(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0087896
(43) 공개일자 2023년06월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H10K 30/00 (2023.01) *H10K 30/80* (2023.01)
H10K 99/00 (2023.01)
(52) CPC특허분류
H10K 30/30 (2023.02)
H10K 30/10 (2023.02)
(21) 출원번호 10-2021-0176548
(22) 출원일자 2021년12월10일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
현대자동차주식회사
서울특별시 서초구 헌릉로 12 (양재동)
기아 주식회사
서울특별시 서초구 헌릉로 12 (양재동)
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
이영희
경기도 과천시 향촌6길 22, 402호(별양동, 라비에벨)
김영찬
서울특별시 양천구 남부순환로83길 18, 207동 1003호(신월동, 목동 센트럴 아이파크 위브 2단지)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
한라특허법인(유한)

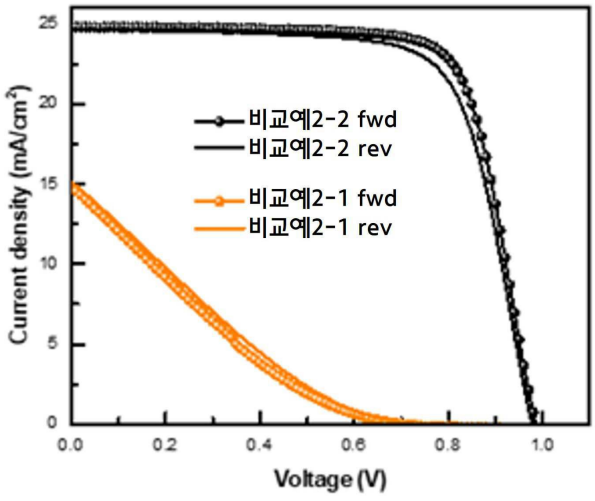
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **투광형 태양전지의 정공수송층 형성용 조성물, 및 투광형 태양전지의 제조방법**

(57) 요 약

투광형 태양전지의 정공수송층 형성용 조성물, 투광형 태양전지의 제조방법, 및 이에 따라 제조된 투광형 태양전지에 관한 것으로써, 상기 정공수송층 형성용 조성물로 제조한 투광형 태양전지는 내구성이 우수하므로 버퍼층 없이도 상부전극인 투명전극을 손상 없이 증착시켜 공정 단가를 낮출 수 있을 뿐만 아니라 고가의 특수 스퍼터 장비를 사용하지 않고도 일반적인 스퍼터 장비로 손상 없이 투명전극을 증착시킬 수 있는 장점이 있다. 게다가, 상기 정공수송층 형성용 조성물은 단일용매를 포함하는바, 이를 사용하여 저온에서도 치밀하고 균일하여 대면적이 가능한 정공수송층이 제조될 수 있으므로, 이를 포함하는 투광형 태양전지의 광전환효율이 저하되지 않는 장점이 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H10K 30/82 (2023.02)
H10K 71/40 (2023.02)
(72) 발명자
강리라
경기도 의왕시 흥안대로434번길 86, 205동 1701호 (포일동, 위브호수마을2단지)
이병홍
경기도 수원시 영통구 동탄원천로915번길 36, 301동 904호(매탄동, 주공그린빌)
류경한
경기도 용인시 수지구 신봉2로 26, 116동 803호(신봉동, 신봉마을엘지자이1차아파트)
조영석
세종특별자치시 누리로 27, 608동 1004호(한솔동, 첫마을6단지)
노준홍
서울특별시 서초구 신반포로 270, 136동 2002호(반포동, 반포자이아파트)
정민주
서울특별시 성북구 종암로9가길 15-15 유나빌 301호
이준혁
서울특별시 성북구 보문로 78 브라운홈즈 504호
유창혁
서울특별시 동대문구 무학로45길 32, 402호

명 세 서

청구범위

청구항 1

금속산화물계 정공수송물질; 및

단일용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 투광형 태양전지의 정공수송층 형성용 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속산화물계 정공수송물질은

니켈산화물계 정공수송물질, 구리산화물계 정공수송물질, 바나듐산화물계 정공수송물질, 크롬산화물계 정공수송물질 및 텅스텐산화물계 정공수송물질로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인 투광형 태양전지의 정공수송층 형성용 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 금속산화물계 정공수송물질은 $NiO_x(1\leq x\leq 2)$, Cu_2O, CuO, $CuGaO_2$, $CuCrO_2$, VO_2, CrO_2 및 WO_3로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것인 투광형 태양전지의 정공수송층 형성용 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 단일용매는 수소결합 지수가 13 $MPa^{1/2}$ 이하이고, 알킬기의 탄소 개수가 6개 이상인 알코올류로 이루어진 군으로부터 선택된 1종을 포함하는 것인 투광형 태양전지의 정공수송층 형성용 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 알코올류는 헥산올(hexanol), 헵탄올(heptanol), 옥탄올(octanol), 노난올(nonanol), 및 데칸올(decanol), 언데칸올(undecanol), 도데칸올(dodecanol), 테트라데칸올(tetradecanol), 펜타데칸올(pentadecanol, 헥사데칸올(hexadecanol) 및 옥타데칸올(octadecanol)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종을 포함하는 것인 투광형 태양전지의 정공수송층 형성용 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 투광형 태양전지의 정공수송층 형성용 조성물의 농도는 1 mg/mL 내지 100 mg/mL인 것인 투광형 태양전지의 정공수송층 형성용 조성물.

청구항 7

제1 투명전극을 준비하는 단계;

상기 제1 투명전극 상에 전자수송층을 형성시키는 단계;

상기 전자수송층 상에 페로브스카이트 구조의 화합물을 포함하는 광흡수층을 형성시키는 단계;

상기 광흡수층 상에 정공수송층을 형성시키는 단계; 및

상기 광흡수층 상에 제2 투명전극을 형성시키는 단계;를 포함하고,

상기 정공수송층을 형성시키는 단계는 청구항 1항에 따른 조성물을 사용하여 정공수송층을 형성시키는 것을 특징으로 하는 투광형 태양전지의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 정공수송층을 형성하는 단계는

상기 광흡수층 상에, 상기 조성물을 사용하여 용액공정을 수행하는 단계; 및

상기 용액공정 결과물을 열처리시키는 단계를 포함하는 투광형 태양전지의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 용액공정 시키는 단계는,

150℃ 이하의 온도에서 45초 내지 55초간 용액공정을 수행하는 것인 투광형 태양전지의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 열처리 단계에서,

상기 용액공정 결과물을 110℃ 내지 130℃의 온도에서 5분 내지 15분간 열처리하는 것인 투광형 태양전지의 제조방법.

