



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0129167
(43) 공개일자 2022년09월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/42 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/4213 (2013.01)
H01L 51/0001 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0033690
(22) 출원일자 2021년03월16일
심사청구일자 2021년03월16일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
이완인
서울특별시 영등포구 국제금융로 79 (여의도동, 한양아파트) H동 703호
조주희
서울특별시 양천구 목동중앙본로7길 14-6 (목동) 에스빌 401호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

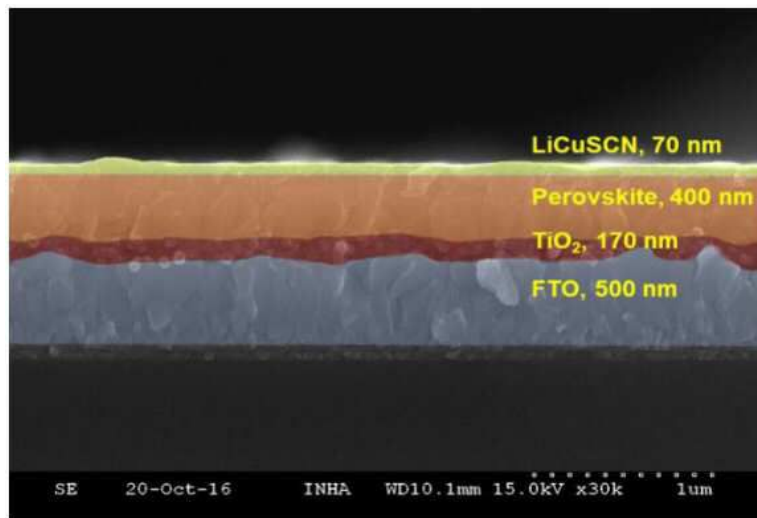
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 알칼리 금속이 도핑된 티오시안산구리 정공수송체를 적용한 페로브스카이트 태양전지

(57) 요약

알칼리 금속이 도핑된 티오시안산구리 정공수송체를 포함하는 정공수송층 및 기관; 상기 기관 상에 형성된 투명전극; 상기 투명전극 상에 형성된 전자수송층; 상기 전자수송층 상에 형성된 광활성층; 상기 광활성층 상에 형성된 정공수송층; 및 상기 정공수송층 상에 형성된 금속전극;을 포함하는 페로브스카이트 태양전지에 있어서, 상기 정공수송층은 알칼리 금속이 도핑된 티오시안산구리 정공수송체를 포함하는 페로브스카이트 태양전지가 개시된다.

대표도 - 도3



- (52) CPC특허분류
H01L 2251/301 (2013.01)
(72) 발명자

양인석

서울특별시 광진구 동일로34길 27 (군자동, 홍익봄
마을아파트) 101동 201호

전영인

부산광역시 동래구 시실로 49 (명륜동, 명륜2차아
이파크) 108동 202호

명세서

청구범위

청구항 1

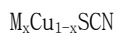
알칼리 금속이 도핑된 티오시안산구리 정공수송체를 포함하는 정공수송층.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 정공수송체는 하기 화학식 1을 포함하는 정공수송층:

<화학식 1>



(상기 화학식 1에서 M은 알칼리 금속이고, $0 < x < 1$ 이다).

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 알칼리 금속은 리튬(Li), 나트륨(Na) 및 칼륨(K)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종인 정공수송층.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 정공수송체의 알칼리 금속 도핑 함량은 0.1 mol% 내지 10 mol%인 정공수송층.

청구항 5

기관; 상기 기관 상에 형성된 투명전극; 상기 투명전극 상에 형성된 전자수송층; 상기 전자수송층 상에 형성된 광활성층; 상기 광활성층 상에 형성된 정공수송층; 및 상기 정공수송층 상에 형성된 금속전극;을 포함하는 페로브스카이트 태양전지에 있어서,

상기 정공수송층은 알칼리 금속이 도핑된 티오시안산구리 정공수송체를 포함하는 페로브스카이트 태양전지.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 정공수송층은 분자 구조 내에 적어도 1개 이상의 황 원자를 포함하는 유기 고분자를 이용하여 계면처리되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 태양전지.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 유기 고분자는 ppoly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta [2,1-b;3,4-b']dithiophene)-alt-

4,7(2,1,3-benzothiadiazole)](PCPDTBT), Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) 및 (E)-4,40-(5,50-(Ethene-1,2-diyl)bis(thieno[3,2-b]thiophene-5,2-diyl))bis(N,N-bis(4-methoxyphenyl)aniline) (PEH-9)로 이루어지는 균으로부터 선택되는 1종 이상인 페로브스카이트 태양전지.

청구항 8

기관 상에 투명전극, 전자수송층, 광활성층을 순서대로 적층하는 단계;

상기 광활성층 상에 알칼리 금속이 도핑된 티오시안산구리 정공수송체를 포함하는 정공수송층을 적층하는 단계; 및

상기 정공수송층 상에 금속전극을 적층하는 단계;를 포함하는 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 정공수송층을 적층하는 단계를 수행하고 난 후,

상기 정공수송층 상에 분자 구조 내에 적어도 1개 이상의 황 원자를 포함하는 유기 고분자를 이용하여 계면처리하는 단계;를 포함하는 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 알칼리 금속이 도핑된 티오시안산구리 정공수송체, 이를 포함하는 정공수송층 및 이를 적용한 페로브스카이트 태양전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 알킬아민 할로젠화납(Alkylamine lead halide) 페로브스카이트 소재는 2009년 최초로 태양전지의 광활성체로 사용되었으며, 최근에 개발된 페로브스카이트 태양전지는 단결정 실리콘 태양전지와 대등한 수준인 25% 이상의 광변환효율을 나타내고 있다. 일반적으로 페로브스카이트 태양전지의 구성성분은 투명전극, 전자수송층, 광활성층, 정공수송층 및 금속전극 등으로 분류할 수 있다. 이 중 정공수송층을 구성하는 정공수송체로는 주로 유기물질인 Spiro-OMeTAD, P3HT, PTAA 등의 유기정공수송체가 사용되고 있다. 최근에는 무기 정공수송체가 활발하게 연구되고 있으며, CuI, CuSCN(티오시안산구리), NiO_x, CuGaO₂ 등 다양한 물질이 보고되고 있다.

[0004] 무기 정공수송체의 일종인 티오시안산구리는 소재 가격 측면에서 매우 저렴하고 물질의 안정성이 뛰어나 상용화에 적합한 정공수송체로 주목되고 있다. 더욱이, 적절한 HOMO 준위, 우수한 정공이동도, 뛰어난 열안정성, 그리고 가시광 영역에서 높은 광투과성을 나타낸다. 하지만, 페로브스카이트 태양전지에 정공수송체로 적용하는 경우 주로 사용하고 있는 유기 정공수송체에 비하여 현저히 낮은 광변환 효율을 나타내고 있다.

[0005] 티오시안산구리를 페로브스카이트 태양전지의 정공수송체로 사용한 대표적 예로서, 스핀코팅법을 이용하여 저온 용액공정으로 균일한 필름제조에 성공하여 최초로 20%의 광변환 효율을 돌파한 CuSCN의 소자가 보고되었다 [비특허문헌 1, Perovskite solar cells with CuSCN hole extraction layers yield stabilized efficiencies greater than 20%, Neha Arora, M. Ibrahim Dar, Alexander Hinderhofer, Norman Pellet, Frank Schreiber, Shaik Mohammed Zakeeruddin, Michael Gratzel, Science, 358, 2017, 768-771]. 또한, 페로브스카이트 층과 티오시안산구리 층 사이의 계면처리를 진행하여 페로브스카이트 박막 상부에 핀홀(pinhole)이 없는 치밀한 CuSCN층을 형성하여 광변환효율을 향상시킨 소자가 보고되었다 [비특허문헌 2, Enhancement of open circuit voltage for CuSCN-based perovskite solar cells by controlling the perovskite/CuSCN interface with functional molecules, In Seok Yang, Soomin Lee, Juseob Choi, Min Tai Jung, Jeongho Kim and Wan In Lee, J. Mater. Chem. A, 2019, 7, 6028-6037].

