(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0136027
(43) 공개일자 2024년09월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H10K 30/85 (2023.01) *C01B 15/04* (2006.01)
H10K 30/15 (2023.01) *H10K 30/40* (2023.01)
H10K 30/50 (2023.01) *H10K 30/81* (2023.01)
H10K 30/86 (2023.01) *H10K 71/12* (2023.01)
H10K 71/40 (2023.01)
(52) CPC특허분류
H10K 30/85 (2023.02)
C01B 15/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0029182
(22) 출원일자 2023년03월06일
심사청구일자 2023년03월06일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
임상혁
경기도 화성시 동탄순환대로21길 53, 1314동 301호(청계동, 롯데캐슬알바트로스)
기민정
충청남도 태안군 태안읍 시장7길 11-15(태안읍)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김연권

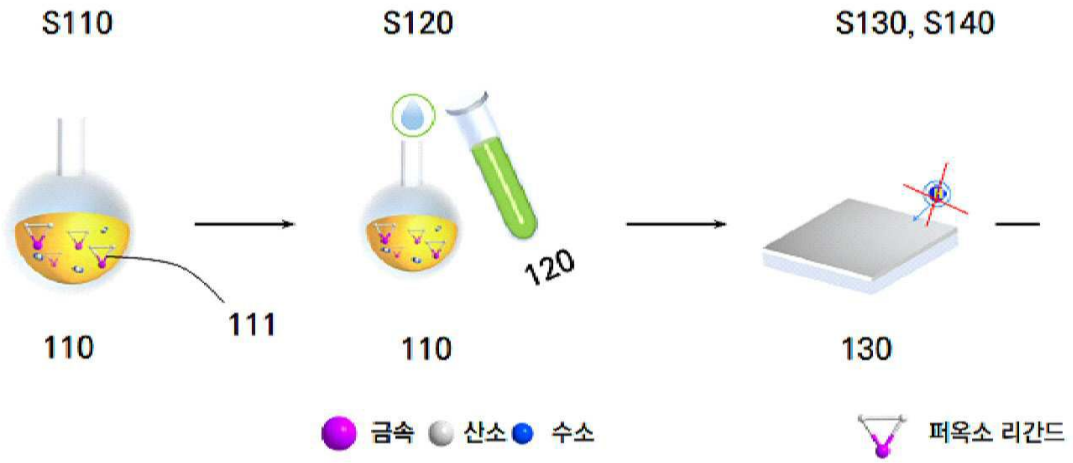
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **전자 전달층 용액의 제조 방법, 이를 이용한 전자 전달층의 제조 방법, 이를 통하여 제조된 전자 전달층, 이를 포함하는 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 페로브스카이트 태양전지**

(57) 요 약

본 발명은 전자 전달층 용액의 제조 방법, 이를 이용한 전자 전달층의 제조 방법, 이를 통하여 제조된 전자 전달층, 이를 포함하는 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 페로브스카이트 태양전지를 개시한다. 본 발명은 과산화수소 용액에 금속 삼산화물을 용해시켜 금속-퍼옥소 전구체를 포함하는 금속-퍼옥소 용액을 제조하는 단계; 상기 금속-퍼옥소 용액에 비양자성 용매를 혼합하여 전자 전달층 용액을 제조하는 단계; 상기 전자 전달층 용액을 기판 상에 코팅하는 단계; 및 상기 기판 상에 코팅된 전자 전달층 용액을 어닐링하여 전자 전달층을 형성하는 단계;를 포함하고, 상기 전자 전달층은 n형 금속 삼산화물을 포함하는 것을 특징으로 한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H10K 30/15 (2023.02)
H10K 30/40 (2023.02)
H10K 30/50 (2023.02)
H10K 30/81 (2023.02)
H10K 30/86 (2023.02)
H10K 71/12 (2023.02)
H10K 71/40 (2023.02)

(72) 발명자
이형준
경기도 용인시 수지구 수풍로 13, 103동 1204호(풍덕천동, 삼성래미안1차아파트)
박진경
서울특별시 종로구 난계로 241, 1411호(숭인동)
허진혁
서울특별시 성북구

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711154202
과제번호 2021R1A5A6002853
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 집단연구지원
연구과제명 결정기능화공정기술센터
기 여 율 1/4
과제수행기관명 경희대학교(국제캠퍼스)
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711174173
과제번호 2022R1A2C3004964
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
연구과제명 페로브스카이트 광전소자 한계효율 극복 연구
기 여 율 1/4
과제수행기관명 고려대학교
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711158211
과제번호 2022R1C1C2008126
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
연구과제명 실내 인공광을 이용하는 친환경 광 발전/저장 융합 소자 개발
기 여 율 1/4
과제수행기관명 고려대학교
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711173160
과제번호 2022M3H4A1A03074093
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 나노소재기술개발
연구과제명 1.4 eV 이하 저 밴드갭 페로브스카이트 광흡수층을 이용한 초고효율 태양전지 소자 및 대면적 모듈 개발
기 여 율 1/4
과제수행기관명 한국과학기술원
연구기간 2022.04.21 ~ 2022.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

과산화수소 용액에 금속 삼산화물을 용해시켜 금속-퍼옥소 전구체를 포함하는 금속-퍼옥소 용액을 제조하는 단계; 및

상기 금속-퍼옥소 용액에 비양자성 용매를 혼합하여 전하 전달층 용액을 제조하는 단계;

를 포함하고,

상기 전하 전달층 용액은 n형 금속 삼산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전하 전달층 용액의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속-퍼옥소 전구체는 상기 어닐링에 의해 열분해되어 n형 금속 삼산화물이 형성되는 것을 특징으로 하는 전하 전달층 용액의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속-퍼옥소 용액의 농도는 0.1 중량% 내지 90중량% 인 것을 특징으로 하는 전하 전달층 용액의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속-퍼옥소 용액을 제조하는 단계는, 상기 금속-퍼옥소 용액을 냉각시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전하 전달층 용액의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 전자 전달층 용액의 농도는 0.001 중량% 내지 50 중량% 인 것을 특징으로 하는 전하 전달층 용액의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 금속 삼산화물은 몰리브덴(Mo), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 바나듐(V), 나이오븀(Nb), 텅스텐(W), 레늄(Re) 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 전하 전달층 용액의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 비양자성 용매는 아세토니트릴, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부틸로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라히드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸 및 프로피온산 에틸 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 전하 전달층 용액의 제조방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 전하 전달층 용액의 제조방법으로 전하 전달층 용액을 제조하는 단계;

상기 전자 전달층 용액을 기판 상에 코팅하는 단계; 및

상기 기판 상에 코팅된 전자 전달층 용액을 어닐링하여 전자 전달층을 형성하는 단계;

를 포함하고,

상기 전자 전달층은 n형 금속 삼산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전자 전달층의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 기판 상에 코팅된 전자 전달층 용액을 어닐링하는 단계는, 어닐링 온도가 50℃ 내지 700℃인 것을 특징으로 하는 전자 전달층의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 기판 상에 코팅된 전자 전달층 용액을 어닐링하여 전자 전달층을 형성하는 단계는, 상기 전자 전달층 상에 보조 전자 전달층을 형성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전자 전달층의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 보조 전자 전달층은 주석 산화물(SnO_2), 티타늄 산화물(TiO_2), 지르코늄 산화물(ZrO 또는 ZrO_3), 알루미늄 산화물(Al_2O_3), 아연 산화물(ZnO), 텅스텐 산화물(WO_3), 니오븀 산화물(Nb_2O_5), 마그네슘 산화물(MgO), 철 산화물(Fe_2O_3), 인듐 산화물(In_2O_3), 스트론튬 티타네이트($TiSrO_3$), 바륨 티타네이트($BaTiO_3$) 및 바륨스테네이트($BaSnO_3$) 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 전자 전달층의 제조방법.

청구항 12

제8항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 전자 전달층의 제조방법으로 제조되고,

n형 금속 삼산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전자 전달층.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 전자 전달층의 일함수는 3 eV 내지 5 eV 인 것을 특징으로 하는 전자 전달층.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 전자 전달층은 상부에 형성되는 보조 전자 전달층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전자 전달층.

청구항 15

하부 전극 상에 형성되고, 제8항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 전자 전달층의 제조방법을 이용하여 전자 전달층을 형성하는 단계;

상기 전자 전달층 상에 페로브스카이트 광활성층을 형성하는 단계;

상기 페로브스카이트 광활성층 상에 정공 전달층을 형성하는 단계; 및

상기 정공 전달층 상에 상부 전극을 형성하는 단계;

를 포함하고,

상기 전자 전달층은 n형 금속 삼산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 전자 전달층을 형성하는 단계는, 상기 전자 전달층 상에 보조 전자 전달층을 형성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법.

청구항 17

하부 전극 상에 형성된 전자 전달층;

상기 전자 전달층 상에 형성된 페로브스카이트 광활성층;

상기 페로브스카이트 광활성층 상에 형성된 정공 전달층; 및

상기 정공 전달층 상에 형성된 상부 전극;

을 포함하고,

상기 전자 전달층은 제8항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 전자 전달층의 제조방법으로 제조되고, n형 금속 삼산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 태양전지.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 페로브스카이트 태양전지는 상기 전자 전달층과 상기 페로브스카이트 광활성층 사이에 보조 전자 전달층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 태양전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전자 전달층 용액의 제조 방법, 이를 이용한 전자 전달층의 제조 방법, 이를 통하여 제조된 전자 전달층, 이를 포함하는 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 페로브스카이트 태양전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 본 발명은 금속-퍼옥소 용액 기반 박막 공정에서 비양자성 용매를 사용하여 전자 선택성을 갖는 n형 금속 삼산화물을 제조할 수 있는 전자 전달층 용액의 제조 방법, 이를 이용한 전자 전달층의 제조 방법, 이를 통하여 제조된 전자 전달층, 이를 포함하는 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 페로브스카이트 태양전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 화석 에너지의 고갈과 이의 사용에 의한 지구 환경적인 문제를 해결하기 위하여 태양 에너지, 풍력, 수력과 같은 재생 가능하며 청정한 대체 에너지원에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0004] 이중, 태양광으로부터 직접 전기적 에너지를 변화시키는 태양전지에 대한 관심이 크게 증가하고 있다. 여기서, 태양전지란 태양광으로부터 광 에너지를 흡수하여 전자와 정공을 발생시키는 광기전 효과를 이용하여 전류-전압을 생성하는 전지를 의미한다.

[0005] 현재 광에너지 변환효율이 20%가 넘는 n-p 다이오드형 실리콘(Si) 단결정 기반 태양전지의 제조가 가능하여 실제 태양광 발전에 사용되고 있으며, 이보다 변환효율이 더 우수한 갈륨아세나이드(GaAs)와 같은 화합물 반도체를 이용한 태양전지도 있다. 그러나 이러한 무기 반도체 기반의 태양전지는 고효율화를 위하여 매우 고순도로 정제한 소재가 필요하므로 원소재의 정제에 많은 에너지가 소비되고, 원소재를 이용하여 단결정 또는 박막화하는 과정에 고가의 공정 장비가 요구되어 태양전지의 제조 비용을 낮게 하는데 한계가 있어 대규모적인 활용에 걸림돌이 되어 왔다.

[0006] 이에 따라, 태양전지를 저가로 제조하기 위해서 태양전지의 핵심 소재 또는 제조 공정의 비용을 대폭 감소시킬 필요가 있으며, 무기 반도체 기반 태양전지의 대안으로 저가의 소재와 공정으로 제조 가능한 염료감응태양전지와 유기태양전지가 활발히 연구되고 있다.

[0007] 염료감응태양전지(DSSC; dye-sensitized solar cell)는 1991년 스위스 로잔공대(EPFL)의 미카엘 그라첼(Michael Gratzel) 교수가 처음 개발에 성공하여 네이쳐지(Vol. 353, p. 737)에 소개되었다. 초기의 염료감응태양전지 구조는 빛과 전기가 통하는 투명전극필름 위에 다공성 광음극(photoanode)에 빛을 흡수하는 염료를 흡착한 후, 또 다른 전도성 유리 기판을 상부에 위치시키고 액체 전해질을 채운 간단한 구조로 되어 있다.

[0008] 현재까지 보고된 액체형 염료감응태양전지의 최고 효율은 약 20년 동안 11-12%에 머물고 있다. 액체형 염료감응태양전지의 효율은 상대적으로 높아 상용화 가능성이 있으나, 휘발성 액체 전해질에 의한 시간에 따른 안정성 문제와 고가의 루테늄(Ru)계 염료 사용에 의한 저가화에도 문제가 있다.

[0009] 한편, 1990년 중반부터 본격적으로 연구되기 시작한 유기태양전지(OPV; organic photovoltaic)는 전자 도너(electron donor, D 또는 종종 hole acceptor로 불림) 특성과 전자 받개(electron acceptor, A) 특성을 갖는 유기물들로 구성된다. 유기 분자로 이루어진 태양전지가 빛을 흡수하면 전자와 홀이 형성되는데 이것을 엑시톤(exiton)이라 한다. 엑시톤은 D-A 계면으로 이동하여 전하가 분리되고 전자는 전자 억셉터(electron acceptor)로, 홀은 전자 도너(electron donor)로 이동하여 광전류가 발생한다.

