



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년09월07일
(11) 등록번호 10-1776533
(24) 등록일자 2017년09월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/18 (2006.01) H01B 1/22 (2006.01)
H01L 31/0216 (2014.01) H01L 31/0224 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 31/18 (2013.01)
H01B 1/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0145867
(22) 출원일자 2016년11월03일
심사청구일자 2016년11월03일
(56) 선행기술조사문헌
KR101608281 B1*
KR1020160105120 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
현대자동차주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
김솔
경기도 수원시 영통구 영통로 232, 두산.우성.한신아파트 811동 1906호
송미연
서울특별시 중랑구 동일로118길 4, 601호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
한라특허법인(유한)

전체 청구항 수 : 총 13 항

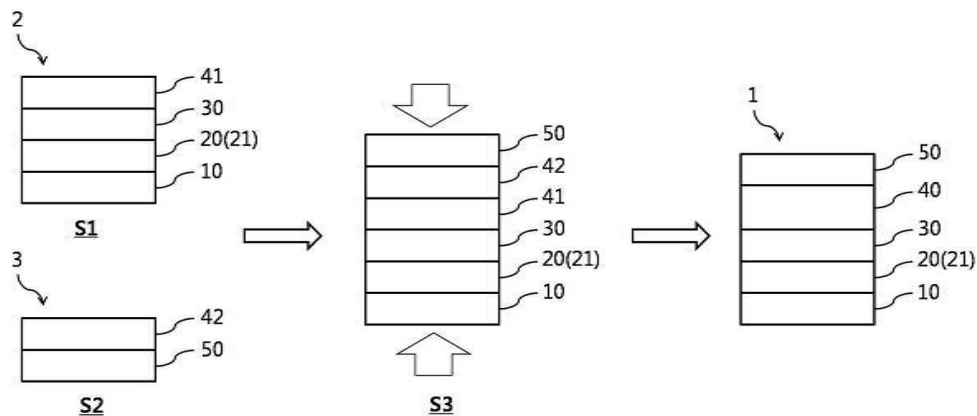
심사관 : 안지현

(54) 발명의 명칭 접합식 페로브스카이트 태양전지의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 비증착 방법으로 페로브스카이트 태양전지를 제조하는 방법에 관한 것이다. 구체적으로는 광흡수층 상에 반건조 상태의 홀전도층을 형성하여 제1기판을 준비하고, 상대전극을 포함하는 제2기판을 상기 제1기판에 압착한 뒤 건조하는 접합식 페로브스카이트 태양전지의 제조방법이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 31/02168 (2013.01)
H01L 31/022425 (2013.01)
H01L 31/022466 (2013.01)
H01L 31/1884 (2013.01)
Y02E 10/50 (2013.01)

(72) 발명자

김상학

서울특별시 서초구 잠원로 150, 한신아파트 6동
1301호

이은영

서울특별시 동대문구 고산자로62길 22, 201호

어문정

경기도 수원시 장안구 화산로187번길 19, 삼성래미
안아파트 110동 1601호

임상혁

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 경희대학교
국제캠퍼스 화학공학과

한혜지

경기도 수원시 영통구 덕영대로 1703, 아이시티
506호

명세서

청구범위

청구항 1

- (1) 투명전극 상에 전자전달층, 광흡수층, 제1홀전도층을 비증착 과정으로 적층 형성하는 제1기판 형성 단계;
- (2) 상대전극 상에 제2홀전도층을 비증착 과정으로 형성하는 제2기판 형성 단계; 및
- (3) 상기 제1홀전도층과 제2홀전도층을 맞닿도록 하여 상기 제1기판과 제2기판을 접합하는 단계를 포함하고,
상기 제1홀전도층은 홀전도체 및 제1용매를 포함하는 용액을 상기 광흡수층 상에 도포하여 형성하고, 상기 제2홀전도층은 홀전도체 및 제2용매를 포함하는 용액을 상기 상대전극 상에 도포하여 형성하며,
상기 제1용매는 하기의 조건 (a) 내지 (c) 중 어느 하나 이상을 만족하는 집합식 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.
- (a) 제1용매의 끓는점은 제2용매의 끓는점보다 높음.
- (b) 제1용매의 증기압은 제2용매의 증기압보다 낮음.
- (c) 제1용매의 휘발도는 제2용매의 휘발도보다 낮음.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 제1홀전도층이 반건조된 상태에서 상기 (3) 단계를 수행하는 집합식 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 제2용매는 톨루엔, 벤젠 및 메틸에틸케톤 중 어느 하나 이상이고,
상기 제1용매는 디클로로벤젠, 클로로벤젠 및 자일렌 중 어느 하나 이상인 집합식 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.

청구항 4

- (1) 투명전극 상에 전자전달층, 광흡수층, 제1홀전도층을 비증착 과정으로 적층 형성하는 제1기판 형성 단계;
- (2) 상대전극 상에 제2홀전도층을 비증착 과정으로 형성하는 제2기판 형성 단계; 및
- (3) 상기 제1홀전도층과 제2홀전도층을 맞닿도록 하여 상기 제1기판과 제2기판을 접합하는 단계를 포함하고,
상기 제1홀전도층은 홀전도체 및 제1용매를 포함하는 용액을 상기 광흡수층 상에 도포하여 형성하고, 상기 제2홀전도층은 홀전도체 및 제2용매를 포함하는 용액을 상기 상대전극 상에 도포하여 형성하며,
상기 제2용매는 하기의 조건 (a) 내지 (c) 중 어느 하나 이상을 만족하는 집합식 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.
- (a) 제2용매의 끓는점은 제1용매의 끓는점보다 높음.
- (b) 제2용매의 증기압은 제1용매의 증기압보다 낮음.

(c) 제2용매의 휘발도는 제1용매의 휘발도보다 낮음.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 제2홀전도층이 반건조된 상태에서 상기 (3) 단계를 수행하는 접합식 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 제1용매는 톨루엔, 벤젠 및 메틸에틸케톤 중 어느 하나 이상이고,

상기 제2용매는 디클로로벤젠, 클로로벤젠 및 자일렌 중 어느 하나 이상인 접합식 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

제 1 항 또는 제 4 항에 있어서,

상기 광흡수층은 하기의 화학식을 만족하는 페로브스카이트 구조의 화합물로 형성하는 접합식 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.

[화학식]

AMX_3

상기 A는 1가의 양이온 금속 이온, 1가의 유기암모늄 이온, 또는 이들의 혼합물이고,

상기 M은 2가의 금속 이온이며,

상기 X는 할로젠 이온이다.

청구항 10

제 1 항 또는 제 4 항에 있어서,

상기 홀전도체는 spiro-MeOTAD(2,2',7'-tetrakis-(N,N-di-p-methoxyphenyl-amine)-9,9'spirobifluorene),

P3HT(poly[3-hexylthiophene]),

MDMO-PPV(poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)]-1,4-phenylene vinylene),

MEH-PPV(poly[2-methoxy-5-(2''-ethylhexyloxy)-p-phenylene vinylene]),

P3OT(poly(3-octylthiophene)),

P3DT(poly(3-decylthiophene)),

P3DDT(poly(3-dodecylthiophene)),

PPV(poly(p-phenylene vinylene)),

TFB(poly(9,9'-dioctylfluorene-co-N-(4-butylphenyl)diphenylamine)),

PCPDTBT(poly[2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl[4,4-bis(2-ethylhexyl-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene-2,6-diyl)])),

Si-PCPDTBT(poly[(4,4'-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzothiadiazole)-4,7-diyl]),

PBDTTPD(poly((4,8-diethylhexyloxy)benzo([1,2-b:4,5-b']dithiophene)-2,6-diyl)-alt-((5-octylthieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione)-1,3-diyl)),

PFDTBT(poly[2,7-(9-(2-ethylhexyl)-9-hexyl-fluorene)-alt-5,5-(4',7,-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]),

PFO-DBT(poly[2,7-,9,9-(dioctyl-fluorene)-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]),

PSiFDTBT(poly[(2,7-dioctylsilafuorene)-2,7-diyl-alt-(4,7-bis(2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole)-5,5'-diyl]),

PSBTBT(poly[(4,4'-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzothiadiazole)-4,7-diyl]),

PCDTBT(poly [[9-(1-octylonyl)-9H-carbazole-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl-2,5-thiophenediyl]),

PFB(poly(9,9'-dioctylfluorene-co-bis(N,N'-(4-butylphenyl))bis(N,N'-phenyl-1,4-phenylene)diamine),

F8BT(poly(9,9'-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole),

PEDOT (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)),

PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)),

PTAA(poly(triarylamine)),

poly(4-butylphenyl-diphenyl-amine) 및 이들의 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상인 접합식 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.

