 디메틸 설펍사이드, 디메틸 포름아마이드 및 메틸 피롤리돈을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0040] 이 때, 상기 메틸 피롤리돈은 세슘 브로마이드 분말을 분산 또는 용해시키는데 도움이 되며, 상기 메틸 피롤리돈과 리드 브로마이드 그리고 디메틸 설펍사이드와의 층간 삽입반응(Intercalation reaction)으로 인하여 후술할 페로브스카이트 결정이 균일하면서 일정한 방향으로 성장할 수 있도록 유도할 수 있다.
- [0041] 다시 말해, 상기 메틸 피롤리돈을 이용하면 균일한 페로브스카이트 박막을 형성할 수 있으며, 후술할 태양전지의 더 높은 효율 및 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0042] 또한, S210단계에서 상기 디메틸 설펍사이드, 상기 디메틸 포름아마이드 및 상기 메틸 피롤리돈은 1~10:10~20:1 중량비로 혼합될 수 있으며, 본 발명의 일 실시예에서는 4:15:1 중량비인 것이 바람직하다.
- [0043] 더하여, S210단계에서 용해 공정은 섭씨 20 내지 30도에서 1시간 동안 수행된다.
- [0044] 다음으로, S220단계에서 상기 제 2 혼합용액에 포함되는 금속 할라이드 화합물은 마이크로 입자 크기의 포름아미딘 브로마이드 분말일 수 있다.
- [0045] 또한, 상기 제 2 혼합용액의 상기 제 2 용매는 상기 포름아미딘 브로마이드 분말을 분산 또는 용해시킬 수 있는 용매이면 제한되지 않고 사용할 수 있으며, 본 발명의 일 실시예에 아이소프로필 알코올 및 클로로벤젠을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0046] 또한, S220단계에서 상기 아이소프로필 알코올 및 상기 클로로벤젠은 10~30:1 중량비로 혼합될 수 있으며, 본 발명의 일 실시예에서는 19:1 중량비인 것이 바람직하다.
- [0047] 더하여, S220단계에서 용해 공정은 섭씨 20 내지 30도에서 1시간 동안 수행된다.
- [0048] S230단계는 S100단계에서 전자 수송층이 형성된 제 1 전극을 준비한 후, 상기 전자 수송층 상에 S210단계에서 제조된 제 1 혼합용액을 코팅한다.
- [0049] 또한, S230단계 전, 상기 전자 수송층의 표면을 아세톤을 사용하여 스핀 코팅한 후, 1 내지 5분간 섭씨 70도에

서 건조시켜 상기 전자 수송층 표면 상에 남아있는 유기물을 제거한다. 그리고 나서, 상기 전자 수송층 표면을 1 내지 5분간 UVO 처리(UVO treatment)를 수행한다.

