



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년03월30일
(11) 등록번호 10-2233022
(24) 등록일자 2021년03월23일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/42 (2006.01) H01L 31/0256 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01L 51/424 (2013.01)
H01L 51/0001 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-0132247
(22) 출원일자 2019년10월23일
심사청구일자 2019년10월23일
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020150122598 A*
KR1020170093159 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
- (72) 발명자
송명훈
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
우한영
서울특별시 성북구 지봉로21길 19, 103동 1403호 (보문동3가, 보문아이파크아파트)
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인 무한

전체 청구항 수 : 총 11 항

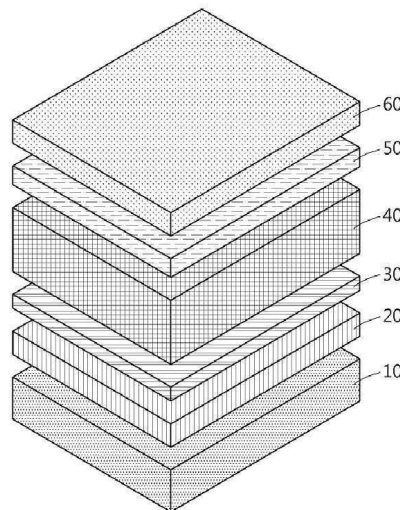
심사관 : 정미나

(54) 발명의 명칭 공액고분자 전해질 전하수송층을 갖는 고효율 대면적 페로브스카이트 태양전지 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은, 공액고분자 전해질 전하수송층을 갖는 고효율 대면적 페로브스카이트 태양전지 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로, 제1 전극층; 제2 전극층; 및 상기 제1 전극층과 상기 제2 전극층 사이에 형성된 정공수송층, 페로브스카이트 광흡수층 및 전자수송층;을 포함하고, 상기 정공수송층은, 음이온성, 양이온성 또는 이 둘을 갖는 공액고분자 전해질 전하수송층을 포함하는 것인, 페로브스카이트 태양전지 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 51/0052 (2013.01)
H01L 51/0059 (2013.01)
H01L 2031/0344 (2013.01)
Y02E 10/549 (2020.08)

(72) 발명자

정의대

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

홍지아

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

김대우

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

정지은

서울특별시 동대문구 무학로 202, 606호(제기동, 라이온스파스텔)

아밋 쿠마 하릿

서울특별시 성북구 안암로 145, 544호(안암동5가, 고려대학교 아산이학관)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	20163010012450
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	신재생에너지핵심기술개발
연구과제명	고효율($\geq 25\%$) 결정질 Si/Perovskite 모노리식 탠덤 태양전지 기술개발
기 여 율	25/100
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2019.06.01 ~ 2020.03.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711096663
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발
연구과제명	투광형 탠덤 지향 고효율 페로브스카이트 태양전지 기술과 상용화를 위한 대면적화
기 여 율	25/100
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2019.06.20 ~ 2020.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2019R1A6A1A11044070
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공분야 중점연구소지원사업
연구과제명	π -전자 기반 에너지·환경 혁신소재 연구
기 여 율	10/100
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2019.06.01 ~ 2020.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2016M1A2A2940911
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발사업
연구과제명	과장 흡수 영역 및 투과도 조절을 위한 광활성층 도너/억셉터 디자인 및 합성기술

개발

기 여 율	40/100
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2019.06.01 ~ 2020.03.31

명세서

청구범위

청구항 1

제1 전극층; 제2 전극층; 및 상기 제1 전극층과 상기 제2 전극층 사이에 형성된 정공수송층, 페로브스카이트 광 흡수층 및 전자수송층;

을 포함하고,

상기 정공수송층은, 음이온성, 양이온성 또는 이 둘을 갖는 공액고분자 전해질 전하수송층을 포함하고,

상기 공액고분자 전해질 전하수송층은, 양친성 표면 특성을 갖는 것인,

페로브스카이트 태양전지.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 공액고분자 전해질 전하수송층은, 상기 제1 전극층 상에 형성되고,

상기 공액고분자 전해질 전하수송층의 두께는, 1 nm 내지 100 nm인 것인,

페로브스카이트 태양전지.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 공액고분자 전해질은, 상기 제1 전극의 표면에 대해 90° 이하의 접촉각을 갖는 것인,

페로브스카이트 태양전지.

