

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0111110

(43) 공개일자 2024년07월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H10K 85/30 (2023.01) *H10K 30/15* (2023.01)*H10K 30/40* (2023.01) *H10K 30/50* (2023.01)*H10K 30/85* (2023.01) *H10K 30/86* (2023.01)*H10K 71/15* (2023.01) *H10K 85/50* (2023.01)

(52) CPC특허분류

H10K 85/331 (2023.02)*H10K 30/15* (2023.02)

(21) 출원번호 10-2023-0002794

(22) 출원일자 2023년01월09일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

한국전력공사

전라남도 나주시 전력로 55(빛가람동)

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

노준홍

서울특별시 서초구 신반포로 270, 136동 2002호(반포동, 반포자이아파트)

우문영

경기도 구리시 건원대로 34번길 51 504동 1704호(인창동, 인창5단지 삼환신일아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

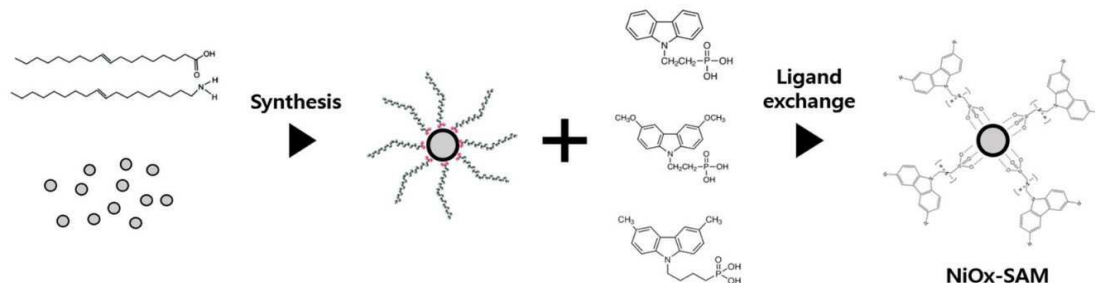
특허법인아주

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 정공수송층 조성물 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명에 따른 정공수송층 조성물은 자기조립단분자막(SAM)이 배워진 금속산화물 나노입자; 및 무극성 용매;를 포함한다.

대표도 - 도1

(52) CPC특허분류

H10K 30/40 (2023.02)

H10K 30/50 (2023.02)

H10K 30/85 (2023.02)

H10K 30/86 (2023.02)

H10K 71/15 (2023.02)

H10K 85/50 (2023.02)

(72) 발명자

이준혁

서울특별시 성북구 고려대로 12길 58 B동 503호

임정민

경기도 부천시 소향로 11 A동 2602호(상동, 코오롱
이데아폴리스)

명세서

청구범위

청구항 1

자기조립단분자막(SAM)이 배워된 금속산화물 나노입자; 및
무극성 용매;를 포함하는,
정공수송층 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 금속산화물 나노입자는 니켈 산화물(NiO_x), 주석 산화물(SnO_2), 구리산화물(CuO_x), 몰리브덴 산화물(MoO_x), 티타늄 산화물(TiO_2), 구리 갈륨 산화물 (CuGaO_2), 구리 크롬 산화물(CuCrO_2), 코발트 산화물(CoO , Co_3O_4), 아연 산화물(ZnO), 인듐 산화물(In_2O_3), 알루미늄 산화물(Al_2O_3), 크롬 산화물(CrO_2), 및 망간 산화물(MnO) 중 1 종 이상인 것인, 정공수송층 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 자기조립단분자막은 [2-(9H-카바졸-9-일)에틸]포스포닉산{[2-(9H-Carbazol-9-yl)ethyl]phosphonic Acid}, [2-(3,6-디메톡시-9H-카바졸-9-일)에틸]포스포닉 산{[2-(3,6-Dimethoxy-9H-carbazol-9-yl)ethyl]phosphonic Acid}, [2-(3,6-디메틸-9H-카바졸-9-일)에틸]포스포닉 산 {[2-(3,6-Dimethyl-9H-carbazol-9-yl)ethyl]phosphonic acid}, [2-(3,6-디브로모-9H-카바졸-9-일)에틸]포스포닉 산{[2-(3,6-Dibromo-9H-carbazol-9-yl)ethyl]phosphonic acid}, [4-(9H-카바졸-9-일)부틸]포스포닉 산{[4-(9H-carbazol-9-yl)butyl]phosphonic acid}, [4-(3,6-디메톡시-9H-카바졸-9-일)부틸]포스포닉 산{[4-(3,6-Dimethoxy-9H-carbazol-9-yl)butyl]phosphonic acid}, [4-(3,6-디메틸-9H-카바졸-9-일)부틸]포스포닉 산{[4-(3,6-Dimethyl-9H-carbazol-9-yl)butyl]phosphonic Acid} 및 [4-(3,6-디브로모-9H-카바졸-9-일)부틸]포스포닉 산{[4-(3,6-Dibromo-9H-carbazol-9-yl)butyl]phosphonic acid} 중 1 종 이상인 것인, 정공수송층 조성물.

청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서, 상기 금속산화물 나노입자는 표면의 OH기가 자기조립단분자막의 포스포닉 산의 작용기와 결합하는 것인, 정공수송층 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 무극성 용매는 헥산, 디클로로메탄, 클로로벤젠, 다이클로로벤젠, 클로로포름, 자일렌, 톨루엔, 헵탄올, 사이클로헥센, 다이클로로에틸렌, 트라이클로로 에틸렌, 디에틸에테르, 에틸아세테이트, 아이소옥탄, 및 아이소프로필 에테르 중 1 종 이상인 것인, 정공수송층 조성물.

청구항 6

- (a) 금속전구체와 유기리간드를 수열합성하여 유기리간드가 부착된 금속산화물 나노입자를 제조하는 단계;
- (b) 상기 유기리간드가 부착된 금속산화물 나노입자에 자기조립단분자막 물질을 리간드 교환시켜 자기조립단분자막(SAM)이 배워된 금속산화물 나노입자를 제조하는 단계; 및

(c) 상기 자기조립단분자막(SAM)이 배워된 금속산화물 나노입자를 무극성 용매에 분산시키는 단계;를 포함하는, 정공수송층 조성물 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 (a) 단계에서, 상기 금속전구체는 니켈, 주석, 구리, 몰리브덴, 티타늄, 구리, 크롬, 코발트, 아연, 인듐, 알루미늄, 크롬 및 망간 중 1 종 이상을 포함하는, 정공수송층 조성물 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 유기리간드는 올레일아민(oleylamine), 올레산(oleic acid), 리놀레산(linoleic acid), 스테아르산(stearic acid), 리시놀레산(ricinoleic acid), 엘라이드산(elaidic acid), 팔미트산(palmitic acid), 팔미톨레산(palmitoleic acid), 박센산(vaccenic acid), 아라키돈산(arachidonic acid), 올레익에탄올아미드(oleyethanolamide) 및 트리-n-옥틸포스핀(tri-n-octylphosphine) 중 1 종 이상인 것인, 정공수송층 조성물 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서, 상기 (a) 단계에서, 수열합성은 150 내지 200℃에서 반응시키는 것인, 정공수송층 조성물 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서, 상기 (b) 단계에서, 상기 자기조립단분자막 물질은 [2-(9H-카바졸-9-일)에틸]포스포닉산{[2-(9H-Carbazol-9-yl)ethyl]phosphonic Acid}, [2-(3,6-디메톡시-9H-카바졸-9-일)에틸]포스포닉 산{[2-(3,6-Dimethoxy-9H-carbazol-9-yl)ethyl]phosphonic Acid}, [2-(3,6-디메틸-9H-카바졸-9-일)에틸]포스포닉 산 {[2-(3,6-Dimethyl-9H-carbazol-9-yl)ethyl]phosphonic acid}, [2-(3,6-디브로모-9H-카바졸-9-일)에틸]포스포닉 산 {[2-(3,6-Dibromo-9H-carbazol-9-yl)ethyl]phosphonic acid}, [4-(9H-카바졸-9-일)부틸]포스포닉 산{[4-(9H-carbazol-9-yl)butyl]phosphonic acid}, [4-(3,6-디메톡시-9H-카바졸-9-일)부틸]포스포닉 산{[4-(3,6-Dimethoxy-9H-carbazol-9-yl)butyl]phosphonic acid}, [4-(3,6-디메틸-9H-카바졸-9-일)부틸]포스포닉 산{[4-(3,6-Dimethyl-9H-carbazol-9-yl)butyl]phosphonic Acid} 및 [4-(3,6-디브로모-9H-카바졸-9-일)부틸]포스포닉 산{[4-(3,6-Dibromo-9H-carbazol-9-yl)butyl]phosphonic acid} 중 1 종 이상인 것인, 정공수송층 조성물 제조방법.