[0006] 한편, 무기 정공수송체의 일종인 티오시안산구리는 유기 정공수송체에 비해 뛰어난 열 안정성을 보유하고 있다. 즉 대표적 유기 정공수송체인 spiro-OMeTAD 보다 고온에서 월등히 우수한 소자 안정성을 나타낸다. 즉, 문헌상의 보고에 의하면, spiro-OMeTAD를 정공수송체로 적용하여 태양전지를 제작한 후 밀봉한 소자를 85℃의 고온에서 열화 처리한 경우, 1000시간 경과 후 광변환 효율을 측정한 결과 초기 값의 60% 이하로 크게 하락하였다. 하지만, 티오시안산구리를 적용한 태양전지 소자는 동일한 조건에서 열화처리 후 85% 이상의 광변환효율이 유지되는 것으로 보고되었다 [비특허문헌 3, M. Jung, Y. C. Kim, N. J. Jeon, W. S. Yang, J. Seo, J. H. Noh, S. I. Seok, “Thermal Stability of CuSCN Hole Conductor ? Based Perovskite Solar Cells”, CHEMSUSCHEM, 9, 18, 2592-2596 (2016)]. 이는 티오시안산구리 기반 소자의 뛰어난 열 안정성을 나타내 준다.

[0007] 한편, 티오시안산구리의 정공이동도는 대표적 유기정공수송체인 spiro-OMETAD 또는 PTAA보다 매우 높지만 높지만, CuI, CuGaO₂와 같은 무기 정공수송체에 비하여 여전히 낮은 정공이동도를 갖는다. 따라서, 태양전지의 효율을 좀 더 개선하려면 티오시안산구리의 정공이동도 향상이 요구된다. 또한, 티오시안산구리는 다른 무기정공수송체에 비해 필름형성 및 모폴로지 제어가 상대적으로 용이하지만, 유기 정공수송체에 비해서는 균일한 필름상으로 제조하기 어렵다. 많은 연구자들에 의해 다양한 코팅 방법이 개발되고 적용되었음에도 불구하고 티오시안산구리를 사용하는 페로브스카이트 태양전지는 유기 정공수송체를 사용하는 페로브스카이트 태양전지에 비하여 여전히 낮은 광변환효율을 보이고 특히 개방전압이 작은 것으로 나타났다. 이는 티오시안산구리 용액에서 사용하는 용매인 알킬설파이드(alkyl sulfide)가 코팅과정 중에 하부의 페로브스카이트 필름 표면을 손상시키며, 페로브스카이트/티오시안산구리 계면에서 발생된 결합구조를 통하여 전자-정공 재결합이 증가하기 때문이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 이에 본 발명자들은 티오시안산구리를 정공수송체로 적용한 페로브스카이트 태양전지의 광전변환특성을 개선시키기 위해, 티오시안산구리의 Cu 원소 자리에 Li를 도핑하여 정공이동도를 증가시켰다. 또한, 하부의 페로브스카이트 층 손상을 최소화시키는 정공수송체 층 제조방법을 개발하였다. 이를 통하여 유기 정공수송체와 동등한 수준의 광전변환 특성을 얻었다.

[0010] 본 발명의 일 측면에서의 목적은 무기정공수송체인 티오시안산구리에 +1가의 알칼리 양이온을 도핑하여 정공이동도를 향상시키고자 한다.

[0011] 본 발명의 다른 측면에서의 목적은 페로브스카이트 층의 상부에 제작된 티오시안산구리 기반 정공수송체를 포함하는 정공수송층의 핀홀을 제거하고 페로브스카이트 층과의 계면에 존재하는 결합구조를 제거하는 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 측면에서

[0014] 알칼리 금속이 도핑된 티오시안산구리 정공수송체를 포함하는 정공수송층이 제공된다.

[0016] 또한, 본 발명의 다른 측면에서

[0017] 기판; 상기 기판 상에 형성된 투명전극; 상기 투명전극 상에 형성된 전자수송층; 상기 전자수송층 상에 형성된 광활성층; 상기 광활성층 상에 형성된 정공수송층; 및 상기 정공수송층 상에 형성된 금속전극;을 포함하는 페로브스카이트 태양전지에 있어서,

[0018] 상기 정공수송층은 알칼리 금속이 도핑된 티오시안산구리 정공수송체를 포함하는 페로브스카이트 태양전지가 제공된다.

[0020] 나아가, 본 발명의 또 다른 측면에서

- [0021] 기관 상에 투명전극, 전자수송층, 광활성층을 순서대로 적층하는 단계;
- [0022] 상기 광활성층 상에 알칼리 금속이 도핑된 티오시안산구리 정공수송체를 포함하는 정공수송층을 적층하는 단계; 및
- [0023] 상기 정공수송층 상에 금속전극을 적층하는 단계;를 포함하는 페로브스카이트 태양전지의 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

- [0025] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 알칼리 금속이 도핑된 티오시안산구리 정공수송체($M_xCu_{1-x}SCN$; 여기서 M은 알칼리 금속)는 순수한 $CuSCN$ 에 비하여 정공이동도가 10배 이상 향상된다. 이에 따라 페로브스카이트 태양전지의 광전변환효율이 향상된다.
- [0026] 또한, 본 발명의 다른 측면에서 제공되는 페로브스카이트 태양전지의 제조방법을 통하여 미량의 황 원자 함유 유기 고분자 물질을 정공수송층 표면에 코팅한 결과 정공수송의 핀홀이 제거되고 페로브스카이트 층과 정공수송층에 계면에 발생한 결함구조가 제거되며, 결과적으로 페로브스카이트 태양전지의 광변환효율을 더욱 크게 향상시킬 수 있다.
- [0027] 이 방법으로 제작된 페로브스카이트 태양전지는 유기 정공수송체를 적용한 페로브스카이트 태양전지와 동등한 광변환효율을 나타내며, 안정성 측면에서 월등히 우수한 특성을 보이고, 정공수송체 가격을 크게 낮출 수 있으므로 태양전지 제작원가를 현저히 낮출 수 있다. 따라서, 본 발명을 통하여 개발된 알칼리 금속 양이온이 도핑된 티오시안산구리 정공수송체를 포함하는 정공수송층과 이를 적용하는 방법은 페로브스카이트 태양전지의 상용화에 큰 기여를 할 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 리튬 도핑 양에 따른 티오시안산구리의 엑스레이 회절(XRD) 분석 결과를 나타내는 도면이다.
- 도 2는 순수한 페로브스카이트 필름 및 $CuSCN$, $Li_4:CuSCN$, $Li_4:CuSCN/PCPDTBT$ 를 표면에 코팅한 페로브스카이트 필름 표면의 주사전자현미경(SEM) 사진을 나타내는 도면이다.
- 도 3는 제작한 페로브스카이트 태양전지의 단면 구조에 대한 주사전자현미경 사진이다.
- 도 4 및 도 5는 다양한 정공수송체를 적용한 페로브스카이트 태양전지의 전류밀도-전압(J-V) 커브를 나타내는 도면이다.
- 도 6은 정공수송체의 종류에 따른 페로브스카이트 태양전지의 대기중 장기안정성을 평가한 결과를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 본 발명의 일 측면에서
- [0030] 알칼리 금속이 도핑된 티오시안산구리 정공수송체를 포함하는 정공수송층이 제공된다.
- [0031] 또한, 본 발명의 다른 측면에서
- [0032] 기관; 상기 기관 상에 형성된 투명전극; 상기 투명전극 상에 형성된 전자수송층; 상기 전자수송층 상에 형성된 광활성층; 상기 광활성층 상에 형성된 정공수송층; 및 상기 정공수송층 상에 형성된 금속전극;을 포함하는 페로브스카이트 태양전지에 있어서,
- [0033] 상기 정공수송층은 알칼리 금속이 도핑된 티오시안산구리 정공수송체를 포함하는 페로브스카이트 태양전지가 제공된다.
- [0035] 이하, 본 발명의 일 측면 또는 다른 측면에서 제공되는 정공수송층 또는 페로브스카이트 태양전지에 대하여 상세히 설명한다.
- [0036] 현재 대부분의 페로브스카이트 태양전지에서는 정공수송체로 유기정공수송체의 일종인 Spiro-OMeTAD, PTAA 등을

사용한다. 유기 정공수송체의 경우 태양전지에 적용하는 경우 높은 효율을 얻을 수 있다는 장점이 있지만 가격이 매우 고가이고 안정성이 좋지 못하기 때문에 대량생산과 상용화에 적용하기 어렵다. 이를 대체할 유력한 후보물질은 무기정공수송체의 일종인 티오시안산구리로 생각된다. 유기금속 화합물 구조이므로 무기정공수송체 중에서는 가장 필름형성과 제어가 용이하기 때문이다. 또한, 유기 정공수송체에 비하여 정공이동도가 높고, 가격이 저렴하며 장기 안정성이 우수하기 때문에 유기 정공수송체의 대안으로 상용화 가능성이 높은 정공수송체로 주목받고 있다.