청구항 5

제1 전극층; 제2 전극층; 및 상기 제1 전극층과 상기 제2 전극층 사이에 형성된 정공수송층, 페로브스카이트 광 흡수층 및 전자수송층;

을 포함하고,

상기 정공수송층은, 음이온성, 양이온성 또는 이 둘을 갖는 공액고분자 전해질 전하수송층을 포함하고,

상기 공액고분자 전해질은, 단위체당 2개 이상의 이온성 작용기를 갖는 것인,

페로브스카이트 태양전지.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 이온성 작용기는, 음이온성, 양이온성 또는 이 둘을 포함하고,

상기 이온성 작용기는, 카복실레이트($-\text{CO}_2^-$), 카보네이트($-\text{OCO}_2^-$), 포스페이트($-\text{PO}_4^{2-}$), 포스포네이트($-\text{PO}_3^{2-}$), 포스파이트($-\text{OPO}_2^{2-}$), 술포네이트($-\text{SO}_3^-$), 술페이트($-\text{SO}_4^-$), 할로젠 음이온(halogen anion), BF_4^- , ClO_4^- , BrO_4^- , AsF_6^- , PF_6^- , SbF_6^- , 및 암모늄이온($-\text{N}^+\text{R}_4$, R은 H, 알킬기 또는 아릴기)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

페로브스카이트 태양전지.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 공액고분자 전해질은, 티오펜일아민, 플루오렌, 페닐렌비닐렌, 티오펜, 아릴아민, 페닐렌, 비닐렌, 아줄렌, 퓨란, 싸이애닐렌비닐렌 및 피롤로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 주쇄와 탄소수 4 내지 20의 알킬인 탄화수소; R-X- (R은 탄소수 1 내지 20의 알킬, X는 아릴기(aryl), 헤테로아릴기, S, O, CO, COO 및 SOO에서 선택된다.), 또는 이 둘; 을 포함하는 부쇄를 포함하는 공액고분자 전해질인 것인,

페로브스카이트 태양전지.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 공액고분자 전해질은, MPSn-TMA , TPAFSn-TMA (n은 1 이상의 정수이고, 이온성 작용기의 수이다.) 또는 이 둘을 포함하는 것인,

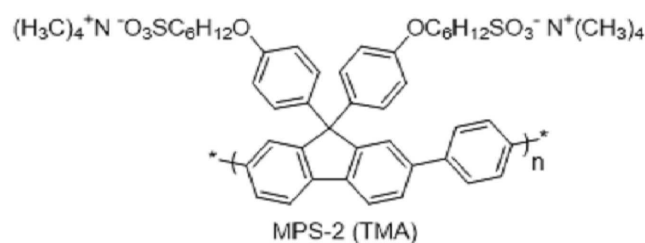
페로브스카이트 태양전지.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 공액고분자 전해질은, 하기의 화학식으로 표시되는, MPS2-TMA , MPS4-TMA , MPS6-TMA , TPAFS3-TMA , TPAFS5-TMA 및 TPAFS7-TMA 로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것인, 페로브스카이트 태양전지:

[화학식 1]



상기 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광흡수층을 형성하는 단계는, 용액 공정을 이용하는 것인, 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.

청구항 12

제1 전극층을 준비하는 단계;

상기 제1 전극층 상에 정공수송층을 형성하는 단계;

상기 정공수송층 상에 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광흡수층을 형성하는 단계;

상기 광흡수층 상에 전자수송층을 형성하는 단계; 및

상기 전자수송층 상에 제2 전극층을 형성하는 단계;

를 포함하고,

상기 정공수송층은, 음이온성, 양이온성 또는 이 둘을 갖는 공액고분자 전해질 전하수송층을 포함하고,

상기 정공수송층을 형성하는 단계는, 0.01 mg/l 내지 10 mg/l 농도의 공액고분자 전해질 용액을 이용하는 것인,

페로브스카이트 태양전지의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 공액고분자 전해질 전하수송층을 갖는 고효율 대면적 페로브스카이트 태양전지 및 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 페로브스카이트 물질은, 용액 가공(solution-processable)이 가능하고, 우수한 전하 이동성(charge carrier mobility), 광 밴드갭(bandgap)의 가변성 그리고 높은 PLQE(photoluminescence quantum efficiency) 등으로 많은 관심을 받고 있으며, 광전소자, LED(Light-Emitting Diodes) 및 태양전지(solar cell) 등의 광범위한 분야에 활용하려는 연구가 시도되고 있다. 유·무기 복합 페로브스카이트 물질은, 흡광계수가 높고, 용액 공정을 통해 손쉽게 합성이 가능한 특성 때문에 최근 태양전지 광 흡수 물질로서 각광을 받고 있다.