청구항 11

제6항에 있어서, 상기 무극성 용매는 상기 무극성 용매는 헥산, 디클로로메탄, 클로로벤젠, 다이클로로벤젠, 클로로포름, 자일렌, 톨루엔, 헵탄올, 사이클로헥센, 다이클로로에틸렌, 트라이클로로 에틸렌, 디에틸에테르, 에틸아세테이트, 아이소옥탄, 및 아이소프로필 에테르 중 1 종 이상인 것인, 정공수송층 조성물 제조방법.

청구항 12

자기조립단분자막(SAM)이 배워된 금속산화물 나노입자를 포함하는 정공수송층이며,

상기 자기조립단분자막(SAM)이 배워된 금속산화물 나노입자는 FT-IR 분석에서 2750 cm^{-1} 내지 3000 cm^{-1} 범위에 서 2개의 피크를 갖는 것을 특징으로 하는 정공수송층.

청구항 13

자기조립단분자막(SAM)이 배워된 금속산화물 나노입자 및 무극성 용매를 포함하는 조성물을 태양전지의 정공수송층에 사용하는 방법.

청구항 14

투명전극;

상기 투명전극 상부에 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 정공수송층 조성물이 도포되어 형성된 정공수송층;

상기 정공수송층 상부에 구비되는 페로브스카이트층;

상기 페로브스카이트층 상부에 구비되는 전자수송층; 및

상기 전자수송층 상부에 구비되는 전극;을 포함하는,

페로브스카이트 태양전지.

청구항 15

제14항에 있어서, 개방전압이 1.221 V(Voc) 이상이고, 충전율이 77%(FF) 이상이며, 광전변환효율이 16%(PCE) 이상인 것인, 페로브스카이트 태양전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 정공수송층 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로 p-i-n 구조의 페로브스카이트 태양전지 소자의 정공수송층 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] p-i-n 구조의 페로브스카이트 태양전지 소자의 정공수송층으로 사용되고 있는 자기조립단분자막(Self Assembled Monolayer; 이하 'SAM')은 1 ~ 2nm 두께의 매우 얇은 층을 형성하여 빠른 정공추출이 가능하다. 하지만 매우 얇은 두께를 가지는 SAM은 투명전극의 거칠기에 따른 표면 커버리지 문제를 유발하여 하부 기판과 페로브스카이트 층의 직접적인 접촉을 통한 원치 않은 전하 재결합 확률을 높리게 되고 이는 태양전지 소자의 개방전압 및 충전율을 감소시켜 소자 성능을 저하시키는 문제가 있다.

[0003] 이를 해결하기 위하여 투명전극과 SAM 사이에 금속산화물을 용액공정 혹은 ALD, sputter와 같은 증착 공정을 통해 투명전극/금속산화물/SAM 형태의 이중층을 형성하여 표면 커버리지 문제를 해결하여 개방전압 및 충전율을 개선하는 연구가 보고되고 있다. 그러나 이와 같은 방법은 공정이 늘어남에 따라 발생하는 비용 및 시간적인 측면에서의 여전히 문제가 있다.

[0004] 따라서 p-i-n 구조 페로브스카이트 태양전지 소자의 성능 확보 및 비용 절감을 위해서는 표면 커버리지 문제를 해결함과 동시에 공정을 단순화시킬 수 있는 정공수송층 조성물의 개발이 시급하다.

[0005] 본 발명의 배경기술로 대한민국 공개특허공보 제 10-2022-0064152호에서 고투과도 비정형 산화물 상부 전극을 갖는 반투명 페로브스카이트 태양전지 및 이의 제조 방법을 개시하나, Spiro-MeOTAD, PEDOT:PSS, P3HT, PTAA를 포함하는 단분자 및 고분자로 이루어진 물질로 정공수송층을 형성하여 얇은 두께를 가지는 SAM을 이용한 정공수송층을 개시하지 않는다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명의 목적은 p-i-n 구조 페로브스카이트 태양전지 소자의 성능을 향상시키고, 공정을 감소시켜 제조 효율을 향상시킬 수 있는 태양전지 정공수송층 조성물을 제공하는 데 있다.
- [0007] 본 발명의 다른 목적은 산업적으로 페로브스카이트 태양전지 소자의 정공수송층을 형성하는 자기조립단분자막(SAM)을 포함하는 정공수송층 조성물의 제조방법을 제공하는 데 있다.
- [0008] 본 발명의 상기 및 기타의 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0009] 1. 본 발명의 하나의 관점은 정공수송층 조성물에 관한 것이다.
- [0010] 상기 정공수송층 자기조립단분자막(SAM)이 배워진 금속산화물 나노입자; 및 무극성 용매;를 포함한다.
- [0011] 2. 상기 1 구체예에서, 상기 금속산화물 나노입자는 니켈 산화물(NiOx), 주석 산화물(SnO₂), 구리산화물(CuOx), 몰리브덴 산화물(MoOx), 티타늄 산화물(TiO₂), 구리 갈륨 산화물 (CuGaO₂), 구리 크롬 산화물(CuCrO₂), 코발트 산화물(CoO, Co₃O₄), 아연 산화물(ZnO), 인듐 산화물(In₂O₃), 알루미늄 산화물(Al₂O₃), 크롬 산화물(CrO₂), 및 망간 산화물(MnO) 중 1 종 이상일 수 있다.
- [0012] 3. 상기 1 또는 2 구체예에서, 상기 자기조립단분자막은 [2-(9H-카바졸-9-일)에틸]포스포닉산{[2-(9H-Carbazol-9-yl)ethyl]phosphonic Acid}, [2-(3,6-디메톡시-9H-카바졸-9-일)에틸]포스포닉 산{[2-(3,6-Dimethoxy-9H-carbazol-9-yl)ethyl]phosphonic Acid}, [2-(3,6-디메틸-9H-카바졸-9-일)에틸]포스포닉 산 {[2-(3,6-Dimethyl-9H-carbazol-9-yl)ethyl]phosphonic acid}, [2-(3,6-디브로모-9H-카바졸-9-일)에틸]포스포닉 산{[2-(3,6-Dibromo-9H-carbazol-9-yl)ethyl]phosphonic acid}, [4-(9H-카바졸-9-일)부틸]포스포닉 산{[4-(9H-carbazol-9-yl)butyl]phosphonic acid}, [4-(3,6-디메톡시-9H-카바졸-9-일)부틸]포스포닉 산{[4-(3,6-Dimethoxy-9H-carbazol-9-yl)butyl]phosphonic acid}, [4-(3,6-디메틸-9H-카바졸-9-일)부틸]포스포닉 산{[4-(3,6-Dimethyl-9H-carbazol-9-yl)butyl]phosphonic Acid} 및 [4-(3,6-디브로모-9H-카바졸-9-일)부틸]포스포닉 산{[4-(3,6-Dibromo-9H-carbazol-9-yl)butyl]phosphonic acid} 중 1 종 이상일 수 있다.
- [0013] 4. 상기 2 또는 3 구체예에서, 상기 금속산화물 나노입자 표면의 OH기가 자기조립단분자막의 포스포닉 산의 작용기와 결합할 수 있다.
- [0014] 5. 상기 1 내지 4 중 어느 하나의 구체예에서, 상기 무극성 용매는 헥산, 디클로로메탄, 클로로벤젠, 다이클로로벤젠, 클로로포름, 자일렌, 톨루엔, 헵탄올, 사이클로헥센, 다이클로로에틸렌, 트라이클로로 에틸렌, 디에틸 에테르, 에틸아세테이트, 아이소옥탄, 및 아이소프로필 에테르 중 1 종 이상일 수 있다.
- [0015] 6. 본 발명의 다른 관점은 정공수송층 조성물 제조방법에 관한 것이다.
- [0016] 상기 정공수송층 조성물 제조방법은 (a) 금속전구체와 유기리간드를 수열합성하여 유기리간드가 부착된 금속산화물 나노입자를 제조하는 단계;
- [0017] (b) 상기 유기리간드가 부착된 금속산화물 나노입자에 자기조립단분자막 물질을 리간드 교환시켜 자기조립단분자막(SAM)이 배워진 금속산화물 나노입자를 제조하는 단계; 및
- [0018] (c) 상기 자기조립단분자막(SAM)이 배워진 금속산화물 나노입자를 무극성 용매에 분산시키는 단계;를 포함한다.
- [0019] 7. 상기 6 구체예에서, 상기 (a) 단계에서, 상기 금속전구체는 니켈, 주석, 구리, 몰리브덴, 티타늄, 구리, 크롬, 코발트, 아연, 인듐, 알루미늄, 크롬 및 망간 중 1 종 이상을 포함할 수 있다.
- [0020] 8. 상기 6 또는 7 구체예에서, 상기 유기리간드는 올레일아민(oleylamine), 올레인산(oleic acid), 리놀레산(linoleic acid), 스테아르산(stearic acid), 리시놀레산(ricinoleic acid), 엘라이드산(elaidic acid), 팔미트산(palmitic acid), 팔미톨레산(palmitoleic acid), 박센산(vaccenic acid), 아라키돈산(arachidonic acid), 올레익에탄올아미드(oleyethanolamide) 및 트리-n-옥틸포스핀(tri-n-octylphosphine) 중 1 종 이상일 수 있다.
- [0021] 9. 상기 6 내지 8 중 어느 하나의 구체예에서, 상기 (a) 단계에서, 수열합성은 150 내지 200℃에서 반응시킬 수 있다.