청구항 11

제1 투명전극;

상기 제1 투명전극 상에 형성된 전자수송층;

상기 전자수송층 상에 형성된 광흡수층;

상기 광흡수층 상에 형성된 정공수송층; 및

상기 정공수송층 상에 형성된 제2 투명전극을 포함하고,

상기 정공수송층은 금속산화물계 정공수송물질을 포함하고, 광흡수층 상부에 치밀하고 균일하게 형성된 조성물은 10 × 10 μm^2 단위면적당 광흡수층 표면에 대한 피복률이 90% 이상이며, 여러 임의의 지점에서 박막 두께의 편차가 20% 미만인 것을 특징으로 하는 투광형 태양전지.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 정공수송층의 두께는 10㎚ 내지 200㎚인 것인 투광형 태양전지.

청구항 13

제11항에 있어서,

투과도가 50% 이상인 것인 투광형 태양전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 투광형 태양전지의 정공수송층 형성용 조성물, 투광형 태양전지의 제조방법, 및 이에 따라 제조된 투광형 태양전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 기존 태양전지의 상부전극의 경우는 불투명한 상부전극을 사용하고 있었으나, 상부전극도 투명해야 빛이 투과하여 이종 전지 등에 도달해야 하는바, 최근에는 상부전극을 투명전극으로 대체하는 방식이 진행되고 있었다.

[0003] 다만, 상부전극을 투명전극을 형성시킬 때 정공수송층 상에 스퍼터링 방법으로 형성시키게 되는 것이 일반적인데, 기존 유기물 기반의 정공수송물질을 포함하는 정공수송층은 내구성이 약하므로, 투명전극을 증착하는 과정에서 정공수송층이 제조공정 상에서 손상을 입는 문제점이 있었다.

[0004] 이에, 버퍼층을 따로 추가하여 내구성 손상을 줄이려는 노력이 진행되고 있었으나, 이는 추가 공정으로 인한 공정효율이 낮아지며 버퍼층의 경우 내열성이 낮아 태양전지의 안정성이 떨어지는 문제점이 있었다.

[0005] 게다가, 상부전극을 투명전극으로 형성시킨 투광형 태양전지는 광전환효율 또한 저하되는 문제점이 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 특허공개공보 제10-2021-0050288호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상기 문제를 해결하기 위한 목적은 다음과 같다.

[0008] 본 발명은 금속산화물계 정공수송물질 및 단일용매를 포함하는 투광형 태양전지의 정공수송층 형성용 조성물, 이를 사용하여 투광형 태양전지를 제조하는 방법, 및 이의 제조방법으로 제조되어 금속산화물계 정공수송물질을 포함하는 정공수송층을 포함하는 투광형 태양전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따른 투광형 태양전지의 정공수송층 형성용 조성물은 금속산화물계 정공수송물질; 및 단일용매를 포함할 수 있다.

[0010] 상기 금속산화물계 정공수송물질은 니켈산화물계 정공수송물질, 구리산화물계 정공수송물질, 바나듐산화물계 정공수송물질, 크롬산화물계 정공수송물질 및 텅스텐산화물계 정공수송물질로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함할 수 있다.

[0011] 상기 금속산화물계 정공수송물질은 $NiO_x(1\leq x\leq 2)$, Cu_2O, CuO, $CuGaO_2$, $CuCrO_2$, VO_2, CrO_2 및 WO_3로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0012] 상기 단일용매는 수소결합 지수가 13 $MPa^{1/2}$ 이하이고, 알킬기의 탄소 개수가 6개 이상인 알코올류로 이루어진 군으로부터 선택된 1종을 포함할 수 있다.

[0013] 상기 알코올류는 헥산올(hexanol), 헵탄올(heptanol), 옥탄올(octanol), 노난올(nonanol), 및 데칸올(decanol), 언데칸올(undecanol), 도데칸올(dodecanol), 테트라데칸올(tetradecanol), 펜타데칸올(pentadecanol, 헥사데칸올(hexadecanol) 및 옥타데칸올(octadecanol)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종을 포함할 수 있다.

[0014] 상기 투광형 태양전지의 정공수송층 형성용 조성물의 농도는 1 mg/mL 내지 100 mg/mL일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 투광형 태양전지의 제조방법은 제1 투명전극을 준비하는 단계; 상기 제1 투명전극 상에 전자수송층을 형성시키는 단계; 상기 전자수송층 상에 페로브스카이트 구조의 화합물을 포함하는 광흡수층을 형성시키는 단계; 상기 광흡수층 상에 정공수송층을 형성시키는 단계; 및 상기 광흡수층 상에 제2 투명전극을 형성시키는 단계;를 포함하고, 상기 정공수송층을 형성시키는 단계는 상기 조성물을 사용하여 정공수송층을 형성하는 것일 수 있다.

[0016] 상기 정공수송층을 형성하는 단계는 상기 광흡수층 상에, 상기 조성물을 사용하여 용액공정을 수행하는 단계; 및 상기 용액공정 결과물을 열처리시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0017] 상기 용액공정 시키는 단계는, 150℃ 이하의 온도에서 45초 내지 55초간 용액공정을 수행하는 것일 수 있다.

[0018] 상기 열처리 단계에서, 상기 용액공정 결과물을 110℃ 내지 130℃의 온도에서 5분 내지 15분간 열처리할 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 투광형 태양전지는 제1 투명전극; 상기 제1 투명전극 상에 형성된 전자수송층; 상기 전자수송층 상에 형성된 광흡수층; 상기 광흡수층 상에 형성된 정공수송층; 및 상기 정공수송층 상에 형성된 제2 투명전극을 포함하고, 상기 정공수송층은 금속산화물계 정공수송물질을 포함하고, 광흡수층 상부에 치밀하고 균일하게 형성된 조성물은 10 × 10 μm^2 단위면적당 광흡수층 표면에 대한 피복률이 90% 이상이며, 여러 임의의 지점에서 박막 두께의 편차가 20% 미만인 것일 수 있다.

[0020] 상기 정공수송층의 두께는 10nm 내지 200nm일 수 있다.

[0021] 상기 투광형 태양전지는 투과도가 50% 이상인 것일 수 있다.

발명의 효과

[0022] 일 구현예에 따른 투광형 태양전지의 정공수송층 형성용 조성물로 제조한 투광형 태양전지는 금속산화물계 정공수송물질을 포함하는 정공수송층을 포함하고 있으므로, 유기물로 제조된 정공수송층과 달리 내구성이 우수하므로 버퍼층 없이도 상부전극인 투명전극을 손상 없이 증착시켜 공정 단가를 낮출 수 있을 뿐만 아니라 고가의 특수 스퍼터 장비를 사용하지 않고도 일반적인 스퍼터 장비로 손상 없이 투명전극을 증착시킬 수 있는 장점이 있다.