[0003] 용액 공정을 이용한 대면적 페로브스카이트 태양전지의 제조 공정에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 일반적으로 표면이 소수성인 유기물 전하수송층 위에 소수성과 친수성을 같이 가지는 양친성 물질인 공액고분자 전해질을 표면개질층으로 이용하여 대면적 페로브스카이트 태양전지의 제조공정을 시도하였으나 (Adv. Mater., 29, 1606363 (2017)), 전하수송층 자체의 소수성을 직접적으로 해결하지 못하여 표면개질층을 추가하여야 하고, 이는 공정 단계 및 난이도 증가로 이어진다. 또한, 최근에는 대면적 페로브스카이트 태양전지 용액공정에 적합한 공액고분자 전해질 기반 정공수송층에 대한 논문이 보고되었으나 (Nat. commun., 6, 7348 (2015)), 정공 수송층으로 이용되는 공액고분자 전해질의 에너지 레벨이 적절하게 조절되지 않고, 공액고분자 전해질에 존재하는 이온의 페로브스카이트 결정 부동태화 효과에 대해 고려되지 않았다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명은, 상기 문제점을 해결하기 위한 것으로, 양친성 표면을 가지면서 효과적인 페로브스카이트 결정 부동태화가 가능하고, 이온성, 예를 들어, 음이온성 공액고분자 전해질을 전하수송층으로 활용하여, 고효율 대면적 페로브스카이트 태양전지를 제공하는 것이다.

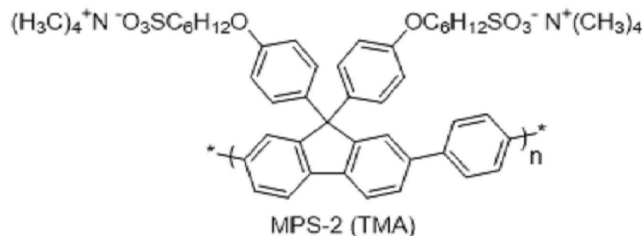
[0005] 본 발명은, 용액 공정을 이용하여 고효율 대면적 페로브스카이트 태양전지를 제조할 수 있는, 페로브스카이트 태양전지의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0006] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른