- [0022] 10. 상기 6 내지 9 중 어느 하나의 구체예에서, 상기 (b) 단계에서, 상기 자기조립단분자막은 [2-(9H-카바졸-9-일)에틸]포스포닉산{[2-(9H-Carbazol-9-yl)ethyl]phosphonic Acid}, [2-(3,6-디메톡시-9H-카바졸-9-일)에틸]포스포닉 산{[2-(3,6-Dimethoxy-9H-carbazol-9-yl)ethyl]phosphonic Acid}, [2-(3,6-디메틸-9H-카바졸-9-일)에틸]포스포닉 산 {[2-(3,6-Dimethyl-9H-carbazol-9-yl)ethyl]phosphonic acid}, [2-(3,6-디브로모-9H-카바졸-9-일)에틸]포스포닉 산{[2-(3,6-Dibromo-9H-carbazol-9-yl)ethyl]phosphonic acid}, [4-(9H-카바졸-9-일)부틸]포스포닉 산{[4-(9H-carbazol-9-yl)butyl]phosphonic acid}, [4-(3,6-디메톡시-9H-카바졸-9-일)부틸]포스포닉 산{[4-(3,6-Dimethoxy-9H-carbazol-9-yl)butyl]phosphonic acid}, [4-(3,6-디메틸-9H-카바졸-9-일)부틸]포스포닉 산{[4-(3,6-Dimethyl-9H-carbazol-9-yl)butyl]phosphonic Acid} 및 [4-(3,6-디브로모-9H-카바졸-9-일)부틸]포스포닉 산{[4-(3,6-Dibromo-9H-carbazol-9-yl)butyl]phosphonic acid} 중 1 종 이상일 수 있다.
- [0023] 11. 상기 6 내지 10 중 어느 하나의 구체예에서, 상기 무극성 용매는 상기 무극성 용매는 헥산, 디클로로메탄, 클로로벤젠, 다이클로로벤젠, 클로로포름, 자일렌, 톨루엔, 헵탄올, 사이클로헥센, 다이클로로에틸렌, 트라이클로로 에틸렌, 디에틸에테르, 에틸아세테이트, 아이소옥탄, 및 아이소프로필 에테르 중 1 종 이상일 수 있다.
- [0024] 12. 본 발명의 또 다른 관점은 페로브스카이트 태양전지 정공수송층에 관한 것이다.
- [0025] 상기 정공수송층은 자기조립단분자막(SAM)이 배워진 금속산화물 나노입자를 포함하는 정공수송층이며,
- [0026] 상기 자기조립단분자막(SAM)이 배워진 금속산화물 나노입자는 FT-IR 분석에서 2750 cm^{-1} 내지 3000 cm^{-1} 범위에서 2개의 피크를 갖는다.
- [0027] 13. 본 발명의 또 다른 관점은 정공수송층용 조성물을 태양전지 정공수송층에 사용하는 방법에 관한 것이다.
- [0028] 상기 태양전지 정공수송층에 사용하는 방법은 자기조립단분자막(SAM)이 배워진 금속산화물 나노입자 및 무극성 용매를 포함하는 조성물을 사용하여 수행된다.
- [0029] 14. 본 발명의 또 다른 관점은 페로브스카이트 태양전지에 관한 것이다.
- [0030] 상기 페로브스카이트 태양전지는
- [0031] 투명전극;
- [0032] 상기 투명전극 상부에 상기 정공수송층 조성물이 도포되어 형성된 정공수송층;
- [0033] 상기 정공수송층 상부에 구비되는 페로브스카이트층;
- [0034] 상기 페로브스카이트층 상부에 구비되는 전자수송층; 및
- [0035] 상기 전자수송층 상부에 구비되는 전극;을 포함한다.
- [0036] 16. 상기 15 구체예에서, 상기 페로브스카이트 태양전지는 개방전압이 $1.221\text{ V}(\text{Voc})$ 이상이고, 충전율이 77%(FF) 이상이며, 광전변환효율이 16%(PCE)이상일 수 있다.

발명의 효과

- [0037] 본 발명에 따른 정공수송층 조성물은 극성이 낮은 용매에서 균일하게 분산되어 p-i-n 구조 페로브스카이트 태양전지 소자의 정공수송층을 1~2nm 매우 얇은 층으로 형성할 수 있다. 정공수송층 조성물로 형성된 정공수송층은 빠른 정공 추출이 가능하고, 효과적인 패시베이션으로 표면 커버리지 문제를 해결하여 고효율 태양전지 소자의 제조가 가능하다.
- [0038] 본 발명의 다른 관점에 따른 정공수송층 조성물 제조방법은 금속산화물에 자기조립단분자막을 기능성 리간드로 부착하는 리간드 교환 방법을 통한 정공수송층 조성물의 제조방법을 제공한다.
- [0039] 본 발명의 또 다른 관점에 따른 페로브스카이트 태양전지는 개방전압, 충전율 및 광전변환효율이 향상된 p-i-n 구조의 페로브스카이트 태양전지를 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [0040] 도 1은 본 발명의 한 구체예에 따른 니켈 산화물 나노입자의 표면에 자기조립단면자막이 기능성 리간드로 부착되는 과정을 대략적으로 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 한 구체예에 따른 정공수송층 조성물 제조방법의 공정순서도이다.