[0010] 전자 도너에서 발생한 엑시톤이 통상 이동할 수 있는 거리는 10 nm 안팎으로 매우 짧기 때문에 광활성 유기물질을 두껍게 쌓을 수 없어 광흡수도가 낮아 효율이 낮았다. 그러나, 최근에는 계면에서의 표면적을 증가시키는 소위 BHJ(bulk heterojuction) 개념의 도입과 넓은 범위의 태양광 흡수에 용이한 밴드갭이 작은 전자 도너 유기물의 개발과 함께 효율이 크게 증가하여, 8%가 넘는 효율을 가진 유기 태양전지가 보고 되고 있다(Advanced Materials, 23 (2011) 4636).

[0011] 유기태양전지는 유기 재료의 손쉬운 가공성과 다양성, 낮은 단가로 인해 기존 태양전지와 비교하여 소자의 제작 과정이 간단하고, 따라서 기존의 태양전지에 비하여 저가 제조 단가의 실현이 가능하다. 그러나 유기태양전지는 BHJ의 구조가 공기 중의 수분이나 산소에 의해 열화되어 그 효율이 빠르게 저하되는, 즉 태양전지의 안정성

에 큰 문제가 있다. 이를 해결하기 위한 방법으로 완전한 실링 기술을 도입하여 안정성을 증가시킬 수 있으나, 가격이 올라가는 문제가 있다.

[0012] 이외에 순수한 무기물로 된 양자점이 아닌, 유무기 하이브리드 페로브스카이트(perovskite) 구조를 가진 물질을 염료감응태양전지의 염료 대신 사용하여 약 9%의 효율이 보고된 바 있다(Scientific Reports 2, 591).

[0013] 유무기 하이브리드 페로브스카이트는 광학적 및 전기적 특성이 우수하고 가격이 저렴하며 공정에서의 이용이 용이한 장점을 지닌 차세대 광흡수 물질이다. 특히, 최근 유무기 하이브리드 페로브스카이트 반도체는 기본적으로 화학 조성이 ABX_3이므로, 다양한 종류의 물질과의 합성이 용이하고, 저가의 재료비로 태양전지의 제작이 가능하여 궁극적인 차세대 태양전지 물질로 많은 관심을 받고 있다.

[0014] 또한, 페로브스카이트 태양전지는 유기태양전지와 같이 용액 공정이 가능하기 때문에 대면적 및 플랙서블 소자로의 다양한 활용이 가능하여 레이저나 발광전자소자와 같은 다양한 분야로의 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0015] 그러나, 페로브스카이트 태양전지는 중금속 Pb(납)을 사용하는 문제가 있고, 이온화합물 사용으로 수분/산소에 대한 취약성을 가지며, 낮은 열적 안정성, 고효율화 및 소자 효율 재현성이 낮고, 상용화를 위한 대면적화가 어렵다는 문제가 존재한다.

[0016] 따라서, 페로브스카이트 광전소자의 성능 저하 및 안정성 문제를 해결할 수 있는 전자 전달층의 개발이 절실히 요구되고 있으며, 상용화를 위한 대면적화가 가능한 공정 기술 개발이 절실히 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0018] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제2022-0006264호, "페로브스카이트 태양전지의 제조방법 및 그로부터 제조된 페로브스카이트 태양전지"

(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 제2021-0060394호, "페로브스카이트막, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 광전소자"

발명의 내용

해결하려는 과제

[0019] 본 발명의 실시예는 금속-퍼옥소 용액 기반 박막 공정에서 비양자성 용매를 사용하여 중간 갭 상태를 억제하여 전자 선택성을 갖는 n형 금속 삼산화물을 제조할 수 있는 전자 전달층 용액의 제조 방법, 이를 이용한 전자 전달층의 제조 방법, 이를 통하여 제조된 전자 전달층, 이를 포함하는 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 페로브스카이트 태양전지를 제공하고자 한다.

[0020] 본 발명의 실시예는 전자 선택성을 갖는 n형 금속 삼산화물을 포함하는 전자 전달층과 보조 전자 전달층을 적층하여 전자 전달층의 전기전도도 및 전하 추출/수송 능력을 향상시킬 수 있는 전자 전달층 용액의 제조 방법, 이를 이용한 전자 전달층의 제조 방법, 이를 통하여 제조된 전자 전달층, 이를 포함하는 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 페로브스카이트 태양전지를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0022] 본 발명의 실시예에 따른 전하 전달층 용액의 제조방법은 과산화수소 용액에 금속 삼산화물을 용해시켜 금속-퍼옥소 전구체를 포함하는 금속-퍼옥소 용액을 제조하는 단계; 및 상기 금속-퍼옥소 용액에 비양자성 용매를 혼합하여 전하 전달층 용액을 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 전하 전달층 용액은 n형 금속 삼산화물을 포함한다.

[0023] 상기 금속-퍼옥소 전구체는 상기 어닐링에 의해 열분해되어 n형 금속 삼산화물이 형성될 수 있다.

[0024] 상기 금속-퍼옥소 용액의 농도는 0.1 중량% 내지 90중량 일 수 있다.

[0025] 상기 금속-퍼옥소 용액을 제조하는 단계는, 상기 금속-퍼옥소 용액을 냉각시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0026] 상기 전자 전달층 용액의 농도는 0.001 중량% 내지 50 중량% 일 수 있다.

[0027] 상기 금속 삼산화물은 몰리브덴(Mo), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 바나듐(V), 나이오븀(Nb), 텅스텐(W), 레늄(Re) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0028] 상기 비양자성 용매는 아세토니트릴, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부틸로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라히드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸 및 프로피온산 에틸 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0029] 본 발명의 실시예에 따른 전자 전달층의 제조방법은 본 발명의 실시예에 따른 전하 전달층 용액의 제조방법으로 전하 전달층 용액을 제조하는 단계; 상기 전자 전달층 용액을 기판 상에 코팅하는 단계; 및 상기 기판 상에 코팅된 전자 전달층 용액을 어닐링하여 전자 전달층을 형성하는 단계;를 포함하고, 상기 전자 전달층은 n형 금속 삼산화물을 포함한다.

[0030] 상기 기판 상에 코팅된 전자 전달층 용액을 어닐링하는 단계는, 어닐링 온도가 50℃ 내지 700℃일 수 있다.

[0031] 상기 기판 상에 코팅된 전자 전달층 용액을 어닐링하여 전자 전달층을 형성하는 단계는, 상기 전자 전달층 상에 보조 전자 전달층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0032] 상기 보조 전자 전달층은 주석 산화물(SnO_2), 티타늄 산화물(TiO_2), 지르코늄 산화물(ZrO 또는 ZrO_3), 알루미늄 산화물(Al_2O_3), 아연 산화물(ZnO), 텅스텐 산화물(WO_3), 니오븀 산화물(Nb_2O_5), 마그네슘 산화물(MgO), 철 산화물(Fe_2O_3), 인듐 산화물(In_2O_3), 스트론튬 티타네이트($TiSrO_3$), 바륨 티타네이트($BaTiO_3$) 및 바륨스테네이트($BaSnO_3$) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0033] 본 발명의 실시예에 따른 전자 전달층은 본 발명의 실시예에 따른 전자 전달층의 제조방법으로 제조되고, n형 금속 삼산화물을 포함한다.

[0034] 상기 전자 전달층의 일함수는 3 eV 내지 5 eV 일 수 있다.

[0035] 상기 전자 전달층은 상부에 형성되는 보조 전자 전달층을 더 포함할 수 있다.

[0036] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법은 하부 전극 상에 형성되고, 본 발명의 실시예에 따른 전자 전달층의 제조방법을 이용하여 전자 전달층을 형성하는 단계; 상기 전자 전달층 상에 페로브스카이트 광활성층을 형성하는 단계; 상기 페로브스카이트 광활성층 상에 정공 전달층을 형성하는 단계; 및 상기 정공 전달층 상에 상부 전극을 형성하는 단계;를 포함하고, 상기 전자 전달층은 n형 금속 삼산화물을 포함한다.

[0037] 상기 전자 전달층을 형성하는 단계는, 상기 전자 전달층 상에 보조 전자 전달층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0038] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지는 하부 전극 상에 형성된 전자 전달층; 상기 전자 전달층 상에 형성된 페로브스카이트 광활성층; 상기 페로브스카이트 광활성층 상에 형성된 정공 전달층; 및 상기 정공 전달층 상에 형성된 상부 전극;을 포함하고, 상기 전자 전달층은 본 발명의 실시예에 따른 전자 전달층의 제조방법으로 제조되고, n형 금속 삼산화물을 포함한다.

[0039] 상기 페로브스카이트 태양전지는 상기 전자 전달층과 상기 페로브스카이트 광활성층 사이에 보조 전자 전달층을 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0041] 본 발명의 실시예에 따르면, 금속-퍼옥소 용액 기반 박막 공정에서 비양자성 용매를 사용하여 중간 갭 상태를 억제하여 전자 선택성을 갖는 n형 금속 삼산화물을 제조할 수 있는 전자 전달층 용액의 제조 방법, 이를 이용한 전자 전달층의 제조 방법, 이를 통하여 제조된 전자 전달층, 이를 포함하는 페로브스카이트 태양전지의 제조 방

법 및 이를 통하여 제조된 페로브스카이트 태양전지를 제공할 수 있다.

[0042] 본 발명의 실시예는 전자 선택성을 갖는 n형 금속 삼산화물을 포함하는 전자 전달층과 보조 전자 전달층을 적층하여 전자 전달층의 전기전도도 및 전하 추출/수송 능력을 향상시킬 수 있는 전자 전달층 용액의 제조 방법, 이를 이용한 전자 전달층의 제조 방법, 이를 통하여 제조된 전자 전달층, 이를 포함하는 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 페로브스카이트 태양전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0044] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 전자 전달층 용액의 제조방법 및 본 발명의 실시예에 따른 전자 전달층의 제조방법을 도시한 개략도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지를 도시한 개략도이다.

도 3a는 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 태양전지의 단면 주사 전자 현미경 측정 결과를 도시한 이미지이고, 도 3b는 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 태양전지의 에너지 밴드 다이어그램이다.

도 4는 상이한 어닐링 온도에서 어닐링된 Mo-퍼옥소 용액(MP-stock) 및 ACN으로 희석된 Mo-퍼옥소(Mo-peroxo) 용액(MP-ACN)의 푸리에 변환 적외선(Fourier transform infrared; FTIR) 스펙트럼을 도시한 그래프이며, 도 5는 300℃의 어닐링 온도에서 제조된 본 발명의 실시예 1에 따른 전자 전달층의 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) 분석 결과를 도시한 그래프이다.

도 6은 다양한 어닐링 온도에서 제조된 본 발명의 실시예 1에 따른 전자 전달층의 X선 회절(X-ray diffraction; XRD) 패턴을 도시한 그래프이다.

도 7은 100℃의 어닐링 온도에서 어닐링된 본 발명의 실시예 1에 따른 전자 전달층의 패턴 및 전계 방출 주사 전자 현미경(pattern and field emission scanning electron microscope; FE-SEM) 측정 결과를 도시한 이미지이고, 도 8은 300℃의 어닐링 온도에서 어닐링된 본 발명의 실시예 1에 따른 전자 전달층의 패턴 및 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM) 측정 결과를 도시한 이미지이다.

도 9는 비교예 1에 따른 전자 전달층(SnO_2) 및 본 발명의 실시예 1에 따른 전자 전달층(MoO_3-ACN)의 자외선-가시광선(ultraviolet-visible; UV-vis) 흡수 스펙트럼 및 자외선 광전자 분광법(ultraviolet photoelectron spectroscopy; UPS) 스펙트럼을 도시한 그래프이고, 도 10은 2차 전자 차단 에너지(secondary electron cut-off energy)를 도시한 그래프이며, 도 11은 가전자대 에너지(valence band energy)를 도시한 그래프이다.

도 12는 비교예 2에 따른 페로브스카이트 태양전지 및 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 태양전지의 전류-전압(I-V) 측정 결과를 도시한 그래프이다.

도 13은 유리 기판(Perovskite), 비교예 2에 따른 페로브스카이트 태양전지(Control) 및 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 태양전지(MSE)의 정적 광발광(static photoluminescence ; PL) 스펙트럼을 도시한 그래프이고, 도 14는 유리(bare glass), 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 태양전지 및 비교예 2에 따른 페로브스카이트 태양전지에서 페로브스카이트 필름의 시간 분해 광발광(time-resolved photoluminescence; TRPL) 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

도 15는 비교예 2에 따른 페로브스카이트 태양전지 및 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 태양전지의 전류밀도-전압(J-V) 측정 결과를 도시한 그래프이고, 도 16은 안정화 전력 출력(stabilized power output ; SPO) 측정 결과를 도시한 그래프이며, 도 17은 외부 양자 효율(external quantum efficiency ; EQE) 스펙트럼과 통합 단락 전류 밀도(integrated short-circuit current density ; Jsc)를 도시한 그래프이고, 도 18은 C^{-2}-V 분석 결과를 도시한 그래프이며, 도 19는 과도 광전류(transient photocurrent; TPC) 측정 결과를 도시한 그래프이고, 도 20은 과도 광전압(transient photovoltage; TPV) 측정 결과를 도시한 그래프이며, 도 21은 개방회로 조건에서 측정된 Nyquist 플롯을 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0045] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.

[0046] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[0047] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(aspect) 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.

[0048] 또한, '또는'이라는 용어는 배타적 논리합 'exclusive or'이기보다는 포함적인 논리합 'inclusive or'를 의미한다. 즉, 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 'x가 a 또는 b를 이용한다'라는 표현은 포함적인 자연 순열들(natural inclusive permutations) 중 어느 하나를 의미한다.