과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

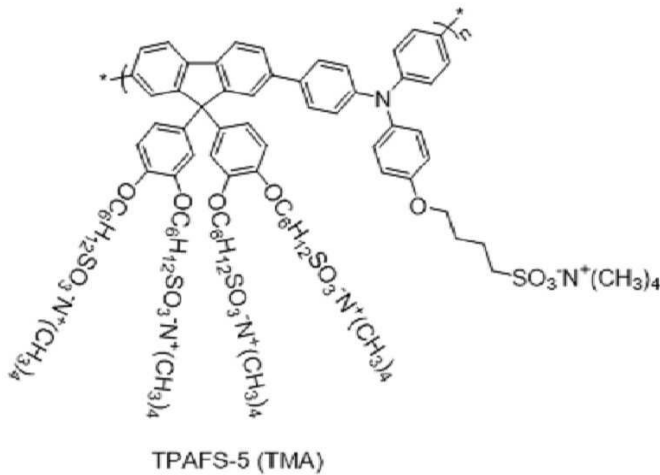
과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명의 일 실시예에 따라, 제1 전극층; 제2 전극층; 및 상기 제1 전극층과 상기 제2 전극층 사이에 형성된 정공수송층, 페로브스카이트 광흡수층 및 전자수송층;을 포함하고, 상기 정공수송층은, 음이온성, 양이온성 또는 이 둘을 갖는 공액고분자 전해질 전하수송층을 포함하는 것인, 페로브스카이트 태양전지에 관한 것이다.
- [0008] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 공액고분자 전해질 전하수송층은, 상기 제1 전극층 상에 형성되고, 상기 공액고분자 전해질 전하수송층의 두께는, 1 nm 내지 100 nm인 것일 수 있다.
- [0009] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 공액고분자 전해질 전하수송층은, 양친성 표면 특성을 갖는 것일 수 있다.
- [0010] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 공액고분자 전해질은, 상기 제1 전극의 표면에 대해 90° 이하의 접촉각을 갖는 것일 수 있다.
- [0011] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 공액고분자 전해질은, 단위체당 2개 이상의 이온성 작용기를 갖는 것일 수 있다.
- [0012] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 이온성 작용기는, 음이온성, 양이온성 또는 이 둘을 포함하고, 상기 이온성 작용기는, 카복실레이트($-\text{CO}_2^-$), 카보네이트($-\text{OCO}_2^-$), 포스페이트($-\text{PO}_4^{2-}$), 포스포네이트($-\text{PO}_3^{2-}$), 포스포이트($-\text{OPO}_2^{2-}$), 술포네이트($-\text{SO}_3^-$), 술페이트($-\text{SO}_4^-$), 할로젠 음이온(halogen anion), BF_4^- , ClO_4^- , BrO_4^- , AsF_6^- , PF_6^- , SbF_6^- , 및 암모늄이온($-\text{N}^+\text{R}_4$, R은 H, 알킬기 또는 아릴기)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 공액고분자 전해질은, 티오펜아민, 플루오렌, 페닐렌비닐렌, 티오펜, 아릴아민, 페닐렌, 비닐렌, 아졸렌, 퓨란, 싸이에닐렌비닐렌 및 피롤로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 주쇄와 탄소수 4 내지 20의 알킬인 탄화수소; R-X(R은 탄소수 1 내지 20의 알킬, X는 아릴기(aryl), 헤테로아릴기, S, O, CO, COO 및 SOO에서 선택된다.), 또는 이 둘; 을 포함하는 부쇄를 포함하는 공액고분자 전해질인 것일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 공액고분자 전해질은, MPSn-TMA, TPAFSn-TMA(n은 1 이상의 정수이고, 이온성 작용기의 수이다.) 또는 이 둘을 포함하는 것일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 공액고분자 전해질은, 하기의 화학식으로 표시되는, MPS2-TMA, MPS4-TMA, MPS6-TMA, TPAFS3-TMA, TPAFS5-TMA 및 TPAFS7-TMA로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0016] [화학식 1]



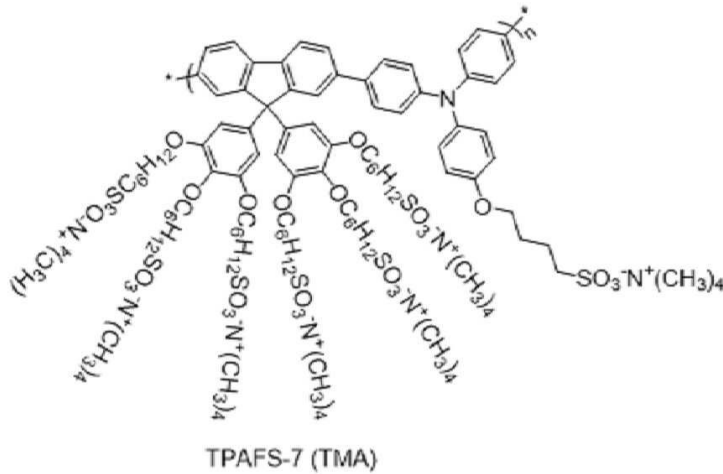
[0017]

[0024] [화학식 5]



[0026]

[0027] [화학식 6]



[0028]

[0029] 본 발명의 일 실시예에 따라, 제1 전극층을 준비하는 단계; 상기 제1 전극층 상에 정공수송층을 형성하는 단계; 상기 정공수송층 상에 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광흡수층을 형성하는 단계; 상기 광흡수층 상에 전자수송층을 형성하는 단계; 및 상기 전자수송층 상에 제2 전극층을 형성하는 단계; 를 포함하고, 상기 정공수송층은, 음이온성, 양이온성 또는 이 둘을 갖는 공액고분자 전해질 전하수송층을 포함하는 것인, 페로브스카이트 태양전지의 제조방법에 관한 것이다.