[0037] 티오시안산구리의 정공이동도는 $0.01\text{--}0.1\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 범위인 것으로 보고된다. 티오시안산구리 정공수송능력은 유기 정공수송체의 정공수송능력보다는 훨씬 뛰어나지만, 일부의 다른 무기 정공수송체에 비하여 낮은 정공수송능력을 가지고 있다는 한계성이 또한 존재한다. 한편, Spiro-OMeTAD, PTAA, P3HT와 같은 유기정공수송체는 페로브스카이트 층 상부에 코팅하는 경우 매우 균일한 필름이 형성되고 하부의 페로브스카이트 층에 대한 손상이 거의 없다. 하지만, 무기정공수송체의 일종인 티오시안산구리 용액을 정공수송체로 사용할 경우 코팅된 필름은 다결정 구조를 가지기 때문에 페로브스카이트 층과의 계면에 비접촉하는 부분이 만들어지고, 코팅과정에서 페로브스카이트 표면을 손상하여 결함구조를 발생시키게 된다. 이렇게 발생한 비접촉 부위 또는 계면의 결함구조에 정공이 포집되어 티오시안산구리 층으로의 전달이 용이하지 않게 된다. 결과적으로, 전자-정공 재결합이 발생하게 되어 이는 개방전압의 감소로 이어지게 된다. 따라서, 이러한 계면에서의 문제를 해결하는 기술 개발이 필수적이다.

[0038] 티오시안산구리는 α -CuSCN 구조와 β -CuSCN 구조를 갖는데 β -CuSCN 구조가 더 안정하고 상온에서 손쉽게 얻어지는 구조이다. β -CuSCN 은 일종의 반도체 물질로서, 가전자대 상단을 구성하는 에너지준위는 주로 황(S) 원자에 의한 sp3와 소량의 Cu 원자 3d로부터 구성된다. β -CuSCN 구조에서 +1가를 띠는 Cu 원소 중 일부가 자연적으로 결함 현상을 나타내기 때문에, 가전도대의 상단 에너지 준위에 전자 빈자리가 발생한다. 따라서, 이 전자 빈 자리를 이용하여 정공의 이동이 가능하게 된다. 본 발명에서는 Cu^+ 위치에 3d 전자를 보유하지 않은 알칼리 금속 이온을 치환시켜 인위적으로 가전자대 상단에 전자 빈 자리를 조성하고자 하였다. 치환시키는 알칼리금속의 양을 변화시킬 수 있으므로, 가전도대 상단의 전자 빈자리의 총량을 의도한 대로 제어할 수 있고, 이를 바탕으로 CuSCN의 정공이동도를 크게 향상시킬 수 있다.

[0040] 여기서, 상기 정공수송체는 하기 화학식 1의 화합물일 수 있다.

[0041] <화학식 1>

[0042] $\text{M}_x\text{Cu}_{1-x}\text{SCN}$

[0043] (상기 화학식 1에서 M은 알칼리 금속이고, $0 < x < 1$ 이다).

[0044] 상기 알칼리 금속은 리튬(Li), 나트륨(Na) 및 칼륨(K) 등일 수 있고, 바람직한 일례로 리튬 금속 또는 리튬 금속 이온이 도핑될 수 있다.

[0045] 상기 정공수송체의 알칼리 금속 도핑 함량은 0.1 mol% 내지 10 mol%일 수 있고, 0.1 mol% 내지 8 mol%일 수 있고, 0.1 mol% 내지 6 mol%인 것이 바람직하며, 1 mol% 내지 5 mol%인 것이 더욱 바람직하고, 2 mol% 내지 5 mol%인 것이 더욱 바람직하며, 3 mol% 내지 5 mol%인 것이 더욱 바람직하고, 3.5 mol% 내지 4.5 mol%인 것이 가장 바람직하다. 상기 범위로 도핑함으로써 우수한 성능을 발현시킬 수 있다.

[0046] 또한, 상기 정공수송층은 분자 구조 내에 적어도 1개 이상의 황 원자를 포함하는 유기 고분자를 이용하여 계면 처리되는 것이 바람직하다. 알칼리 금속으로 도핑된 티오시안산구리는 순수한 티오시안산구리에 비해 결정성이 상대적으로 증가한다. 이러한 결정성 증가로 인해 페로브스카이트 태양전지에 적용하기 위해 페로브스카이트 층 상부에 코팅하여 필름을 형성시켰을 때 알칼리 금속이 도핑된 티오시안산구리 정공수송체를 포함하는 정공수송층은 그레인 크기가 현저히 커진다. 때문에 형성된 정공수송층은 페로브스카이트 층과의 접촉이 상대적으로 좋지 않을 수 있다. 즉, 페로브스카이트층/정공수송층 계면에 접촉하지 않은 부위가 발생하고, 이것에 의해 전하 재결합이 증가되고 페로브스카이트층에서 정공수송층으로의 정공이동이 원활하지 않을 가능성이 존재한다. 때문에 본 발명의 일 측면에서 제공되는 정공수송층의 정공이동도가 10배 이상 크게 증가한다 하더라도 페로브스카이트 태양전지로 적용하는 경우 광전변환효율이 소폭 향상되는 데 그칠 수 있다.

[0047] 이러한 점을 감안하여 본 발명의 일 측면에서 제공되는 정공수송층의 효과를 더욱 극대화시키기 위해 정공수송

층 표면을 계면처리할 수 있다. 계면처리 물질은 황 원자를 포함하는 데, 이러한 황 원자는 티오시안산구리의 구리와 페로브스카이트의 납(Pb)과 강한 결합 친화력을 갖는다. 따라서, 황 원자를 포함하는 계면처리 물질은 정공수송층을 구성하는 그레인 간의 결합을 강화하고 페로브스카이트/정공수송층 계면 문제 해결에 적합한 것으로, 구체적으로 정공수송층 상부에 계면처리 물질을 코팅하게 되면, 정공수송층 빈공간 사이로 계면처리 물질이 스며들게되므로, 정공수송층에 형성된 핀홀을 제거하고, 필름을 구성하는 그레인 간의 결합을 향상시킬 수 있다. 또한, 계면처리 물질은 페로브스카이트/정공수송층 계면으로 스며들어, 두 층 사이의 빈공간을 제거하고 접촉을 향상시킨다. 결과적으로 페로브스카이트 태양전지의 광변환효율을 더욱 크게 향상시킬 수 있다.

[0048] 상기 유기 고분자는 poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta [2,1-b;3,4-b']dithiophene)-alt-4,7(2,1,3-benzothiadiazole)](PCPDTBT), Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) 및 (E)-4,40-(5,50-(Ethene-1,2-diyl)bis(thieno[3,2-b]thiophene-5,2-diyl))bis(N,N-bis(4-methoxyphenyl)aniline) (PEH-9) 등을 적용할 수 있으며, 바람직한 일례로 PCPDTBT를 적용할 수 있다.

[0050] 본 발명의 다른 일 측면에서 제공되는 페로브스카이트 태양전지에서 기판은 FTO 또는 ITO 중 적어도 하나를 포함하는 유리기판일 수 있다. 또한, 상기 기판은 PET(Poly Ethylene Terephthalate), PEN(Poly Ethylene Naphthalate), PC(PolyCarbonate), PP(Poly Propylene), PI(Poly Imide) 및 TAC(Tri Acetyl Cellulose) 중 적어도 하나를 포함하는 플라스틱 기판일 수 있다.

[0051] 상기 페로브스카이트 태양전지에서 기판 상에 투명전극이 형성될 수 있고, 상기 투명전극은 인듐주석 산화물(Indium Tin Oxide, 이하 ITO), 불소주석 산화물(Fluorine Tin Oxide, 이하 FTO), ZnO-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃, 주석계 산화물, 산화아연, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 물질일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 투명전극은 전도성 및 투명성을 가지는 물질이라면 특별히 제한됨 없이 사용할 수 있다.