청구항 11

제 1 항 또는 제 4 항에 있어서,

상기 (3) 단계는 상기 제1기판 및 제2기판을 적층한 뒤, 압착한 상태에서 10 ℃ 내지 60 ℃, 10 시간 내지 30 시간의 조건으로 건조하여 수행하는 접합식 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.

청구항 12

제 1 항 또는 제 4 항에 있어서,

상기 투명전극은 투명기판 상에 ITO(indium tin oxide), FTO(fluorine tin oxide), AZO(aluminium doped zinc oxide), IZO(indium zinc oxide), ZnO-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃ 및 ATO(antimony tin oxide) 중 어느 하나 이상이 도포된 것인 접합식 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.

청구항 13

제 1 항 또는 제 4 항에 있어서,

상기 상대전극은 투명기관 상에 ITO(indium tin oxide), FTO(fluorine tin oxide), AZO(aluminium doped zinc oxide), IZO(indium zinc oxide), ZnO-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃ 및 ATO(antimony tin oxide) 중 어느 하나 이상이 도포된 것이거나;

은(Ag), 알루미늄(Al), 백금(Pt), 텅스텐(W), 구리(Cu), 몰리브덴(Mo), 금(Au), 니켈(Ni) 및 팔라듐(Pd) 중 어느 하나 이상의 금속으로 이루어진 금속 전극인 접합식 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.

청구항 14

제 1 항 또는 제 4 항에 있어서,

상기 전자전달층은 상기 투명전극 상에 TiO₂, SnO₂, ZnO, WO₃, Nb₂O₅ 및 TiSrO₃ 중 어느 하나 이상을 박막 형태로 형성한 블록킹 전자전달층인 접합식 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 전자전달층은 상기 블록킹 전자전달층 상에 TiO₂, SnO₂, ZnO, WO₃, Nb₂O₅ 및 TiSrO₃ 중 어느 하나 이상을 포함하는 페이스트를 도포하여 형성한 다공성 전자전달층을 더 포함하는 접합식 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 비증착 방법으로 페로브스카이트 태양전지를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 최근 이산화탄소 배출에 대한 규제가 강화되고, 자동차의 연비에 대한 관심이 높아짐에 따라 친환경 자동차 시장이 확대되고 있다. 이와 함께 자동차에 탑재되는 부품의 증가로 인해 자동차의 전력 소비량이 점진적으로 상승하고 있다.
- [0003] 자동차에 추가적인 전력을 공급하기 위한 방안으로는 용량이 더 큰 배터리를 사용하거나 차량의 프레임에서 자체적으로 전력을 생산하여 공급하는 방법을 고려할 수 있다. 그러나 용량이 큰 배터리를 이용할 경우 차체 자체의 무게가 늘기 때문에 연비가 낮아질 수 있다.
- [0004] 따라서 친환경, 고연비를 만족하면서도 자동차에 전력을 공급할 수 있는 차량일체형 태양전지(Vehicle Integrated Photovoltaics, 이하, 'VIPV')에 대한 관심이 높아지고 있는 추세이다.
- [0005] VIPV는 선루프 및 윈도우 등의 투명한 부분과 차체 등의 불투명한 부분에 모두 탑재할 수 있는데, 최근 자동차의 선루프 장착률이 빠르게 증가하고 있으므로 선루프에 VIPV를 적용하고자 하는 시도가 많이 이루어지고 있다.
- [0006] VIPV로 사용할 수 있는 태양전지로는 결정질 실리콘 태양전지, 비정질 실리콘 태양전지, 화합물 박막 태양전지, 염료감응형 태양전지, 유기 태양전지, 페로브스카이트 태양전지 등이 있다. 그 중 박막화가 가능하여 투광성이 높고, 효율이 좋은 페로브스카이트 태양전지가 가장 유력한 후보로 여겨지고 있다.
- [0007] Snaith 그룹(Snaith et al., ACS Nano 8, 591, 2014)은 아일랜드 형태의 페로브스카이트 박막 위에 홀전도체를 올리고 그 위에 얇은 금 전극을 증착하여 반투과형 페로브스카이트 태양전지를 제작하였고, Mhaisalkar 그룹(Mhaisalkar et al., ACS Nano 8, 6797, 2014)은 다공성 이산화티탄 위에 페로브스카이트 광흡수층을 도포한 후, 카본나노튜브(CNT) 필름 전극 또는 카본나노튜브/홀전도체 복합체 필름전극을 증착하여 반투과형 페로브스카이트 태양전지를 제작하였으며, Cheng 그룹(Cheng et al, Nano Energy 13, 249, 2015)은 평판형 이산화티탄 위에 페로브스카이트 광흡수층을 도포한 후, 삼산화몰리브덴 (MoO₃)/금(Au)/삼산화몰리브덴 (MoO₃)를 증착하여 반투과형 평판형 페로브스카이트 태양전지를 제작하였다.

[0008] 그러나 이들은 모두 증착 공정, 특히 진공 증착 공정을 통한 페로브스카이트 태양전지의 제조방법으로서 공정 단가가 매우 높다는 한계가 있었다.

[0009] 이에 Zhou 그룹(Zhou et al., ACS Applied Materials & Interface 7, 17776, 2015)은 다공성 이산화티탄 위에 페로브스카이트 광흡수층을 도포한 후, 홀전도체를 스핀코팅을 통해 형성하고 PEDOT:PSS 전도성 고분자 필름을 전사하여 다공성 페로브스카이트 태양전지를 제작하였다. 즉, 증착 공정이 아닌 전사 방법을 통해 전도성 고분자 전극을 홀전도체 위에 형성한 것이다. 그러나 이 역시 친수성인 전도성 고분자를 이용한 것이므로 수분에 약한 페로브스카이트층이 쉽게 분해되어 내구성이 떨어지는 한계가 있었다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0010] (비특허문헌 0001) Snaith et al., ACS Nano 8, 591-598, 2014
 (비특허문헌 0002) Mhaisalkar et al., ACS Nano 8, 6797-6804, 2014
 (비특허문헌 0003) Cheng et al., Nano Energy 13, 249-257, 2015
 (비특허문헌 0004) Zhou et al., ACS Applied Materials & Interface 7, 17776-17781, 2015