[0049] 또한, 본 명세서 및 청구항들에서 사용되는 단수 표현("a" 또는 "an")은, 달리 언급하지 않는 한 또는 단수 형태에 관한 것이라고 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 일반적으로 "하나 이상"을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.

[0050] 아래 설명에서 사용되는 용어는, 연관되는 기술 분야에서 일반적이고 보편적인 것으로 선택되었으나, 기술의 발달 및/또는 변화, 관례, 기술자의 선호 등에 따라 다른 용어가 있을 수 있다. 따라서, 아래 설명에서 사용되는 용어는 기술적 사상을 한정하는 것으로 이해되어서는 안 되며, 실시예들을 설명하기 위한 예시적 용어로 이해되어야 한다.

[0051] 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 설명 부분에서 상세한 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 아래 설명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌 그 용어가 가지는 의미와 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 이해되어야 한다.

[0052] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.

[0053] 한편, 본 발명의 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는, 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고, 본 명세서에서 사용되는 용어(terminology)들은 본 발명의 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.

[0055] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 전자 전달층 용액의 제조방법 및 본 발명의 실시예에 따른 전자 전달층의 제조방법을 도시한 개략도이다.

[0056] 본 발명의 실시예에 따른 전자 전달층 용액의 제조방법은 과산화수소 용액에 금속 삼산화물을 용해시켜 금속-퍼옥소 전구체(111)를 포함하는 금속-퍼옥소 용액(110)을 제조하는 단계(S110) 및 금속-퍼옥소 용액(110)에 비양자성 용매(120)를 혼합하여 전자 전달층 용액을 제조하는 단계(S120)를 포함한다.

[0057] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 전자 전달층 용액의 제조방법은 금속-퍼옥소 용액(110) 기반 박막 공정에서 비양자성 용매(120)를 사용하여 중간 갭 상태를 억제하여 전자 선택성을 갖는 n형 금속 삼산화물을 포함하는 전자 전달층(130)을 제조할 수 있다.

[0059] 먼저, 본 발명의 실시예에 따른 전자 전달층 용액의 제조방법은 과산화수소 용액에 금속 삼산화물을 용해시켜 금속-퍼옥소 전구체(111)를 포함하는 금속-퍼옥소 용액(110)을 제조하는 단계(S110)를 진행한다.

[0060] 금속 삼산화물은 벌크 금속 삼산화물일 수 있다. 상기 벌크 금속 삼산화물의 크기는 제한을 받지 아니하며, 벌크 금속 삼산화물이 용해되어 금속-퍼옥소 전구체(111)를 형성하면 된다. 만약, 벌크 금속 삼산화물이 매우 클 경우, 파쇄하여 사용할 수 있으며, 통상적으로 수 nm 내지 수백 마이크로 크기의 입자를 사용할 수 있다.

[0061] 금속 삼산화물은 4족 금속, 5족 금속, 6족 금속 및 7 족 금속 중 적어도 어느 하나를 포함하는 전이 금속을 포

함할 수 있다.

[0062] 예를 들어, 금속 삼산화물은 몰리브덴(Mo), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 바나듐(V), 나이오븀(Nb), 텅스텐(W) 및 레늄(Re) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0063] 금속 삼산화물은 과산화수소와 반응하여 금속-퍼옥소 전구체(111)를 형성할 수 있다.

[0064] 금속-퍼옥소 전구체(111)는 하기 식 1로 표시될 수 있다.

[0065] [식 1]

[0066] $MO_3H_2O_2$

[0067] (식 1에서, M은 몰리브덴(Mo), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 바나듐(V), 나이오븀(Nb), 텅스텐(W) 및 레늄(Re) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있음)

[0068] 금속-퍼옥소 용액(110)의 농도는 0.1 중량% 내지 90중량% 일 수 있고, 금속-퍼옥소 용액(110)의 농도가 0.1 중량% 미만이면, 금속-퍼옥소 용액(110)의 농도가 낮아 희석을 통한 전자 전달체 제작 시 균일 박막의 형성이 어려운 문제가 있고, 90 중량% 를 초과하면, 금속 삼산화물이 완전하게 금속-퍼옥소 용액(110)으로 용해되지 못하는 문제가 있다.

[0069] 실시예에 따라, 금속-퍼옥소 용액(110)을 제조하는 단계(S110)는 금속-퍼옥소 용액(110)을 냉각시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0070] 냉각 온도는 -20 ℃ 내지 50 ℃ 일 수 있고, 냉각 온도가 -20 ℃ 미만이면 금속-퍼옥소 전구체(111)가 얼어 용액 공정이 용이하지 않은 문제가 있고, 50 ℃를 초과하면 퍼옥소 기가 시간에 따라 분해되거나 이를 통해 생성된 입자가 응집되어 장기 보관 안정성이 낮아지는 문제가 있다.

[0071] 이 후, 본 발명의 실시예에 따른 전자 전달층 용액의 제조방법은 금속-퍼옥소 용액(110)에 비양자성 용매(120)를 혼합하여 전자 전달층 용액을 제조하는 단계(S120)를 진행한다.

[0072] 금속 삼산화물로 몰리브덴 삼산화물(MoO_3)가 사용되는 경우, 종래의 몰리브덴 삼산화물의 박막 공정은 산소 결핍(oxygen deficiency)으로 인한 갭 상태(gap state)를 제어하는 것이 어렵기 때문에 전자소자에서 산소결핍 관련 채널(oxygen deficiency-related channel)을 통해 정공 선택성을 갖는 정공 수송층 물질로 사용되었다.

[0073] 예를 들어, 몰리브덴 삼산화물 박막을 진공 증착 공정으로 제조하는 경우, 진공 증발 시 부분 해리로 산소 결핍 몰리브덴 삼산화물(MoO_{3-x})을 생성할 수 있고, 진공 증착 공정(vacuum deposition processe)은 연속 롤투롤에 적합하지 않아 공정 비용이 증가되는 문제가 있다.

[0074] 또한, 진공 증착 공정 외에도 용액 공정으로 몰리브덴 삼산화물을 제조하는 다양한 기술들이 연구되었으나, 나노 입자의 응집으로 인해 박막의 품질이 나빠지거나, 산소 결핍 몰리브덴 삼산화물(MoO_{3-x})을 초래하여 정공 선택성을 갖는 정공 수송층 물질이 제조되었다.

[0075] 또한, 용액 공정으로 제조 시, 양성자 용매(protic solvent)를 사용하면 양성자 용매가 산성 매질에서 환원제 및 양성자 삽입 소스로 작용하기 때문에 산소 결핍 및 양성자 삽입에 의해 유도된 갭 상태를 쉽게 생성할 수 있고, 양성자화된 불안정한 중간 물질(양성자화된 $MoO_3(HxMoO_3)$)을 형성하여 쉽게 해리되어 열에 의해 산소 공공(oxygen vacancies)을 형성하는 문제가 있다. 따라서, 불안정한 중간 물질을 포함하는 용액에서 H^+ 이온을 제거하고 추가적인 진공 어닐링을 진행하여 MoO_3 박막으로 제조하나, 여전히 정공 선택성을 갖는 정공 수송층 물질로 제조되는 문제가 있다.

[0076] 반면, 본 발명의 실시예에 따른 전자 전달층 용액의 제조방법은 금속-퍼옥소 용액(110)에 양성자를 제공하지 않는 비양자성 용매(120)를 혼합하여 전자 전달층 용액을 제조하기 때문에 손쉬운 용액 처리 방법으로 전자 선택성을 갖는 전자 전달 물질을 제조할 수 있다.

[0077] 비양자성 용매(120)는 금속-퍼옥소 용액과의 충분한 용해도 및 비반응성을 제공할 뿐만 아니라 적절한 표면 장력으로 인해 박막의 품질을 향상시킬 수 있고, 이를 위해, 과산화 수소:비양자성 용매의 부피비는 9:1 내지 1:100일 수 있고, 부피비가 9:1 미만이면 혼합 용액에서 물이 지배적이게 되기 때문에 기판에 대한 표면장력이 높아 습윤성이 저하되어 전면 코팅이 어려운 문제가 있으며, 1:100를 초과하면 용해도가 감소하여 입자의 석출

이 발생하는 문제가 있다.

[0078] 또한, 기판의 젖음(wetting)은 코팅 용액의 표면 장력에 따라 조절되기 때문에 용액 처리에서 용매의 선택이 매우 중요하다.

[0079] 특히, 수성 코팅 시스템에서 물의 높은 표면 장력으로 인해 기판의 습윤성이 저하되는 경우가 많고, 첨가물이 없는 금속-퍼옥소 용액(110)은 물을 기본 용매로 포함하기 때문에 기판에 대해 코팅 특성이 좋지 않다, 따라서, 기판 상에 균일한 금속 삼산화물을 코팅하기 위해서는 적절한 보조 용매가 필요하다.

[0080] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 전자 전달층 용액의 제조방법은 보조 용매로 비양자성 용매(120)를 사용할 수 있다.

[0081] 보조용매는 수성 코팅 시스템에서 물의 높은 표면 장력을 낮추어 기판에 대한 습윤력을 높이기 위해 사용되기 때문에 물보다 낮은 70 mN m^{-1} -이하의 표면장력을 가져야 하며, 바람직하게는, 20 mN m^{-1} 내지 60 mN m^{-1} 일 수 있고, 표면장력이 60 mN m^{-1} 을 초과하면 접촉각이 커져 습윤력이 낮아지며 균일하고 조밀한 금속 삼산화물 박막을 수득할 수 없는 문제가 있다.

[0082] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 전자 전달층 용액의 제조방법은 희석 용매로 비양자성 용매(120)를 사용할 수 있다.

[0083] 기존에 사용되는 용매인 과산화수소수로 농도를 조절한다면 전체 용액의 표면장력을 낮출 수 없고, 과산화수소의 비율이 높아지면 특성 상 물로 산소로 분해가 쉽기 때문에 산소가 빠져나가 박막에 핀홀이 생성되는 문제가 있다.

[0084] 반면, 비양자성 용매(120)를 사용하는 희석 용매는 농도를 조절하여 적절한 전자 전달층의 두께를 얻기 위해 사용될 수 있고, 금속-퍼옥소 전구체(111)의 표면장력을 낮추어 기판에 원활한 코팅을 형성하기 위해 사용될 수 있다.

[0085] 전자 전달층 용액의 농도는 0.001 중량% 내지 50 중량% 일 수 있고, 전자 전달층 용액의 농도가 0.001 중량% 미만이면 농도가 낮아 균일한 전자전달층 박막을 형성하기 어려운 문제가 있고, 50 중량% 를 초과하면 겔화가 발생하여 용액 공정을 통한 박막을 형성할 수 없는 문제가 있다.

[0086] 비양자성 용매는 금속-퍼옥소 전구체(111)에 양성자를 제공하지 않는 용매일 수 있고, 끓는 점이 낮으며, 물과의 혼화성이 우수하며 적절한 표면 장력을 가질 수 있고, 예를 들어, 비양자성 용매는 아세토니트릴, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부틸로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라히드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸 및 프로피온산 에틸 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0087] 바람직하게는, 비양자성 용매(120)는 끓는점이 낮고 물과의 혼화성이 높은 아세토니트릴을 포함할 수 있다.

[0088] 예를 들어, 금속 삼산화물로 몰리브덴 삼산화물을 사용하고, 비양자성 용매(120)로 아세토니트릴(28 mN m^{-1})을 사용하면 수성 코팅 시스템에서 물(72 mN m^{-1})의 표면 장력을 낮추어 균일도가 높은 표면을 얻을 수 있으며, MoO_3 격자에 양성자를 제공하지 않기 때문에 중간 갭 상태가 억제되고, 산소 결핍 상태의 MoO_{3-x} 나 H_xMoO_3를 형성하는 다른 용액 처리 기반 방법들과 달리 전자 선택성이 있는 n 형 몰리브덴 삼산화물(MoO_3)을 제조할 수 있다.

[0089] 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에 따른 전자 전달층 용액의 제조 방법은 금속 삼산화물을 제조하는 기술을 포함하고 있으나, 이에 제한되지 않고, 금속 삼산화물이 아닌 금속 이산화물이 사용될 수 있다.

[0090] 예를 들어, 본 발명의 실시예에 따른 전자 전달층 용액의 제조 방법은 과산화수소 용액에 금속 산화물을 용해시켜 금속-퍼옥소 전구체(111)를 포함하는 금속-퍼옥소 용액(110)을 제조하는 단계(S110) 및 금속-퍼옥소 용액(110)에 비양자성 용매(120)를 혼합하여 전자 전달층 용액을 제조하는 단계(S120)를 포함하고, 전자 전달층 용액은 n형 금속 이산화물 및 n형 금속 삼산화물 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0092] 본 발명의 실시예에 따른 전자 전달층 용액의 제조 방법을 이용하여 본 발명의 실시예에 따른 전자 전달층을 제조할 수 있다.

[0093] 이하에서는, 본 발명의 실시예에 따른 전자 전달층의 제조 방법에 대해 상세히 설명하기로 한다. 다만, 본 발명의 실시예에 따른 전자 전달층의 제조 방법은 본 발명의 실시예에 따른 전자 전달층 용액의 제조 방법과 동일한 구성요소를 포함하고 있으므로, 동일한 구성 요소인 S110 및 S120에 대한 설명은 생략하기로 한다.