[0023] 게다가, 일 구현예에 따른 투광형 태양전지의 정공수송층 형성용 조성물은 단일용매를 포함하는바, 상기 조성물을 사용하여 저온에서도 치밀하고 균일하여 대면적이 가능한 정공수송층이 제조될 수 있으므로, 이를 포함하는 투광형 태양전지의 광전환효율이 저하되지 않는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명의 비교예 2-1 및 비교예 2-2에 따른 태양전지의 빛 스캔방향(정방향(Forward) vs 역방향(Reverse))에 따른 전류밀도-전압곡선을 도시한 그래프이다.

도 2는 본 발명의 실시예 2 및 비교예 1-2에 따른 태양전지의 빛 스캔방향(정방향(Forward) vs 역방향(Reverse))에 따른 전류밀도-전압곡선을 도시한 그래프이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1-1에 따른 태양전지의 빛 스캔방향(정방향(Forward) vs 역방향(Reverse))에 따른 전류밀도-전압곡선을 도시한 그래프이다.

도 4는 본 발명의 비교예 3-1 및 비교예 3-2에 따른 태양전지의 빛 스캔방향(정방향(Forward) vs 역방향(Reverse))에 따른 전류밀도-전압곡선을 도시한 그래프이다.

도 5는 실시예 1 및 비교예 1-1에 따른 태양전지의 투과도 측정 결과를 도시한 그래프이다.

도 6은 제조예 2에 따라 제작된 조성물로 최종형성된 정공수송층의 광흡수층 표면 피복률(coverage)을 도시한 주사 전자 현미경(SEM) 평면도이다.

도 7은 제조예 2에 따라 제작된 조성물로 광흡수층 상부에 최종형성된 정공수송층의 박막두께(균일도)를 도시한 주사 전자 현미경(SEM) 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이상의 목적들, 다른 목적들, 특징들 및 이점들은 첨부된 도면과 관련된 이하의 바람직한 실시예들을 통해서 쉽게 이해될 것이다. 그러나 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 통상의 기술자에게 기술적 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.

[0026] 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들

의 치수는 본 발명의 명확성을 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다. 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0027] 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "하부에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 아래에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.

[0028] 달리 명시되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 성분, 반응 조건, 폴리머 조성물 및 배합물의 양을 표현하는 모든 숫자, 값 및/또는 표현은, 이러한 숫자들이 본질적으로 다른 것들 중에서 이러한 값을 얻는 데 발생하는 측정의 다양한 불확실성이 반영된 근사치들이므로, 모든 경우 "약"이라는 용어에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 기재에서 수치범위가 개시되는 경우, 이러한 범위는 연속적이며, 달리 지적되지 않는 한 이러한 범 위의 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지의 모든 값을 포함한다. 더 나아가, 이러한 범위가 정수를 지칭하는 경우, 달리 지적되지 않는 한 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지를 포함하는 모든 정수가 포함된다.

[0030] 종래 페로브스카이트형 태양전지의 경우, 기존 유기물 기반의 정공수송물질을 포함하는 정공수송층은 내구성이 약하므로, 투명전극을 증착하는 과정에서 정공수송층이 제조공정상에서 손상을 입는 문제점이 있었고, 이에, 버퍼층 적용을 통해 내구성 손상을 줄이려는 노력이 있었으나, 추가 공정으로 인한 공정효율이 낮아지는 문제뿐만 아니라 태양전지의 안정성에 문제가 있었으며, 여전히 상부전극을 투명전극으로 형성시킨 투광형 태양전지의 경우 광전환효율 또한 저하되는 문제점이 있었다.

[0031] 이에, 본 발명자들은 상기 문제를 해결하기 위해 예의 연구한 결과, 금속산화물계 정공수송물질 및 단일용매를 포함하는 투광형 태양전지의 정공수송층 형성용 조성물을 사용하여 제조한 정공수송층을 포함하는 투광형 태양전지의 경우, 유기물로 제조된 정공수송층과 달리 내구성이 우수하므로 버퍼층 없이도 상부전극인 투명전극을 손상 없이 증착시켜 공정 단가를 낮출 수 있을 뿐만 아니라 고가의 특수 스퍼터 장비를 사용하지 않고도 일반적인 스퍼터 장비로 손상 없이 투명전극을 증착시킬 수 있는 장점이 있다는 점과, 단일용매를 포함하는 정공수송층 형성용 조성물로 제조하여 치밀하고 균일한 정공수송층을 포함하는 투광형 태양전지의 광전환효율이 우수하다는 점을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

[0033] 일 구현예에 따른 투광형 태양전지의 정공수송층 형성용 조성물은 금속산화물계 정공수송물질; 및 단일용매를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0034] 상기 정공수송물질은 노멀타입(n-i-p) 기준 페로브스카이트층과 제2 투명전극사이에 위치하여 페로브스카이트층에서 제공되는 정공을 제2 투명전극으로 수송하는 물질로써 정공수송층 상에 존재할 수 있다.

[0035] 그 중에서도, 금속산화물계 정공수송물질은 특정 금속이 산화되어 형성된 금속산화물로써 정공수송이 가능한 물질, 예를 들어, 니켈산화물계 정공수송물질, 구리산화물계 정공수송물질, 바나듐산화물계 정공수송물질, 크롬산화물계 정공수송물질 및 텅스텐산화물계 정공수송물질로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함할 수 있고, 바람직하게는, $NiO_x(1\leq x\leq 2)$, Cu_2O, CuO, $CuGaO_2$, $CuCrO_2$, VO_2, CrO_2 및 WO_3로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는, 첨가제 없이 우수한 전하 이동도를 갖고 전자친화도가 낮은 $NiO_x(1\leq x\leq 2)$를 포함할 수 있다.

[0036] 즉, 일 구현예에 따른 정공수송층 형성용 조성물은 금속산화물계 정공수송물질을 포함하여 최종적으로 정공수송층을 제조하므로, 내구성이 우수하므로 버퍼층 없이도 상부전극인 투명전극을 손상 없이 증착시켜 공정 단가를 낮출 수 있을 뿐만 아니라 고가의 특수 스퍼터 장비를 사용하지 않고도 일반적인 스퍼터 장비로 손상 없이 투명

전극을 증착시킬 수 있는 장점이 있다.