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은 위와 같은 한계를 해소하기 위해 안출된 것으로서, 비증착 방법으로 페로브스카이트 태양전지를 제조하는 방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0012] 또한 본 발명은 접합 수율을 현저히 높일 수 있는 접합식 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0013] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않는다. 본 발명의 목적은 이하의 설명으로 보다 분명해질 것이며, 특허청구범위에 기재된 수단 및 그 조합으로 실현될 것이다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명은 위와 같은 목적을 달성하기 위해 다음과 같은 구성을 포함한다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 접합식 페로브스카이트 태양전지의 제조방법은 (1) 투명전극 상에 전자전달층, 광흡수층, 제1홀전도층을 비증착 과정으로 적층 형성하는 제1기판 형성 단계, (2) 상대전극 상에 제2홀전도층을 비증착 과정으로 형성하는 제2기판 형성 단계 및 (3) 상기 제1홀전도층과 제2홀전도층을 맞닿도록 하여 상기 제1기판과 제2기판을 접합하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 접합식 페로브스카이트 태양전지의 제조방법에 있어서, 상기 광흡수층은 하기의 화학식을 만족하는 페로브스카이트 구조의 화합물로 형성하는 것일 수 있다.
- [0017] [화학식]
- [0018] AMX_3
- [0019] 상기 A는 1가의 양이온 금속 이온, 1가의 유기암모늄 이온, 또는 이들의 혼합물이고,
- [0020] 상기 M은 2가의 금속 이온이며,
- [0021] 상기 X는 할로젠 이온일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 접합식 페로브스카이트 태양전지의 제조방법에 있어서, 상기 제1홀전도층은 홀전도체 및 제1용매를 포함하는 용액을 상기 광흡수층 상에 도포하여 형성하고, 상기 제2홀전도층은 홀전도체 및 제2용매를 포함하는 용액을 상기 상대전극 상에 도포하여 형성할 수 있다.

- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 접합식 페로브스카이트 태양전지의 제조방법은 상기 제1홀전도층이 반건조된 상태에서 상기 (3) 단계를 수행하는 것일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따른 접합식 페로브스카이트 태양전지의 제조방법에 있어서, 상기 제1용매는 하기의 조건 (a) 내지 (c) 중 어느 하나 이상을 만족할 수 있다.
- [0025] (a) 제1용매의 끓는점은 제2용매의 끓는점보다 높음.
- [0026] (b) 제1용매의 증기압은 제2용매의 증기압보다 낮음.
- [0027] (c) 제1용매의 휘발도는 제2용매의 휘발도보다 낮음.
- [0028] 본 발명의 일 실시예에 따른 접합식 페로브스카이트 태양전지의 제조방법에 있어서, 상기 제2용매는 톨루엔, 벤젠 및 메틸에틸케톤 중 어느 하나 이상이고, 상기 제1용매는 디클로로벤젠, 클로로벤젠 및 자일렌 중 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0029] 본 발명의 일 실시예에 따른 접합식 페로브스카이트 태양전지의 제조방법은 상기 제2홀전도층이 반건조된 상태에서 상기 (3) 단계를 수행하는 것일 수 있다.
- [0030] 본 발명의 일 실시예에 따른 접합식 페로브스카이트 태양전지의 제조방법에 있어서, 상기 제2용매는 하기의 조건 (a) 내지 (c) 중 어느 하나 이상을 만족할 수 있다.
- [0031] (a) 제2용매의 끓는점은 제1용매의 끓는점보다 높음.
- [0032] (b) 제2용매의 증기압은 제1용매의 증기압보다 낮음.
- [0033] (c) 제2용매의 휘발도는 제1용매의 휘발도보다 낮음.
- [0034] 본 발명의 일 실시예에 따른 접합식 페로브스카이트 태양전지의 제조방법에 있어서, 상기 제1용매는 톨루엔, 벤젠 및 메틸에틸케톤 중 어느 하나 이상이고, 상기 제2용매는 디클로로벤젠, 클로로벤젠 및 자일렌 중 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0035] 본 발명의 일 실시예에 따른 접합식 페로브스카이트 태양전지의 제조방법에 있어서, 상기 홀전도체는 spiro-MeOTAD(2,2',7'-tetrakis-(N,N-di-p-methoxyphenyl-amine)-9,9'spirobifluorene),
- [0036] P3HT(poly[3-hexylthiophene]),
- [0037] MDMO-PPV(poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)]-1,4-phenylene vinylene),
- [0038] MEH-PPV(poly[2-methoxy-5-(2''-ethylhexyloxy)-p-phenylene vinylene]),
- [0039] P3OT(poly(3-octylthiophene)),
- [0040] P3DT(poly(3-decylthiophene)),
- [0041] P3DDT(poly(3-dodecylthiophene)),
- [0042] PPV(poly(p-phenylene vinylene)),
- [0043] TFB(poly(9,9'-dioctylfluorene-co-N-(4-butylphenyl)diphenylamine)),
- [0044] PCPDTBT(poly[2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl[4,4-bis(2-ethylhexyl-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene-2,6-diyl)])),
- [0045] Si-PCPDTBT(poly[(4,4'-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzothiadiazole)-4,7-diyl]),
- [0046] PBDDTPD(poly((4,8-diethylhexyloxy)benzo([1,2-b:4,5-b']dithiophene)-2,6-diyl)-alt-((5-octylthieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione)-1,3-diyl)),
- [0047] PFDTBT(poly[2,7-(9-(2-ethylhexyl)-9-hexyl-fluorene)-alt-5,5-(4',7,-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]),
- [0048] PFO-DBT(poly[2,7-.9,9-(dioctyl-fluorene)-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]),
- [0049] PSiFDTBT(poly[(2,7-dioctylsilafluorene)-2,7-diyl-alt-(4,7-bis(2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole)-5,5'

-diyl)],

- [0050] PSBTBT(poly[(4,4'-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzothiadiazole)-4,7-diyl]),
- [0051] PCDTBT(poly [[9-(1-octylnonyl)-9H-carbazole-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl-2,5-thiophenediyl]),
- [0052] PFB(poly(9,9'-dioctylfluorene-co-bis(N,N'-(4-butylphenyl))bis(N,N'-phenyl-1,4-phenylene)diamine),
- [0053] F8BT(poly(9,9'-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole),
- [0054] PEDOT (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)),
- [0055] PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)),
- [0056] PTAA(poly(triarylamine)),
- [0057] poly(4-butylphenyl-diphenyl-amine) 및 이들의 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상일 수 있다.
- [0058] 본 발명의 일 실시예에 따른 접합식 페로브스카이트 태양전지의 제조방법에 있어서, 상기 (3) 단계는 상기 제1기판 및 제2기판을 적층한 뒤, 압착한 상태에서 10 °C 내지 60 °C, 10 시간 내지 30 시간의 조건으로 건조하여 수행하는 것일 수 있다.
- [0059] 본 발명의 일 실시예에 따른 접합식 페로브스카이트 태양전지의 제조방법에 있어서, 상기 투명전극은 투명기판 상에 ITO(indium tin oxide), FTO(fluorine tin oxide), AZO(aluminium doped zinc oxide), IZO(indium zinc oxide), ZnO-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃ 및 ATO(antimony tin oxide) 중 어느 하나 이상이 도포된 것일 수 있다.
- [0060] 본 발명의 일 실시예에 따른 접합식 페로브스카이트 태양전지의 제조방법에 있어서, 상기 상대전극은 투명기판 상에 ITO(indium tin oxide), FTO(fluorine tin oxide), AZO(aluminium doped zinc oxide), IZO(indium zinc oxide), ZnO-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃ 및 ATO(antimony tin oxide) 중 어느 하나 이상이 도포된 것이거나; 은(Ag), 알루미늄(Al), 백금(Pt), 텅스텐(W), 구리(Cu), 몰리브덴(Mo), 금(Au), 니켈(Ni) 및 팔라듐(Pd) 중 어느 하나 이상의 금속으로 이루어진 금속 전극일 수 있다.
- [0061] 본 발명의 일 실시예에 따른 접합식 페로브스카이트 태양전지의 제조방법에 있어서, 상기 전자전달층은 상기 투명전극 상에 TiO₂, SnO₂, ZnO, WO₃, Nb₂O₅ 및 TiSrO₃ 중 어느 하나 이상을 박막 형태로 형성한 블록킹 전자전달층일 수 있다.
- [0062] 본 발명의 일 실시예에 따른 접합식 페로브스카이트 태양전지의 제조방법에 있어서, 상기 전자전달층은 상기 블록킹 전자전달층 상에 TiO₂, SnO₂, ZnO, WO₃, Nb₂O₅ 및 TiSrO₃ 중 어느 하나 이상을 포함하는 페이스트를 도포하여 형성한 다공성 전자전달층을 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0063] 본 발명은 위와 같은 구성을 포함하므로 다음과 같은 효과가 있다.
- [0064] 본 발명은 고가의 장비를 사용하지 않아도 되는 페로브스카이트 태양전지의 비증착식 제조 방법이므로 공정 단가를 현저히 낮출 수 있다. 이에 시장에서의 가격 경쟁력을 굉장히 높일 수 있다.
- [0065] 또한 본 발명에 따르면 제1홀전도층 또는 제2홀전도층이 접합 매개체로서 기능하므로 증착 공정을 통하지 않아도 접합 수율이 굉장히 우수하여 내구성이 뛰어난 페로브스카이트 태양전지를 제조할 수 있다.
- [0066] 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 한정되지 않는다. 본 발명의 효과는 이하의 설명에서 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0067] 도 1은 본 발명인 접합식 페로브스카이트 태양전지를 제조하는 방법의 일 실시 태앙을 도시한 것이다.
- 도 2는 본 발명인 접합식 페로브스카이트 태양전지를 제조하는 방법의 다른 실시 태앙을 도시한 것이다.