[0052] 상기 페로브스카이트 태양전지에서 상기 투명전극 상에 전자수송층이 형성될 수 있고, 상기 전자수송층은 일례로 티탄, 주석, 아연, 텅스텐, 지르코늄, 갈륨, 인듐, 이트륨, 니오브, 탄탈, 바나듐, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속의 산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 보다 바람직하게는, 상기 반도체층은 TiO₂, SnO₂, ZnO, WO₃, Nb₂O₅, TiSrO₃, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0053] 상기 페로브스카이트 태양전지에서 상기 전자수송층 상에 광활성층이 형성될 수 있고, 상기 광활성층으로 사용되는 페로브스카이트 물질은 분자구조가 ABX₃ 형태이며, 본 발명에서 A는 formamidinium (HC(NH₂)²⁺) 또는 methylammonium (CH₃NH³⁺)을 사용할 수 있고, B는 납(Pb) 또는 주석(Sn)을 사용할 수 있으며, X로는 할로젠 이온물질 - 염소이온(Cl⁻), 브롬이온(Br⁻), 요오드이온(I⁻) 등을 사용할 수 있다. 일례로, methylamine lead iodide(MAPbI₃)를 주로 사용하며, 광전변환효율을 증가시키기 위하여 methylamine(MA)의 일부를 FA(formamidinium, CH₃N₂)로 치환하고, 동시에 음이온 자리에 Br을 치환하여 사용할 수 있다. FA 치환을 통하여 태양광의 흡광범위를 넓히고, Br을 치환함으로써 개방전압을 증가시킬 수 있다.

[0054] 상기 페로브스카이트 태양전지에서 상기 광활성층 상에 정공수송층이 형성될 수 있고, 상기 정공수송층은 전술한 바와 같은 정공수송층이 적용될 수 있다.

[0055] 상기 페로브스카이트 태양전지에서 상기 정공수송층 상에 금속전극이 형성될 수 있고, 상기 금속전극은 알루미늄(Al), 칼슘(Ca), 은(Ag), 아연(Zn), 금(Au), 백금(Pt), 구리(Cu) 및 크롬(Cr) 중 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 예를 들어, 안전성이 높은 금속인 금(Au)을 상기 금속전극으로서 사용함으로써, 페로브스카이트 태양전지의 장기안정성을 향상시킬 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0057] 또한, 본 발명의 다른 일 측면에서

[0058] 기판 상에 투명전극, 전자수송층, 광활성층을 순서대로 적층하는 단계;

[0059] 상기 광활성층 상에 알칼리 금속이 도핑된 티오시안산구리 정공수송층을 포함하는 정공수송층을 적층하는 단계; 및

- [0060] 상기 정공수송층 상에 금속전극을 적층하는 단계;를 포함하는 페로브스카이트 태양전지의 제조방법이 제공된다.
- [0062] 이하, 본 발명의 다른 일 측면에서 제공되는 페로브스카이트 태양전지의 제조방법에 대하여 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0064] 먼저, 본 발명의 다른 일 측면에서 제공되는 페로브스카이트 태양전지의 제조방법은 기판 상에 투명전극, 전자수송층, 광활성층을 순서대로 적층하는 단계를 포함한다.
- [0065] 상기 기판은 PET(Poly Ethylene Terephthalate), PEN(Poly Ethylene Naphthalate), PC(PolyCarbonate), PP(Poly Propylene), PI(Poly Imide) 및 TAC(Tri Acetyl Cellulose) 중 적어도 하나를 포함하는 플라스틱 기판일 수 있다.
- [0066] 상기 투명전극은 인듐주석 산화물 (Indium Tin Oxide, 이하 ITO), 불소주석 산화물(Fluorine Tin Oxide, 이하 FTO), $\text{ZnO-Ga}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$, 주석계 산화물, 산화아연, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 물질일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 투명전극은 전도성 및 투명성을 가지는 물질이라면 특별히 제한됨 없이 사용할 수 있다.
- [0067] 상기 전자수송층은 일례로 티탄, 주석, 아연, 텅스텐, 지르코늄, 갈륨, 인듐, 이트륨, 니오브, 탄탈, 바나듐, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속의 산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 보다 바람직하게는, 상기 반도체층은 TiO_2 , SnO_2 , ZnO , WO_3 , Nb_2O_5 , TiSrO_3 , 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0068] 일례로, 상기 FTO 또는 ITO를 포함하는 기판에 정공의 통과를 막아주며 전자의 흐름을 원활하게 하는 TiO_2 층을 30 nm 내지 80 nm 두께로 코팅시킬 수 있다. 이 후 약 50 nm 정도의 크기를 갖는 TiO_2 나노입자를 코팅하여 전체적으로 약 150 nm 내지 200 nm 두께의 다공성 TiO_2 전자수송층을 형성시킬 수 있다.
- [0069] 상기 페로브스카이트 태양전지에서 상기 전자수송층 상에 광활성층이 형성될 수 있고, 상기 광활성층으로 사용되는 페로브스카이트 물질은 분자구조가 ABX_3 형태이며, 본 발명에서 A는 formamidinium ($\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$) 또는 methylammonium (CH_3NH_3^+)을 사용할 수 있고, B는 납(Pb) 또는 주석(Sn)을 사용할 수 있으며, X로는 할로젠 이온물질로 염소이온(Cl^-), 브롬이온(Br^-), 요오드이온(I^-) 등을 사용할 수 있다. 일례로, methylamine lead iodide(MAPbI₃)를 주로 사용하며, 광전변환효율을 증가시키기 위하여 methylamine(MA)의 일부를 FA(formamidinium, CH_5N_2)로 치환하고, 동시에 음이온 자리에 Br을 치환하여 사용할 수 있다. FA 치환을 통하여 태양광의 흡광범위를 넓히고, Br을 치환함으로써 개방전압을 증가시킬 수 있다.
- [0070] 상기 전자수송층 상에 광활성층을 형성시키는 방법은 페로브스카이트 광활성체 물질의 용액을 스핀코팅 방법을 사용하여 코팅한 후 가열하여 용매를 제거하고 결정화시키는 방식으로 수행할 수 있다. 페로브스카이트 광활성체로는 주로 methylamine lead iodide(MAPbI₃)를 주로 사용하며, 광변환효율을 증가시키기 위하여 methylamine(MA)의 일부를 FA(formamidinium, CH_5N_2)로 치환하고, 동시에 음이온 자리에 Br을 치환하여 사용할 수 있다. FA 치환을 통하여 태양광의 흡광범위를 넓히고, Br을 치환함으로써 개방전압을 증가시킬 수 있다. 따라서, 페로브스카이트 광활성층은 $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{Pb}(\text{I}_y\text{Br}_{1-y})_3$ ($x, y = 0-1$)로 표시되며 각 물질마다 스핀코팅 시간과 건조 온도가 달라지는데, 주로 1000 rpm 내지 7000 rpm 하에서 5초 내지 140초 동안 스핀코팅을 실시한후 열처리 온도를 25℃ 내지 200℃ 범위로 조절하여 제조할 수 있다.
- [0072] 본 발명의 다른 일 측면에서 제공되는 페로브스카이트 태양전지의 제조방법은 상기 광활성층 상에 알칼리 금속이 도핑된 티오시안산구리 정공수송층을 포함하는 정공수송층을 적층하는 단계를 포함한다.
- [0073] 알칼리 금속이 도핑된 티오시안구리를 포함하는 정공수송층은 적절한 용매를 선택하여 용해시킨 후 상기 기판상에 적하하여 스핀코팅을 수행하는 방법으로 형성할 수 있다. 티오시안산구리는 알킬설파이드 계열에서 용해되기

때문에 알칼리 금속을 도핑한 티오시안산구리 역시 알킬설파이드 계열의 용매를 선택하여 스핀코팅할 수 있다. 스핀코팅의 속도에 특별한 제한은 없지만 1000 rpm 내지 5000 rpm의 회전속도에서 5초 내지 40초 동안 수행할 수 있다. 사용하는 알킬설파이드 용액이 페로브스카이트 층에 손상을 가할 수 있기 때문에 스핀코팅 중에 열풍을 이용하여 빠르게 용매를 제거해준다. 스핀코팅이 종료된 후 남아있는 용매를 완전히 제거하기 위하여 55℃ 내지 90℃의 핫 플레이트에서 1분 내지 7분 동안 열처리를 수행하여 40 nm 내지 70 nm 두께의 정공수송층을 제조할 수 있다.

[0074] 일례로, 상기 정공수송층은 알칼리 금속을 포함하는 화합물 및 티오시안산구리를 혼합하여 제조될 수 있으며, 상기 알칼리 금속을 포함하는 화합물은 알코올 계열의 화합물을 용매로 사용하고, 상기 티오시안산구리는 설파이드 계열의 화합물을 용매로 사용하여 혼합할 수 있다.