[0037] 또한, 정공수송층 형성용 조성물은 일반적으로 정공수송물질의 분산을 위해 용매를 더 포함할 수 있고, 예를 들어, n-알킬 설파이드, 아닐린, 피리딘, 싸이오페놀, 싸이오페녹사이드(thiophenoxide), 페난쓰롤린(phenanthroline), 오르쏘-벤젠디아민(ortho-benzenediamine) 및 티오카테콜(thiocatechol)로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 1종 이상 포함할 수 있고, 종래에는 광활성층 상부 손상을 최소화하고 높은 분산도를 갖는 정공수송층 형성용 조성물을 제작하기 위해 2종 이상을 혼합한 혼합용매를 많이 사용하고 있었다.

[0038] 다만, 일 구현예에 따른 정공수송층 형성용 조성물은 단일용매를 사용함으로써 상기 조성물을 사용하여 저온에서도 치밀하고 균일하여 대면적이 가능한 정공수송층이 제조할 수 있는 장점이 있다.

[0039] 구체적으로, 일 구현예에 따른 정공수송층 형성용 조성물에 사용되는 단일용매는 예를 들어, 금속산화물계 정공수송물질이 고분산될 수 있는 조성물 제작을 위해 알코올류로 이루어진 군으로부터 선택된 1종을 포함할 수 있고, 바람직하게는 금속산화물계 정공수송물질이 단일용매에 분산됨에 있어서 수소결합 지수가 중요한 요소 중 하나이므로, 단일용매의 수소결합 지수가 13 $MPa^{1/2}$ 이하이며 알코올 화합물을 이루는 알킬기의 탄소수가 6개 이상으로 소수성을 띠는 알코올류로써, 헥산올(hexanol), 헵탄올(heptanol), 옥탄올(octanol), 노난올(nonanol), 및 데칸올(decanol), 언데칸올(undecanol), 도데칸올(dodecanol), 테트라데칸올(tetradecanol), 펜타데칸올(pentadecanol), 헥사데칸올(hexadecanol), 옥타데칸올(octadecanol) 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종을 포함할 수 있고, 더욱더 바람직하게는, 상기 알코올류 중에서도 박막 코팅 후 열처리 공정 시 용매가 증발될 수 있는 증기압을 고려한 단일용매인 헥산올(hexanol) 또는 옥탄올(octanol)을 포함할 수 있다.

[0040] 또한, 일 구현예에 따른 투광형 태양전지의 정공수송층 형성용 조성물의 농도는 1 mg/mL 내지 100 mg/mL 일 수 있다. 상기 범위를 벗어나, 상기 농도가 너무 낮으면 정공수송층 박막을 형성할 때 커버리지(coverage)가 부족하여 치밀한 박막 형성이 어려운 단점이 있고, 상기 농도가 너무 높으면 두꺼운 정공수송층 박막이 형성되고 직렬 저항(series resistance)이 증가해 소자 성능 저하로 이어지는 단점이 있다.

[0042] 또한, 다른 일 구현예에 따른 투광형 태양전지의 제조방법은 제1 투명전극을 준비하는 단계; 상기 제1 투명전극 상에 전자수송층을 형성시키는 단계; 상기 전자수송층 상에 페로브스카이트 구조의 화합물을 포함하는 광흡수층을 형성시키는 단계; 상기 광흡수층 상에 정공수송층을 형성시키는 단계; 및 상기 광흡수층 상에 제2 투명전극을 형성시키는 단계;를 포함한다.

[0043] 이때, 다른 일 구현예에 따른 투광형 태양전지의 제조방법은 일 구현예에 따른 정공수송층 형성 조성물에 관한 내용과 실질적으로 중복되는 내용을 포함할 수 있고, 중복된 부분에 대한 설명은 생략할 수 있으며, 정공수송층을 형성시키는 단계 이외에 제1 투명전극을 준비하는 단계, 전자수송층을 형성시키는 단계, 광흡수층을 형성하는 단계, 제2 투명전극을 형성시키는 단계는 당 기술분야에 알려진 기술을 이용하여 제조될 수 있다.

[0044] 상기 정공수송층을 형성시키는 단계는 일 구현예에 따른 정공수송층 형성용 조성물을 사용하여 정공수송층을 형성시킬 수 있다. 구체적으로, 상기 정공수송층을 형성하는 단계는 상기 광흡수층 상에, 일 구현예에 따른 정공수송층 형성용 조성물을 사용하여 용액공정을 수행하는 단계; 및 상기 용액공정 결과물을 열처리시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0045] 구체적으로, 상기 용액공정 시키는 단계는, 150℃ 이하의 온도에서 45초 내지 55초간 용액공정을 수행할 수 있다.

[0046] 상기 용액공정은 당 기술분야에 알려진 코팅 방법이 이용될 수 있으며, 예컨대 스핀 코팅, 딥 코팅, 잉크젯 프린팅, 그라비아 프린팅, 스프레이 코팅, 닥터 블레이드, 바 코팅, 브러쉬 페인팅 등의 방법이 이용될 수 있고, 바람직하게는, 코팅속도가 빠르고 재현성이 뛰어나며 균일하고 치밀한 박막의 적층이 가능한 스핀코팅으로 용액공정을 수행할 수 있다.

[0047] 상기 용액공정의 온도는 150℃ 이하의 온도에서 수행할 수 있고, 바람직하게는, 110℃ 내지 130℃의 온도에서 수행할 수 있다. 상기 범위를 벗어나, 용액공정의 온도가 너무 낮으면 정공수송물질과 광활성층 간의 상호 연결(interconnection)이 부족하여 소자 성능 저하로 이어지는 단점이 있고, 용액공정의 온도가 너무 높으면 하부 페로브스카이트 광활성층에 손상을 줄 수 있는 단점이 있다.

[0048] 또한, 용액공정은 40초 내지 60초간 수행할 수 있고, 바람직하게는, 45초 내지 55초간 수행할 수 있다. 상기 범

위를 벗어나, 용액공정 시간이 너무 짧으면 균일하고 치밀한 박막을 형성하지 못하는 단점이 있고, 용액공정 시간이 너무 길면 소자 제작 공정 소요시간이 길어지는 단점이 있다.

[0049] 또한, 상기 용액공정 결과물을 열처리시키는 단계는 상기 용액공정 결과물을 110℃ 내지 130℃의 온도에서 5분 내지 15분간 열처리할 수 있다. 상기 범위를 벗어나, 열처리 온도가 너무 낮으면 정공수송물질과 광활성층 간의 상호 연결(interconnection)이 부족하여 소자 성능 저하로 이어지는 단점이 있고, 열처리 온도가 너무 높으면 하부 페로브스카이트 광활성층에 손상을 줄 수 있는 단점이 있다. 또한, 열처리 시간이 너무 짧으면 단일용매가 충분히 증발되지 못하는 단점이 있고, 열처리 시간이 너무 길면 하부층에 손상을 줄 수 있는 단점이 있다.