도 3은 본 발명인 접합식 페로브스카이트 태양전지를 제조하는 방법의 또 다른 실시 태양을 도시한 것이다.

도 4는 본 명세서에 기재된 실시예1의 방법으로 제조한 접합식 페로브스카이트 태양전지의 사진이다.

도 5는 본 명세서에 기재된 비교예1의 방법으로 제조한 페로브스카이트 태양전지의 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0068] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 상세하게 설명한다. 본 발명의 실시예는 발명의 요지가 변경되지 않는 한 다양한 형태로 변형될 수 있다. 그러나 본 발명의 권리범위가 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0069] 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되면 공지 구성 및 기능에 대한 설명은 생략한다. 본 명세서에서 "포함"한다는 것은 특별한 기재가 없는 한 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.
- [0070] 이하 본 발명에 따른 접합식 페로브스카이트 태양전지의 제조방법의 다양한 실시 태양에 대하여 구체적으로 설명한다.
- [0071] 도 1은 본 발명의 일 실시 태양을 도시한 것이다. 이를 참조하면, 본 발명인 접합식 페로브스카이트 태양전지(1)의 제조방법은 (1) 투명전극(10) 상에 전자전달층(20), 광흡수층(30), 제1홀전도층(41)을 비증착 과정으로 적층 형성하는 제1기판 형성 단계(S1), (2) 상대전극(50) 상에 제2홀전도층(42)을 비증착 과정으로 형성하는 제2기판 형성 단계(S2) 및 (3) 상기 제1홀전도층(41)과 제2홀전도층(42)을 맞닿도록 하여 상기 제1기판(2)과 제2기판(3)을 접합하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0072] 본 발명에서 "비증착 과정"으로 형성한다는 것의 의미는 다음과 같다. 일반적으로 "증착"이라 함은 금속 또는 염의 작은 조각을 고진공의 용기 안에서 전기적으로 가열하여 용융, 증발시키고 그 증기를 물체의 표면에 박막으로 응착시키는 것을 의미한다. 이에 상기 비증착 과정은 스퍼터링, 스핀코팅, 스프레이분무, 스크린 프린팅, 잉크젯 크린팅, 닥터 블레이드 또는 그라비아 프린팅 등의 방법으로 원료물질을 다른 물체의 표면에 도포하거나 필름 형태로 코팅하는 방법을 의미한다.
- [0073] 상기 제1기판 형성 단계(S1)는 투명전극(10) 상에 전자전달층(20), 광흡수층(30), 제1홀전도층(41)을 형성하는 단계이다.
- [0074] 상기 투명전극(10)은 투명기판 상에 ITO(indium tin oxide), FTO(fluorine tin oxide), AZO(aluminium doped zinc oxide), IZO(indium zinc oxide), ZnO-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃ 및 ATO(antimony tin oxide) 중 어느 하나 이상이 도포된 것일 수 있다.
- [0075] 상기 투명기판은 유리; 또는 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethylene terephthalate), 폴리에틸렌나프탈레이트(polyethylene naphthalate), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리프로필렌(polypropylene), 폴리이미드(polyimide), 트리아세틸셀룰로오스(triacetyl cellulose) 등의 신축성 있는(flexible) 투명수지일 수 있다.
- [0076] 상기 전자전달층(20)은 상기 투명전극 상에 TiO₂, SnO₂, ZnO, WO₃, Nb₂O₅ 및 TiSrO₃ 중 어느 하나 이상을 박막 형태로 형성한 블록킹 전자전달층(21)일 수 있다.
- [0077] 상기 블록킹 전자전달층(21)은 상기 광흡수층 내의 광흡수 분자가 태양광에 의해 여기되었을 때 발생하는 전자를 받아들여 상기 투명전극으로 전달하는 구성으로서, 상기 투명전극과 상기 제1홀전도층이 직접적으로 접촉하는 것을 차단하여 상기 전자가 제1홀전도층과 재결합(recombination)하는 것을 막기 위해 일종의 박막 형태로 형성되는 것이 바람직할 수 있다. 이에 따라 상기 블록킹 전자전달층은 상기 투명전극과 상기 광흡수층의 접합성을 향상시킬 수도 있다.
- [0078] 상기 블록킹 전자전달층(21)은 상기 투명전극 상에 전술한 비증착 방식으로 형성할 수 있는데, 일례로 TiO₂, SnO₂, ZnO, WO₃, Nb₂O₅, TiSrO₃ 등의 전구물질을 포함하는 용액을 상기 투명전극 상에 스프레이로 분사하여 형성할 수 있다. 다만 상기 블록킹 전자전달층의 형성 방법이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0079] 상기 광흡수층(30)은 상기 전자전달층 상에 광흡수 분자인 페로브스카이트 구조의 화합물을 도포 또는 코팅하여 형성할 수 있다.
- [0080] 상기 광흡수층(30)에 태양광이 입사되면 상기 광흡수 분자가 기저 상태에서 여기 상태로 전자 전이하여 전자

(electron)-정공(hole) 쌍을 생성한다. 상기 전자는 상기 전자전달층을 통해 상기 투명전극으로 전달되고 이후 외부 회로를 통해 상기 투명전극과 대향하고 있는 상대전극으로 이동한다. 한편 전자 전이된(산화된) 상기 광흡수 분자는 상기 제1홀전달층 내의 산화-환원 커플의 이온에 의해 환원되고, 산화된 산화-환원 커플 이온은 전하 중성을 이루기 위해 상기 상대전극에 도달한 전자와 환원 반응을 일으킴으로써 페로브스카이트 태양전지가 작동된다.