[0095] 본 발명의 실시예에 따른 전자 전달층의 제조방법은 과산화수소 용액에 금속 삼산화물을 용해시켜 금속-퍼옥소 전구체(111)를 포함하는 금속-퍼옥소 용액(110)을 제조하는 단계(S110), 금속-퍼옥소 용액(110)에 비양자성 용매(120)를 혼합하여 전자 전달층 용액을 제조하는 단계(S120), 전자 전달층 용액을 기판 상에 코팅하는 단계(S130) 및 기판 상에 코팅된 전자 전달층 용액을 어닐링하여 전자 전달층(130)을 형성하는 단계(S140)를 포함한다.

[0096] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 전자 전달층의 제조방법은 금속-퍼옥소 용액(110) 기반 박막 공정에서 비양자성 용매(120)를 사용하여 중간 갭 상태를 억제하여 전자 선택성을 갖는 n형 금속 삼산화물을 포함하는 전자 전달층(130)을 제조할 수 있다.

[0097] 본 발명의 실시예에 따른 전자 전달층 용액의 제조 방법을 진행한 이 후, 본 발명의 실시예에 따른 전자 전달층의 제조방법은 전자 전달층 용액을 기판 상에 코팅하는 단계(S130)를 진행한다.

[0098] 기판은 금속 산화물, 유리, 석영(Quartz), Al_2O_3, SiC, Si, GaAs, InP 및 폴리머 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0099] 금속 산화물은 불소 함유 산화주석(Fluorine doped Tin Oxide, FTO), 인듐 함유 산화주석(Indium doped Tin Oxide, ITO), 알루미늄 함유 산화아연(Al-doped Zinc Oxide, AZO) 및 인듐 함유 산화아연(Indium doped Zinc Oxide, IZO) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0100] 폴리머는 켑톤 호일, 폴리이미드(polyimide, PI), 폴리에테르술폰(polyethersulfone, PES), 폴리아크릴레이트(polyacrylate, PAR), 폴리에테르 이미드(polyetherimide, PEI), 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylene naphthalate, PEN), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET), 폴리페닐렌 설파이드(polyphenylene sulfide, PPS), 폴리아릴레이트(polyarylate), 폴리카보네이트(polycarbonate, PC), 셀룰로오스 트리아세테이트(cellulose triacetate, CTA) 및 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(cellulose acetate propionate, CAP) 중 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0101] 전자 전달층 용액의 코팅 방법은 스핀코팅, 스프레이코팅, 울트라스프레이코팅, 전기방사코팅, 슬롯다이코팅, 그라비아코팅, 바코팅, 롤코팅, 딥코팅, 쉬어코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 및 노즐 프린팅 중 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0102] 마지막으로, 본 발명의 실시예에 따른 전자 전달층의 제조방법은 기판 상에 코팅된 전자 전달층 용액을 어닐링하여 전자 전달층(130)을 형성하는 단계(S140)를 진행한다.

[0103] 금속-퍼옥소 전구체(111)는 어닐링에 의해 열분해되어 n형 금속 삼산화물로 전환될 수 있다.

[0104] 예를 들어, 금속-퍼옥소 전구체(111)에서 금속으로 몰리브덴을 사용하는 경우, 하기 식 1과 같이 n형 몰리브덴 삼산화물로 전환될 수 있다.

[0105] [식 1]

[0106] $$MoO_3 \cdot H_2O_2 \xrightarrow{\Delta} MoO_3 + H_2O + 1/2O_2$$

[0107] 기판 상에 코팅된 전자 전달층 용액을 어닐링하여 전자 전달층(130)을 형성하는 단계(S140)는 어닐링 온도가 50℃ 내지 700℃일 수 있고, 바람직하게는, 100℃ 내지 500℃ 일 수 있다.

[0108] 어닐링 온도는 각각의 퍼옥소 기가 분해되기 전과 열분해 이후 금속 삼산화물로 전환되는 온도에 해당하며, 어닐링 온도가 50℃ 미만이면 퍼옥소 기가 충분히 분해되지 않아 원하는 금속 삼산화물을 수득하기 어려운 문제가

있고, 700℃ 를 초과하면, 입자의 성장이 일어나서 균일한 박막을 얻기 어려운 단점이 있다.

[0109] 또한, 어닐링 온도의 최대값은 생성되는 금속 삼산화물의 녹는점 또는 승화점 이하일 수 있다.

[0110] 따라서, 전자 전달층(130)은 n형 금속 삼산화물을 포함할 수 있다.

[0111] 금속 삼산화물은 몰리브덴(Mo), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 바나듐(V), 나이오븀(Nb), 텅스텐(W), 레늄(Re) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0112] 전자 전달층(130)을 형성하는 단계(S140)는 전자 전달층(130) 상에 보조 전자 전달층을 형성하는 단계(S150)를 더 포함할 수 있다.

[0113] 용액코팅 방법 또는 증착 방법을 통해 형성될 수 있다.

[0114] 용액코팅 방법은 스핀코팅, 스프레이코팅, 울트라스프레이코팅, 전기방사코팅, 슬롯다이코팅, 그라비아코팅, 바코팅, 롤코팅, 딥코팅, 쉬어코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 및 노즐 프린팅 중 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0115] 증착 방법은 감압, 상압 또는 가압조건에서, 스퍼터링, 원자층증착, 화학기상증착, 열증착, 동시증발법 및 플라즈마 강화 화학기상증착 중 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0116] 본 발명의 실시예에 따른 전자 전달층의 제조방법은 전자 선택성을 갖는 n형 금속 삼산화물을 포함하는 전자 전달층(130)과 보조 전자 전달층을 적층하여 전자 전달 이중층을 형성함으로써, 전기전도도 및 전하 추출/수송 능력을 향상시킬 수 있다.

[0117] 보다 구체적으로, 본 발명의 실시예에 따른 전자 전달층의 제조방법은 전자 전달 이중층을 형성함으로써, 광전효과로 생성된 전자는 에너지 레벨이 낮은 쪽으로 이동하게 되며, 전하 전달층의 전도대 에너지 레벨에 따라 계단식으로 단계적으로 추출되어 전하 추출 과정에서 발생할 수 있는 에너지 손실과 재결합을 방지함으로써 전자 추출 과정을 용이하게 할 수 있다.

[0118] 또한, SnO_2 의 경우, 전도대 에너지 레벨이 페로브스카이트 활성층과 차이가 적어 전하 추출 시에 에너지 손실이 적으나 MoO_3 대비 낮은 전도성을 가지고, MoO_3의 경우 SnO_2 대비 전도대 에너지 레벨이 페로브스카이트 활성층과의 차이가 크기 때문에 전하 추출 시에 에너지 손실이 크게 발생하나, 높은 전도성을 띄게 되는데, 전자 전달 이중층을 형성함으로써, 추출 시 에너지 손실이 적고(SnO_2: 페로브스카이트 활성층과의 전도대에 더 근접함), 높은 전도성으로 인해 전하 수집이 용이(MoO_3: 높은 전도성)하여 재결합 저항을 크게 증가시키고, 소자에서 향상된 개방 전압을 구현할 수 있다.

[0119] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 전자 전달층의 제조방법은 n형 금속 삼산화물을 포함하는 전자 전달층(130)과 보조 전자 전달층을 적층하여 전자 전달 이중층을 형성함으로써, 빠른 고유 전자 이동성과 가시광선에서의 높은 투명도를 가질 수 있다.

[0120] 광전효과로 생성된 전자는 밴드 에너지 레벨이 낮은 쪽으로 흐르고, 페로브스카이트 태양전지는 전도대 에너지 레벨이 페로브스카이트 광활성층보다 낮은 n형 전자 전달층(130)을 활용하여 선택적으로 전자를 추출할 수 있다.

[0121] 이 때, 페로브스카이트 태양전지의 전도대 에너지 레벨과 전자 전달층(130)의 전도대 에너지 차이가 적을수록 에너지 손실이 적어, 높은 개방 전압 달성에 유리하기 때문에, 밴드 에너지 레벨 정렬은 전하 전달층(130)의 전도대 에너지 레벨을 계단식(cascade)으로 설정하여 단계적으로 추출되며 전하 추출 과정에서 발생할 수 있는 에너지 손실과 재결합을 방지할 수 있다.

[0122] 따라서, 전자 전달 이중층으로 추출 시, 에너지 손실이 적고(SnO_2: 페로브스카이트 광활성층과의 전도대에 더 근접함), 높은 전도성으로 인해 전하 수집이 용이(MoO_3: 높은 전도성)하여, 재결합 저항이 크게 증가하며, 소자에서 향상된 개방 전압을 구현할 수 있다.

[0123] 또한, 전자 전달층의 밴드 에너지 레벨은 페로브스카이트 광활성층 밴드 에너지 레벨에 따라 최적화될 수 있기 때문에, 전자 전달 이중층의 에너지 레벨은 -3.0 eV 내지 -5.0 eV 일 수 있고, 에너지 레벨이 너무 높으면 전자 추출에 불리하여 전류가 흐르지 않는 문제가 있고, 에너지 레벨이 너무 낮으면 재결합 및 에너지 손실이 크게 발생하여 전압 손실이 크게 발생하는 문제가 있다.

[0124] 보조 전자 전달층은 주석 산화물(SnO_2), 티타늄 산화물(TiO_2), 지르코늄 산화물(ZrO 또는 ZrO_3), 알루미늄 산화물(Al_2O_3), 아연 산화물(ZnO), 텅스텐 산화물(WO_3), 니오븀 산화물(Nb_2O_5), 마그네슘 산화물(MgO), 철 산화물(Fe_2O_3), 인듐 산화물(In_2O_3), 스트론튬 티타네이트($TiSrO_3$), 바륨 티타네이트($BaTiO_3$) 및 바륨스테네이트($BaSnO_3$) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0125] 실시예에 따라, 보조 전달층은 금속 이산화물 및 금속 삼산화물 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있고, 금속 이산화물 및 금속 삼산화물 중 적어도 어느 하나를 포함하는 보조 전달층은 본 발명의 실시예에 따른 전자 전달층 용액의 제조 방법을 이용하여 제조된 전자 전달층 용액을 이용하여 제조될 수 있다.

[0127] 본 발명의 실시예에 따른 전자 전달층의 제조방법을 통해 본 발명의 실시예에 따른 전자 전달층(130)이 제조될 수 있다.

[0128] 본 발명의 실시예에 따른 전자 전달층(130)은 n형 금속 삼산화물을 포함할 수 있다.

[0129] 기존 몰리브덴 삼산화물(MoO_{3-x}, $HyMoO_{3-x}$)은 산소결손 및 양성자 삽입에 의한 정공 선택성을 나타내어 태양전지의 정공 전달층으로 사용되나, 본 발명의 n형 금속 삼산화물은 중간 갭 상태를 억제하여 전자 선택성이 있는 n형 몰리브덴 삼산화물(MoO_3)로 전자 선택성을 가져 전자 전달층(130)으로 사용될 수 있다.

[0130] 전자 전달층(130)의 일함수는 페로브스카이트 광활성층의 밴드에 따라 조절될 수 있고, 전자 전달층의 전도대 에너지 레벨까지 설정이 가능하며, 전자 전달층(130)의 특성 및 특성 및 광흡수층 (전도대/밴드갭/가전도대)에 따라 조절될 수 있고, 바람직하게는, 전자 전달층(130)의 일함수는 3 eV 내지 5 eV 일 수 있고, 일함수가 5 eV를 초과하는 경우 페로브스카이트 광활성층과 에너지 레벨 정렬 시에 전자 추출이 어려워지는 문제가 있다.

[0131] 예를 들어, 전자 전달층(130)으로 몰리브덴 삼산화물을 사용하는 경우, 전자 전달층(130)의 일함수는 4.35 eV 내지 4.9 eV 일 수 있고, 일함수가 4.9 eV 를 초과하면 페로브스카이트 광활성층과 에너지 레벨 정렬 시에 전자 추출이 어려워지는 문제가 있다.

[0132] 전자 전달층(130)은 상부에 형성되는 보조 전자 전달층을 더 포함할 수 있다.

[0133] 본 발명의 실시예에 따른 전자 전달층(130)은 보조 전자 전달층을 더 포함하기 때문에, 전자 전달 이중층을 형성할 수 있다.

[0134] 전자 전달 이중층으로 추출 시 에너지 손실을 방지할 수 있고(SnO_2: 페로브스카이트 광활성층과의 전도대에 더 근접함), 높은 전도성으로 인해 전하 수집을 향상(MoO_3: 높은 전도성)시킬 수 있어, 재결합 저항이 크게 증가하며, 소자에서 향상된 개방 전압을 구현할 수 있다.

[0135] 예를 들어, SnO_{-2}는 적은 에너지 손실로 전자를 추출할 수 있고, MoO_3는 높은 전도성을 통해 전자 전달(transport)이 빠르기 때문에 재결합을 방지할 수 있다.

[0136] 보조 전자 전달층의 일함수는 페로브스카이트 광활성층의 밴드에 따라 조절될 수 있고, 보조 전자 전달층의 전도대 에너지 레벨까지 설정이 가능하며, 보조 전자 전달층의 특성 및 특성 및 광흡수층 (전도대/밴드갭/가전도대)에 따라 조절될 수 있고, 바람직하게는, 보조 전자 전달층의 일함수는 3 eV 내지 5 eV 일 수 있고, 일함수가 5 eV를 초과하는 경우 페로브스카이트 광활성층과 에너지 레벨 정렬 시에 전자 추출이 어려워지는 문제가 있다.