- [0050] UVO 처리는 자외선-오존을 이용한 표면처리 방법으로 Dangling Bond를 제거하고 전자 수송층의 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0051] 이후, 상기 전자 수송층 표면을 섭씨 40 내지 50도에서 1분간 가열하고, 전자 수송층 상에 상기 제 1 혼합용액을 코팅한다.
- [0052] 나아가, 상기 코팅은 습식 코팅 방식이면 제한되지 않고 사용할 수 있으며, 본 발명의 일 실시예에서 스핀 코팅, 딥 코팅, 스프레이 코팅 및 드롭 캐스팅 등의 방법으로 수행될 수 있다.
- [0053] 상기 코팅 방식을 스핀 코팅을 사용하는 경우 500 rpm 내지 10,000 rpm의 회전 속도, 바람직하게는 1,500 rpm 내지 8,000 rpm의 회전 속도, 더욱 바람직하게는 2,500 rpm 내지 7,000 rpm의 회전 속도로 수행할 수 있으며, 1 초 내지 120 초 동안, 바람직하게는 5 초 내지 60 초 동안 수행할 수 있으나 상기 코팅 방식이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0054] S240단계에서는 상기 제 1 혼합용액을 코팅한 후, 진공 건조공정(Vacuum drying)을 수행할 수 있다. 이 때, 상기 진공 건조공정은 상온에서 1 내지 3분 동안 수행될 수 있으며, 상기 진공 건조공정을 통해 코팅된 제 1 혼합용액의 용매가 제거되고, 상기 전자 수송층 상에는 건조된 코팅층이 형성될 수 있다.
- [0055] 더 구체적으로, 상기 진공 건조공정은 0.01 ~ 0.001 기압에서 상기 제 1 혼합용액이 코팅된 직후에 수행되는 것이 바람직하다.
- [0056] 이로써, 본 발명의 일 실시예에 따른 메틸 피롤리돈 및 세슘 도핑을 이용한 높은 장기 안정성을 갖는 반투명 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법(S10)은 일반적인 열을 이용한 건조공정을 대체하여 진공 건조공정을 수행하므로 페로브스카이트층의 표면 손상을 방지할 수 있는 효과가 있다.
- [0057] S250단계에서는 S240단계에서 형성된 건조된 코팅층 상에 제 2 혼합용액을 코팅할 수 있다.
- [0058] 또한, S250단계의 코팅은 습식 코팅 방식이면 제한되지 않고 사용할 수 있으며, 본 발명의 일 실시예에서 스핀 코팅, 딥 코팅, 스프레이 코팅 및 드롭 캐스팅 등의 방법으로 수행될 수 있다.
- [0059] 또한, 상기 코팅 방식을 스핀 코팅을 사용하는 경우 500 rpm 내지 10,000 rpm의 회전 속도, 바람직하게는 1,500 rpm 내지 8,000 rpm의 회전 속도, 더욱 바람직하게는 2,500 rpm 내지 7,000 rpm의 회전 속도로 수행할 수 있으며, 1 초 내지 120 초 동안, 바람직하게는 5 초 내지 60 초 동안 수행할 수 있으나 상기 코팅 방식이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0060] 구체적으로, S250단계에서는 상기 제 2 혼합용액을 상기 건조된 코팅층 상에 도포한 후 포름아미딘 브로마이드가 상기 건조된 코팅층 내부로 충분히 침투할 수 있도록 하고, 상기 스핀 코팅을 통해 코팅된 제 2 혼합용액의 용매를 제거할 수 있다.
- [0061] S260단계는, S250단계에서 건조된 코팅층 상에 제 2 혼합용액을 코팅한 후, 이를 열처리를 통해 상기 건조된 코팅층 및 제 2 혼합용액을 반응시킴으로써 페로브스카이트의 결정을 성장시키는 단계이다.
- [0062] 또한, 상기 S260단계의 열처리는 15 내지 25%의 상대습도, 섭씨 100 내지 150도의 온도에서 수행되는 것이 가장 바람직하며, 상기 열처리는 2분 내지 30분 동안 수행되는 것이 바람직하다.
- [0063] 본 발명에 따른 메틸 피롤리돈 및 세슘 도핑을 이용한 높은 장기 안정성을 갖는 반투명 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법(S10)은 진공 건조공정을 이용하므로 상기 제 1 혼합용액을 코팅한 후에 남아있는 제 1 혼합용액의 용매를 효과적으로 제거할 수 있어 고순도의 페로브스카이트의 결정을 성장시킬 수 있다.
- [0064] 또한, 열을 가하여 제 1 혼합용액의 용매를 제거하지 않으므로, 가해지는 열로 인한 페로브스카이트층의 표면 손상을 방지할 수 있다.
- [0065] 더 구체적으로, 상기 진공 건조공정은 상기 건조된 코팅층에 포함된 리드 브로마이드 및 세슘 브로마이드와 제 2 혼합용액에 포함된 포름아미딘 브로마이드가 긴밀하게 접촉되게 함으로써 반응성을 증대시킬 수 있으며, 페로브스카이트 결정의 생성과 결정의 성장을 촉진시키는 역할을 하며 이로써 조밀하고 균일한 표면을 가진 페로브스카이트층을 형성할 수 있다.
- [0066] S300단계는, S200단계에서 형성된 페로브스카이트층 상에 정공 전달층을 형성하는 단계로써, 상기 정공 전달층은