- [0081] 상기 페로브스카이트 구조의 화합물은 하기의 화학식을 만족하는 화합물일 수 있다.
- [0082] [화학식]
- [0083] AMX_3
- [0084] 상기 A는 1가의 양이온 금속 이온, 1가의 유기암모늄 이온, 또는 이들의 혼합물이고,
- [0085] 상기 M은 2가의 금속 이온이며,
- [0086] 상기 X는 할로젠 이온이다.
- [0087] 구체적으로 상기 페로브스카이트 구조의 화합물은 $CH_3NH_3PbI_3$, $CH_3NH_3PbBr_3$, $CH_3NH_3PbCl_3$, $NH_2CH_2NH_2PbI_3$, $NH_2CH_2NH_2PbBr_3$, $NH_2CH_2NH_2PbCl_3$, $CsPbI_3$, $CsPbBr_3$ 및 $CsPbCl_3$ 중 어느 하나 이상의 화합물일 수 있다.
- [0088] 상기 광흡수층(30)은 상기 전자전달층 상에 전술한 비증착 방식으로 형성할 수 있는데, 일례로 상기 페로브스카이트 구조의 화합물을 포함하는 용액을 상기 전자전달층 상에 스핀 코팅하여 형성할 수 있다. 다만 상기 광흡수층의 형성 방법이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0089] 상기 제1홀전도층(41)은 상기 광흡수층 상에 홀전도체, 제1용매, 리튬염 및 첨가제를 포함하는 용액을 도포 또는 코팅하여 형성할 수 있다.
- [0090] 상기 제1홀전도층(41)은 상기 광흡수층에서 발생한 정공을 상기 상대전극으로 전달하는 구성임과 동시에 본 발명에서는 상기 제1기판 및 제2기판의 접합 매개체로 기능한다.
- [0091] 상기 제1홀전도층(41)을 접합 매개체로 사용하기 위하여 상기 제1홀전도층을 반건조 상태로 형성할 수 있다. 본 발명에서 "반건조 상태"라 함은 상기 홀전도체, 제1용매, 리튬염 및 첨가제를 포함하는 용액을 도포하여 형성한 제1홀전도층에서 액상 성분이 일부 제거된 끈적한(sticky) 상태를 의미할 수 있다. 이러한 반건조 상태는 당해 기술분야에서 통상의 기술을 가진 자에게 용이하게 이해될 수 있을 것이다.
- [0092] 상기 제1홀전도층(41)을 반건조 상태로 형성함으로써 후술할 바와 같이 상기 제1기판과 제2기판을 가압 및 건조하여 접합할 때 상기 제1홀전도층의 잔여 제1용매가 상기 제2기판의 제2홀전도층의 표면을 녹여 최종적으로 제1홀전도층과 제2홀전도층이 하나의 균일 내지 동일한 상을 형성할 수 있도록 한다.
- [0093] 상기 제1홀전도층(41)을 반건조 상태로 형성하기 위해 홀전도체, 제1용매, 리튬염 및 첨가제를 포함하는 용액을 상기 광흡수층 상에 2000 RPM 내지 4000 RPM, 5 초 내지 30 초 조건으로 스핀 코팅할 수 있다. 다만 이에 한정되는 것은 아니고 접합 매개체로 사용될 수 있을 정도의 반건조 상태로 형성할 수 있다면 어떠한 방법으로도 상기 제1홀전도층을 형성할 수 있다.
- [0094] 상기 홀전도체는 상기 홀전도체는 spiro-MeOTAD(2,2',7'-tetrakis-(N,N-di-p-methoxyphenyl-amine)-9,9'spirobifluorene), P3HT(poly[3-hexylthiophene]), MDMO-PPV(poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)]-1,4-phenylene vinylene), MEH-PPV(poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-p-phenylene vinylene]), P3OT(poly(3-octylthiophene)), P3DT(poly(3-decylthiophene)), P3DDT(poly(3-dodecylthiophene)), PPV(poly(p-phenylene vinylene)), TFB(poly(9,9'-dioctylfluorene-co-N-(4-butylphenyl)diphenylamine)), PCPDTBT(poly[2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl[4,4-bis(2-ethylhexyl-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene-2,6-diyl)])), Si-PCPDTBT(poly[(4,4'-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzothiadiazole)-4,7-diyl]), PBDTTPD(poly((4,8-diethylhexyloxy)benzo([1,2-b:4,5-b']dithiophene)-2,6-diyl)-alt-((5-octylthieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione)-1,3-diyl)), PFDTBT(poly[2,7-(9-(2-ethylhexyl)-9-hexyl-fluorene)-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]), PFO-DBT(poly[2,7-9,9-(dioctyl-fluorene)-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]), PSiFDTBT(poly[(2,7-dioctylsilafuorene)-2,7-diyl-alt-(4,7-bis(2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole)-5,5'-diyl]), PSBTBT(poly[(4,4'-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-

b:2',3'-d]silole)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzothiadiazole)-4,7-diyl]), PCDTBT(poly [[9-(1-octylnonyl)-9H-carbazole-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl-2,5-thiophenediyl]), PFB(poly(9,9'-dioctylfluorene-co-bis(N,N'-(4-butylphenyl))bis(N,N'-phenyl-1,4-phenylene)diamine), F8BT(poly(9,9'-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole), PEDOT (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)), PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)), PTAA(poly(triarylamine)), poly(4-butylphenyl-diphenyl-amine) 및 이들의 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상일 수 있다.

- [0095] 상기 제1용매는 디클로로벤젠, 클로로벤젠 및 자일렌 중 어느 하나 이상일 수 있다. 이에 대한 구체적인 설명은 후술한다.
- [0096] 상기 리튬염은 Li-TFSI(Li-bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) 등 일 수 있다.
- [0097] 상기 첨가제는 우레아(urea), 티오우레아(thiourea), 부틸피리딘(t-butylpyridine), 구아니딘 티오사이어네이트(guanidine thiocyanate) 등일 수 있다.
- [0098] 상기 제2기관 형성 단계(S2)는 상대전극(50) 상에 제2홀전도층(42)을 형성하는 단계이다.
- [0099] 상기 상대전극(50)은 투명한 페로브스카이트 태양전지 또는 반투명한 페로브스카이트 태양전지를 제조하는 경우에는 상기 투명전극과 동일하게 투명기관 상에 ITO(indium tin oxide), FTO(fluorine tin oxide), AZO(aluminium doped zinc oxide), IZO(indium zinc oxide), ZnO-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃ 및 ATO(antimony tin oxide) 중 어느 하나 이상이 도포된 것일 수 있다.
- [0100] 한편 불투명한 페로브스카이트 태양전지를 제조하는 경우에는 상기 상대전극(50)으로 은(Ag), 알루미늄(Al), 백금(Pt), 텅스텐(W), 구리(Cu), 몰리브덴(Mo), 금(Au), 니켈(Ni) 및 팔라듐(Pd) 중 어느 하나 이상의 금속으로 이루어진 금속 전극을 사용할 수 있다.
- [0101] 상기 제2홀전달층(42)은 상기 상대전극 상에 홀전도체, 제2용매, 리튬염 및 첨가제를 포함하는 용액을 도포 또는 코팅하여 형성할 수 있다.
- [0102] 상기 제2홀전달층(42)은 최종적으로 상기 제1홀전달층과 일체화되어 상기 광흡수층으로부터 발생하는 정공을 상대전극으로 전달하는 구성이다. 다만 본 일 실시 태양에서 상기 제2홀전달층은 상기 제1홀전달층과 달리 상기 제1기관 및 제2기관의 접합 매개체로 사용되는 것은 아니다.
- [0103] 상기 홀전도체, 리튬염 및 첨가제는 전술하였는바 중복을 피하기 위하여 생략하기로 한다.
- [0104] 상기 제2용매는 톨루엔, 벤젠 및 메틸에틸케톤 중 어느 하나 이상일 수 있다. 이에 대한 구체적인 설명은 후술한다.
- [0105] 상기 제2홀전달층(42)은 상기 상대전극 상에 전술한 비증착 방식으로 형성할 수 있는데, 일례로 홀전달체, 제2용매, 리튬염 및 첨가제를 포함하는 용액을 상기 상대전극 상에 스핀 코팅하여 형성할 수 있다. 다만 상기 제2홀전달층의 형성 방법이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0106] 상기 제1기관 형성 단계(S1) 및 제2기관 형성 단계(S2)의 수행 순서는 순차적인 것일 수도 있고, 불연속적일 수도 있는바 일례로 상기 제1기관 형성 단계에서 상기 투명전극 상에 전자전달층 및 광흡수층 만을 형성한 상태에서 상기 제2기관 형성 단계를 수행하고, 다시 상기 광흡수층 상에 제1홀전도층을 형성한 뒤 상기 (3) 접합 단계를 수행할 수 있다.
- [0107] 상기 (3) 접합 단계는 상기 제1기관(2)과 제2기관(3)을 상기 제1홀전도층(41)을 접합 매개체로 하여 접합하는 단계이다. 따라서 도 1에 도시된 바와 같이 상기 제1홀전도층(41)과 제2홀전도층(42)을 맞닿도록 하여 적층한 뒤, 압착 및 건조하여 상기 제1기관(2)과 제2기관(3)을 접합한다.
- [0108] 상기 (3) 접합 단계는 상기 제1홀전도층(41)이 반건조 상태에서 수행되는바 상기 제1홀전도층(41)이 일종의 접합제로 기능하여 상기 제2홀전도층(42)과 부착되고, 그 상태에서 가압 및 건조를 하기 때문에 본 발명에 따른 접합식 페로브스카이트 태양전지(1)는 접합 수율이 우수하다.
- [0109] 또한 본 발명은 상기 (3) 접합 단계의 가압 및 건조 과정에서 상기 제1홀전도층(41)의 제1용매가 급격히 증발되어 부피 수축이 일어남으로써 상기 제1기관(2)과 제2기관(3)의 접합 수율이 떨어지는 것을 방지하기 위해 상기 제1용매로 끓는점이 높거나, 증기압이 낮거나, 휘발도가 낮은 용매를 사용한다.
- [0110] 구체적으로 상기 제1용매는 상기 제2용매와 비교해 끓는점이 높거나, 증기압이 낮거나, 휘발도가 낮은 용매일