[0075] 상기 정공수송층을 적층하는 단계를 수행하고 난 후, 상기 정공수송층 상에 분자 구조 내에 적어도 1개 이상의 황 원자를 포함하는 유기 고분자를 이용하여 계면처리하는 단계;를 포함할 수 있다. 상기 유기 고분자 자체는 정공전달 능력이 매우 낮으므로 정공수송층 상부에 계면처리하는 유기 고분자의 농도는 매우 묽은 용액을 사용할 수 있다. 일례로, PCPDTBT 0.1 mg 내지 0.5 mg을 1 mL의 클로로벤젠에 녹여 코팅용액을 준비하는데, 이는 일반적으로 사용하는 정공수송층 제작에 사용되는 유기정공수송체 농도의 1/80 내지 1/400에 불과한 매우 묽은 용액이다. 스핀코팅 시 정공수송층 상부에 PCPDTBT 코팅용액을 적하한 후, 3초 정도의 머무는 시간을 주어 정공수송층의 그레인 사이로 용액이 스며들어갈 수 있게 해주고, 5000 rpm으로 30초 가량 스핀코팅하여 계면처리할 수 있다.

[0077] 본 발명의 다른 일 측면에서 제공되는 페로브스카이트 태양전지의 제조방법은 상기 정공수송층 상에 금속전극을 적층하는 단계를 포함한다.

[0078] 마지막으로 정공수송층 상부에 열 진공 증착기(thermal evaporator)를 이용하여 상대전극인 금속전극을 증착시킬 수 있다. 일례로 열 진공 증착기를 이용하여 1×10^{-6} torr 하에서 금(Au) 전극을 60 nm 두께로 증착할 수 있다. 은(silver) 전극을 이용할 수도 있는데, 이 경우 같은 조건하에서 80 nm 내지 160 nm의 두께로 막을 증착하여 사용할 수 있다.

[0079] 본 발명에서 제공하는 핵심 내용은 페로브스카이트 태양전지의 정공수송층 및 이를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 티오시안산구리에 d-전자가 없는 물질들을 도핑하여 전하 이동도를 크게 상승시키고 부가적인 계면처리를 통해 뛰어난 광변환효율과 장기안정성을 현저히 향상시켰다. 가격 경쟁력이 뛰어난 무기정공수송체를 페로브스카이트 태양전지에 적용가능 하도록 발명한 내용으로 페로브스카이트 태양전지의 상용화에 크게 기여할 수 있을 것이다.

[0081] 이하, 실시예 및 실험예를 통하여 본 발명을 상세히 설명한다.

[0082] 단, 하기의 실시예 및 실험예는 본 발명을 설명하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예 및 실험예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0084] <실시예 1> Li이 도핑된 티오시안산구리를 정공수송층으로 적용한 페로브스카이트 태양전지 제조-1

[0085] 투명전극으로 사용된 FTO 기판의 한쪽을 0.5 cm 정도를 습식에칭(wet etching) 기법을 이용하여 FTO 층을 제거하여 유리부분만 남게 한다. 이를 위해 아연분말을 촉매로 사용하여 해당 부분에 도포한 후 2 M의 HCl를 이용하였다. 이후 아세톤, 에탄올, 증류수를 이용하여 세척을 진행한후 500℃에서 30분간 열처리를 진행한다.

[0086] 상기 투명전극 위에 얇고 치밀한 TiO₂ 차단층(blocking layer)을 형성시키기 전에 기판에 자외선 처리를 20분간 진행하여 표면을 친수성(hydrophilic)으로 만들어주며, 표면에 남아있는 유기물을 제거해준다. 이후 스퍼터링법을 이용하여 20 nm 두께의 얇은(Ti)를 증착시킨 후 500℃에서 30분간 열처리를 열처리를 진행해준다. 이 과정을 통하여 TiO₂ 차단층을 형성시킨다. 이후 준비된 50 nm 크기의 TiO₂ 입자를 바탕으로 제조한 페이스트를 희석시켜 3000-7000 rpm, 30s 조건에서 스핀코팅을 진행한다. 남아있는 에탄올을 제거해주기 위해 80℃에서 30분간 건조시킨 후 500℃에서 동일하게 열처리 진행한다. 그 결과 150-300 nm의 두께를 가지는 다공성 TiO₂를 형성시

킬 수 있다.

[0087] 889 mg의 FAPbI_3 (formamidinium lead iodide)와 33 mg의 MAPbBr_3 (methyammonium bromide)를 0.889 ml의 DMF(dimethylformamide)와 0.12 ml의 DMSO(dimethylsulfoxide)가 섞인 용매에 넣어 녹인다. 녹인 용액을 30분 이상 교반하면 노란색의 투명한 $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{Pb}(\text{I}_y\text{Br}_{1-y})_3$ ($x: 0.953$, $y: 0.047$) 용액을 얻게 된다. 상기 준비된 광전극을 스핀코터에 위치시킨 뒤 용액을 20-100 μL 마이크로피펫으로 취하여 전극의 중앙에 떨어뜨린다. 용액이 전극의 전범위에 도포된 후 4,000 rpm에서 20초간 스핀코팅을 실시한다. 스핀코팅이 시작된 후 5-15초 뒤에 디에틸에테르(diethyl ether), 클로로벤젠(chlorobenzene), 톨루엔(toluene), 자일렌(xylene) 또는 클로로포름(chloroform) 등의 안티-솔벤트(anti-solvent)를 기판의 정 중앙에 떨어뜨린다. 그 결과 표면이 평탄한 $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{Pb}(\text{I}_y\text{Br}_{1-y})_3$ 필름을 얻을 수 있다. 코팅이 끝난 필름은 150℃의 핫플레이트에서 10분간 열처리를 진행하여 용매를 증발시킴과 동시에 결정성을 형성시킨다.

[0088] 정공수송층으로 $\text{Li}:\text{CuSCN}$ 을 제작하기 위해 적정량의 LiSCN 과 CuSCN 을 혼합하여 $\text{Li}:\text{CuSCN}$ 을 제조하였다. LiSCN 은 주로 알코올 계열의 화합물을 용매로 이용하게 되며, CuSCN 은 설파이드 계열의 화합물을 용매로 주로 이용하게 된다. LiSCN 18 mg을 에탄올(Ethanol) 1 mL에 녹여준다. 다른 바이알에는 CuSCN 18 mg 프로필설파이드(propylsulfide) 1 mL에 녹인다. 이렇게 제조한 두 용액을 하루정도 교반하여 완전하게 녹여준다. 그 후, 상온에서 적절한 물 비율(LiSCN 4%, CuSCN 96%)로 넣고 교반하여 정공수송층 용액을 준비한다. 페로브스카이트 필름까지 형성된 전극에 스핀코팅법을 통해 60 nm 두께의 티오시안산구리 막을 형성한 뒤, 70℃로 유지되는 핫플레이트에서 2분간 열처리를 진행하여 잔존할 수 있는 설파이드 용매를 완벽히 제거한다. 스핀코팅은 3000 rpm의 회전속도에서 10초간 진행한다. 리튬 4 mol%를 도핑한 $\text{Li}_4:\text{CuSCN}$ 을 형성시킨다.

[0089] 정공수송층 상부에 열 진공 증착기(thermal evaporator)를 이용하여 1×10^{-6} torr 하에서 상대전극인 금(gold) 전극을 60 nm 두께로 증착하여 페로브스카이트 태양전지를 제작하였다.

[0091] <실시예 2> Li이 도핑된 티오시안산구리를 정공수송층으로 적용한 페로브스카이트 태양전지 제조-2

[0092] 상기 실시예 1에서 LiSCN 의 함량을 조절하여 리튬 2 mol%를 도핑한 $\text{Li}_2:\text{CuSCN}$ 을 형성시킨 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 페로브스카이트 태양전지를 제작하였다.

[0094] <실시예 3> Li이 도핑된 티오시안산구리를 정공수송층으로 적용한 페로브스카이트 태양전지 제조-3

[0095] 상기 실시예 1에서 LiSCN 의 함량을 조절하여 리튬 6 mol%를 도핑한 $\text{Li}_6:\text{CuSCN}$ 을 형성시킨 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 페로브스카이트 태양전지를 제작하였다.

[0097] <실시예 4> Li이 도핑된 티오시안산구리를 정공수송층으로 적용한 페로브스카이트 태양전지 제조-4

[0098] 상기 실시예 1에서 LiSCN 의 함량을 조절하여 리튬 10 mol%를 도핑한 $\text{Li}_{10}:\text{CuSCN}$ 을 형성시킨 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 페로브스카이트 태양전지를 제작하였다.