고분자 정공전달 물질을 포함하고, 상기 고분자 정공전달 물질은 PTAA, PEDOT:PSS, P3HT를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 전공 전달층에는 도핑 물질, 예를 들어, Li 계열 도펀트, Co 계열 도펀트, 또는 Li 계열 도펀트 및 Co 계열 도펀트 모두가 더 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0067] S400단계는, S300단계에서 형성된 정공 전달층 상에 제 2 전극을 형성하는 단계로써, 상기 제 2 전극은 알루미늄(Al), 칼슘(Ca), 은(Ag), 아연(Zn), 금(Au), 백금(Pt), 구리(Cu), 크롬(Cr) 등을 포함하는 금속 전극일 수 있으나, 이에 제한되지 않으며, 본 발명의 일 실시예에서는 금(Au) 전극을 사용하는 것이 바람직하다.

[0068] 이하, 하기 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 상세히 설명한다.

[0069] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 혼합용액을 이용하여 제조된 페로브스카이트층의 표면 SEM 이미지이고, 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 진공 건조공정을 이용하여 제조된 페로브스카이트층의 표면 SEM 이미지이고, 도 6는 본 발명의 일 실시예에 따른 세습 도핑을 이용한 반투명 페로브스카이트 태양전지의 제조방법을 통해 제조된 페로브스카이트층의 X선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이고, 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 세습 도핑을 이용한 반투명 페로브스카이트 태양전지의 제조방법을 통해 제조된 페로브스카이트층의 개방 전압 대비 광전류 밀도를 측정한 그래프이고, 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 세습 도핑을 이용한 반투명 페로브스카이트 태양전지의 제조방법을 통해 제조된 페로브스카이트층의 표면 SEM 이미지(a)와 단면 SEM 이미지(b)이고, 도 9은 본 발명의 일 실시예에 따른 세습 도핑을 이용한 반투명 페로브스카이트 태양전지의 제조방법을 통해 제조된 페로브스카이트층의 상온에서 장기 안정성 시험 결과(a)와 섭씨 65도, 상대습도 65%에서의 장기 안정성 시험 결과(b)를 나타낸 그래프이다.

[0071] <실시예 1> 세습 도핑을 이용한 반투명 페로브스카이트 태양전지의 제조

[0072] S100단계: FTO(Fluorine doped tin oxide) 제 1 전극을 에탄올로 세정하고, 상기 제 1 전극을 티타늄산화물(TiO_2) 입자를 함유한 용액에 섭씨 60℃로 가열하며 1시간동안 담근다. 그 후, 세척 및 150℃로 30분간 열처리를 통해 상기 제 1 전극 상에 비정질 TiO_2 전자 수송층을 형성하였다.

[0073] S200단계: 리드 브로마이드($PbBr_2$) 및 세습 브로마이드($CsBr$) 분말을 디메틸 설펝사이드(DMSO), 디메틸 포름아마이드(DMF) 및 메틸 피롤리돈(NMP)을 4:15:1의 중량비로 혼합한 제 1 용매에 섭씨 25도에서 1시간 동안 용해시켜 제 1 혼합용액을 1ml 준비한다. 이후, 포름아미딘 브로마이드(FABr) 분말을 아이소프로필(IPA) 및 클로로벤젠(CB)을 19:1로 혼합한 제 2 용매에 섭씨 25도에서 1시간 동안 용해시켜 제 2 혼합용액을 준비한다.

[0074] 그리고 나서, 상기 S100단계에서 형성된 전자 수송층 상에 제 1 혼합용액을 4000rpm으로 20초 동안 스핀 코팅한 후, 2분 동안 진공 건조공정을 통해 건조된 코팅층($PbBr_2 + CsBr$)을 형성하였다. 이후, 건조된 코팅층($PbBr_2 + CsBr$) 상에 제 2 혼합용액을 4000rpm으로 20초 동안 스핀 코팅한 후, 섭씨 150도의 온도에서 10분간 열처리하여 페로브스카이트층($Cs_xFA_{1-x}PbBr_3$)을 형성하였다.

[0075] S300단계: 상기 S200단계에서 형성된 페로브스카이트층 상에 PTAA 정공 수송층을 형성하였다.

[0076] S400단계: 상기 S300단계에서 형성된 정공 수송층 상에 60 내지 80nm 두께의 금(Au)을 증착하여 제 2 전극을 형성하였다.