수 있다. 상기 제1용매가 위와 같은 조건을 만족하지 않으면 제1홀전도층과 제2홀전도층이 모두 완전 건조된 상태로 형성되므로 상기 (3) 접합 단계에서 상기 제1홀전도층과 제2홀전도층이 균일 내지 동일한 상을 형성할 수 없다. 바람직하게는 상기 제1용매로 디클로로벤젠, 클로로벤젠 및 자일렌 중 어느 하나 이상을, 상기 제2용매로 톨루엔, 벤젠 및 메틸에틸케톤 중 어느 하나 이상을 사용할 수 있다.

[0111] 상기 (3) 접합 단계는 상기 (3) 단계는 상기 제1기판 및 제2기판을 적층한 뒤, 압착한 상태에서 10 ℃ 내지 60 ℃, 10 시간 내지 30 시간의 조건으로 건조하여 수행할 수 있다.

[0112] 결과적으로 도 1에 도시된 방법으로 제조된 접합식 페로브스카이트 태양전지(1)는 투명전극(10), 전자전달층(20), 광흡수층(30), 홀전도층(40), 상대전극(50)의 적층 구조를 갖는다.

[0113] 도 2는 본 발명의 다른 실시 태양을 도시한 것이다. 도 2에 도시된 본 발명의 다른 실시 태양은 전자전달층(20)으로서 블록킹 전자전달층(21)과 함께 다공성 전자전달층(22)을 형성한다는 점에서 도 1에 도시된 본 발명의 일 실시 태양과 차이가 있다. 이하 구체적으로 설명한다. 다만 위와 같은 차이를 제외한 나머지 구성 및 방법은 동일하므로 중복 설명을 피하기 위하여 생략하기로 한다.

[0114] 도 2를 참조하면, 본 발명의 다른 실시 태양은 제1기판 형성 단계(S1)에 있어서 전술한 구성 및 방법으로 블록킹 전자전달층(21)을 형성한 뒤 상기 블록킹 전자전달층(21) 상에 다공성 전자전달층(22)을 형성하는 단계를 더 거치는 것일 수 있다.

[0115] 상기 다공성 전자전달층(22)은 상기 블록킹 전자전달층과 유사한 기능을 함과 동시에 상기 다공성 전자전달층의 넓은 비표면적의 내부로 상기 광흡수층의 일부가 흡착되므로 상기 광흡수층이 더 많은 빛을 흡수할 수 있도록 하는 구성이다.

[0116] 상기 다공성 전자전달층(22)은 상기 블록킹 전자전달층 상에 비증착 방식으로 형성할 수 있는데, 일례로 TiO_2 , SnO_2 , ZnO , WO_3 , Nb_2O_5 및 $TiSrO_3$ 중 어느 하나 이상을 포함하는 페이스트를 상기 블록킹 전자전달층 상에 스핀 코팅하여 형성할 수 있다. 다만 상기 다공성 전자전달층의 형성 방법이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0117] 결과적으로 도 2에 도시된 방법으로 제조된 접합식 페로브스카이트 태양전지(1)는 투명전극(10), 블록킹 전자전달층(21), 다공성 전자전달층(22), 광흡수층(30), 홀전도층(40), 상대전극(50)의 적층 구조를 갖는다.

[0118] 도 3은 본 발명의 또 다른 실시 태양을 도시한 것이다. 도 3에 도시된 본 발명의 또 다른 실시 태양은 제1기판(2)과 제2기판(3)의 접합 매개체가 제2홀전도층(42')이라는 점에서 도 1에 도시된 본 발명의 일 실시 태양과 차이가 있다.

[0119] 따라서 (2) 제2기판 형성 단계(S2)에서 상기 제2홀전도층(42')을 반건조 상태로 형성한다. 이를 위해 홀전도체, 제2용매, 리튬염 및 첨가제를 포함하는 용액을 상기 상대전극 상에 2000 RPM 내지 4000 RPM, 5 초 내지 30 초 조건으로 스핀 코팅하여 상기 제2홀전도층을 형성할 수 있다. 다만 이에 한정되는 것은 아니고 접합 매개체로 사용될 수 있을 정도의 반건조 상태로 형성할 수 있다면 어떠한 방법으로도 상기 제2홀전도층을 형성할 수 있다.

[0120] 또한 상기 (3) 접합 단계의 가압 및 건조 과정에서 상기 제2홀전도층의 제2용매가 급격히 증발되어 부피 수축이 일어남으로써 상기 제1기판과 제2기판의 접합 수율이 떨어지는 것을 방지하기 위해 상기 제2용매로 끓는점이 높거나, 증기압이 낮거나, 휘발도가 낮은 용매를 사용한다.

[0121] 구체적으로 상기 제2용매는 제1용매와 비교해 끓는점이 높거나, 증기압이 낮거나, 휘발도가 낮은 용매일 수 있다. 바람직하게는 상기 제2용매로 디클로로벤젠, 클로로벤젠 및 자일렌 중 어느 하나 이상을, 상기 제1용매로 톨루엔, 벤젠 및 메틸에틸케톤 중 어느 하나 이상을 사용할 수 있다.

[0122] 이외의 나머지 구성 및 방법은 도 1에 도시된 본 발명의 일 실시 태양과 동일하므로 중복 설명을 피하기 위하여 이하 생략하기로 한다.

[0123] 결과적으로 도 3에 도시된 바와 같은 방법으로 제조된 접합식 페로브스카이트 태양전지(1)는 투명전극(10), 전자전달층(20), 광흡수층(30), 홀전도층(40), 상대전극(50)의 적층 구조를 갖는다.

[0124] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예를 제시한다. 다만 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것이며, 이로써 본 발명이 제한되는 것은 아니다.

[0125] 실시예1

[0126] (1) 제1기판 형성 단계

[0127] 1) 투명전극 준비: 불소가 도핑된 산화주석 (FTO: fluorine tin oxide, TEC8)을 2.5cm X 2.5cm로 자른 후, 끝부분을 에칭(etching)하여 부분적으로 FTO를 제거하였다.