[0051] 또한, 또 다른 일 구현예에 따른 투광형 태양전지는 상기 다른 일 구현예에 따른 투광형 태양전지의 제조방법으로 제조된 n-i-p 구조로써, 제1 투명전극; 상기 제1 투명전극 상에 형성된 전자수송층; 상기 전자수송층 상에 형성된 광흡수층; 상기 광흡수층 상에 형성된 정공수송층; 및 상기 정공수송층 상에 형성된 제2 투명전극을 포함할 수 있다.

[0052] 특히, 상기 정공수송층은 금속산화물계 정공수송물질을 포함하고, 페로브스카이트 광흡수층 상부에 치밀하고 균일한 박막을 형성하는 것을 특징으로 한다. 따라서, 단일용매와 종래의 혼합용매로 각각 제작한 정공수송층은 구조적 차이가 없고, 두 조성물 모두 광흡수층 상부에 치밀하고 균일하게 형성되므로 제2 투명전극 증착시 광흡수층에 대한 손상이 없다. 구조적 차이 이외의 단일용매와 종래의 혼합용매의 특징적인 차이는 단일용매가 종래의 혼합용매보다 균일한 대면적 코팅 시에 더 유리할 수 있는 장점이 있다. 이때, 광흡수층 상부에 치밀하고 균일하게 형성된 조성물은 $10 \times 10\ \mu m^2$ 단위면적당 광흡수층 표면에 대한 피복률이 90% 이상이며, 여러 임의의 지점에서 박막 두께의 편차가 20% 미만인 것을 특징으로 한다. 또한, 정공수송층의 두께는 10nm 내지 200nm일 수 있다. 상기 범위를 벗어나, 정공수송층의 두께가 너무 얇으면 정공수송층 박막을 형성할 때 커버리지(coverage)가 부족하여 치밀한 박막 형성이 어려운 단점이 있고, 정공수송층의 두께가 너무 두꺼우면 직렬 저항(series resistance)이 증가해 소자 성능 저하로 이어지는 단점이 있다.

[0053] 즉, 상기 정공수송층은, 단일용매를 포함하는 투광형 태양전지의 정공수송층 형성용 조성물로 저온에서 제조됨에도, 치밀하고 균일하여 대면적이 가능한 정공수송층으로 제조될 수 있는 장점이 있다.

[0054] 상기 제1 투명전극은 n-i-p 구조 기준 하부전극으로써, 유리 및 석영판 이외에 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(polyethylene naphthelate, PEN), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리이미드(polyimide, PI), 폴리카보네이트(polycarbornate, PC), 폴리스티렌(polystylene, PS), 폴리옥시에틸렌(polyoxyethlene, POM), AS 수지(acrylonitrile styrene copolymer), ABS 수지 (acrylonitrile butadiene styrene copolymer), 트리아세틸셀룰로오스(Triacetyl cellulose, TAC) 및 폴리아릴레이트(polyarylate, PAR) 등을 포함하는 플라스틱과 같은 유연하고 투명한 물질 위에 전도성을 갖는 물질이 도핑된 것이 사용될 수 있다. 바람직하게는, 상기 제1 투명전극은 산화주석인듐(indium tin oxide, ITO), 불소함유 산화주석 (fluorine doped tin oxide; FTO), 알루미늄이 도핑된 징크 옥사이드 (aluminium doped zinc oxide, AZO), IZO (indium zinc oxide), $ZnO\text{-}Ga_2O_3$, $ZnOAl_2O_3$ 및 ATO(antimony tin oxide), 투명 도전성 산화물(Transparent Conductive Oxide layer; TCO), 탄소나노물질 등을 포함할 수 있다.

[0055] 또한, 제1 투명전극은 하부에 기판을 추가적으로 더 포함할 수 있다. 상기 기판은 투명성, 표면평활성, 취급 용이성 및 방수성이 우수한 기판을 사용할 수 있다. 구체적으로, 유리 기판, 박막유리 기판 또는 플라스틱 기판을 사용할 수 있다. 상기 플라스틱 기판은 폴리에틸렌테라프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(polyethylene naphthalate, PEN), 폴리에테르에테르케톤(polyether ether ketone) 및 폴리이미드(polyimide) 등의 유연한 필름이 단층 또는 복층의 형태로 포함될 수 있다. 다만, 상기 기판은 이에 한정되지 않으며, 투광형 태양전지에 통상적으로 사용되는 기판을 사용할 수 있다.

[0056] 상기 전자수송층은 광흡수층에서 발생한 전자를 제1 투명전극으로 수송할 수 있는 층으로써, 금속 산화물층을 포함할 수 있고, 바람직하게는, Ti 산화물, Zn 산화물, In 산화물, Sn 산화물, W 산화물, Nb 산화물, Mo 산화물, Mg 산화물, Zr 산화물, Sr 산화물, Yr 산화물, La 산화물, V 산화물, Al 산화물, Y 산화물, Sc 산화물, Sm 산화물, Ga 산화물, SrTi 산화물 및 이들의 복합물 중에서 1 또는 2 이상 선택된 것이 사용 가능하나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0057] 상기 광흡수층은 페로브스카이트 구조의 화합물을 포함할 수 있다. 구체적으로, $CH_3NH_3PbI_3$, $HC(NH_2)_2PbI_3$,

$CH_3NH_3PbBr_3$, $HC(NH_2)_2PbBr_3$, $(CH_3NH_3)_a(HC(NH_2)_2)_{(1-a)}PbIzBr_{(3-z)}$, 또는 $(HC(NH_2)_2)_b(CH_3NH_3)_cCs_dPbI_{z'}Br_{(3-z')}$를 포함할 수 있고, a는 0<a<1의 실수, b는 0<b<1의 실수, c는 0<c<1의 실수, d는 0<d<1의 실수, b+c+d는 1, z는 0<z<3의 실수, z'은 0<z'<3의 실수일 수 있다.

[0058] 제2 투명전극은 n-i-p 구조 기준 상부전극으로써, 반투명한 전극으로써 은(Ag), 금(Au), 마그네슘(Mg) 또는 이들의 합금 같은 금속으로 제조될 수 있으나, 바람직하게는, 투광성을 향상시키기 위하여 상부전극도 투명전극을 사용할 수 있고, 상기 제1 투명전극과 동일하거나 다른 종류의 물질을 포함할 수 있다.