[0030] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광흡수층을 형성하는 단계는, 용액 공정을 이용하는 것일 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 정공수송층을 형성하는 단계는, 0.01 mg/l 내지 10 mg/l 농도의 공액고분자 전해질 용액을 이용하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0032] 본 발명은, 양친성 물질인 공액고분자 전해질을 전하수송층으로 이용하여 기존의 전하수송층 상에 표면개질층 추가에 의한 공정 복잡성을 해소하고, 페로브스카이트의 대면적 용액공정이 가능한, 페로브스카이트 태양전지 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명은, 용액공정 페로브스카이트의 결점을 공액고분자 전해질 전하수송층의 이온성 작용기로 부동태화하여 태양전지의 효율을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른, 본 발명에 의한 페로브스카이트 태양전지의 구성을 예시적으로 나타낸 것

이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른, 본 발명에 의한 공액고분자 전해질 계면층의 구성을 예시적으로 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른, 본 발명의 실시예 1에 따라 공액고분자 전해질 계면층의 접촉각 및 페로브스카이트 박막의 이미지의 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른, 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 페로브스카이트 태양전지의 전류밀도-전압 특성(J-V characteristics)을 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른, 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 페로브스카이트 태양전지의 에너지 변환 효율(PCE)을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 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. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.
- [0035] 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0036] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0037] 본 발명은, 페로브스카이트 태양전지에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 도 1을 참조하여 설명하면, 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른, 본 발명에 의한 페로브스카이트 태양전지의 구성을 예시적으로 나타낸 것으로, 상기 페로브스카이트 태양전지는, 기판(10); 제1 전극층(20); 정공수송층(30); 페로브스카이트 광흡수층(40); 전자수송층(50); 및 제2 전극층(60);을 포함할 수 있다.
- [0038] 본 발명의 일 예로, 제1 전극(20)은, 기판(10) 상에 형성된 전극층을 포함하고, 상기 기판은, 광전 소자에 적용 가능한 기판이라면 제한 없이 적용될 수 있고, 예를 들어, 유리, 석영(quartz), 웨이퍼, 사파이어, SiC, PET(polyethylene terephthalate), PEN(polyethylenenaphthelate), PP(polypropylene), PI(polyamide), TAC(tri acetyl cellulose), PES(polyethersulfone) 등의 투명 폴리머 등일 수 있다.
- [0039] 제1 전극(20)은, 캐소드 또는 애노드 전극일 수 있고, 예를 들어, 투명 전도성, 반투명 전도성 물질 등을 포함할 수 있고, 예를 들어, Co, Ir, Ta, Cr, Mn, Mo, Tc, W, Re, Fe, Sc, Ti, Ge, Sb, Al, Pt, Ni, Cu, Rh, Au, V, Nb, Ag, Pd, Zn, Ni, Si, Sn 및 Ru; 이들의 합금; 및 이들의 산화물;로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하고, 상기 산화물은, ITO, ZITO, ZIO, GIO, ZTO, FTO, AZO, GZO 등의 투명성 전도성 산화물(TCO) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 또한, 탄소나노튜브(CNT), 그래핀, 흑연 등의 탄소동소체, 및 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리티오펜(polythiophene), 폴리피롤(polypyrrole) 등과 같은 전도성 고분자 물질을 더 포함할 수 있다.
- [0040] 본 발명의 일 예로, 정공수송층(30)은, 제1 전극(10)과 광흡수층(40) 사이에 형성되고, 공액고분자 전해질 전하수송층(30)을 포함할 수 있다. 이는 전기적 특성이 조절된 공액고분자 전해질 전하수송층을 적용하여 용액공정으로 대면적의 균일한 페로브스카이트 박막을 안정적으로 형성할 수 있다. 또한, 상기 공액고분자 전해질 전하수송층은, 음이온성, 양이온성 또는 이 둘의 이온성 작용기를 갖는 공액고분자 전해질을 포함하고, 공액고분자 전해질 전하수송층은 양친성 표면 특성을 나타낼 수 있다. 이는 본 발명의 도 2에 나타낸 바와 같이, 상기 공액고분자 전해질은, 소수성 및 친수성을 가지므로, 이온성 작용기에 의한 친수성 특성으로 용액 공정으로 균일한 페로브스카이트 박막을 형성할 수 있다.
- [0041] 상기 공액고분자 전해질은, 소수성의 공액고분자 주쇄 및 이온성 작용기를 갖는 측쇄 체인을 도입하여 친수성을 동시에 부여할 수 있다. 상기 공액고분자 전해질은, 단위체당 2개 이상; 3 개 이상; 또는 5 개 이상의 이온성 작용기를 가질 수 있다. 이러한 이온성 작용기에 의해서 페로브스카이트 결정 부동태화하여 태양전지의 효율을