[0128] 2) 전자전달층(블록킹 전자전달층) 형성: 티타늄아세틸아세토네이트(titanium acetylacetonate)/에탄올 (1/9 부피비) 용액을 450 °C로 가열된 투명전극 상에 스프레이로 여러 차례 반복 분무하여 약 50 nm 두께의 이산화티탄 박막을 형성하였다.

[0129] 3) 광흡수층 형성: 40 중량%의 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (페로브스카이트)/디메틸포름아마이드(dimethyl formamide) 용액에 10 부피%의 HI 수용액을 넣은 뒤, 상기 용액을 상기 전자전달층 상에 떨어뜨리고 약 3000 RPM에서 200 초 동안 스핀 코팅하여 광흡수층을 형성하였다.

[0130] 4) 제1홀전도층 형성: 홀전도체로 P3HT(poly-3-hexylthiophene), 제1용매로 디클로로벤젠, 리튬염으로 Li-TFSI (Li-bis(trifluoromethanesulfonyl)imide), 첨가제로 부틸피리딘(t-butylpyridine)을 포함하는 용액을 상기 광흡수층 상에 떨어뜨리고 약 3000 RPM에서 10 초 동안 스핀 코팅하여 반건조된 상태의 제1홀전도층을 형성하였다.

[0131] (2) 제2기판 형성 단계

[0132] 1) 상대전극 준비: 2.5cm X 2.5cm 크기의 인듐산화주석(indium tin oxide, ITO)을 준비하였다.

[0133] 2) 제2홀전도층 형성: 홀전도체로 P3HT(poly-3-hexylthiophene), 제2용매로 톨루엔, 리튬염으로 Li-TFSI (Li-bis(trifluoromethanesulfonyl)imide), 첨가제로 부틸피리딘(t-butylpyridine)을 포함하는 용액을 상기 상대전극 상에 떨어뜨리고 약 3000 RPM에서 60 초 동안 스핀 코팅하여 제2홀전도층을 형성하였다.

[0134] (3) 접합 단계

[0135] 상기 제1홀전도층이 반건조된 상태에서 상기 제1홀전도층과 상기 제2홀전도층이 맞닿도록 한 뒤, 일정한 압력으로 압착한 상태로 60 °C의 오븐에서 18 시간 동안 건조하여 용매를 천천히 증발시킴으로써 제1기판 및 제2기판을 접합하였다.

[0136] 도 4는 본 실시예1의 방법으로 제조한 접합식 페로브스카이트 태양전지의 사진이다.

[0137] 실시예2

[0138] 상기 실시예1의 제1기판 형성 단계에서 상기 블록킹 전자전달층을 형성한 뒤, 다음과 같이 다공성 전자전달층을 형성한 것을 제외하고는 상기 실시예1과 동일한 방법으로 접합식 페로브스카이트 태양전지를 제조하였다.

[0139] - 다공성 전자전달층 형성: 20nm급으로 묵힌 이산화티탄 페이스트 (다이솔: 18NR-T)를 상기 블록킹 전자전달층 상에 스핀 코팅하여 약 200 nm 두께의 다공성 전자전달층을 형성하였다. 이후 500 °C에서 1 시간 동안 열처리를 하여 상기 다공성 전자전달층의 강도를 높였다. 또한 60 °C의 20 mM 사염화이산화티탄 수용액에 상기 제1기판 (다공성 전자전달층/블록킹 전자전달층/투명전극)을 약 1 시간 침적한 뒤 탈이온수와 에탄올로 세척 및 건조하고 다시 500 °C에서 30 분 동안 열처리를 하였다.

[0140] 실시예3

[0141] 상기 실시예1와 달리 제2홀전도층을 제1기판과 제2기판의 접합 매개체로 하여 접합식 페로브스카이트 태양전지를 제조하였다. 상기 실시예1과 차이점은 다음과 같고, 그 외에는 상기 실시예1과 동일한 방법으로 접합식 페로

브스카이트 태양전지를 제조하였다.

[0142] - 제1홀전도층 형성: 홀전도체로 P3HT(poly-3-hexylthiophene), 제1용매로 톨루엔, 리튬염으로 Li-TFSI (Li-bis(trifluoromethanesulfonyl)imide), 첨가제로 부틸피리딘(t-butylpyridine)을 포함하는 용액을 상기 광흡수층 상에 떨어뜨리고 약 3000 RPM에서 60 초 동안 스핀 코팅하여 제1홀전도층을 형성하였다.

[0143] - 제2홀전도층 형성: 홀전도체로 P3HT(poly-3-hexylthiophene), 제2용매로 디클로로벤젠, 리튬염으로 Li-TFSI (Li-bis(trifluoromethanesulfonyl)imide), 첨가제로 부틸피리딘(t-butylpyridine)을 포함하는 용액을 상기 상대전극 상에 떨어뜨리고 약 3000 RPM에서 10 초 동안 스핀 코팅하여 반건조된 상태의 제2홀전도층을 형성하였다.

[0144] 실시예4

[0145] 상기 실시예3의 제1기판 형성 단계에서 블록킹 전자전달층을 형성한 뒤, 상기 실시예2와 동일한 방법으로 다공성 전자전달층을 형성한 것을 제외하고는 상기 실시예3과 동일한 방법으로 접합식 페로브스카이트 태양전지를 제조하였다.

[0146] 실시예5

[0147] 상기 실시예1에서 제1홀전달층을 형성할 때 디클로로벤젠 대신에 클로로벤젠을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예1과 동일한 방법으로 접합식 페로브스카이트 태양전지를 제조하였다.

[0148] 실시예6

[0149] 상기 실시예1의 (3) 접합 단계에서 상온(25 ℃)으로 28 시간 동안 건조하여 용매를 천천히 증발시킨 것을 제외하고는 상기 실시예1과 동일한 방법으로 접합식 페로브스카이트 태양전지를 제조하였다.

[0150] 실시예7

[0151] 상기 실시예1에서 상대전극을 ITO 대신에 구리판을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예1과 동일한 방법으로 접합식 페로브스카이트 태양전지를 제조하였다.

[0152] 실시예8

[0153] 상기 실시예1에서 홀전도체로 PTAA(polytriarylamine)를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예1과 동일한 방법으로 접합식 페로브스카이트 태양전지를 제조하였다.

[0154] 비교예1

[0155] 상기 실시예1과 같이 제1기판 및 제2기판을 형성한 뒤 접합하는 것이 아니라 각 구성요소를 순차적으로 적층하여 페로브스카이트 태양전지를 제조하였다.

[0156] 1) 투명전극 준비: 상기 실시예1과 동일

[0157] 2) 전자전달층(블록킹 전자전달층) 형성: 상기 실시예1과 동일

[0158] 3) 광흡수층 형성: 상기 실시예1과 동일

[0159] 4) 홀전도층 형성 및 상대전극 접합: 홀전도체로 P3HT(poly-3-hexylthiophene), 용매로 톨루엔, 리튬염으로 Li-TFSI (Li-bis(trifluoromethanesulfonyl)imide), 첨가제로 부틸피리딘(t-butylpyridine)을 포함하는 용액을 상기 광흡수층 상에 떨어뜨리고 약 3000 RPM에서 10 초 동안 스핀 코팅하여 홀전도층을 형성하였다.

[0160] 상기 홀전도층 위에 2.5cm X 2.5cm 크기의 인듐산화주석(indium tin oxide, ITO)을 덮은 뒤 일정한 압력으로

압착한 상태로 60 ℃의 오븐에서 18 시간 동안 건조하여 용매를 천천히 증발시킴으로써 페로브스카이트 태양전지를 제조하였다.

[0161] 도 5는 본 비교예1의 방법으로 제조한 페로브스카이트 태양전지의 사진이다.