[0059] 즉, 상기 특징을 만족하는 정공수송층을 포함하는 또 다른 일 구현예에 따른 투광형 태양전지는 밴드갭보다 낮은 에너지 파장 영역에서도 투과도가 50% 이상인 바 광전변환효율이 저하되지 않는 장점이 있다.

[0061] 이하 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시에 불과하며, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0063] **제조예 1 : 투광형 태양전지의 정공수송층 형성용 조성물 제조**

[0064] 금속산화물 전구체인 1mmol의 니켈 아세틸아세토네이트(Ni acetylacetonate)와 10 mL의 올레일아민(oleylamine), 10 mL의 톨루엔(toluene)을 혼합한 용액을 강철 오토클레이브에 정치된 테플론 통에 넣고, 6시간 동안 180℃에서 반응시킨다. 강철 오토클레이브를 실온으로 냉각시킨 후, 생성된 금속산화물계 정공수송물질인 NiO 나노입자를 아세톤과 에탄올로 세척한다. 이후, 세척한 NiO 나노입자를 5mL의 헥세인(hexane)에 용해시키고 소듐 아세테이트(sodium acetate) 0.1g을 첨가하여 pH 6으로 맞춘 후, 30분간 sonicator를 이용하여 초음파 처리를 통해 섞어준다. 이후, 원심분리를 통해 NiO 나노입자를 수득한다. 수득한 NiO 나노입자는 아세톤으로 세척 후 동결 건조한다.

[0066] **제조예 2 : 투광형 태양전지의 정공수송층 형성용 조성물 제조**

[0067] 제조예 1을 통해 수득한 금속산화물계 정공수송물질인 NiO 나노입자 30 mg을 단일용매인 1-hexanol 1 mL에 용해시켜 최종적으로 정공수송층 형성용 조성물을 제조한다.

[0069] **제조예 3 : 투광형 태양전지의 정공수송층 형성용 조성물 제조**

[0070] 제조예 1을 통해 수득한 금속산화물계 정공수송물질인 NiO 나노입자 30 mg을 단일용매인 1-octanol 1 mL에 용해시켜 최종적으로 정공수송층 형성용 조성물을 제조한다.

[0072] **실시예 1 : 투광형 태양전지의 제조**

[0073] 제1 투명전극인 2.5 × 2.5 cm 크기의 불소 함유 산화주석이 코팅된 유리기판(이하 FTO 기판)을 아세톤을 이용하여 세척한 후, 세척한 FTO기판 위에 주석산화물 나노입자 용액을 3000 rpm 조건에서 스핀 코팅하여 전자수송층 박막을 형성시킨다.

[0074] $[CH(NH_2)_2PbI_3]_{0.95}[CH_3NH_3PbBr_3]_{0.05}$ 1.44 M를 다이메틸포름이미드 용액과 다이메틸설폭사이드 용액의 혼합용액(부피비 8 : 1)에 완전히 용해시켜 페로브스카이트 용액을 제조한다. 페로브스카이트 용액을 앞서 준비한 전자수송층 박막 위에 비용매적하 방법을 이용하여 5000 rpm 조건에서 스핀 코팅하고, 150℃의 온도에서 10 분간 열처리를 진행하여 광흡수층인 페로브스카이트 박막을 제작한다.

[0075] 상기 제조예 2에 따라 얻은 투광형 태양전지의 정공수송층 형성용 조성물을 페로브스카이트 박막 위에 2000 rpm의 조건에서 50초간 스핀 코팅하여 도포한 후 120 ℃ 에서 10 분간 열처리 하여 40 ~ 60 nm 두께의 정공수송층 박막을 제작한다.

[0076] 그 다음, 스퍼터 장비를 이용하여 출력 200W, 온도 50도, 압력 6mtorr, 시간 20분의 조건에서 증착하여 ITO 투명 전극(제2 투명전극)을 약 350nm 두께로 형성시켜 최종적으로 투광형 태양전지를 제작한다.

[0078] **실시예 2 : 투광형 태양전지의 제조**

[0079] 상기 제조예 3에 따라 얻은 투광형 태양전지의 정공수송층 형성용 조성물을 페로브스카이트 상부에 정공수송층 박막으로 제작하는 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 투광형 태양전지를 제작한다.

[0081] **비교예 1-1 : 상부전극이 불투명전극인 태양전지 제조**

[0082] 실시예 1과 비교했을 때,

[0083] 상부전극을 제2 투명전극이 아닌, 고진공증착기 (진공도 5 × 10^{-6} torr)를 이용해 정공수송층 박막 위에 금 전극을 120nm 두께로 증착한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 태양전지를 제작한다.

[0085] **비교예 1-2 : 상부전극이 불투명전극인 태양전지 제조**

[0086] 실시예 2와 비교했을 때,

[0087] 상부전극을 제2 투명전극이 아닌, 고진공증착기 (진공도 5 × 10^{-6} torr)를 이용해 정공수송층 박막 위에 금 전극을 120nm 두께로 증착한 것을 제외하고 실시예 2와 동일하게 태양전지를 제작한다.

[0089] **비교예 2-1 : 유기물을 포함하는 정공수송층을 포함하는 투광형 태양전지 제조**

[0090] 실시예 1과 비교했을 때,

[0091] 90g/L 농도의 Spiro-OMeTAD 용액 (용매: 클로로벤젠)을 도포하고, 2000rpm으로 30초간 스핀 코팅하여 광흡수층인 페로브스카이트 층 상부에 정공수송층을 형성하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 태양전지를 제조한다.

[0093] **비교예 2-2 : 유기물을 포함하는 정공수송층, 및 상부전극이 불투명전극을 포함하는 태양전지 제조**

[0094] 비교예 2-1과 비교했을 때,

[0095] 상부전극을 제2 투명전극이 아닌, 고진공증착기 (진공도 5 × 10^{-6} torr)를 이용해 정공수송층 박막 위에 금 전극을 120nm 두께로 증착한 것을 제외하고 비교예 2-1과 동일하게 태양전지를 제작한다.

[0097] **비교예 3-1 : 유기물을 포함하는 정공수송층을 포함하는 투광형 태양전지 제조**

[0098] 실시예 1과 비교했을 때,

[0099] 20g/L 농도의 PTAA 용액 (용매: 클로로벤젠)을 도포하고, 2000rpm으로 30초간 스핀 코팅하여 광흡수층인 페로브스카이트 층 상부에 정공수송층을 형성하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 태양전지를 제조한다.