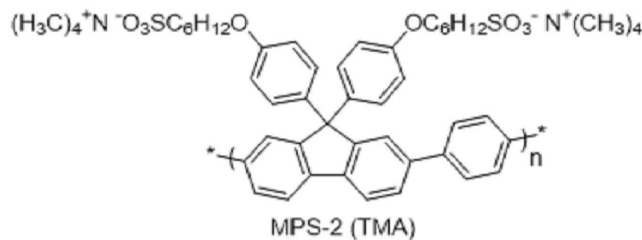
향상시킬 수 있다.

[0042] 상기 이온성 작용기는, 카복실레이트($-\text{CO}_2^-$), 카보네이트($-\text{OCO}_2^-$), 포스페이트($-\text{PO}_4^{2-}$), 포스포네이트($-\text{PO}_3^{2-}$), 포스파이트($-\text{OPO}_2^{2-}$), 술포네이트($-\text{SO}_3^-$), 술페이트($-\text{SO}_4^-$), 할로젠 음이온(halogen anion), BF_4^- , ClO_4^- , BrO_4^- , AsF_6^- , PF_6^- , SbF_6^- , 및 암모늄이온($-\text{N}^+\text{R}_4$, R은 H, 알킬기 또는 아릴기)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0043] 상기 공액고분자 전해질은, 티오펜아민, 플루오렌, 페닐렌비닐렌, 티오펜, 아릴아민, 페닐렌, 비닐렌, 아줄렌, 퓨란, 싸이애닐렌비닐렌 및 피롤로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 주쇄와 탄소수 4 내지 20의 알킬인 탄화수소; R-X- (R은 탄소수 1 내지 20의 알킬, X는 아릴기(aryl), 헤테로아릴기, S, O, CO, COO 및 SOO에서 선택된다.), 또는 이 둘; 을 포함하는 부쇄를 포함하는 공액고분자 전해질을 포함할 수 있다. 예를 들어, MPSn-TMA, TPAFSn-TMA(n은 1 이상의 정수이고, 이온성 작용기의 수이다.) 또는 이 둘을 포함할 수 있다.

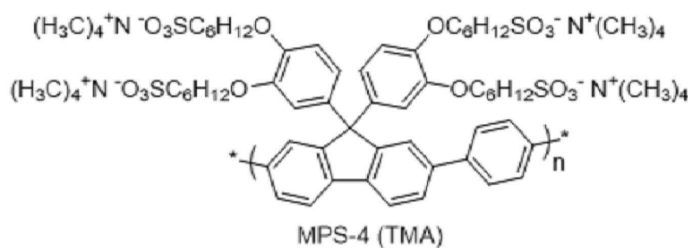
[0044] 보다 구체적으로, 상기 공액고분자 전해질은, 하기의 화학식으로 표시되는, MPS2-TMA, MPS4-TMA, MPS6-TMA, TPAFS3-TMA, TPAFS5-TMA 및 TPAFS7-TMA로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0045] [화학식 1]



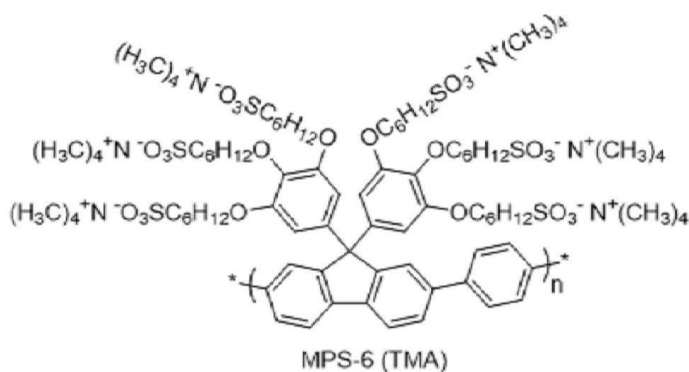
[0046]

[0047] [화학식 2]