도 3은 본 발명의 한 구체예에 따른 자기조립단분자막이 부착된 니켈산화물 나노입자의 푸리에변환적외선분광 스펙트럼을 나타낸 것이다

도 4는 본 발명의 한 구체예에 따른 자기조립단분자막이 부착된 니켈산화물 나노입자의 X선 광전자분광 분석에 따른 결합에너지의 변화를 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 한 구체예에 따른 정공수송층 조성물의 무극성 용매에 따른 금속산화물 나노입자의 분산을 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명의 한 구체예에 따른 정공수송층 조성물이 코팅된 기관의 주사전자현미경 사진이다.

도 7은 본 발명의 한 구체예에 따른 정공수송층 조성물이 도포된 정공수송층을 포함하는 태양전지 소자의 전압과 전류밀도의 관계 및 태양광 파장에 따른 외부양자효율을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0041] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 다만, 하기 도면은 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 제공되는 것일 뿐, 본 발명이 하기 도면에 의해 한정되는 것은 아니다. 또한, 도면에 개시된 형상, 크기, 비율, 각도, 개수 등은 예시적인 것이므로 본 발명이 도시된 사항에 한정되는 것은 아니다.
- [0042] 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다. 또한, 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명은 생략한다.
- [0043] 본 명세서 상에서 언급한 '포함한다', '갖는다', '이루어진다' 등이 사용되는 경우 '~만'이 사용되지 않는 이상 다른 부분이 추가될 수 있다. 구성 요소를 단수로 표현한 경우에 특별히 명시적인 기재 사항이 없는 한 복수를 표현하는 경우를 포함한다.
- [0044] 구성 요소를 해석함에 있어서, 별도의 명시적 기재가 없더라도 오차 범위를 포함하는 것으로 해석한다.
- [0045] '~상에', '~상부에', '~하부에', '~옆에' 등으로 두 부분의 위치 관계가 설명되는 경우, '바로' 또는 '직접'이 사용되지 않는 이상 두 부분 사이에 하나 이상의 다른 부분이 위치할 수 있다.
- [0046] '상부', '상면', '하부', '하면' 등과 같은 위치 관계는 도면을 기준으로 기재된 것일 뿐, 절대적인 위치 관계를 나타내는 것은 아니다. 즉, 관찰하는 위치에 따라, '상부'와 '하부' 또는 '상면'과 '하면'의 위치가 서로 변경될 수 있다.
- [0047] 본 명세서에서, 수치범위를 나타내는 " a 내지 b "는 " $\geq a$ 이고 $\leq b$ "으로 정의한다.
- [0048] 이하에서, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0049] 본 발명의 한 구체예에 따른 정공수송층 조성물은 자기조립단분자막(Self Assembled Monolayer; 이하 'SAM')이 배워진 금속산화물 나노입자 및 무극성 용매를 포함한다.
- [0050] 상기 금속산화물 나노입자는 니켈 산화물(NiOx), 주석 산화물(SnO_2), 구리산화물(CuOx), 몰리브덴 산화물(MoOx), 티타늄 산화물(TiO_2), 구리 갈륨 산화물 (CuGaO_2), 구리 크롬 산화물(CuCrO_2), 코발트 산화물(CoO , Co_3O_4), 아연 산화물(ZnO), 인듐 산화물(In_2O_3), 알루미늄 산화물(Al_2O_3), 크롬 산화물(CrO_2), 및 망간 산화물(MnO) 중 1 종 이상일 수 있다.
- [0051] 상기 종류의 금속산화물 나노입자는 수열합성에 의하여 금속 나노입자로 형성될 수 있으며, 넓은 에너지 밴드 갭에 의한 태양광에 대한 높은 투과율을 나타낼 수 있으며, 빛에 의해 형성된 전자와 정공이 재결합할 때 에너지가 빛으로 전환되지 않고 열로 손실되는 비상사성 재결합을 억제할 수 있다. 구체적으로 구체적 니켈 산화물 나노입자(NiOx)인 것이 바람직하다.
- [0052] 상기 니켈 산화물 나노입자는 가전자대가 5.4 eV로 기준에 사용하는 페로브스카이트의 가전자대(HOMO level)와 유사하며, 3.5 eV 이상의 넓은 에너지 밴드갭을 가지고 있어 전자를 블라킹 하는 역할을 수행하며, 가시광선 스펙트럼에서 투명성을 띄고, 단일 산화물이므로 수열합성, 연소법, 원자층 증착(atomic layer deposition, ALD) 등 다양한 합성법으로 제조 가능하여 대면적 소자를 쉽게 제작할 수 있어서 바람직하다.

- [0053] 상기 금속산화물 나노입자는 결정화 온도가 높아 페로브스카이트층 상에 결정화 과정을 진행할 수 없어서, 결정화시킨 후 박막화를 진행하여야 하기 때문에 하부에 면접하는 페로브스카이트층을 손상시킬 수 있으며, 금속산화물 나노입자는 페로브스카이트층을 분해시키지 않는 무극성 용매에 잘 분산되지 않기 때문에 금속산화물 나노입자를 무극성 용매에 균일하게 분산시켜 페로브스카이트층이 도포하는 방법이 필요하다.
- [0054] 상기 SAM은 주어진 기질의 표면에 자발적으로 입혀진 규칙적으로 잘 정렬된 유기분자막으로, 기질과 결합하는 반응기, 긴 사슬 체인을 가지는 몸통부분, 및 분자막의 기능을 좌우하는 꼬리 부분의 작용기의 세 개의 부분으로 이루어져 있다. 상기 SAM은 기질의 표면과 막을 이루게 되는 분자 사이에 매우 강력한 화학결합이 형성되어 견고한 분자막을 형성할 수 있으며, 기질의 모양이나 크기에 영향을 받지 않아서 복잡한 모양의 기질 상에서도 제조가 가능하여 대면적화에 매우 유리하다.
- [0055] 도 1은 본 발명의 한 구체예에 따른 니켈 산화물 나노입자의 표면에 자기조립단면자막이 기능성 리간드로 부착되는 과정을 대략적으로 나타낸 것이다.
- [0056] 도 1을 참조하면, 유기 리간드가 부착된 금속산화물 나노입자를 합성하고, 리간드 교환을 통하여 금속산화물 나노입자 표면에 SAM이 부착된 물질(이하 'MeOx-SAM')을 합성할 수 있다. 예를 들면 니켈 산화물 나노입자에 SAM이 부착된 NiOx-SAM을 형성할 수 있다.
- [0057] 한 구체예에서 상기 SAM은 [2-(9H-카바졸-9-일)에틸]포스포닉산{[2-(9H-Carbazol-9-yl)ethyl]phosphonic Acid}), [2-(3,6-디메톡시-9H-카바졸-9-일)에틸]포스포닉 산{[2-(3,6-Dimethoxy-9H-carbazol-9-yl)ethyl]phosphonic Acid}), [2-(3,6-디메틸-9H-카바졸-9-일)에틸]포스포닉 산{[2-(3,6-Dimethyl-9H-carbazol-9-yl)ethyl]phosphonic acid}, [2-(3,6-디브로모-9H-카바졸-9-일)에틸]포스포닉 산{[2-(3,6-Dibromo-9H-carbazol-9-yl)ethyl]phosphonic acid}, [4-(9H-카바졸-9-일)부틸]포스포닉 산{[4-(9H-carbazol-9-yl)butyl]phosphonic acid}, [4-(3,6-디메톡시-9H-카바졸-9-일)부틸]포스포닉 산{[4-(3,6-Dimethoxy-9H-carbazol-9-yl)butyl]phosphonic acid}, [4-(3,6-디메틸-9H-카바졸-9-일)부틸]포스포닉 산{[4-(3,6-Dimethyl-9H-carbazol-9-yl)butyl]phosphonic Acid} 및 [4-(3,6-디브로모-9H-카바졸-9-일)부틸]포스포닉 산{[4-(3,6-Dibromo-9H-carbazol-9-yl)butyl]phosphonic acid} 중 1 종 이상일 수 있다.
- [0058] 상기 종류의 SAM은 포스포닉기에 -OH 작용기를 포함하여, 금속산화물의 표면에 부착된 유기 리간드와 리간드 교환으로 견고한 화학결합을 형성하여, 금속산화물에 부착될 수 있다. 또한 전하 수송을 방해하지 않으면서 무극성 용매에 금속산화물 나노입자의 분산을 가능하게 하고, 동시에 페로브스카이트 광흡수층 계면에 존재하는 PbI_2 를 감소시켜 광흡수층 표면의 결함을 제어하고, 페로브스카이트 광흡수층에 새로운 결정상을 만들어 비방사 재결합을 억제하여 광전소자의 성능 및 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0059] 상기 종류의 SAM은 페로브스카이트 화합물과 상이한 새로운 결정상의 페로브스카이트 화합물을 형성하여 비방사 재결합 감소시킬 수 있으며, 동시에 표면 패시베이션(passivation) 작용을 수행할 수 있다.
- [0060] 한 구체예에서, 상기 금속산화물 나노입자 표면의 OH기가 SAM의 포스포닉 산의 작용기와 결합할 수 있다.
- [0061] 상기 금속산화물 나노입자 표면의 -OH기가 유기 리간드가 부착되어 형성되고, 리간드 교환으로 SAM의 포스포닉 산의 작용기인 -OH기와 결합할 수 있다.
- [0062] 상기 무극성 용매는 MeOx-SAM이 잘 분산되어 균일한 전하수송층을 형성할 수 있다.
- [0063] 한 구체예에서, 상기 무극성 용매는 무극성 용매는 헥산, 디클로로메탄, 클로로벤젠, 다이클로로벤젠, 클로로포름, 자일렌, 톨루엔, 헵탄올, 사이클로헥센, 다이클로로에틸렌, 트라이클로로 에틸렌, 디에틸에테르, 에틸아세테이트, 아이소옥탄, 및 아이소프로필 에테르 중 1 종 이상일 수 있다.
- [0064] 상기 종류의 무극성 용매는 MeOx-SAM이 잘 분산될 수 있어서 바람직하나, MeOx-SAM이 잘 분산될 수 있는 무극성 용매이면, 특별하게 제한되지는 않는다.
- [0065] 본 발명의 한 구체예에 따른 정공수송층 조성물은 극성이 낮은 용매에도 균일하게 분산되어 p-i-n 구조의 페로브스카이트 태양전지의 정공수송층을 형성할 수 있다.
- [0066] 본 발명의 다른 관점은 정공수송층 조성물 제조방법에 관한 것이다.
- [0067] 도 2는 본 발명의 한 구체예에 따른 정공수송층 조성물 제조방법의 공정순서도이다.
- [0068] 도 2를 참조하면, 정공수송층 조성물 (a) 금속전구체와 유기리간드를 수열합성하여 유기리간드가 부착된 금속산