[0101] **비교예 3-2 : 유기물을 포함하는 정공수송층, 및 상부전극이 불투명전극을 포함하는 태양전지 제조**

[0102] 비교예 3-1과 비교했을 때,

[0103] 상부전극을 제2 투명전극이 아닌, 고진공증착기 (진공도 5 × 10^{-6} torr)를 이용해 정공수송층 박막 위에 금 전극을 120nm 두께로 증착한 것을 제외하고 비교예 3-1과 동일하게 태양전지를 제작한다.

[0105] **실험예 1 : 투광형 태양전지의 전류밀도 및 투과도 등 분석**

[0106] 제조예 1 내지 제조예 3, 실시예 1 내지 실시예 2, 및 비교예 1-1 내지 비교예 3-2에 따라 태양전지를 제조한 후, 빛 스캔방향에 따른 광전변환특성, 투과도, 및 정공수송층 조성물의 특징을 분석한 결과를 표 1 및 도 1 내지 도 7에 나타내었다.

[0107] 구체적으로, 도 1은 비교예 2-1 및 비교예 2-2에 따른 태양전지의 빛 스캔방향(정방향(Forward) vs 역방향(Reverse))에 따른 전류밀도-전압곡선을 도시한 그래프이고, 도 2는 실시예 2 및 비교예 1-2에 따른 태양전지의 빛 스캔방향(정방향(Forward) vs 역방향(Reverse))에 따른 전류밀도-전압곡선을 도시한 그래프이고, 도 3은 실시예 1 및 비교예 1-1에 따른 태양전지의 빛 스캔방향(정방향(Forward) vs 역방향(Reverse))에 따른 전류밀도-전압곡선을 도시한 그래프이고, 도 4는 비교예 3-1 및 비교예 3-2에 따른 태양전지의 빛 스캔방향(정방향(Forward) vs 역방향(Reverse))에 따른 전류밀도-전압곡선을 도시한 그래프이다. 도 5는 실시예 1 및 비교예 1-1에 따른 태양전지의 투과도 측정 결과를 도시한 그래프이다. 또한, 도 6은 제조예 2에 따라 제작된 조성물로 최종형성된 정공수송층의 광흡수층 표면 피복률(coverage)을 도시한 주사 전자 현미경(SEM) 평면도이고, 도 7은 제조예 2에 따라 제작된 조성물로 광흡수층 상부에 최종형성된 정공수송층의 박막두께(균일도)를 도시한 주사 전자 현미경(SEM) 단면도이다.

표 1

[0108]

구분	스캔 방향 (Scan direction)	광단락 전류밀도 (J_{sc}, mA/cm^2)	광개방전압 (V_{oc}, V)	충진율 (Fill Factor, %)	광전변환효율 (PCE, %)
비교예 1-1	정방향 (Forward)	24.58	1.04	68.68	17.56
	역방향 (Reverse)	24.48	1.06	70.52	18.30
비교예 1-2	정방향 (Forward)	24.35	1.03	66.94	16.79
	역방향 (Reverse)	24.30	1.02	65.10	16.14
실시예 1	정방향 (Forward)	22.60	1.06	66.49	15.93
	역방향 (Reverse)	22.53	1.07	64.09	15.45
실시예 2	정방향 (Forward)	22.58	1.07	66.51	16.07
	역방향 (Reverse)	22.55	1.08	61.32	14.93
비교예 2-2	정방향 (Forward)	24.81	0.98	75.13	18.27
	역방향 (Reverse)	24.61	0.98	71.73	17.30
비교예 2-1	정방향 (Forward)	14.83	0.71	18.52	1.95
	역방향 (Reverse)	15.13	0.74	18.89	2.12
비교예 3-2	정방향 (Forward)	24.82	1.04	79.08	20.41
	역방향 (Reverse)	24.63	1.03	78.32	19.87
비교예 3-1	정방향 (Forward)	8.25	0.82	16.25	1.10
	역방향 (Reverse)	8.18	0.87	17.95	1.28

[0109] 상기 표 1 및 도 1 내지 도 5를 참고하면, 실시예 1 내지 실시예 2에 따라 제작된 투광형 태양전지는 투명 전극

스퍼터 증착 과정에서 하부층에 손상 없이 투명 전극을 증착하여 80% 이상의 투과도 및 15% 이상의 광전변환효율을 보이는 반면, 비교예 2-1 내지 비교예 3-1에 따라 제작된 투광형 태양전지는 빛은 투과하지만, 투명 전극 증착 과정에서 하부층에 대한 손상으로 인해 광전변환효율이 매우 낮고 정상적으로 구동하지 않는 것을 확인하였다.

[0111] 도 6 내지 도 7을 참고하면, 제조예 2에 따라 제작된 조성물로 최종형성된 정공수송층은 단위면적당 광흡수층 표면에 대한 피복률이 90% 이상이며, 여러 임의의 지점에서 박막 두께의 편차가 20% 미만으로, 이후 투명 전극 스퍼터 증착 과정 시 하부층에 대한 손상을 막아줄 수 있는 치밀하고 균일한 정공수송층이 광흡수층 상부에 형성되는 것을 확인하였다.

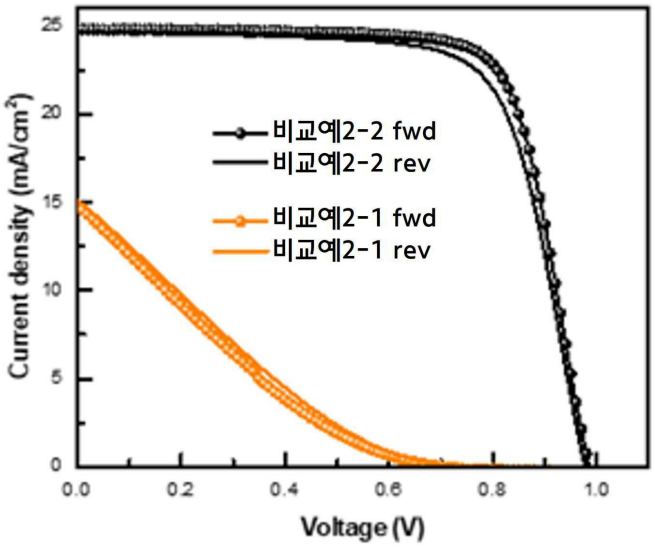
[0113] **실험예 2 : 용매종류에 따른 태양전지의 성능 분석**

[0114] 상기 표 1을 참고하면, 실시예 1 내지 실시예 2에 따라 제작된 투광형 태양전지는 모두 투명 전극 스퍼터 증착 과정에서 하부층에 손상 없이 투명 전극을 증착하여 평균 15% 이상의 광전변환효율을 유지하는 것을 확인하였다. 또한, 상기 투광형 태양전지는 각각 다른 두 가지 단일용매를 정공수송층 형성용 조성물로 사용했음에도 소자 성능에 있어 크게 상이한 부분은 나타나지 않았다.