[0100] <실시예 5> Li이 도핑된 티오시안산구리를 정공수송층으로 적용한 페로브스카이트 태양전지 제조-5

[0101] 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 정공수송층으로 리튬 4 mol%를 도핑한 $\text{Li}_4:\text{CuSCN}$ 을 형성시킨다.

[0102] 이후, PCPDTBT 0.2 mg을 클로로벤젠 1 mL에 녹여준다. 이렇게 제조한 용액을 65℃에서 12시간 정도 교반하여 계면처리 용액을 준비한다. 그 후, 정공수송층까지 형성된 기판 위에 5000 rpm 회전속도에서 1분간 상기 용액을 이용하여 스핀코팅을 진행한다. 코팅이 끝난 필름은 70℃로 가열된 핫플레이트에서 3분간 열처리를 진행하여 용매를 증발시킨다.

[0103] 계면처리된 정공수송층 상부에 열 진공 증착기(thermal evaporator)를 이용하여 1×10^{-6} torr 하에서 상대전극인 금(gold) 전극을 60 nm 두께로 증착하여 페로브스카이트 태양전지를 제작하였다.

- [0105] <실시예 6> Na이 도핑된 티오시안산구리를 정공수송층으로 적용한 페로브스카이트 태양전지 제조
- [0106] 상기 실시예 1에서 LiSCN를 사용하지 않고 NaSCN를 사용하여 나트륨 4 mol%를 도핑한 Na₄:CuSCN를 형성시킨 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 페로브스카이트 태양전지를 제작하였다.
- [0108] <실시예 7> K이 도핑된 티오시안산구리를 정공수송층으로 적용한 페로브스카이트 태양전지 제조
- [0109] 상기 실시예 1에서 LiSCN를 사용하지 않고 KSCN를 사용하여 칼륨 4 mol%를 도핑한 K₄:CuSCN를 형성시킨 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 페로브스카이트 태양전지를 제작하였다.
- [0111] <비교예 1> 정공수송체 물질로 spiro-OMeTAD를 적용하는 페로브스카이트 태양전지의 제조
- [0112] 상기 실시예 1에서 정공수송체 물질로 Li:CuSCN 대신에 유기 정공수송체인 spiro-OMeTAD를 사용하는 것을 제외하고는 만드는 조건은 실시예 1과 동일하게 수행하여 페로브스카이트 태양전지를 제조하였다.
- [0113] Spiro-OMeTAD 코팅은 스핀코팅법을 이용한다. Spiro-OMeTAD 용액 제조 위해 72.3 mg의 spiro-OMeTAD를 1 mL의 클로로벤젠 (chlorobenzene)에 30분간 교반하여 녹인다. 완전히 녹은 용액에 첨가제인 17.5 μ L의 Li-TFSI와 28.8 μ L의 tBP(4-Tert-butylpyridine)를 넣은 뒤 1시간 동안 추가 교반을 진행한다. 제조된 Spiro-OMeTAD 용액을 준비된 페로브스카이트 층 상부에 60 μ L 떨어뜨린 뒤 4,000 rpm에서 30초간 스핀코팅을 진행하여 필름을 형성한다.
- [0114]
- [0115] <비교예 2> 도핑하지 않은 CuSCN을 정공수송체 물질로 사용하는 페로브스카이트 태양전지의 제조-1
- [0116] 상기 실시예 1에서 정공수송체 물질로 Li:CuSCN 대신에 순수한 티오시안구리를 정공수송체로 사용하는 것을 제외하고는 만드는 조건은 실시예 1과 동일하게 수행하여 페로브스카이트 태양전지를 제조하였다.
- [0118] <비교예 3> 도핑하지 않은 CuSCN을 정공수송체 물질로 사용하는 페로브스카이트 태양전지의 제조-2
- [0119] 상기 비교예 2와 동일하게 수행하여 정공수송층으로 순수한 티오시안구리를 형성시킨다.
- [0120] 이후, PCPDTBT 0.2 mg을 클로로벤젠 1 mL에 녹여준다. 이렇게 제조한 용액을 65°C에서 12시간 정도 교반하여 계면처리 용액을 준비한다. 그 후, 정공수송층까지 형성된 기판 위에 5000 rpm 회전속도에서 1분간 상기 용액을 이용하여 스핀코팅을 진행한다. 코팅이 끝난 필름은 70°C로 가열된 핫플레이트에서 3분간 열처리를 진행하여 용매를 증발시킨다.
- [0121] 계면처리된 정공수송체 상부에 열 진공 증착기(thermal evaporator)를 이용하여 1×10^{-6} torr 하에서 상대전극인 금(gold) 전극을 60 nm 두께로 증착하여 페로브스카이트 태양전지를 제작하였다.
- [0123] <비교예 4> 순수한 PCPDTBT를 정공수송체 물질로 사용하는 태양전지의 제조
- [0124] 상기 실시예 1에서 정공수송체 물질로 Li:CuSCN 대신8050여 페로브스카이트 태양전지를 제조하였다.
- [0125] PCPDTBT 용액 제조를 위해 20 mg의 PCPDTBT를 1 ml의 클로로벤젠 (chlorobenzene)을 넣고 65°C에서 12시간 교반시켜 준다. 제조된 PCPDTBT의 용액을 준비된 기판에 60 μ L 떨어뜨린후 4000 rpm 30초간 스핀코팅을 진행하여 필름을 형성한다.
- [0127] <실험예 1> 모폴로지 분석
- [0128] 본 발명의 정공수송체를 포함하는 정공수송층의 모폴로지를 확인하기 위하여, X-선 회절 분석 및 주사전자현미경 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 1 내지 3에 나타내었다.

[0129] 도 1의 X-선 회절 분석 그래프에 나타난 바와 같이, X-선 회절 분석 결과 회절 피크의 강도가 순수한 CuSCN에 비하여 리튬이 도핑된 CuSCN(Li:CuSCN)이 현저히 큰 것을 확인할 수 있었다.

[0130] 이를 페로브스카이트 층 상부에 코팅하여 필름을 형성시켰을 때, 도 2의 주사전자현미경 사진으로 나타난 바와 같이, Li4:CuSCN의 grain(그레인) 크기가 현저히 커진 것을 관찰할 수 있다. 따라서, 형성된 Li4:CuSCN 층은 페로브스카이트 층과의 접촉이 상대적으로 좋지 않을 수 있을 것이다. 즉, 페로브스카이트/Li4:CuSCN 계면에 접촉하지 않은 부위가 발생되고, 이것에 의해 전하 재결합이 증가되고 페로브스카이트 층에서 정공수송층으로의 정공이동이 원활하지 않을 가능성이 존재한다. 이때, PCPDTBT를 이용하여 계면처리하는 경우 Li4:CuSCN 층 빈공간 사이로 PCPDTBT가 스며 들게 되므로, Li4:CuSCN 층에 형성된 핀홀을 제거하고, 필름을 구성하는 그레인 간의 결함을 향상시킬 것이다. 또한, PCPDTBT는 페로브스카이트/Li4:CuSCN 계면으로 스며들어, 두 층 사이의 빈공간을 제거하고 접촉을 향상시킨다. 하지만 PCPDTBT 용액은 매우 묽은 용액이 사용되어 도 2에 나타난 바와 같이 Li4:CuSCN 층 상부에서 확인되지는 않는다.

[0132] <실험예 2> 정공 이동도 능력 평가

[0133] 본 발명에서 적합한 정공수송체로 이용되기 위해서는 높은 정공수송 능력을 가져야한다. 정공수송체의 정공 이동도를 측정하기 위하여 홀 효과(Hall effect) 측정 시스템을 사용하여 평가하였다.