화물 나노입자를 제조하는 단계;

- [0069] (b) 상기 유기리간드가 부착된 금속산화물 나노입자에 자기조립단분자막 물질을 리간드 교환시켜 자기조립단분자막(SAM)이 배워된 금속산화물 나노입자를 제조하는 단계; 및
- [0070] (c) 상기 자기조립단분자막(SAM)이 배워된 금속산화물 나노입자를 무극성 용매에 분산시키는 단계;를 포함한다.
- [0071] 우선 금속전구체와 유기리간드를 수열합성하여 유기리간드가 부착된 금속산화물 나노입자를 제조한다(S100).
- [0072] 한 구체예에서 상기 S100의 금속전구체는 니켈, 주석, 구리, 몰리브덴, 티타늄, 구리, 크롬, 코발트, 아연, 인듐, 알루미늄, 크롬 및 망간 중 1 종 이상일 수 있다. 상기 종류의 금속을 포함하는 전구체가 수열합성에 의해 나노입자로 형성될 수 있다. 상기 금속전구체는 금속 이온에 유기물이 배워된 착물일 수 있다.
- [0073] 상기 수열합성 150 내지 200℃에서 8시간 내지 12시간 동안 반응시킬 수 있다. 상기 합성 조건 범위 내에서 상기 금속전구체에 유기리간드를 부착하고 금속산화물 나노입자로 형성하여 본 발명의 효과를 나타낼 수 있다.
- [0074] 상기 유기리간드가 부착된 금속산화물 나노입자에 자기조립단분자막 물질을 리간드 교환시켜 자기조립단분자막(SAM)이 배워된 금속산화물 나노입자를 제조한다(S200).
- [0075] 구체적으로 유기리간드가 부착된 금속산화물 나노입자에 자기조립단분자막을 함유하는 용매를 첨가하고 분산시켜 자기조립단분자막이 리간드로 부착된 금속산화물 나노입자를 침전시킬 수 있다.
- [0076] 한 구체예에서, 상기 유기리간드는 올레일아민(oleylamine), 올레산(oleic acid), 리놀레산(linoleic acid), 스테아르산(stearic acid), 리시놀레산(ricinoleic acid), 엘라이드산(elaidic acid), 팔미트산(palmitic acid), 팔미톨레산(palmitoleic acid), 박센산(vaccenic acid), 아라키돈산(arachidonic acid), 올레익에탄올아미드(oleylethanolamide) 및 트리-n-옥틸포스핀(tri-n-octylphosphine) 중 1 종 이상일 수 있다.
- [0077] 상기 유기리간드는 상기 금속산화물 나노입자 표면에 부착되며, SAM 물질과 리간드 교환으로 SAM을 금속산화물에 부착시킬 수 있다.
- [0078] 상기 종류의 유기리간드를 포함하는 경우 페로브스카이트층에 적층하면, 유기리간드의 탄소사슬로 인하여 절연성이 증가하게 되고, 이로 인해 페로브스카이트 태양전지 소자의 광전변환효율이 낮아지게 되나, 상기 SAM과 리간드 교환으로 절연성을 가지는 탄소사슬이 제거될 수 있다.
- [0079] 상기 자기조립단분자막(SAM) 물질은 [2-(9H-카바졸-9-일)에틸]포스포닉산{[2-(9H-Carbazol-9-yl)ethyl]phosphonic Acid}}, [2-(3,6-디메톡시-9H-카바졸-9-일)에틸]포스포닉산{[2-(3,6-Dimethoxy-9H-carbazol-9-yl)ethyl]phosphonic Acid}}, [2-(3,6-디메틸-9H-카바졸-9-일)에틸]포스포닉산{[2-(3,6-Dimethyl-9H-carbazol-9-yl)ethyl]phosphonic acid}}, [2-(3,6-디브로모-9H-카바졸-9-일)에틸]포스포닉산{[2-(3,6-Dibromo-9H-carbazol-9-yl)ethyl]phosphonic acid}}, [4-(9H-카바졸-9-일)부틸]포스포닉산{[4-(9H-carbazol-9-yl)butyl]phosphonic acid}}, [4-(3,6-디메톡시-9H-카바졸-9-일)부틸]포스포닉산{[4-(3,6-Dimethoxy-9H-carbazol-9-yl)butyl]phosphonic acid}}, [4-(3,6-디메틸-9H-카바졸-9-일)부틸]포스포닉산{[4-(3,6-Dimethyl-9H-carbazol-9-yl)butyl]phosphonic Acid}} 및 [4-(3,6-디브로모-9H-카바졸-9-일)부틸]포스포닉산{[4-(3,6-Dibromo-9H-carbazol-9-yl)butyl]phosphonic acid} 중 1 종 이상일 수 있다.
- [0080] 상기 종류의 SAM이 무극성 용매에 대한 분산성을 증가시킬 수 있다.
- [0081] 상기 자기조립단분자막(SAM)이 배워된 금속산화물 나노입자를 무극성 용매에 분산시킨다(S300).
- [0082] 구체적으로 여액을 분리하여 금속산화물 나노입자를 회수한 후 무극성 용매에 분산시킨다.
- [0083] 상기 금속산화물 나노입자는 금속산화물 표면에 SAM이 리간드 교환으로 부착된 것이다. 상기 SAM이 리간드 교환으로 부착되어 SAM 배워된 금속산화물 나노입자를 형성하면 무극성 용매에서도 균일하게 분산될 수 있다.
- [0084] 한 구체예에서, 상기 무극성 용매는 헥산, 디클로로메탄, 클로로벤젠, 다이클로로벤젠, 클로로포름, 자일렌, 톨루엔, 헵탄올, 사이클로헥센, 다이클로로에틸렌, 트라이클로로에틸렌, 디에틸에테르, 에틸아세테이트, 아이소옥탄, 및 아이소프로필 에테르 중 1 종 이상일 수 있다.
- [0085] 상기 종류의 무극성 용매에서 상기 MeOx-SAM이 균일하게 분산될 수 있어서 바람직하나, SAM이 부착된 금속산화물 나노입자가 분산될 수 있는 것이면, 제한되지 않는다.
- [0086] 한 구체예에서, S300에서 상기 분산은 8 내지 12분 동안 초음파 처리한 후 다시 3분 내지 7분간 교반할 수