[0077] 더하여, 도핑된 세습의 함량에 따른 반투명 페로브스카이트 태양전지의 특성을 확인하기 위해, 세습의 함량을 증가시켜 샘플 X1 내지 X5를 준비하였다.

[0078] 또한, 샘플 각각에 대해 설명하자면, 샘플 X1은 세습이 2%인 페로브스카이트층($Cs_{0.02}FA_{0.98}PbBr_3$)을 포함하는 태양전지, 샘플 X2는 세습이 4%인 페로브스카이트층($Cs_{0.04}FA_{0.96}PbBr_3$)을 포함하는 태양전지, 샘플 X3는 세습이 6%인 페로브스카이트층($Cs_{0.06}FA_{0.94}PbBr_3$)을 포함하는 태양전지, 샘플 X4는 세습이 8%인 페로브스카이트층($Cs_{0.08}FA_{0.92}PbBr_3$)을 포함하는 태양전지, 샘플 X5는 세습이 10%인 페로브스카이트층($Cs_{0.1}FA_{0.9}PbBr_3$)을 포함하는 태양전지이다.

[0079] <비교예 1> 페로브스카이트 태양전지 제조 1

[0080] 상기 실시예 1에서, S200단계에서 세습 브로마이드($CsBr$)를 포함하는 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게

수행하여 태양전지를 제조하였다.

[0081] <비교예 2> 페로브스카이트 태양전지 제조 2

[0082] 상기 실시예 1에서, S200단계에서 디메틸 셀록사이드, 디메틸 포름아마이드 및 메틸 피롤리돈을 포함하는 혼합 용액을 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 태양전지를 제조하였다.

[0083] <비교예 3> 페로브스카이트 태양전지 제조 3

[0084] 상기 실시예 1에서, S200단계에서 진공 건조공정(Vacuum drying)을 열 건조공정(Thermal drying)으로 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 태양전지를 제조하였다.

[0085] <실험예 1> 페로브스카이트층의 표면 균일성 및 결정성장 특성

[0086] 본 발명에 따른 세슘 도핑을 이용한 반투명 페로브스카이트 태양전지의 제조방법에 따라 제조된 태양전지의 표면 균일성 및 결정성장 특성을 비교하기 위하여, 상기 실시예 1과 비교예 2, 비교예 3을 통해 제조된 태양전지의 페로브스카이트층을 전자현미경(SEM)을 통해 측정하였고, X선 회절 분석을 통해 실시예 1의 샘플 X1, X2, X3, X4 및 X5, 비교예 1의 페로브스카이트층의 피크를 측정하였으며, 이를 도 4, 도 5, 도 6에 나타내었다.

[0087] 도 4에 나타난 바와 같이, 디메틸 셀록사이드, 디메틸 포름아마이드 및 메틸 피롤리돈을 포함하는 혼합용액을 이용하여 페로브스카이트층을 형성한 실시예 1의 경우에는 균일한 박막을 나타내었으며, 비교예 2의 경우에는 실시예 1에 비해 비교적 균일하지 못한 박막을 나타내는 것을 확인하였다.

[0088] 또한, 도 5에 나타난 바와 같이, 진공 건조공정(Vacuum drying)을 이용하여 페로브스카이트층을 형성한 실시예 1의 경우에는 균일한 박막을 나타내었으며, 비교예 3의 경우에는 실시예 1에 비해 비교적 균일하지 못한 박막을 나타내는 것을 확인하였다.

[0089] 또한, 도 6에 나타난 바와 같이, 실시예 1의 경우, 샘플 X4에서 페로브스카이트 피크의 Intensity가 가장 높게 나타났으며, 이로써 샘플 X4에서 결정화도가 가장 높다는 것을 확인하였다. 더하여, 실시예 1의 모든 샘플에서 결합으로 작용하는 잔여 PbBr_2 의 피크가 관찰되었으나, 세슘 도핑의 농도가 증가할수록 잔여 PbBr_2 의 피크의 Intensity가 감소하는 것을 확인하였으며, 이것은 세슘 도핑의 농도에 따라 잔여 PbBr_2 가 제거됨을 의미한다.