[0134] 측정을 위해 각 정공수송체는 파이렉스 유리기판에 300 nm 두께로 코팅하여 사용하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

정공 수송체	전하 이동도 ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{S}$)	전도성 ($1/\Omega \cdot \text{cm}$)	저항성 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
CuSCN	1.9223×10	3.7642×10^{-4}	1.370×10^4
Li2:CuSCN	1.4330×10^2	3.5390×10^{-4}	2.826×10^3
Li4:CuSCN	2.1661×10^2	7.6857×10^{-4}	1.561×10^3
Li6:CuSCN	1.3630×10^2	6.4347×10^{-4}	1.566×10^3
Na4:CuSCN	5.7242×10	5.3537×10^{-4}	1.798×10^3
K4:CuSCN	7.6040×10	2.2650×10^{-4}	4.416×10^3

[0136] 티오시안산구리를 정공수송체로 이용하는 것에 비하여 d전자가 없는 물질들을 도핑하여 전하 이동도를 크게 상승시키고 향상된 광전환 효율을 얻을 수 있었다. Cu^+ 위치에 3d 전자를 보유하지 않은 알칼리 금속이온들을 치환하여 인위적으로 가전도대 상단에 전자 빈자리를 만들었다. 이렇게 생긴 상단의 전자 빈자리가 전자 수용체의 역할을 하며 전자의 이동이 더욱 원활해지는 것을 확인할 수 있었다. Li, Na, K와 같은 알칼리금속을 도핑함에 따라 정공이동도는 현저히 증가하였으며, 이 중 티오시안산구리의 Cu^+ 와 크기가 비슷한 Li^+ 를 도핑 하였을 때 정공 이동도의 상승효과가 현저히 높은 것을 확인할 수 있었다. 도핑하는 알칼리 금속의 양을 변화시켜 가전도대 상단의 전자 빈자리를 제어할 수 있었으며, 특히 Li 4%를 도핑 하였을 때 정공 이동도가 10배 정도 상승하는 결과를 보여주었다.

[0138] <실험예 3> 광전변환효율 평가

[0139] 상기 실시예 1, 실시예 5 내지 7 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 페로브스카이트 태양전지의 광전변환효율을 평가하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0140] 상기 페로브스카이트 태양전지의 광전류밀도-전압 곡선의 측정을 위해, 인공태양광 장치에서 만들어지는 광량이 $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 인 빛을 광원으로 사용하였으며 광량은 NREL에서 검증받은 실리콘 태양전지 소자를 바탕으로 보정하였다. Keithley 사의 source measurement unit (model 2400)을 이용하여 광전류밀도-전압 곡선을 측정하였다.

세부적으로 20 초간 인공태양광을 쏘여준 상태에서 100 mV/s 속도로 전압을 변화시켜, 광 전류밀도-전압 곡선을 얻었다. 그 결과를 도 4 및 하기 표 2에 나타내었다.

[0141] 한편, 도 3에는 제작한 페로브스카이트 태양전지의 단면사진을 나타내었다. 메조 TiO₂ 층 상부에 페로브스카이트 층을 코팅하고 상부에 정공수송층을 코팅한 구조로서 가장 일반적인 페로브스카이트 태양전지 구조이다.

표 2

[0142]

	정공수송체	개방 전압 (mV)	광전류 밀도 (mA/cm ²)	충진계수 (%)	효율 (%)
실시예 1	Li4:CuSCN	1.032	24.40	75.69	19.06
실시예 5	Li4:CuSCN/ PCPDTBT	1.075	24.41	77.12	20.24
실시예 6	Na4:CuSCN	1.027	24.15	75.18	18.65
실시예 7	K4:CuSCN	1.024	24.01	74.83	18.4
비교예 1	Spiro	1.089	23.93	79.08	20.61
비교예 2	CuSCN	1.018	23.86	74.24	18.03
비교예 3	CuSCN/ PCPDTBT	1.034	24.023	75.589	18.85
비교예 4	PCPDTBT	0.915	19.35	48.12	8.52

[0143] 이와 같이 CuSCN 정공수송체에 대한 Li 도핑과 PCPDTBT를 도입한 결과, 도 4에 나타난 바와 같이 개방전압과 광전변환효율이 유기 정공수송체 적용 소자 못지않게 상승한 것을 확인할 수 있었다. 결과적으로 본 발명은 티오시안산구리에 Li 도핑을 시도함으로써, 고가의 유기정공수송체를 대체할 수 있는 전환점을 마련하고 향후 페로브스카이트 태양전지의 상용화에 크게 기여할 것으로 예상된다.

[0144] 표 2에 나타난 바와 같이, 정공수송체로 티오시안산구리를 사용한 경우 도핑하지 않은 티오시안산구리보다 d전자가 존재하지 않는 알칼리금속을 도핑한 물질을 정공수송체로 사용한 결과 광전변환효율이 소폭상승한 양상을 보였다. 이유로는 도핑한 물질로 인해 가전자대에 인위적으로 상단에 빈자리가 생겨 정공이동도가 상승했기 때문이다. 이는 실험예 2를 통해서 확인되었다. 그 중에서도 다른 물질에 비하여 Li의 경우 73 pm 크기를 가지며, Cu 이온의 크기인 74 pm과 거의 동일하여 도핑에 용이하다. Li 이온의 경우 알칼리 금속 중에서도 극성이 가장 높지만, 다른 양이온의 부드러움 정도에서 구리만큼 소프트한 이온은 아니다. 이러한 점에서 Li 이온은 다른 이온에 비해 구리를 대체할 수 있는 가장 적합한 이온으로 평가된다.

[0145] 또한, 물질의 결정성 상승에 따른 계면의 결함에 의한 재결합 문제를 해결하기 위해서 티오시안산구리 기관 상부에 PCPDTBT를 계면처리 물질로 사용한 결과 광전변환효율이 대폭 상승한 것을 확인할 수 있었다. 이는 결정성 상승에 의해 Li:CuSCN 사이의 빈공간을 PCPDTBT 가 스며들어 발생된 핀홀을 매워주고, PCPDTBT에 들어있는 황(S)원자가 CuSCN의 Cu와 페로브스카이트층에 존재하는 Pb와의 강한 결함 친화력을 가지기 때문에 Li:CuSCN과 페로브스카이트의 계면 결함을 상쇄하였기 때문이다. PCPDTBT만을 정공수송체로 사용하였을 경우 광전변환 효율의 감소폭이 매우 크기 때문에 이 자체로는 효율을 얻을수 없으며, 이는 PCPDTBT는 계면처리 물질의 역할만을 수행했음을 확인할 수 있다.

[0147] <실험예 4> Li:CuSCN 도핑에 비율에 따른 광전변환효율 변화 분석

[0148] 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1에서 제조한 페로브스카이트 태양전지의 광전변환효율을 확인하였으며, 그 결과를 도 5 및 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

[0149]

정공수송체	Li 도핑 (mol%)	개방 전압 (mV)	광전류 밀도 (mA/cm ²)	충진계수 (%)	효율 (%)
CuSCN	0	1.028	24.115	74.853	18.556
Li2:CuSCN	2	1.027	24.210	74.827	18.605
Li4:CuSCN	4	1.032	24.410	75.691	19.067
Li6:CuSCN	6	1.031	24.349	75.085	18.849

Li10:CuSCN	10	1.019	23.992	73.553	17.982
------------	----	-------	--------	--------	--------

[0150] 티오시안산구리에 도핑하는 리튬의 양의 변화를 통하여 전자의 빈공간이 생기는 정도가 달라지게 된다. 도 5 및 상기 표 3에 나타낸 바와 같이 리튬 도핑양 증가에 따라 초기에는 광전변환효율이 상승하지만, 리튬 도핑양이 6 mol% 이상이 되면 셀 성능이 저하되는 것을 알 수 있다. 즉, 리튬 4 mol%를 도핑한 티오시안산구리의 광전변환효율이 최적의 성능을 보이는 것을 알 수 있다.

[0151]

[0152] <실험예 4> 장기 안정성 평가

[0153] 상기 실시예 1, 실시예 5, 비교예 1, 비교예 2에서 제조한 페로브스카이트 태양전지의 장기 안정성을 평가하기 위해 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0154] 장기안정성 테스트는 수분에 관한 것으로, 빛을 차단한 채 상대 습도가 $25 \pm 5\%$ 인 주변 조건에서 저장된 페로브스카이트 태양전지의 장치의 특성은 최대 100일간 보관하며 매 10일마다 $1 \text{ sun}(100 \text{ mW/cm}^2)$ 하에서, 실험예 2에서의 방법과 동일하게 광전변환 효율을 측정하였다. 그 결과를 도 6에 나타내었다.