있다.

- [0087] 상기 범위에서 초음파 처리하고 다시 교반하는 경우 MeOx-SAM이 무극성 용매에서 균일하게 분산될 수 있어서, 본 발명의 효과를 개선할 수 있다.
- [0088] 한 구체예에서, S300에서 상기 금속산화물 나노입자는 0.5 내지 1.5mmol로 함유될 수 있다.
- [0089] 상기 금속산화물 나노입자는 리간드 교환으로 SAM이 부착된 MeOx-SAM이고, 상기 함량 범위로 포함되어 페로브스카이트층 상에 도포되어 저온의 용액공정으로 1~2nm의 매우 얇은 정공수송층을 형성할 수 있다.
- [0090] 본 발명의 또 다른 관점은 페로브스카이트 태양전지 정공수송층에 관한 것이다.
- [0091] 상기 정공수송층은 자기조립단분자막(SAM)이 배워진 금속산화물 나노입자를 포함하는 정공수송층이며, 상기 자기조립단분자막(SAM)이 배워진 금속산화물 나노입자는 FT-IR 분석에서 2750 cm^{-1} 내지 3000 cm^{-1} 범위에서 2개의 피크를 갖는다.
- [0092] 상기 정공수송층은 금속산화물 나노입자 표면에 SAM 물질이 부착되면서 $-\text{CH}_2$ stretching peak가 생성될 수 있다.
- [0093] 본 발명의 또 다른 관점은 정공수송층용 조성물을 태양전지 정공수송층에 사용하는 방법에 관한 것이다.
- [0094] 상기 태양전지 정공수송층에 사용하는 방법은 자기조립단분자막(SAM)이 배워진 금속산화물 나노입자 및 무극성 용매를 포함하는 조성물을 사용하여 수행된다.
- [0095] 본 발명의 또 다른 관점은 페로브스카이트 태양전지에 관한 것이다.
- [0096] 상기 페로브스카이트 태양전지는 p-i-n 구조로 투명전극; 상기 투명전극 상부에 상기 정공수송층 조성물이 도포되어 형성된 정공수송층; 상기 정공수송층 상부에 구비되는 페로브스카이트층; 상기 페로브스카이트층 상부에 구비되는 전자수송층; 및 상기 전자수송층 상부에 구비되는 전극;을 포함한다.
- [0097] 상기 정공수송층이 매우 얇은 1~2nm로 형성될 수 있으며, 페로브스카이트층 표면에 존재하는 PbI_2 를 감소시키고 새로운 결정상을 생성하여 페로브스카이트 광흡수층 계면의 결함을 감소시키고, 비방사 재결합이 제어될 수 있다.
- [0098] 상기 정공수송층이 상기 페로브스카이트층을 패시베이션하여 페로브스카이트 태양전지의 내구성을 향상시킬 수 있다.
- [0099] 한 구체예에서, 상기 페로브스카이트 태양전지는 개방전압이 1.221V(Voc) 이상이고, 충전율이 77%(Fill Factor) 이상이며, 광전변환효율이 16%(PCE)이상일 수 있다. 구체적으로 개방전압이 1.221 내지 1.228V(Voc), 충전율이 77.74 내지 77.77%(FF), 광전변환효율이 16.19 내지 16.23%(PCE)일 수 있다.
- [0100] 상기 정공수송층이 구비되어 페로브스카이트층의 표면 커버리지 문제를 해결할 수 있으며, 비방사성 재결합 손실을 억제하고 정공수송층의 정공추출능력이 향상되어 개방전압 및 충전율이 향상될 수 있다.
- [0101] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0102] 정공수송층 조성물 제조

[0103] 실시예 1

- [0104] 니켈(II) 아세틸아세토네이트(Nickel(II) Acetylacetonate) 2mmol, 올레일아민(Oleylamine) 20mL, 톨루엔(toluene) 20mL를 테프론 재질의 수열합성용기(hydrothermal reactor)에 넣고, 합성 오븐(LKLAB KOREA, model LO-FS050)에서 180℃ 온도로 10시간 반응시켰다. 반응 후 수열합성용기의 온도가 상온(25℃)으로 떨어질 때까지 기다렸다가 15mL 아세톤(acetone) 용매를 첨가한 코니칼튜브에 반응이 끝난 현탁액을 투입하고 원심분리기(Centrifuge, Hanil Scientific Inc., model Combi R515)를 이용하여 금속산화물 나노입자를 용매와 분리시켜 바닥에 침전시켰다. 코니칼튜브 바닥에 침전된 올레일아민(Oleylamine) 리간드가 배워진 니켈산화물 나노입자와 여액을 분리시키고, 리간드를 제거하기 위해 헥산(Hexane) 5 mL를 첨가하였다.
- [0105] 여기에 에탄올(Ethanol)을 용매로 하는 3mmol 농도의 2-(9H-Carbazol-9-yl)ethyl]phosphonic Acid 추가로 첨가한 후, 초음파 세정기(Sonicator, 성동초음파, model LK-U105,)에 10분 소니케이션 하였다. 다시 원심분리기를

이용하여 SAM이 리간드로 부착된 니켈산화물 나노입자를 용매와 분리시켜 바닥에 침전시켰다. 최종적으로 여액을 분리시키고 침전된 NiOx-SAM을 회수하였다.

[0106] 회수된 NiOx-SAM을 무극성 용매인 클로로벤젠(Chlorobenzene)에 투입하여 1mmol 농도로 제조한 후 초음파 세정기를 이용하여 10분간 소니케이션 하였다. 이어서 볼텍스 믹서(Vortex Genie 2)를 이용하여 5분간 교반시켜 NiOx-SAM 나노입자를 분산시켜 정공수송층 조성물을 제조하였다.