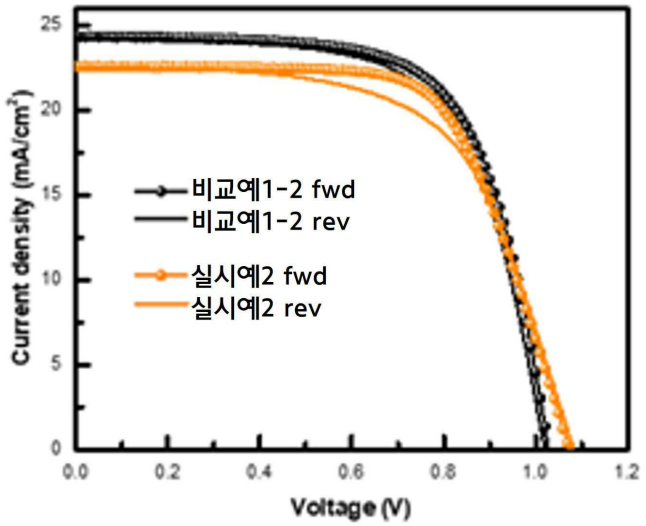
[0116] 이상, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징으로 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

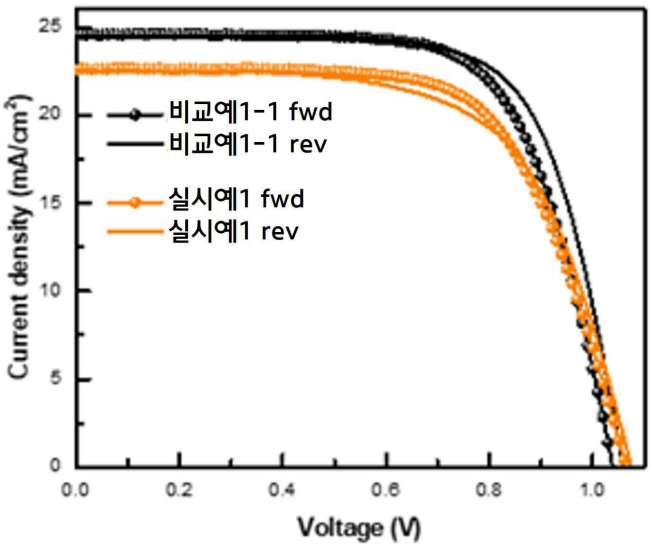
도면1



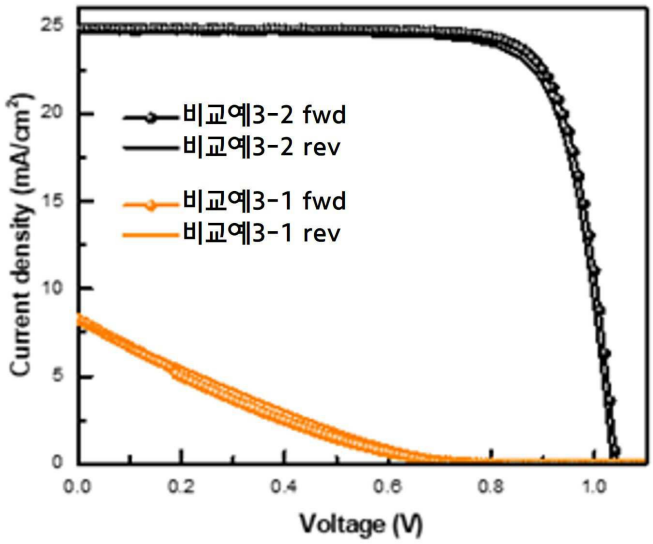
도면2


Current density (mA/cm²)
Voltage (V)
비교예1-2 fwd
비교예1-2 rev
실시예2 fwd
실시예2 rev

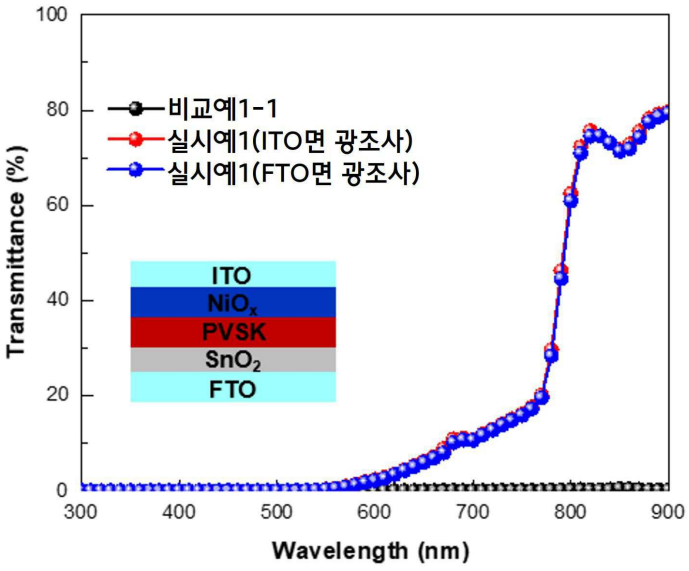
도면3


Current density (mA/cm²)
Voltage (V)
비교예1-1 fwd
비교예1-1 rev
실시예1 fwd
실시예1 rev

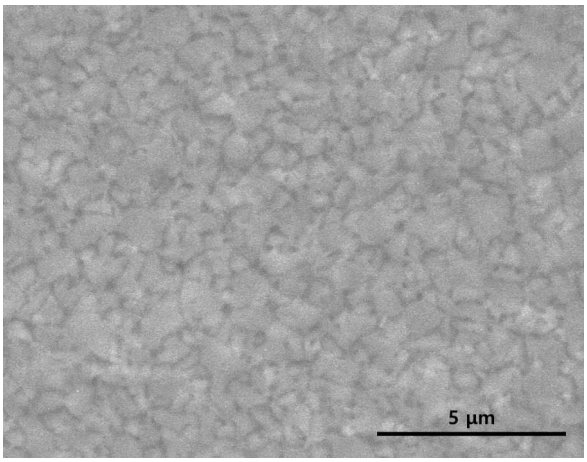
도면4


Current density (mA/cm²)
Voltage (V)
비교예3-2 fwd
비교예3-2 rev
비교예3-1 fwd
비교예3-1 rev

도면5


Transmittance (%)
Wavelength (nm)
비교예1-1
실시예1(ITO면 광조사)
실시예1(FTO면 광조사)
ITO
NiOx
PVSK
SnO2
FTO

도면6



도면7