[0162] **비교예2**

[0163] 상기 비교예1에서 블록킹 전자전달층을 형성한 뒤, 상기 실시예2와 동일한 방법으로 다공성 전자전달층을 형성한 것을 제외하고는 상기 비교예1과 동일한 방법으로 페로브스카이트 태양전지를 제조하였다.

[0164] **실험예**

[0165] 상기 실시예1 내지 실시예8 및 비교예1 내지 비교예3의 페로브스카이트 태양전지의 투명전극의 한쪽 모서리를 잡고 들었을 때, 제1기관과 제2기관의 분리가 일어나지 않고 접합상태를 유지하는지 여부를 기준으로 접합 수율을 평가하였다. 그 결과는 이하의 표 1 및 표 2와 같다.

표 1

[0166]	구분	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5
	접합수율	20/20	20/20	19/20	19/20	19/20

표 2

[0167]	구분	실시예6	실시예7	실시예8	비교예1	비교예2
	접합수율	20/20	20/20	18/20	1/20	1/20

[0168] 상기 비교예1을 참조하면, 홀전도층을 형성할 때 끓는점이 낮은 톨루엔을 용매로 사용하면 반건조 상태를 만들기 어려워 접합 수율이 굉장히 떨어짐을 알 수 있다.

[0169] 반면에 실시예1 내지 실시예8을 참조하면, 본 발명과 같이 제1홀전달층 또는 제2홀전달층을 접합 매개체로서 반건조 상태로 형성하고, 제1용매와 제2용매를 적절히 선택함으로써 비증착식으로 제조하더라도 접합 수율이 굉장히 우수하여 내구성이 뛰어난 접합식 페로브스카이트 태양전지를 제조할 수 있음을 확인할 수 있다.

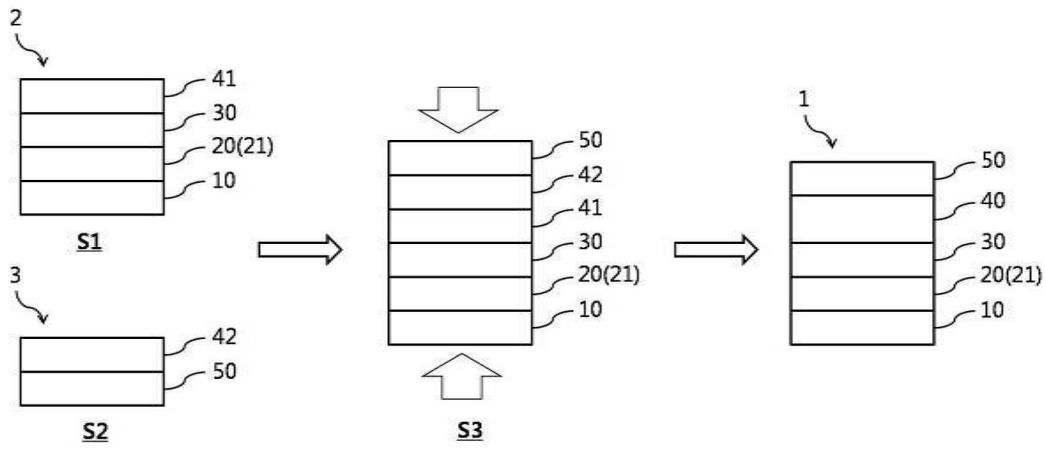
[0170] 이상으로 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명하였는바, 본 발명의 권리범위는 상술한 실시예에 한정되지 않으며, 다음의 특허청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 포함된다.

부호의 설명

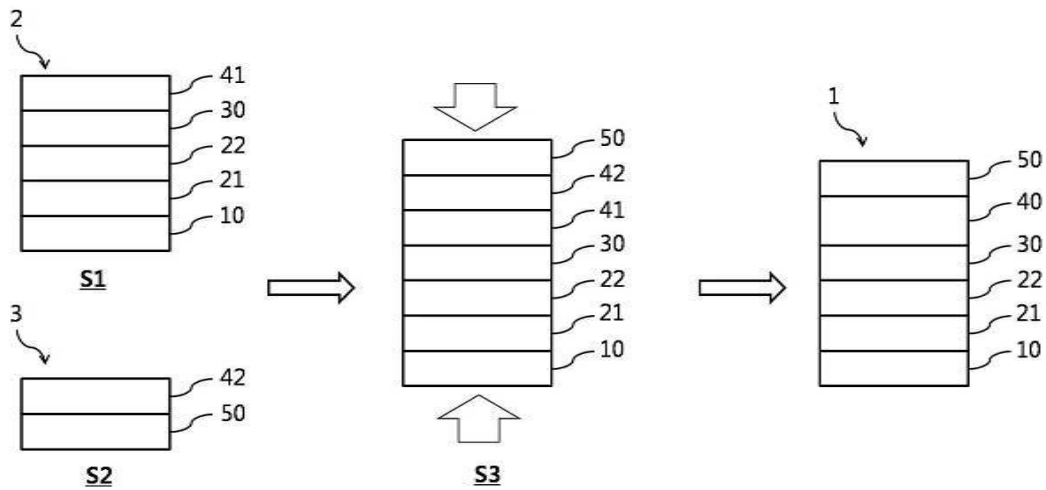
- [0171] 1:접합식 페로브스카이트 태양전지
 2:제1기관
 3:제2기관
 10:투명전극
 20:전자전달층 21:블록킹 전자전달층 22:다공성 전자전달층
 30:광흡수층
 40:홀전도층 41:제1홀전도층 42:제2홀전도층
 50:상대전극

도면

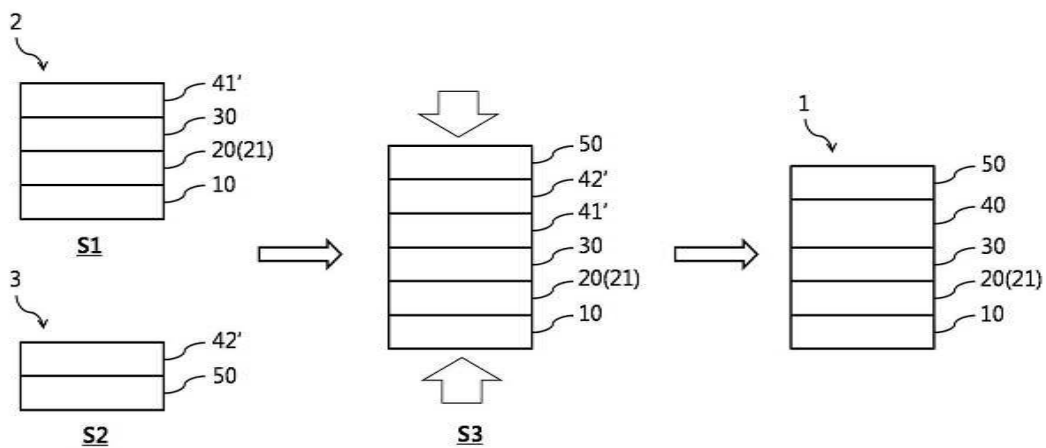
도면1



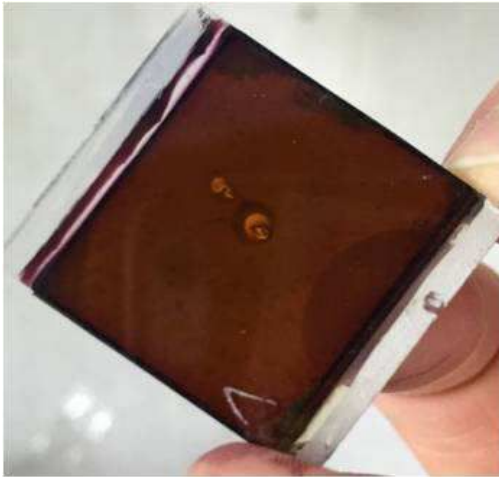
도면2



도면3



도면4



도면5