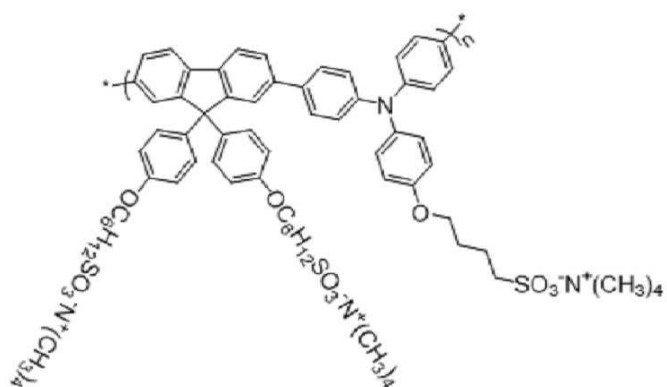
[0048]

[0049] [화학식 3]



[0050]

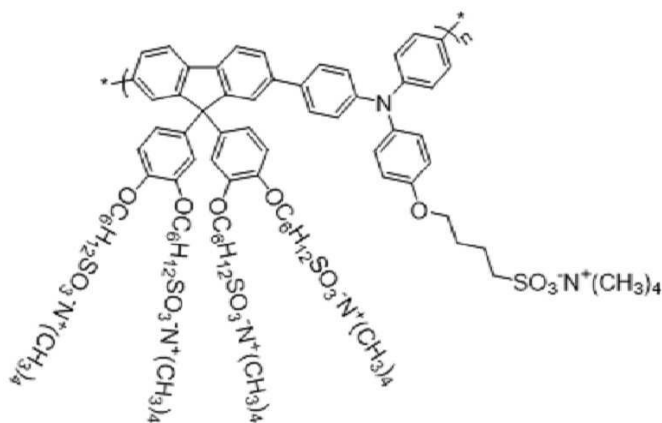
[0051] [화학식 4]



TPAFS-3 (TMA)

[0053]

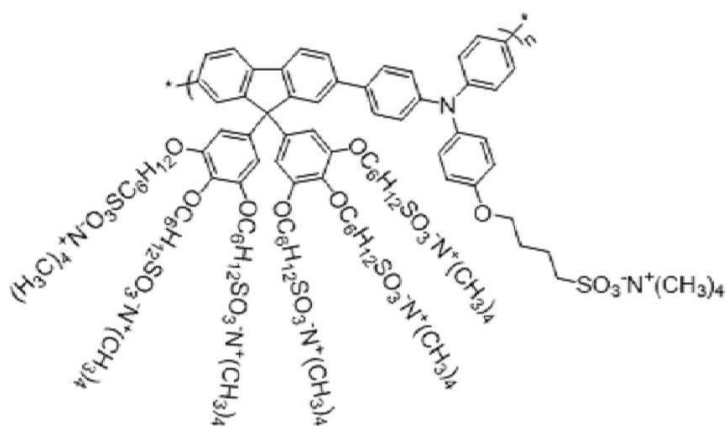
[0054] [화학식 5]



TPAFS-5 (TMA)

[0056]

[0057] [화학식 6]



TPAFS-7 (TMA)

[0058]

[0060] 상기 공액고분자 전해질은, 5-100 분자량(M_n , kg/mol)을 포함할 수 있다.

[0061] 상기 공액고분자 전해질은, 전극층(20)의 표면에 대해 90° 이하의 접촉각을 가지며, 이는 “젖음성”에 해당된

다. 상기 공액고분자 전해질은, 도 2에 나타난 바와 같이, 양이온성, 및/또는 음이온성 작용기의 농도(30), 종류(30), 고분자 구조(30') 등에 의해서 표면 특성을 조절하고, 우수한 젖음성을 나타낼 수 있다. 또한, 양친성을 나타내어 대면적 페로브스카이트 박막을 용액 공정으로 형성 가능하고, 태양전지의 효율을 향상시킬 수 있다.

[0062] 상기 정공수송층(30) 또는 공액고분자 전해질 전하수송층(30)은, 1 nm 내지 100 nm 두께; 1 nm 내지 90 nm; 1 nm 내지 50 nm; 1 nm 내지 20 nm; 또는 1 nm 내지 10 nm 로 형성될 수 있다.