[0090] 또한, 세슘의 도핑 농도가 증가할수록 페로브스카이트의 주 피크가 오른쪽으로 이동하는 것을 확인할 수 있으며, 이로써 세슘이 8%인 샘플 X4에서 페로브스카이트의 격자상수가 가장 감소하였고 격자결합이 가장 적다는 것을 확인할 수 있다.

[0091] <실험예 2> 태양전지 소자 특성 비교

[0092] 본 발명의 따른 세슘 도핑을 이용한 반투명 페로브스카이트 태양전지 제조방법에 따라 제조된 태양전지의 소자 특성을 비교하기 위하여, 상기 실시예 1 및 비교예 1을 통해 제조된 태양전지의 개방전압(Voc)(opencircuit photovoltage)에 따른 광전류 밀도(Jsc)(short-circuit photocurrent density)를 측정하였다.

[0093] 도 7에 나타난 바와 같이, 실시예 1을 통해 제조된 태양전지는 페로브스카이트층 내에 잔여 PbBr_2 와 같은 결합이 제거되어, 비교예 1에 비해 단락전류 값이 향상되고, 높은 광전환 효율을 나타내는 것을 확인하였다.

[0094] <실험예 3> 페로브스카이트층의 표면 및 단면 특성

[0095] 본 발명에 따른 세슘 도핑을 이용한 반투명 페로브스카이트 태양전지의 제조방법에 따라 제조된 태양전지의 표면 및 단면 특성을 비교하기 위하여, 상기 실시예 1의 샘플 X4와 비교예 1을 통해 제조된 태양전지의 페로브스카이트층의 표면과 단면을 전자현미경(SEM)을 통해 측정하였고, 이를 도 8에 나타내었다.

[0096] 도 8에 나타난 바와 같이, 실시예 1의 샘플 X4의 경우 비교예 1 보다 큰 사이즈의 그레인을 가지고 있는 것을 확인할 수 있다. 더하여, 비교예 1은 결정이 랜덤한 방향으로 성장하였으나, 샘플 X4의 경우 기판과 수직한 방향으로 결정의 성장이 일어났음을 확인할 수 있다.

[0097] <실험예 4> 페로브스카이트층의 장기 안정성 시험

[0098] 본 발명에 따른 세슘 도핑을 이용한 반투명 페로브스카이트 태양전지의 제조방법에 따라 제조된 태양전지의 표면 및 단면 특성을 비교하기 위하여, 상기 실시예 1의 샘플 X4와 비교예 1을 통해 제조된 태양전지의 장기 안정성 시험을 수행하였다.

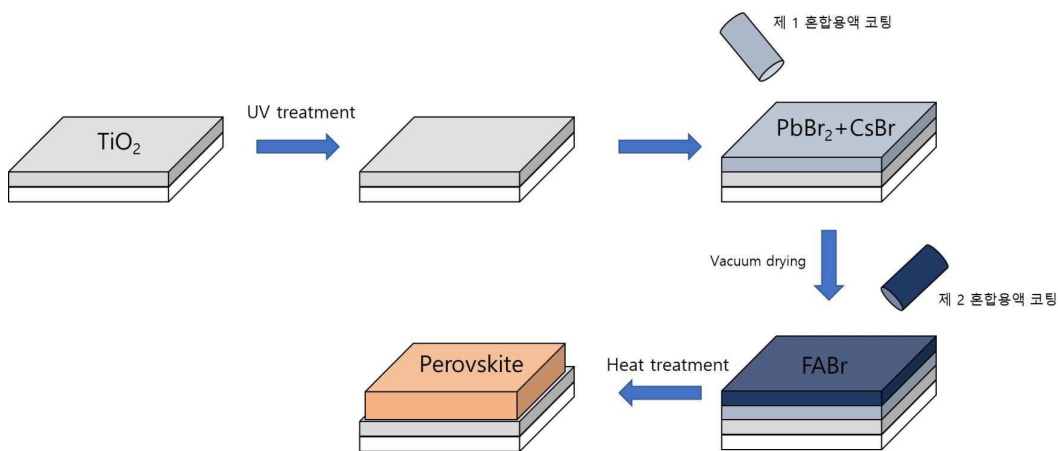
[0099] 도 9에 나타난 바와 같이, 실시예 1의 샘플 X4는 섭씨 65도 쉰 상대습도 65%의 환경조건에서도 비교예 1보다 좋은 광전변환효율(PCE)을 보였다.