[0107] **실시예 2**

[0108] 무극성 용매로 클로로벤젠 대신에 클로로폼(Chloroform)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0109] **실시예 3**

[0110] 무극성 용매로 클로로벤젠 대신에 헵탄올(Heptanol)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0111] **태양전지 소자 제조**

[0112] **실시예 4**

[0113] 인듐 주석 산화물(Indium Tin Oxide: ITO) 투명전극 기판 (2.5cm x 2.5 cm)을 아세톤, 에탄올에 초음파 세정기를 이용하여 각각 10분씩 세척한 후, NiOx-SAM 정공수송층 박막을 제작하기 위해 실시예 1의 정공수송층 조성물을 5000rpm 30초 조건에서 스핀코터(Spin Coater)를 이용하여 코팅하고 핫플레이트(Hot Plate)에서 120℃에서 10분간 열처리하였다. 이어서 $[\text{Cs}_{0.2}\text{FA}_{0.8}\text{Pb}(\text{I}_{0.4}\text{Br}_{0.6})_3]$ (FA = $\text{CH}(\text{NH}_2)_2$) 조성의 페로브스카이트 전구체 용액을 다이메틸포름아미드(N,N-Dimethylformamide) 용매와 다이메틸설폭사이드 (Dimethyl sulfoxide) 용매의 혼합용액(부피비 4 : 1)에 1.1M 농도로 제조한 후, NiOx-SAM 정공수송층이 코팅된 기판 위에 비용매 적하 방법을 이용하여 6000rpm 30초 조건에서 코팅하고 핫플레이트에서 100℃에서 15분간 열처리하였다. 이어서 LiF 1nm, C60 25nm, BCP 7nm를 고진공 (진공도 5×10^{-6} torr) 열증착기 (Thermal Evaporation)를 이용하여 연속적으로 증착하여 전자수송층을 적층하였다. 최종적으로 고진공 열증착기를 이용하여 100nm 두께의 은 전극을 후면전극으로 증착하여 p-i-n 구조 태양전지 소자를 제작하였다.

[0114] **비교예 1**

[0115] SAM 물질을 첨가하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 정공수송층 조성물을 제조하였다.

[0116] **비교예 2**

[0117] SAM 물질을 첨가하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방법으로 정공수송층 조성물을 제조하였다.

[0118] **비교예 3**

[0119] SAM 물질을 첨가하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법으로 정공수송층 조성물을 제조하였다.

[0120] **비교예 4**

[0121] 정공수송층 조성물로 비교예 1의 조성물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 태양전지 소자를 제조하였다.

[0122] **자기조립단분자막 부착 확인**

[0123] 금속산화물 나노입자의 표면에 SAM이 부착되어 MeOx-SAM을 형성하였는지 확인하고자 하였다.

[0124] 도 3은 본 발명의 한 구체예에 따른 자기조립단분자막이 부착된 니켈산화물 나노입자의 푸리에변환적외선분광 스펙트럼을 나타낸 것이다.

[0125] 도 3을 참조하면, 실시예 1에서 제조된 NiOx-SAM의 푸리에변환적외선분광기(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR) 데이터로 포스포닉 산(phosphonic acid)의 작용기가 니켈 산화물 나노 입자 표면의 -OH 작용기와 결합하면서 3000cm^{-1} 이상의 broad 한 -OH peak가 사라지는 것을 확인하였으며, 니켈산화물 나노입자 표면에 SAM 물질이 부착되면서 $-\text{CH}_2$ stretching peak가 생성되는 것을 확인하였다. 따라서, FT-IR 데이터를 통해 니켈 산화물 나노 입자 표면에 SAM 물질이 부착된 것을 확인하였다.

[0126] 도 4는 본 발명의 한 구체예에 따른 자기조립단분자막이 부착된 니켈산화물 나노입자의 X선 광전자분광 분석에 따른 결합에너지의 변화를 나타낸 것이다.

[0127] 도 4를 참조하면, 실시예 1의 NiOx-SAM의 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 데이터로 니켈산화물 나노입자 표면에 SAM 물질이 부착되면서 binding energy 값이 조금 상승하는 것을 확인하였다. 이는 니켈 산화물 나노 입자 표면에 SAM 물질이 부착되면서 생성되는 $P=O \cdots Ni$ 배위 공유결합에서 산소 원자와 니켈 원자 간의 전기음성도 차이에 의해 결합에너지(binding energy)값이 이동(shift) 하는 것을 나타내었다.

[0128] 분산성 확인

[0129] NiOx-SAM이 극성이 낮은 용매에 균일하게 분산시켜 정공수송층 조성물이 제조되었는지 확인하였다.

[0130] 도 5는 본 발명의 한 구체예에 따른 정공수송층 조성물의 무극성 용매에 따른 금속산화물 나노입자의 분산을 나타낸 것이다.

[0131] 도 5를 참조하면, 비교예의 NiOx 및 실시예의 NiOx-SAM의 용매에 따른 분산 정도 비교하였다. 리간드가 없는 비교예 1 내지 3의 NiOx의 경우 극성용매에는 분산이 잘 되지만, 극성이 낮은 용매에는 분산이 되지 않는 것을 확인하였다. 반면에 실시예 1 내지 3에서 NiOx-SAM 물질은 극성이 낮은 용매에도 적절한 농도로 분산시켜 균일하게 분산된 정공수송층 조성물이 형성된 것을 확인하였다. 따라서 용매에 따른 분산 정도의 차이를 통해 니켈산화물 나노입자 표면에 기능성 리간드로 SAM 물질이 부착된 것을 확인하였다.

[0132] 표면 커버리지 확인

[0133] 도 6은 본 발명의 한 구체예에 따른 정공수송층 조성물이 코팅된 기판의 주사전자현미경 사진이다.

[0134] 도 6을 참조하면, 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)을 이용한 표면 분석을 통해서 실시예 1에 따른 NiOx-SAM 정공수송층 조성물이 투명전극 상부를 코팅하여 표면 커버리지 문제를 해결할 수 있는지에 대한 여부를 확인하고자 하였다. 도 6에서 표면 SEM 이미지를 확인하면, SAM 물질을 코팅한 필름의 경우 ITO 투명전극 표면을 제대로 덮지 못하지만, NiOx-SAM을 코팅한 필름의 경우 나노 입자들이 ITO 투명전극 표면을 뺄록하게 덮는 것을 확인할 수 있으며, 실시예에 따른 정공수송층 조성물의 페로브스카이트의 표면 커버리지 문제를 해결할 수 있는 것을 확인하였다.

[0135] 태양전지 소자 물성 확인

[0136] p-i-n 구조 태양전지 소자의 개방전압, 단락전류밀도, 충전률, 광전변환효율을 측정하기 위하여 인공태양장치(ORIEL class A solar simulator, Newport, model 91195A), 소스-미터(source-meter, Keithley, model 2420)를 이용하였다. 또한, 측정 조건은 태양전지 표준시험조건 (standard test condition, STC)인 온도 25℃, 태양광 조사량 1000 W/m²에서 측정하였다.

[0137] 도 7은 본 발명의 한 구체예에 따른 정공수송층 조성물이 도포된 정공수송층을 포함하는 태양전지 소자의 전압과 전류밀도의 관계 및 태양광 파장에 따른 외부양자효율을 나타낸 것이다.

[0138] 도 7을 참조하면, 실시예 4에 따른 태양전지 소자에서 전압 변화에 따른 전류밀도가 비교예 4 대비 더 큰 것을 확인하였으며, 파장에 따른 외부양자효율이 동일하고 특히 높은 파장대역에서 거의 유사하여 정공수송층이 광전변환에 영향이 없는 것을 확인하였다.