[0137] 예를 들어, 보조 전자 전달층으로 주석 산화물을 사용하는 경우, 보조 전자 전달층의 일함수는 4.17 eV 내지 4.9 eV 일 수 있고, 일함수가 4.9 eV 를 초과하면 페로브스카이트 광활성층과 에너지 레벨 정렬 시에 전자 추출이 어려워지는 문제가 있다.

[0138] 보조 전자 전달층은 페로브스카이트 광활성층으로부터 전하를 선택적으로 에너지 손실을 최소화하여 추출하는 역할을 하기 때문에, 페로브스카이트 광활성층의 전도대와 보조 전자 전달층의 전도대 에너지 레벨 차이가 적은 것이 바람직하고, 이에 따라 페로브스카이트 광활성층으로부터 전자 추출에 유리한 접합을 이룰 수 있다.

[0139] 또한, 전자 전달층(130)은 보조 전자 전달층이 추출한 전하를 전극으로 손실을 최소화하여 운반/전달 하는 역할을 하기 때문에, 전자 전달층(130)의 전도대 에너지 레벨은 보조 전자 전달층의 전도대 에너지 레벨과 투명 전극의 일함수 사이의 에너지 레벨을 값을 갖는 것이 바람직하며, 높은 전도성(보조 전자 전달층 대비)을 가져 추

출된 전자의 운반/전달 과정에 유리할 수 있다.

[0141] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지를 도시한 개략도이다.

[0142] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지는 하부 전극(210) 상에 형성된 전자 전달층(221), 전자 전달층(221) 상에 형성된 페로브스카이트 광활성층(230), 페로브스카이트 광활성층(230) 상에 형성된 정공 전달층(240) 및 정공 전달층(240) 상에 형성된 상부 전극(250)을 포함한다.

[0143] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지는 하부 전극(210) 상에 형성된 전자 전달층(221)을 포함한다.

[0144] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지는 하부 전극(210) 하부에 기판을 더 포함할 수 있다.

[0145] 하부 전극(210)은 전도성 전극, 특히 광의 투과를 향상시키기 위해 투명 전도성 전극이 바람직하다. 하부 전극(210)은 태양전지 분야에서 통상적으로 사용되는 전극 물질이면 사용 가능하다.

[0146] 하부 전극(210)은 예를 들어, 불소 함유 산화주석(Fluorine doped Tin Oxide, FTO), 인듐 함유 산화주석(Indium doped Tin Oxide, ITO), 알루미늄 함유 산화아연(Al-doped Zinc Oxide, AZO) 및 인듐 함유 산화아연(Indium doped Zinc Oxide, IZO) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0147] 전자 전달층(221)은 본 발명의 실시예에 따른 전자 전달층의 제조방법으로 제조되고, n형 금속 삼산화물을 포함할 수 있다.

[0148] n형 금속 삼산화물은 넓은 밴드갭(wide bandgap)과 높은 전도성을 가져 전자 전달에 유리하기 때문에, 높은 전도성을 바탕으로 하여 전극으로 전자를 효과적으로 전달하며 추출된 전하의 재결합을 방지할 수 있다. 더욱이, n형 금속 삼산화물을 포함하는 전자 전달층(221)을 보조 전자 전달층(222)과 함께 사용할 시, 캐스케이드 밴드 구조를 형성하여 높은 개방 전압을 달성할 수 있다.

[0149] 본 발명의 실시예에 따른 전자 전달층의 제조방법에서 기판으로 하부 전극(210)과 동일한 물질이 사용되는 경우, 본 발명의 실시예에 따른 전자 전달층의 제조방법을 통해 하부 전극(210)과 전자 전달층이 동시에 형성될 수 있다.

[0150] 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지는 전자 전달층(221)과 페로브스카이트 광활성층(230) 사이에 보조 전자 전달층(222)을 더 포함할 수 있다.

[0151] 전자 전달층(221)은 본 발명의 실시예에 따른 전자 전달층의 제조방법으로 제조되기 때문에, 본 발명의 실시예에 따른 전자 전달층의 제조방법과 동일한 구성 요소를 포함할 수 있고, 동일한 구성 요소에 대해서는 생략하기로 한다.

[0152] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지는 n형 금속 삼산화물을 포함하는 전자 전달층(221)을 포함함으로써 캐스케이드 밴드 구조의 페로브스카이트 태양전지를 제조할 수 있다.

[0153] 광전효과로 생성된 전자는 밴드 에너지 레벨이 낮은 쪽으로 흐르고, 페로브스카이트 태양전지는 전도대 에너지 레벨이 페로브스카이트 광활성층보다 낮은 n형 전자 전달층(221)을 활용하여 선택적으로 전자를 추출할 수 있다.

[0154] 이 때, 페로브스카이트 태양전지의 전도대 에너지 레벨과 전자 전달층(221)의 전도대 에너지 차이가 적을수록 에너지 손실이 적어, 높은 개방 전압 달성에 유리하기 때문에, 밴드 에너지 레벨 정렬은 전하 전달층(221)의 전도대 에너지 레벨을 계단식(cascade)으로 설정하여 단계적으로 추출되며 전하 추출 과정에서 발생할 수 있는 에너지 손실과 재결합을 방지할 수 있다.

[0155] 따라서, 전자 전달 이중층(221/222)으로 추출 시, 에너지 손실이 적고 (SnO_2: 페로브스카이트 광활성층과의 전도대에 더 근접함), 높은 전도성으로 인해 전하 수집이 용이(MoO_3: 높은 전도성)하여, 재결합 저항이 크게 증가하며, 소자에서 향상된 개방 전압을 구현할 수 있다.

[0156] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지는 전자 전달층(221) 상에 형성된 페로브스카이트 광활성층(230)을 포함한다.

[0157] 페로브스카이트 광활성층(230)은 전자(e)와 정공(h)을 분리시켜 전류를 만들어내는 광전변환층으로의 역할을 수

행할 수 있다.

[0158] 페로브스카이트 광활성층(230)은 하기 화학식 2로 표시되는 페로브스카이트 화합물을 포함할 수 있다.

[0159] [화학식 2]

[0160] $A_aM_mX_c$

[0161] (상기 화학식 2에서, A는 1가의 양이온이고, M은 2가 또는 3가의 금속 양이온이며, X는 1가의 음이온이고, M이 2가의 금속 양이온일 때 a+2b=c, M이 3가의 금속 양이온일 때 a+3b=c이며, a, b, c는 자연수이다.)

[0162] A는 $C_{1\sim24}$의 직쇄 또는 측쇄 알킬, 아민기($-NH_3$), 수산화기(-OH), 시아노기(-CN), 할로겐기, 니트로기(-NO), 메톡시기($-OCH_3$) 또는 이미다졸리움기가 치환된 $C_{1\sim24}$의 직쇄 또는 측쇄 알킬, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Fr^+, $Cu(I)^+$, $Ag(I)^+$ 및 $Au(I)^+$ 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0163] M은 Pb^{2+}, Sn^{2+}, Ge^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Ti^{2+}, Zr^{2+}, Hf^{2+}, Rf^{2+}, In^{3+}, Bi^{3+}, Co^{3+}, Sb^{3+}, Ni^{3+}, Al^{3+}, Ga^{3+}, Tl^{3+}, Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Fe^{3+}, Ru^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+} 및 Ti^{3+} 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0164] X는 F^-, Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, PF_6^-, 및 BF_4^- 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0165] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지는 페로브스카이트 광활성층(230) 상에 형성된 정공 전달층(240)을 포함한다.

[0166] 정공 전달층(240)은 P3HT (poly[3-hexylthiophene]), MDMO-PPV (poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxyl)]-1,4-phenylene vinylene), MEH-PPV (poly[2-methoxy-5-(2''-ethylhexyloxy)-p-phenylene vinylene]), P3OT (poly(3-octyl thiophene)), POT(poly(octyl thiophene)), P3DT (poly(3-decyl thiophene)), P3DDT (poly(3-dodecyl thiophene), PPV (poly(p-phenylene vinylene)), TFB (poly(9,9'-dioctylfluorene-co-N-(4-butylphenyl)diphenyl amine), Polyaniline, Spiro-MeOTAD ([2,22′ ,7,77′ -tetrkis (N,N-dipmethoxyphenylamine)-9,9,9′ -spirobi fluorine]), CuSCN, CuI, MoOx, VOx, NiOx, CuOx, 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-diethylhexyloxyl) 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-dioctylsilafluorene)-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-cobenzothiadiazole), PEDOT (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)), PEDOT:PSS, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate), PTAA (poly(triarylamine)), poly(4-butylphenyldiphenyl-amine), 4,4'-bis[N-(1-naphtyl)-N-phenylamino]-biphenyl (NPD), 비스(N-(1-나프틸-n-페닐))벤지딘(α-NPD), N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐-벤지딘 (NPB), N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-1,1'-디페닐-4,4'-디아민 (TPD), 구리 프탈로시아닌(CuPc), 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐아미노)트리페닐아민(m-MTDATA), 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐아미노)페녹시벤젠(m-MTDAPB), 스타버스트(starburst)형 아민류인 4,4',4"-트리(N-카바졸릴)트리페닐아민(TCTA), 4,4',4"-트리스(N-(2-나프틸)-N-페닐아미노)-트리페닐아민(2-TNATA) 및 이들의 공중합체에서 적어도 하나 이상 선택될 수 있으나, 상기 물질들에 한정되는 것은 아니다.

[0167] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지는 정공 전달층(240) 상에 형성된 상부 전극(250)을 포함한다.

[0168] 상부 전극(250)은 전도성 전극, 특히 광의 투과를 향상시키기 위해 투명 전도성 전극이 바람직하다. 상부 전극(250)은 태양전지 분야에서 통상적으로 사용되는 전극 물질이면 사용 가능하다.

[0169] 상부 전극(250)은 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 구리(Cu), 알루미늄(Al), 탄소(C), 황화코발트(CoS), 황화구리(CuS) 및 산화니켈(NiO) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않고, 금속, 투명 전도성 산화물 또는 통상적으로 사용되는 후면 전극 물질이 포함될 수 있다.

[0171] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법은 하부 전극 상에 형성되고, 본 발명의 실시예에 따른 전자 전달층의 제조방법을 이용하여 전자 전달층을 형성하는 단계(S210), 전자 전달층 상에 페로브스카이트 광활성층을 형성하는 단계(S220), 페로브스카이트 광활성층 상에 정공 전달층을 형성하는 단계(S230) 및 정공 전달층 상에 상부 전극을 형성하는 단계(S240)를 포함한다.

[0172] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법은 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지와 동일한 구성요소를 포함할 수 있고, 동일한 구성 요소에 대한 설명은 생략하기로 한다.

[0173] 먼저, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법은 하부 전극 상에 형성되고, 본 발명의 실시예에 따른 전자 전달층의 제조방법을 이용하여 전자 전달층을 형성하는 단계(S210)를 진행한다.

[0174] 따라서, 전자 전달층은 n형 금속 삼산화물을 포함할 수 있다.

[0175] 전자 전달층을 형성하는 단계(S210)는 수소화/환원으로 유도되는 갭 상태를 억제하여 전자 선택성이 있는 n형 금속 삼산화물을 포함하는 전자 전달층을 제조할 수 있다.

[0176] 실시예에 따라, 전자 전달층을 형성하는 단계(S210)는 전자 전달층 상에 보조 전자 전달층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0177] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 전자 전달층의 제조방법은 전자 전달 이중층을 형성할 수 있다.

[0178] n형 금속 삼산화물을 포함하는 전자 전달층은 제1 전자 전달층일 수 있고, 보조 전자 전달층은 제2 전자 전달층일 수 있다.

[0179] 제2 전자 전달층은 용액코팅 방법 또는 증착 방법을 통해 형성될 수 있다.

[0180] 용액코팅 방법은 스핀코팅, 스프레이코팅, 울트라스프레이코팅, 전기방사코팅, 슬롯다이코팅, 그라비아코팅, 바코팅, 롤코팅, 딥코팅, 쉬어코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 및 노즐 프린팅 중 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0181] 증착 방법은 감압, 상압 또는 가압조건에서, 스퍼터링, 원자층증착, 화학기상증착, 열증착, 동시증발법 및 플라즈마 강화 화학기상증착 중 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0182] 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지는 하부 전극 상에 플라즈마 처리 및 UV 처리 중 적어도 어느 하나를 진행하여 습윤성을 향상시킬 수 있다.

[0183] 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지는 기판 상에 하부 전극을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0184] 하부 전극은 기판 상에 용액코팅 방법 또는 증착 방법을 통해 형성될 수 있다.

[0185] 이 후, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법은 전자 전달층 상에 페로브스카이트 광활성층을 형성하는 단계(S220)를 진행한다.

[0186] 페로브스카이트 광활성층은 전자 전달층 상에 용액코팅 방법으로 형성될 수 있고, 용액코팅 방법은 스핀코팅, 스프레이코팅, 울트라스프레이코팅, 전기방사코팅, 슬롯다이코팅, 그라비아코팅, 바코팅, 롤코팅, 딥코팅, 쉬어코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 및 노즐 프린팅 중 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0187] 이 후, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법은 페로브스카이트 광활성층 상에 정공 전달층을 형성하는 단계(S230)를 진행한다.

[0188] 정공 전달층은 페로브스카이트 광활성층 상에 용액코팅 방법 또는 증착 방법을 통해 형성될 수 있다.