[0100] 이상의 상세한 설명은 본 발명을 예시하는 것이다.

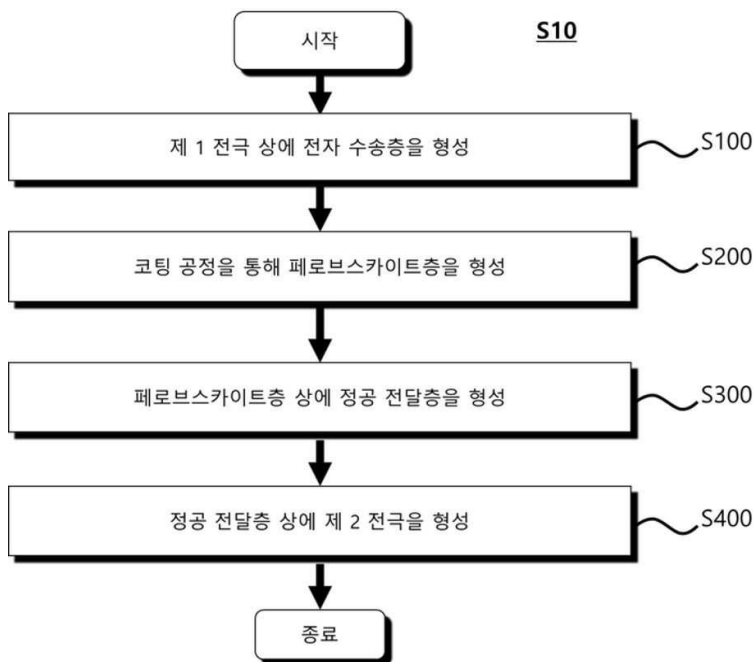
[0101] 또한, 기술한 내용은 본 발명의 바람직한 실시 형태를 나타내어 설명하는 것이며, 본 발명은 다양한 다른 조합, 변경 및 환경에서 사용할 수 있다. 즉 본 명세서에 개시된 발명의 개념의 범위, 저술한 개시 내용과 균등한 범위 및/또는 당 업계의 기술 또는 지식의 범위 내에서 변경 또는 수정이 가능하다. 저술한 실시 예는 본 발명의 기술적 사상을 구현하기 위한 최선의 상태를 설명하는 것이며, 본 발명의 구체적인 적용 분야 및 용도에서 요구되는 다양한 변경도 가능하다. 따라서 이상의 발명의 상세한 설명은 개시된 실시 상태로 본 발명을 제한하려는 의도가 아니다. 또한 첨부된 청구범위는 다른 실시 상태도 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