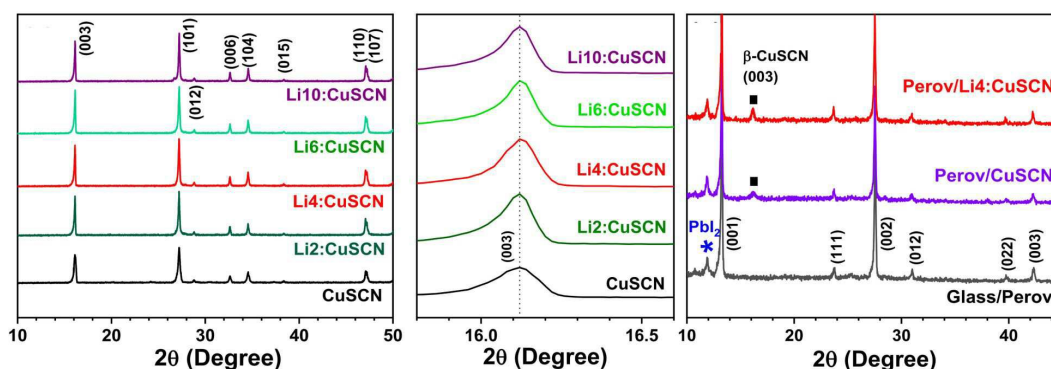
[0155] 도 5에 나타낸 바와 같이, 티오시안산구리를 정공수송체로 사용한 페로브스카이트 태양전지는 다른 연구들에서 관찰된 것과 동일하게 Spiro-OMETAD를 정공수송체로 이용한 페로브스카이트 태양전지에 비해 훨씬 높은 장기안정성을 보여준다. Li:CuSCN은 CuSCN을 정공수송체로 이용한 페로브스카이트 태양전지와 유사한 장기적 안정성을 보여주며, 이러한 장기 안정성은 구리 이온에 도핑되어있는 리튬의 이온이 이동하지 않음을 의미한다. 또한, Li:CuSCN/PCPDTBT를 정공수송체로 이용한 페로브스카이트 태양전지의 경우 순수한 티오시안산구리를 사용한 소자에 비해 장기 안정성이 눈에 띄게 상승한 결과를 보였다. 이는 PCPDTBT 처리를 통하여 티오시안산구리의 사이에 발생하는 핀홀 형성과 페로브스카이트층과 티오시안구리층 사이에서 발생하는 결함을 도입한 PCPDTBT가 제거시켰기 때문이다.

[0156]

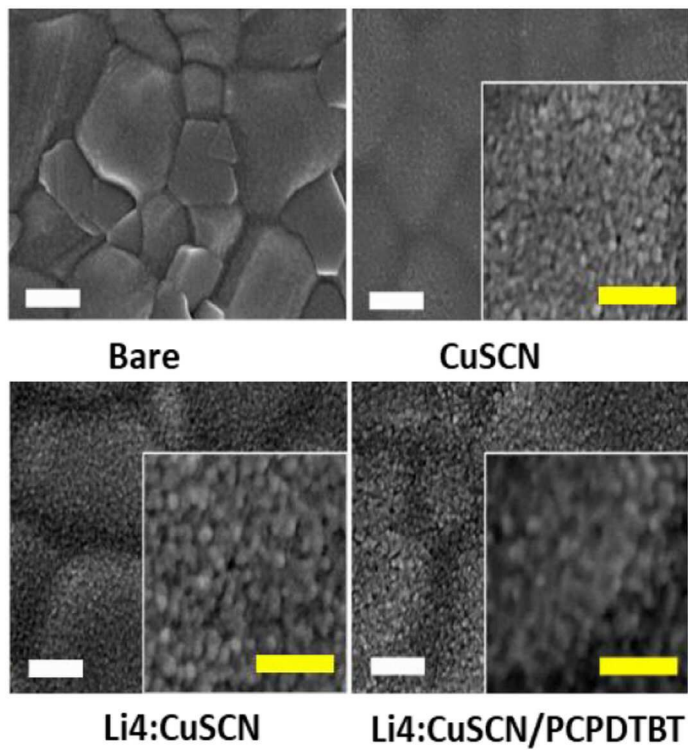
[0157] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예, 실험예를 통해 상세히 설명하였으나, 본 발명의 범위는 특정 실시예, 실험예를 통해 상세히 설명하였으나, 본 발명의 범위는 특정 실시예에 한정되는 것은 아니며, 첨부된 특허청구범위에 의하여 해석되어야 할 것이다. 또한, 이 기술분야에서 통상의 지식을 습득한 자라면, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않으면서도 많은 수정과 변형이 가능함을 이해하여야 할 것이다.

도면

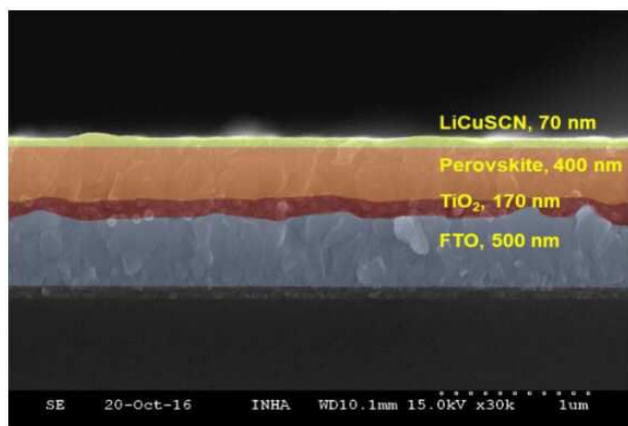
도면1



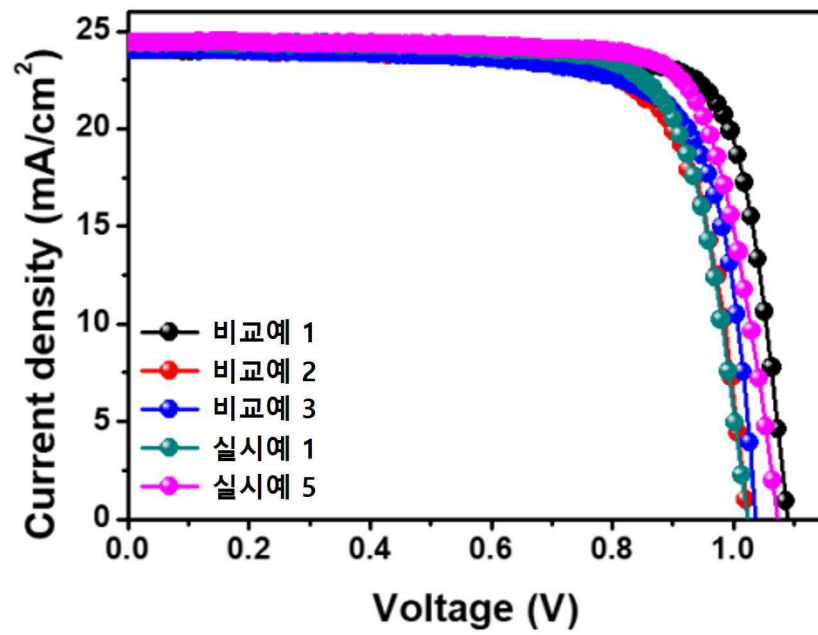
도면2



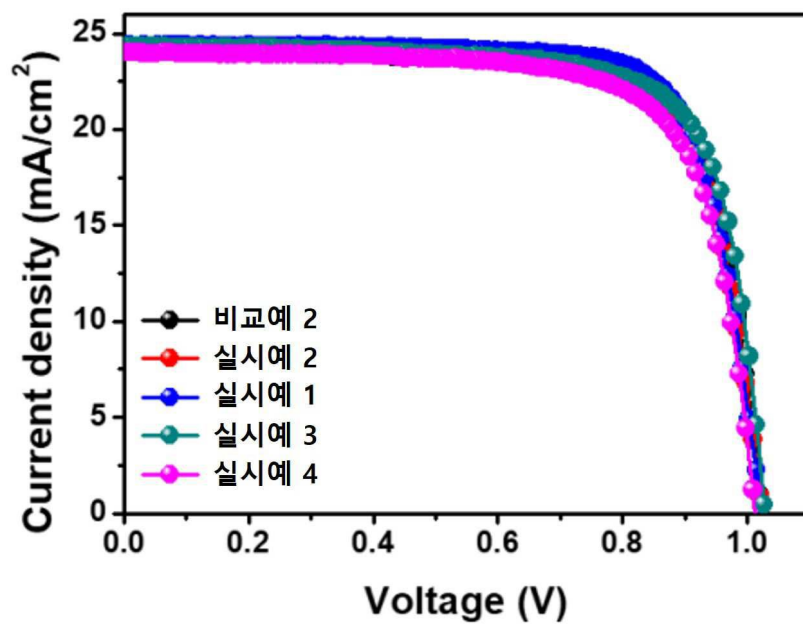
도면3



도면4



도면5



도면6