[0189] 마지막으로, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법은 정공 전달층 상에 상부 전극을 형성하는 단계(S240)를 진행한다.

[0190] 상부 전극은 정공 전달층 상에 용액코팅 방법 또는 증착 방법을 통해 형성될 수 있다.

[0192] **실시예 1: Mo-peroxo 용액을 통한 MoO_3 막의 제조**

[0193] 스톡 용액은 20mL의 H_2O_2 용액에 1.44g의 벌크 MoO_3 분말을 용해시켜 0.5M Mo-퍼옥소 용액(MP-stock)으로 제조하였다. 혼합물을 오일-배스 포트로 옮기고 60℃에서 밤새 격렬하게 교반하였다.

[0194] 마이크로 크기의 상업용 MoO_3 분말을 노란색 투명한 용액에 녹인 후 즉시 얼음 수조에서 냉각시켜 응집을 방지하였다.

[0195] 1mM, 5mM 및 10mM의 농도는 아세토니트릴(CAN) 용매에 의해 추가로 조정되어 MP-ACN 용액을 제조하고 MoO_3 박막의 두께 및 균질성을 최적화하였다.

[0196] 마지막으로 ACN으로 희석된 Mo-퍼옥소(Mo-peroxo) 용액(MP-ACN)을 ITO 기판 위에 4000 rpm으로 20초 동안 스핀 코팅하고 각각 100 ℃와 300 ℃에서 10분 동안 어닐링하였다.

[0197] **실시예 2: n형 MoO_3/SnO_2 전자 전달 이중층(n-type MoO_3/SnO_2 electron transport bilayer; MSE)을 포함하는 페로브스카이트 태양전지**

[0198] 유리/ITO 기판을 세정제, 탈이온수, 에탄올 및 아세톤을 사용하여 초음파 배쓰(ultrasonication bath)에서 순차적으로 세척하고, ITO 기판을 15분 동안 UV-오존으로 처리하였다.

[0199] n형 MoO_3/SnO_2 전자 전달 이중층(n-type MoO_3/SnO_2 electron transport bilayer; MSE) 소자의 제조를 위해 다양한 농도의 실시예 1에서 제조된(MP-CAN) 용액을 4000rpm에서 20초 동안 ITO 기판에 스핀 코팅하고 300℃에서 10분 동안 어닐링하였다.

[0200] 그런 다음, SnO_2는 동일한 필름 두께를 유지하기 위해 다양한 회전 속도로 MoO_3 필름에 증착되었다.

[0201] 페로브스카이트 용액은 247 mg/mL FAI, 645 mg/mL PbI_2, 7 mg MABr, 25 mg/mL $PbBr_2$ 및 33 mg/mL MACl을 DMF 및 DMSO 혼합물에 8:1 부피 대 부피 용매비로 용해하여 준비하고, 페로브스카이트 활성층은 5초 동안 1000rpm에서 20초 동안 5000rpm으로 두 번의 회전 단계로 n형 MoO_3/SnO_2 전자 전달 이중층에 페로브스카이트 용액을 스핀 코팅하여 증착하였다.

[0202] 두 번째 단계의 15초 후에 DE 반용매(antisolvent)를 기판에 부은 다음 기판을 150℃에서 40분 동안 어닐링하였다.

[0203] Spiro-OMeTAD는 23μL/mL Li-TFSI 첨가제 용액(ACN에서 540mg/mL) 및 39μL/mL t-BP와 함께 90mg/mL 농도로 CB에 용해하였고, 준비된 용액을 페로브스카이트 층 위에 5000 rpm에서 30초 동안 스핀 코팅하였다.

[0204] 마지막으로, 50 nm Au 금속 전극을 열 증착에 의해 2.0 Å/s로 기판 상에 증착시켰다.

[0206] **비교예 1: SnO_2 전자 전달층**

[0207] SnO_2 전자 전달층은 SnO_2 용액을 H_2O와 IPA로 1:3:3 부피 대 부피 비율로 희석하고 3000 rpm에서 30초 동안 ITO 기판에 스핀 코팅한 다음 150℃에서 30분 동안 어닐링하였다.

[0209] **비교예 2: SnO_2 전자 전달층을 포함하는 페로브스카이트 태양전지**

[0210] n형 MoO_3/SnO_2 전자 전달 이중층(n-type MoO_3/SnO_2 electron transport bilayer; MSE) 대신에 SnO_2 전자 전달층을 사용하는 것을 제외하면 실시예 1과 동일하게 제조되었다.

[0211] SnO_2 전자 전달층은 SnO_2 용액을 H_2O와 IPA로 1:3:3 부피 대 부피 비율로 희석하고 3000 rpm에서 30초 동안 ITO 기판에 스핀 코팅한 다음 150℃에서 30분 동안 어닐링하였다.

[0213] 도 3a는 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 태양전지의 단면 주사 전자 현미경 측정 결과를 도시한 이미지이고, 도 3b는 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 태양전지의 에너지 밴드 다이어그램이다.

[0214] 도 3a 및 도 3b 을 참조하면, 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 태양전지가 실시예 1 및 실시예 2에 따라 잘 제조된 것을 알 수 있다.

[0215] 특히, 도 3b를 참조하면, 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 태양전지에서 전자 전달층의 CBM는 4.35 eV이고, VBM는 7.63 eV이며. 일함수는 4.9 ~ 4.35eV인 것을 알 수 있다. 또한, 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 태양전지에서 전자 전달층의 중간 갭 상태가 발견되지 않는 것을 알 수 있다.

[0216] 보다 구체적으로, 도 3a 및 도 3b를 참조하면, 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 태양전지는 ITO 기판/SnO_2/MoO_3/페로브스카이트 화합물/Spiro-OMeTAD/Au 구조로 구성되고, 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 태양전지는 전자 전달 이중층(SnO_2/MoO_3)을 포함함으로써, 캐스캐이드 구조를 형성할 수 있고, 전하 추출 시 에너지 손실이 적으며 MoO_3 층의 높은 전도성으로 인해 전하 수집이 용이한 것을 알 수 있다. 따라서, 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 태양전지는 재결합 비율을 감소시켜 향상된 개방 전압을 얻을 수 있다.

[0218] 도 4는 상이한 어닐링 온도에서 어닐링된 Mo-퍼옥소 용액(MP-stock) 및 ACN으로 희석된 Mo-퍼옥소(Mo-peroxo) 용액(MP-ACN)의 푸리에 변환 적외선(Fourier transform infrared; FTIR) 스펙트럼을 도시한 그래프이며, 도 5는 300℃의 어닐링 온도에서 제조된 본 발명의 실시예 1에 따른 전자 전달층의 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) 분석 결과를 도시한 그래프이다.

[0219] 도 4 및 도 5를 참조하면, 100℃의 어닐링 온도에서 어닐링된 Mo-퍼옥소 용액(MP-stock) 및 ACN으로 희석된 Mo-퍼옥소(Mo-peroxo) 용액(MP-ACN)에 대해 Mo(O_2)-퍼옥소 종의 대칭 및 비대칭 스트레칭이 633cm^{-1} 및 527cm^{-1}에서 관찰되었다. 또한, 퍼옥소 기(peroxo group ; O-O)의 스트레칭 진동 모드(stretching vibration mode)는 919cm^{-1}에서 관찰되었다.

[0220] 300℃의 어닐링 온도에서 어닐링이 진행되면, 퍼옥소 구조에 해당하는 피크가 사라지고, MoO_3의 특징적이 피크인 991 cm^{-1}, 860 cm^{-1}, 599 cm^{-1}가 Mo-퍼옥소 용액(MP-stock) 및 ACN으로 희석된 Mo-퍼옥소(Mo-peroxo) 용액(MP-ACN)에서 나타났다.

[0221] 이러한 피크는 말단 Mo=O 결합, Mo^{6+} 종의 Mo-O-Mo 스트레칭 모드 및 Mo-O-Mo의 굽힘 진동에 각각 할당되는 것을 알 수 있다(도 5 참조).

[0222] 따라서, 비양성자성 용매가 Mo-퍼옥소 용액(MP-stock)의 화학적 특성을 유지하면서 MoO_3 박막을 형성할 수 있는 것을 알 수 있다.

[0223] 도 5를 참조하면, ACN으로 희석된 Mo-퍼옥소(Mo-peroxo) 용액(MP-ACN)에서 3.1eV Mo^{6+} 3d 더블렛(doublet)의 스핀 궤도 분할을 갖는 235.8eV(Mo^{6+} 3d3/2) 및 232.7eV(Mo^{6+} 3d5/2)가 관찰되었다. 따라서, 하위 상태(Mo^{4+} 및 Mo^{5+}) 없이 상대적으로 순수한 MoO_3가 얻어진 것을 알 수 있다.

[0225] 도 6은 다양한 어닐링 온도에서 제조된 본 발명의 실시예 1에 따른 전자 전달층의 X선 회절(X-ray diffraction; XRD) 패턴을 도시한 그래프이다.

[0226] 도 6을 참조하면, 100℃에서 어닐링된 본 발명의 실시예 1에 따른 전자 전달층의 경우 MoO_3 구조의 특징적인 피크는 구분할 수 없으며 유리 기판의 특징적인 피크로 덮여 있었다.

[0227] 반면, 300℃에서 어닐링된 본 발명의 실시예 1에 따른 전자 전달층에서는 23° , 26° 및 27° 부근에서 사방정계 MoO_3(α-MoO_3)의 우세한 피크가 나타난 것으로 보아 MoO_3 필름이 성공적으로 변환된 것을 알 수 있다.

[0229] 도 7은 100℃의 어닐링 온도에서 어닐링된 본 발명의 실시예 1에 따른 전자 전달층의 패턴 및 전계 방출 주사 전자 현미경(pattern and field emission scanning electron microscope; FE-SEM) 측정 결과를 도시한 이미지이고, 도 8은 300℃의 어닐링 온도에서 어닐링된 본 발명의 실시예 1에 따른 전자 전달층의 패턴 및 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM) 측정 결과를 도시한 이미지이다.

[0230] 도 7 및 도 8을 참조하면, 100℃의 어닐링 온도에서 어닐링된 본 발명의 실시예 1에 따른 전자 전달층에서는 바늘 모양의 퍼옥시 구조가 관찰되었으나, 300℃의 어닐링 온도에서 어닐링된 본 발명의 실시예 1에 따른 전자 전달층은 치밀하고 균일한 MoO_3 박막이 형성된 것을 알 수 있다. 이는 어닐링 공정 동안 Mo-퍼옥소 용액(MP-stock)의 상대적으로 낮은 부피 수축에 기인한 것이다.

[0231] 또한, 300℃의 어닐링 온도에서 어닐링된 본 발명의 실시예 1에 따른 전자 전달층은 공극과 핀홀이 없은 MoO_3 박막이 형성된 것을 알 수 있다.

[0232] 따라서, 도 4 내지 도 8을 참조하면, Mo-퍼옥소 리간드가 열에 의해 분해됨으로써 화학적 반응(수소화/환원) 없이 화학 양론적 MoO_3 가 제조되는 것을 알 수 있다.

[0234] 도 9는 비교예 1에 따른 전자 전달층(SnO_2) 및 본 발명의 실시예 1에 따른 전자 전달층(MoO_3-ACN)의 자외선-가시광선(ultraviolet-visible; UV-vis) 흡수 스펙트럼 및 자외선 광전자 분광법(ultraviolet photoelectron spectroscopy; UPS) 스펙트럼을 도시한 그래프이고, 도 10은 2차 전자 차단 에너지(secondary electron cut-off energy)를 도시한 그래프이며, 도 11은 가전자대 에너지(valence band energy)를 도시한 그래프이다.

[0235] 도 9 내지 도 11을 참조하면, 본 발명의 실시예 1에 따른 전자 전달층(MoO_3-ACN)은 효율적인 전하 추출을 위한 캐스캐이드 밴드 정렬(cascaded band alignment)을 구성하기에 적합한 최소 전도대를 가진 n형 반도체인 것을 알 수 있다.

[0236] 따라서, 밴드 구조는 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 태양전지에서 조밀하고 균일한 본 발명의 실시예 1에 따른 전자 전달층(MoO_3-ACN) 및 비교예 1에 따른 전자 전달층(SnO_2)을 통해 캐스캐이드 밴드 정렬(cascaded band alignment)을 구성할 수 있는 것을 알 수 있다.

[0238] 도 12는 비교예 2에 따른 페로브스카이트 태양전지 및 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 태양전지의 전류-전압(I-V) 측정 결과를 도시한 그래프이다.

[0239] 도 12를 참조하면, 본 발명의 실시예 1에 따른 전자 전달층(MoO_3-ACN)은 비교예 1에 따른 전자 전달층(SnO_2) 보다 최대 2.2배 높은 우수한 전기 전도도를 나타내는 것을 알 수 있다.

[0240] 본 발명의 실시예 1에 따른 전자 전달층(MoO_3-ACN)의 향상된 기 전도도는 결정질 MoO_3의 고유한 전자 특성에 기인하기 때문에 본 발명의 실시예 1에 따른 전자 전달층(MoO_3-ACN)는 전하 수송 과정에서 전하 재결합을 억제할 수 있다.