도면

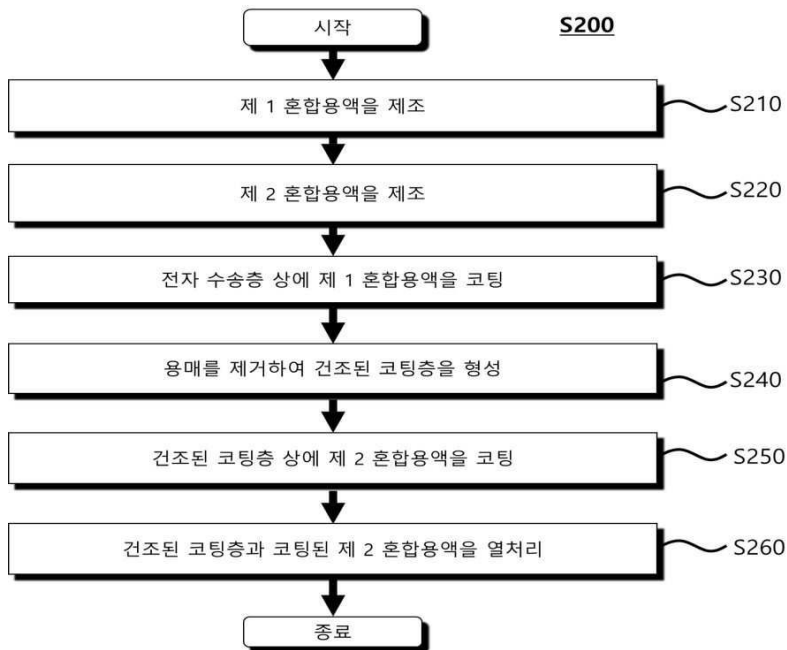
도면1



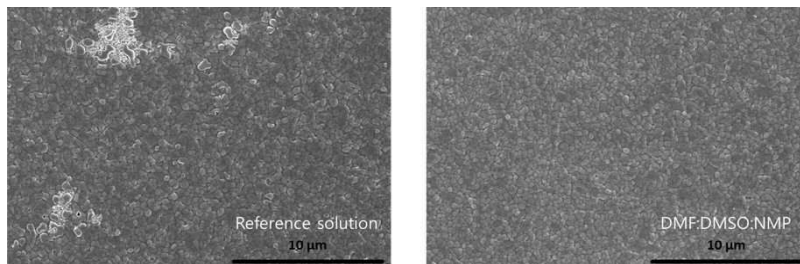
도면2



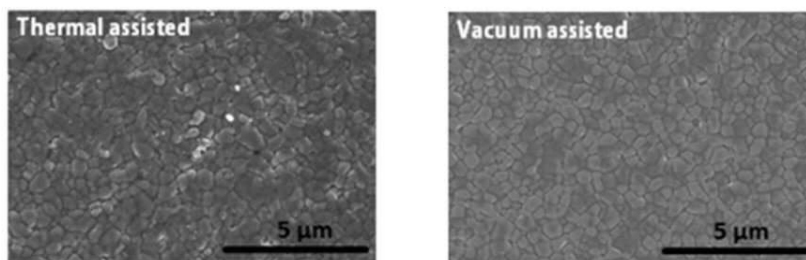
도면3



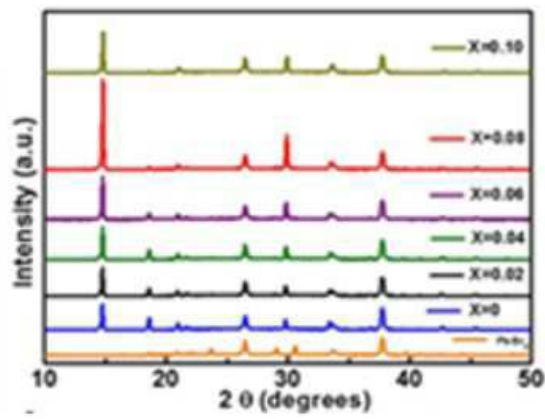
도면4



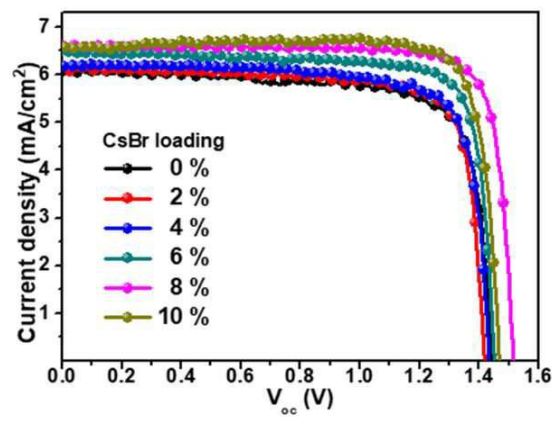
도면5



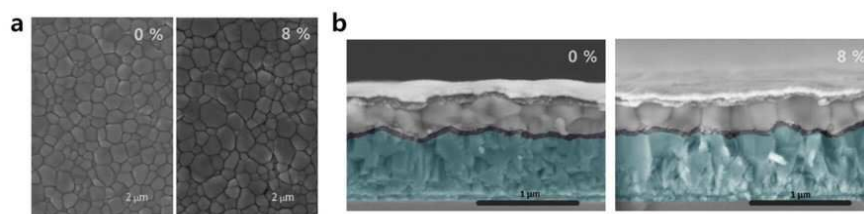
도면6



도면7



도면8



도면9