표 1

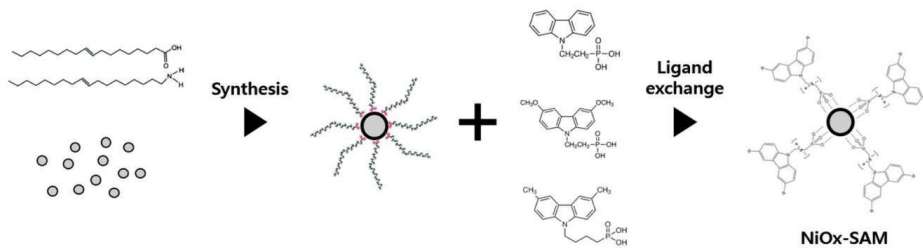
[0139]

정공수송물질	스캔 방향 (Scan direction)	개방전압 (Voc, V)	단락전류밀도 (Jsc, mA/cm ²)	충전율 (FF, %)	광전변환효율 (PCE, %)
비교예 4 (SAM)	정방향 (Forward)	1.182	16.86	75.27	15.00
	역방향 (Reverse)	1.189	16.83	75.98	15.20
실시예 4 (NiOx-SAM)	정방향 (Forward)	1.221	17.06	77.77	16.19
	역방향 (Reverse)	1.228	17.01	77.74	16.23

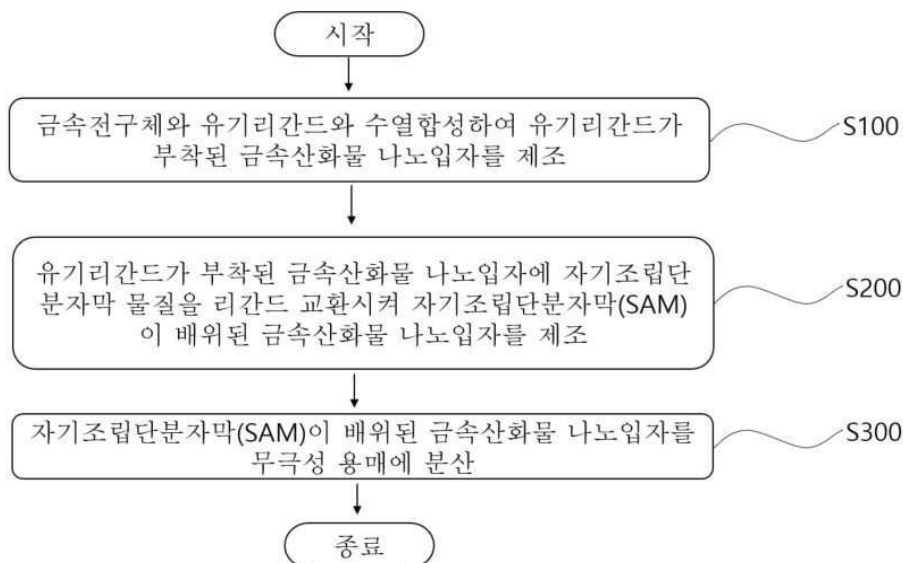
- [0140] 상기 표 1은 실시예 4의 태양전지 소자의 개방전압과, 단락전류밀도, 충전율 및 광전변화효율을 측정한 값을 나타낸 것이다.
- [0141] 상기 표 1을 참조하면, 실시예 4에서 NiOx-SAM 물질을 p-i-n 구조 wide-gap 페로브스카이트 태양전지 단일접합 소자의 정공수송층으로 사용하면, SAM 물질만을 사용한 비교예 4의 태양전지 소자보다 소자 성능이 향상된 것을 확인하였다. 이는 표면 커버리지 문제 해결을 통한 비방사성 재결합 손실을 억제함과 동시에 기능성 리간드로 부착된 SAM의 빠른 정공추출능력으로 인한 개방전압 및 충전율이 개선된 결과를 나타낸다.
- [0142] 따라서 본 발명에 따른 정공수송층 조성물은 p-i-n 구조 페로브스카이트 태양전지 소자의 성능 확보할 수 있고, 공정 단순화를 통한 태양전지 소자의 제조 비용을 크게 절감할 수 있다. 또한 이를 이용하여 투명전극 상부의 치밀한 박막 형성이 가능한 점은 상용화를 위한 대면적 공정에 원천기술로서 기여할 수 있다.
- [0143] 이제까지 본 발명에 대하여 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로, 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

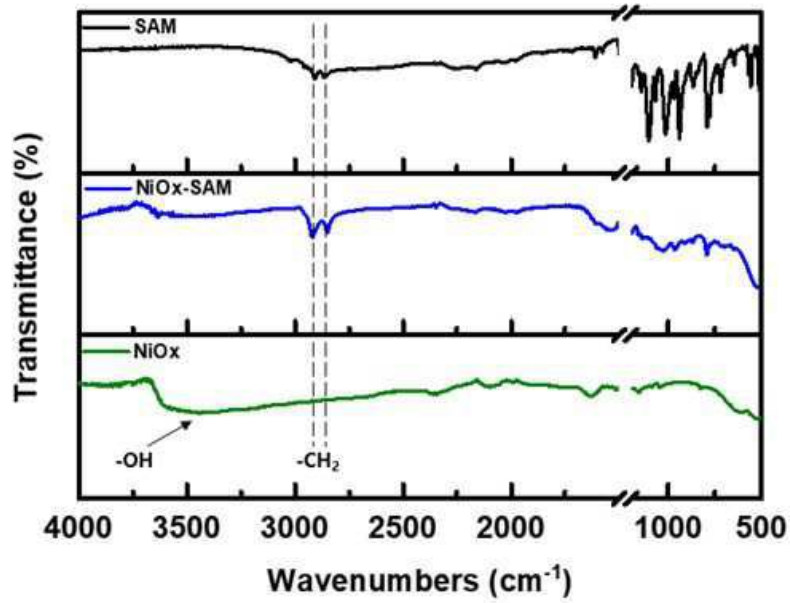
도면1



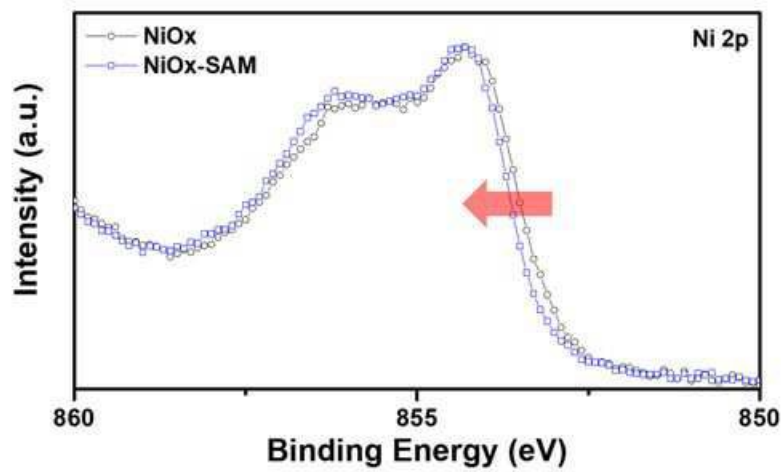
도면2



도면3



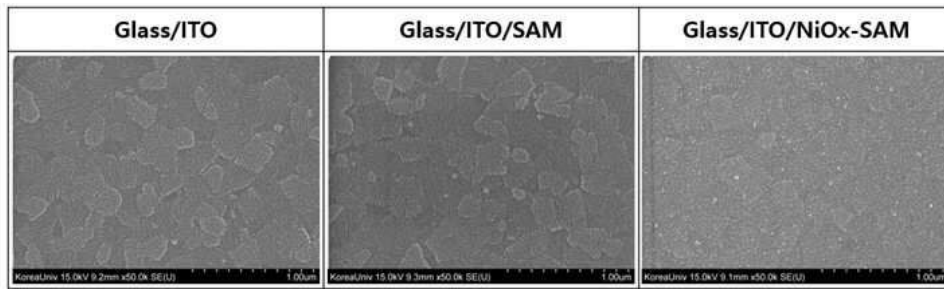
도면4



도면5

구분	실시예 1	비교예 1	실시예 2	비교예 2	실시예 3	비교예 3
용매 종류	클로로벤젠 (Chlorobenzene)		클로로폼 (Chloroform)		헵탄올 (Heptanol)	
분산 여부	분산됨	분산 안 됨	분산됨	분산 안 됨	분산됨	분산 안 됨
용매에 분산된 사진						

도면6



도면7