[0242] 도 13은 유리 기판(Perovskite), 비교예 2에 따른 페로브스카이트 태양전지(Control) 및 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 태양전지(MSE)의 정적 광발광(static photoluminescence ; PL) 스펙트럼을 도시한 그래프이고, 도 14는 유리(bare glass), 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 태양전지 및 비교예 2에 따른 페로브스카이트 태양전지에서 페로브스카이트 필름의 시간 분해 광발광(time-resolved photoluminescence; TRPL) 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

[0243] 도 13 및 도 14를 참조하면, 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 태양전지의 전자 전달 이중층(MSE)의 더 큰 수준의 PL 퀀칭은 MoO_3가 베어 SnO_2의 전하 분리를 더욱 촉진시켜 효율적인 전하 추출 기능을 제공하는 것을 알 수 있다.

[0244] 유리 기판(Perovskite)에 전자 전달층을 삽입하면 PL 강도가 크게 소멸되어 비교예 2에 따른 페로브스카이트 태양전지(Control) 및 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 태양전지(MSE)에서 전하 추출이 발생하는 것을 알 수 있다.

[0245] 또한, 캐리어 수명은 전자 전달층에 의해 빠르게 소멸됨에 따라 페로브스카이트 광활성층에서 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 태양전지(MSE)의 전자 전달층인 MoO_3/SnO_2 및 비교예 2에 따른 페로브스카이트 태양전지(Control)의 전자 전달층인 SnO_2로 전하 추출이 발생하고, 특히, 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 태양전지(MSE)의 전자 전달층인 MoO_3/SnO_2 이 비교예 2에 따른 페로브스카이트 태양전지(Control)의 전자 전달층인 SnO_2 보다 전하 추출이 빨라져 전하 추출 효율이 향상되는 것을 알 수 있다.

[0247] 따라서, 도 9 내지 도 14를 참조하면, 수소화/환원으로 유도되는 갭 상태를 억제하여 전자 선택성이 있는 n형 몰리브덴 산화물이 형성되는 것을 알 수 있다.

[0248] 또한, 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 태양전지는 본 발명의 실시예 1에 따른 전자 전달층을 도입함으로써 캐스케이드 밴드 구조의 페로브스카이트 태양전지 소자 구조가 얻어지는 것을 알 수 있다.

[0249] 따라서, 본 발명의 실시예 1에 따른 전자 전달층의 전기전도도 향상으로 전하 추출/수송 능력이 향상되어, 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 태양전지의 PL 강동(PL intensity) 및 평균 PL 및 평균 붕괴 수명(PL decay lifetime)이 감소되는 것을 알 수 있다.

[0251] 도 15는 비교예 2에 따른 페로브스카이트 태양전지 및 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 태양전지의 전류밀도-전압(J-V) 측정 결과를 도시한 그래프이고, 도 16은 안정화 전력 출력(stabilized power output ; SPO) 측정 결과를 도시한 그래프이며, 도 17은 외부 양자 효율(external quantum efficiency ; EQE) 스펙트럼과 통합 단락 전류 밀도(integrated short-circuit current density ; Jsc)를 도시한 그래프이고, 도 18은 C^{-2}-V 분석 결과를 도시한 그래프이며, 도 19는 과도 광전류(transient photocurrent; TPC) 측정 결과를 도시한 그래프이고, 도 20은 과도 광전압(transient photovoltage; TPV) 측정 결과를 도시한 그래프이며, 도 21은 개방회로 조건에서 측정된 Nyquist 플롯을 도시한 그래프이다.

[0252] 도 15 내지 도 21을 참조하면, 비교예 2에 따른 페로브스카이트 태양전지의 광전변환효율(PCE)이 22.27 %이었으나, 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 태양전지에 전자 선택석이 있는 n형 몰리브덴 삼산화물 도입함으로써, 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 태양전지의 광전변환효율(PCE)이 23.82 %로 증가되는 것을 알 수 있다.

[0253] 따라서, 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 태양전지는 비교예 2에 따른 페로브스카이트 태양전지 대비 더 긴 캐리어 재결합 수명을 갖고, 효율적인 전하 캐리어 추출 프로세스에 의해 전하 재결합을 효과적으로 억제하는 것을 알 수 있다.

[0255] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

부호의 설명

[0257]

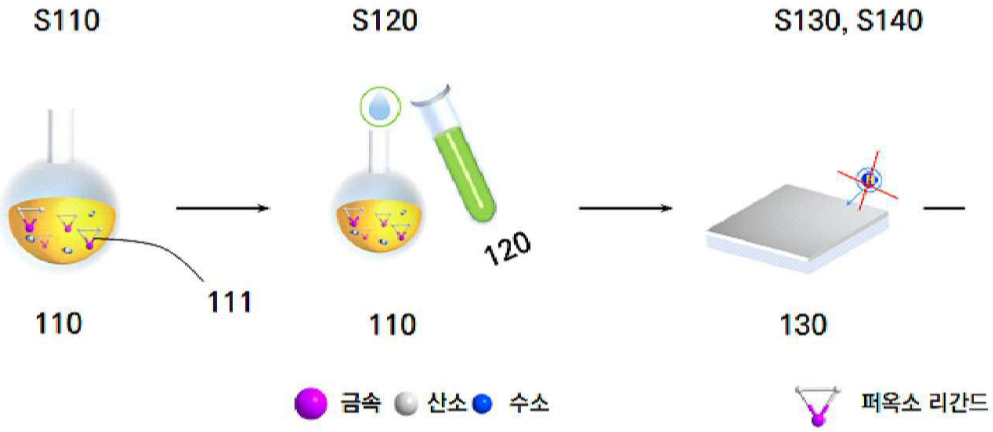
110: 금속-퍼옥소 용액	111: 금속-퍼옥소 전구체
120: 비양자성 용매	130: 전자 전달층
210: 하부 전극	221: 전자 전달층

222: 보조 전자 전달층　　230: 페로브스카이트 활성층

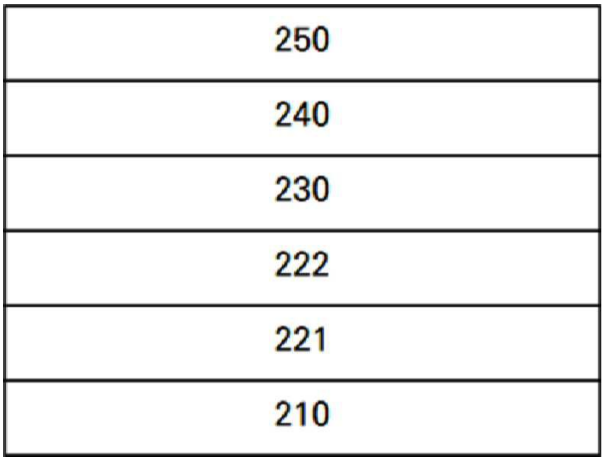
240: 정공 전달층　　250: 상부 전극

도면

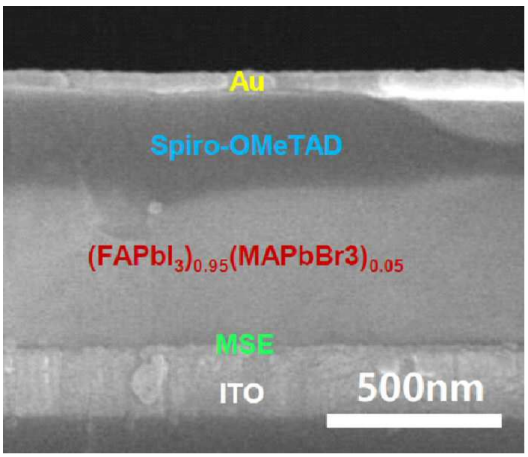
도면1



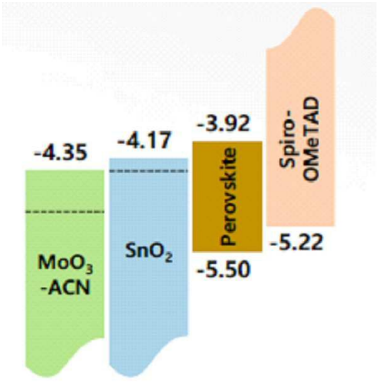
도면2



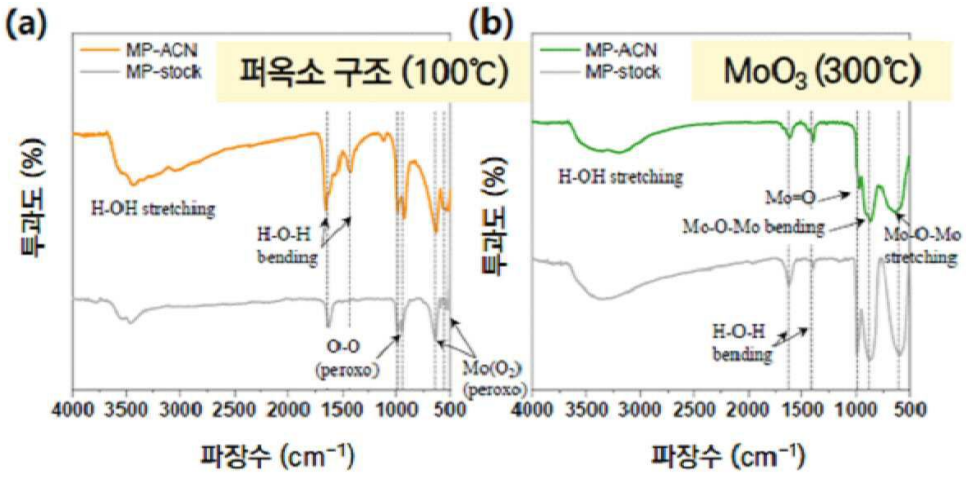
도면3a



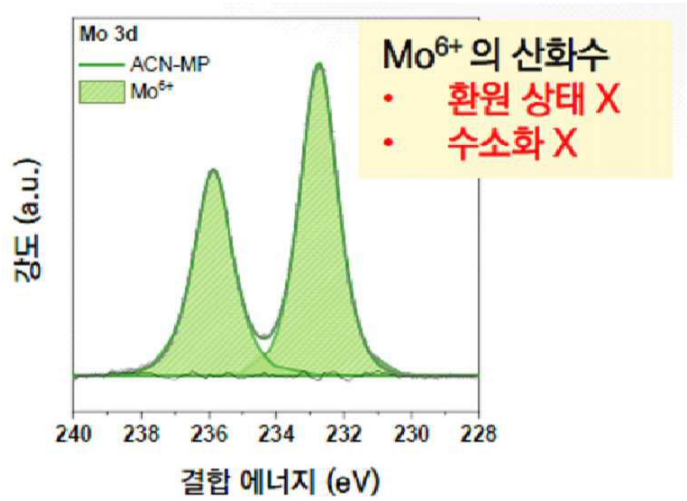
도면3b


-4.35
-4.17
-3.92
Spiro-OMeTAD
Perovskite
-5.22
-5.50
MoO3 -ACN
SnO2

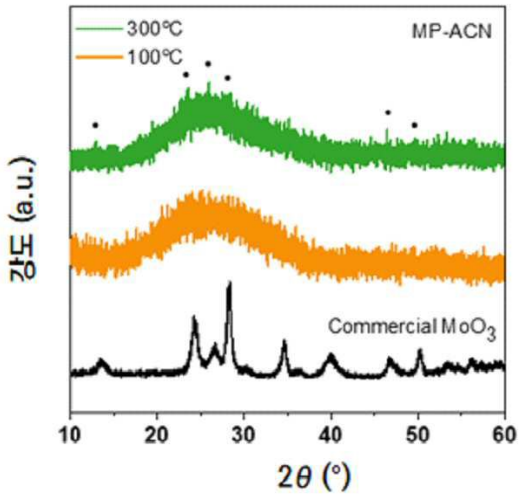
도면4


(a)
MP-ACN
MP-stock
퍼옥소 구조 (100℃)
투과도 (%)
H-OH stretching
H-O-H bending
O-O (peroxo)
Mo(O2) (peroxo)
4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500
파장수 (cm-1)
(b)
MP-ACN
MP-stock
MoO3 (300℃)
투과도 (%)
H-OH stretching
Mo=O
Mo-O-Mo bending
Mo-O-Mo stretching
H-O-H bending
4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500
파장수 (cm-1)

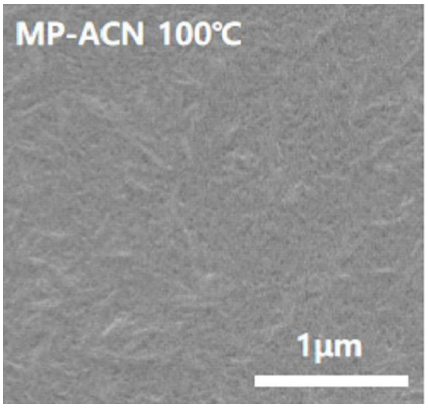
도면5


Mo 3d
ACN-MP
Mo6+
Mo6+ 의 산화수
• 환원 상태 X
• 수소화 X
강도 (a.u.)
240 238 236 234 232 230 228
결합 에너지 (eV)

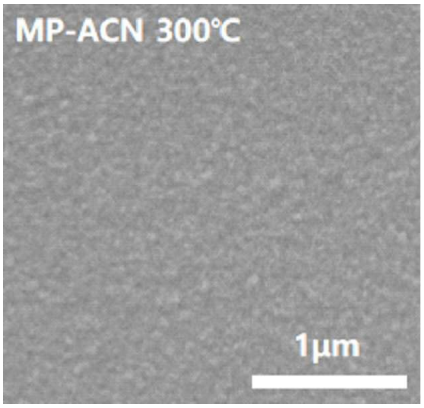
도면6


300℃
100℃
MP-ACN
Commercial MoO_3
강도 (a.u.)
10
20
30
40
50
60
2θ (°)

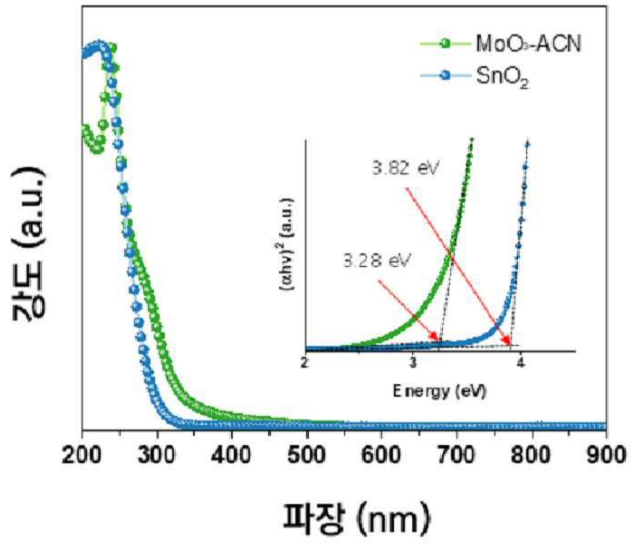
도면7


MP-ACN 100℃
1μm

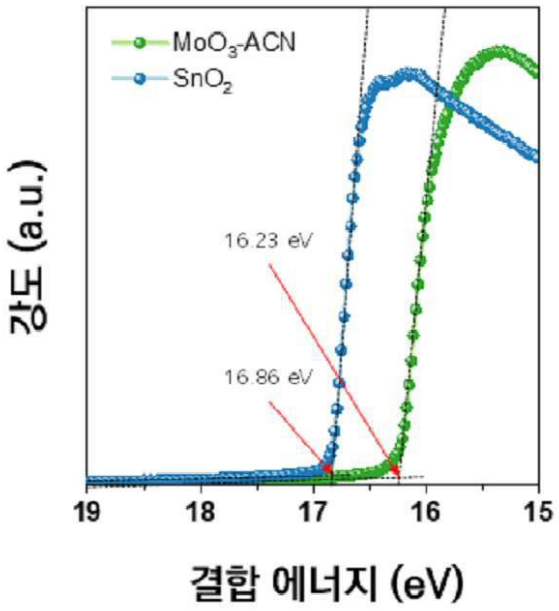
도면8


MP-ACN 300℃
1μm

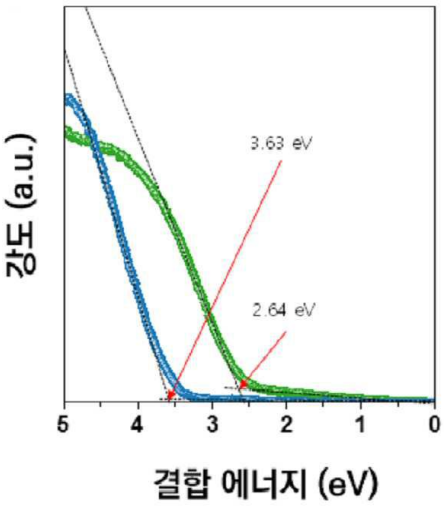
도면9


MoO3-ACN
SnO2
3.82 eV
3.28 eV
(αhν)² (a.u.)
Energy (eV)
강도 (a.u.)
200 300 400 500 600 700 800 900
파장 (nm)

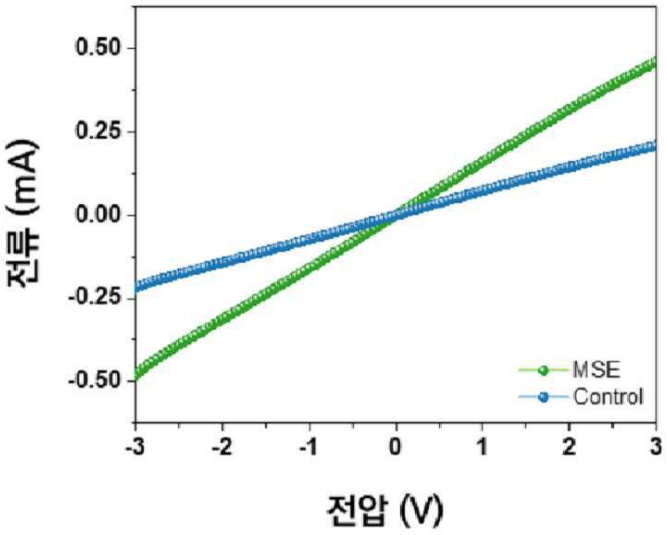
도면10


MoO3-ACN
SnO2
16.23 eV
16.86 eV
강도 (a.u.)
19 18 17 16 15
결합 에너지 (eV)

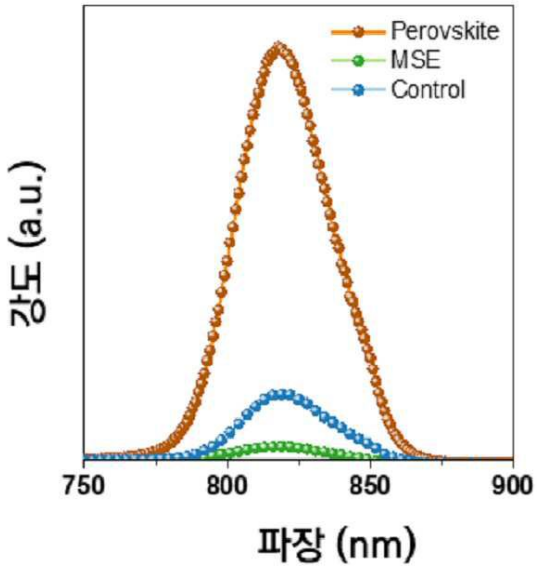
도면11


3.63 eV
2.64 eV
강도 (a.u.)
5
4
3
2
1
0
결합 에너지 (eV)

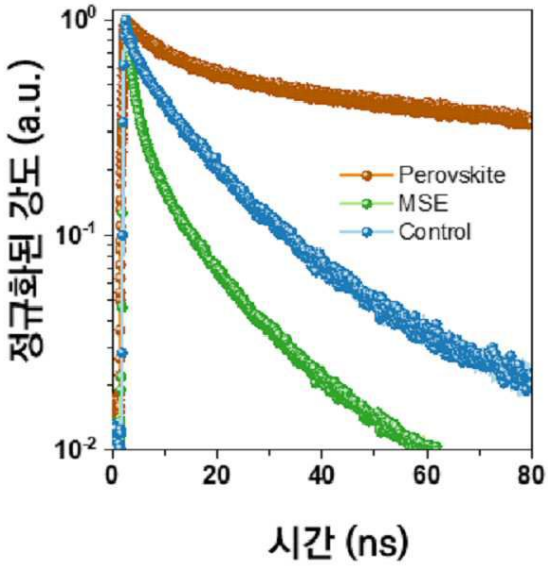
도면12


0.50
0.25
0.00
-0.25
-0.50
전류 (mA)
MSE
Control
-3
-2
-1
0
1
2
3
전압 (V)

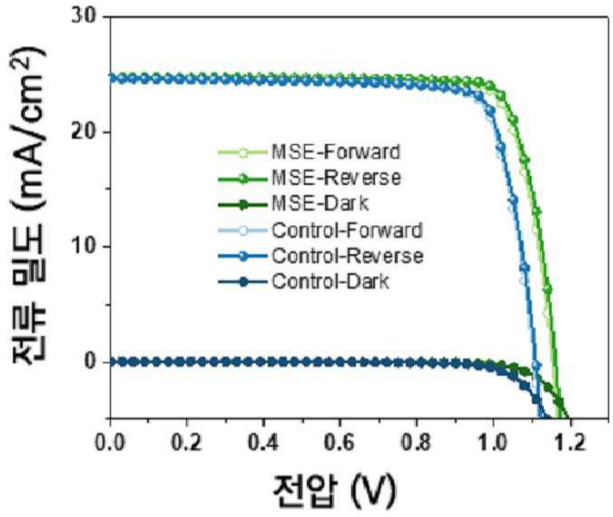
도면13


Perovskite
MSE
Control
강도 (a.u.)
750
800
850
900
파장 (nm)

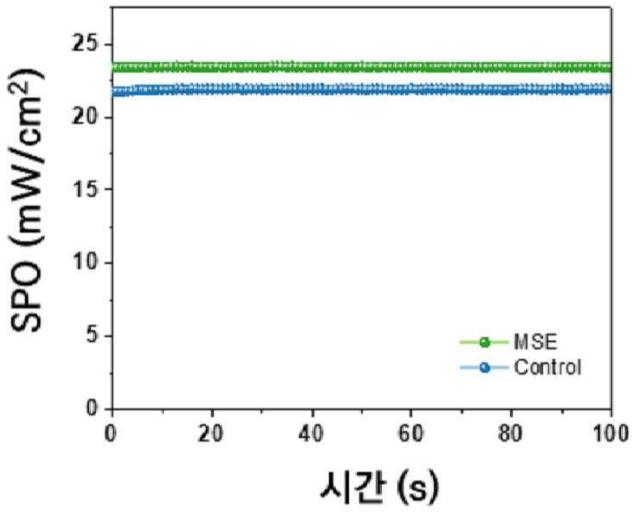
도면14


10^0
10^{-1}
10^{-2}
정규화된 강도 (a.u.)
Perovskite
MSE
Control
0
20
40
60
80
시간 (ns)

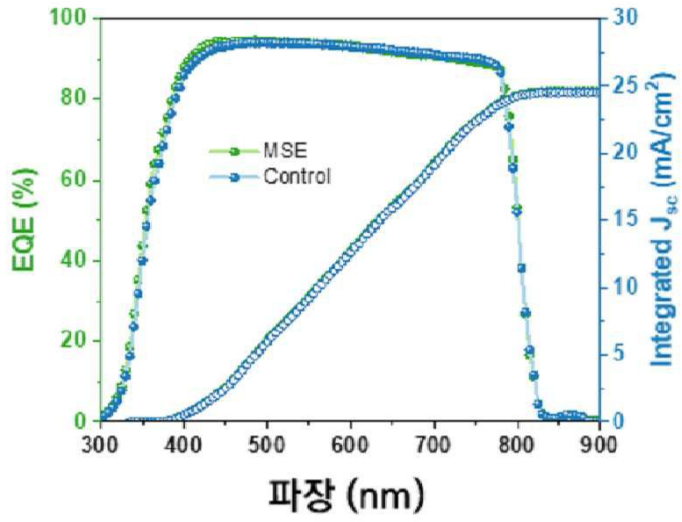
도면15



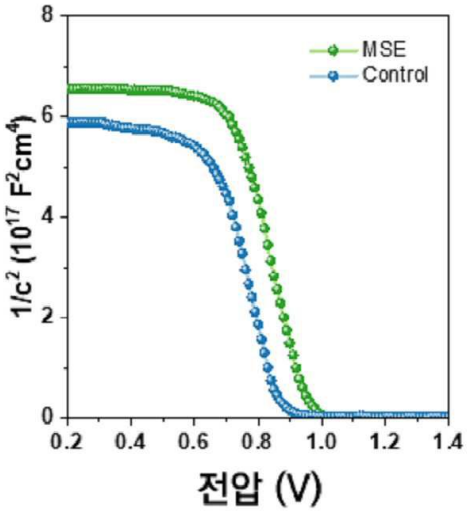
도면16



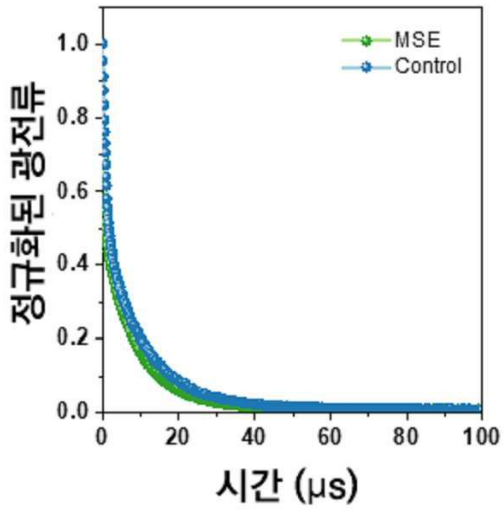
도면17



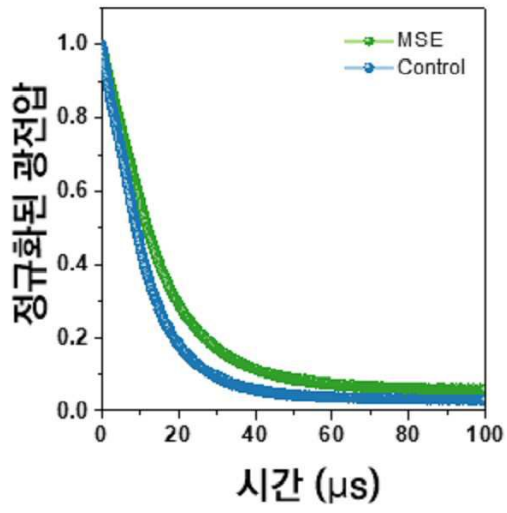
도면18



도면19



도면20



도면21