[0063] 본 발명의 일 예로, 광흡수층(40)은, 제1 전극(20)과 제2 전극(60) 사이에 형성되고, 예를 들어, 정공수송층(30) 및 전자수송층(50) 사이에 형성되고, 바람직하게는 공액고분자 전해질 전하수송층(30) 상에 형성된다. 상기 공액고분자 전해질 전하수송층은, 이온성 작용기의 농도, 이온성 작용기의 구조 등의 조절을 통하여 양친성을 가지며, 용액 공정에 의해 안정적으로 광흡수층(40)을 형성할 수 있는 젖음성을 나타내고, 페로브스카이트 박막의 대면적화가 가능하게 할 수 있다.

[0064] 광흡수층(40)은, 페로브스카이트 화합물을 포함하고, 상기 페로브스카이트 화합물은, 무기금속할라이드 페로브스카이트, 유기 하이브리드 페로브스카이트 등일 수 있고, 예를 들어, ABX_3 , A_2BX_4 , ABX_4 , $APbX_3$, $A_n-Pb_nI_{3n+1}$ (n 은 2 내지 6사이의 정수) 등의 화학식으로 표시되는 구조일 수 있다. 상기 화학식에서 A는 알칼리금속, 유기 양이온(예를 들어, 유기암모늄) 및/또는 무기 양이온이며, B는 금속물질, X는 할로젠 음이온, 칼코게나이드 음이온 및 SCN-(thiocyanate)에서 선택된다. 예를 들어, A는 Na, K, Rb, Cs 또는 Fr의 알칼리금속; $(CH_3NH_3)_n$, $((C_xH_{2x+1})_nNH_3)_2$, $(RNH_3)_2$, $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2$, $(CF_3NH_3)_n$, $((C_xF_{2x+1})_nNH_3)_2$, $(CF_3NH_3)_n$, $((C_xF_{2x+1})_nNH_3)_2$ 또는 $(C_nF_{2n+1}NH_3)_2$ (n 은 1이상인 정수, x 는 1이상인 정수)이고, B는 2가의 전이 금속, 희토류 금속, 알칼리토류 금속, Pb, Sn, Ge, Ga, In, Al, Sb, Bi, Po 등이고, X는 P, Cl, Br, I 등일 수 있다. 구체적으로, $CH_3NH_3PbI_3$, $CH_3NH_3PbBr_3$, $CH_3NH_3PbI_2Cl$, $CH_3NH_3PbI_2Br$ 등일 수 있다.

[0065] 상기 페로브스카이트 화합물 중 2종 이상을 포함할 경우에, 제1 화합물 대 제2 화합물의 비율은 5:5 내지 9:1일 수 있다.

[0066] 또한, NaX' , ZnX' , KX' 및 CsX' (X 는 Cl, Br 및 I에서 선택된다.) 등의 화학식으로 표시되는 화합물을 더 포함하고, 전체 페로브스카이트 화합물 중 10 % 이하; 또는 5 % 이하로 포함될 수 있다.

[0067] 광흡수층(130)은, 100 nm 내지 1000 nm 두께로 형성되고, 상기 페로브스카이트 화합물의 입자 크기는, 1 nm 내지 900 nm일 수 있다.

[0068] 본 발명의 일 예로, 전자수송층(50)은, 알루미늄 트리스(8-하이드록시퀴놀린)(aluminium tris(8-hydroxyquinoline), Alq_3), 리튬플로라이드(LiF), 리튬착체(8-hydroxy-quinolinato lithium, Liq), 비공액고분자, 비공액고분자 전해질, 공액고분자 전해질, 또는 n -형 금속 산화물, 저차원 탄소계 물질 등과 같은 재료를 사용하여 형성할 수 있다. 상기 n -형 금속 산화물은 일례로, TiO_x , ZnO 또는 Cs_2CO_3 일 수 있다. 또한, 전자수송층(50)으로 금속층의 자기조립 박막을 사용할 수 있다. 저차원 탄소계 물질은, 저차원 탄소계 유기물, 무기물 또는 이 둘을 포함하고, 예를 들어, C60, C70, C71, C76, C78, C80, C82, C84, C92 PC60BM, PC61BM, PC71BM, ICBA, BCP, PC70BM, IC70BA, PC84BM, 인텐 C60, 인텐 C70, 엔도히드럴 풀러렌 등의 풀러렌계 화합물; 페틸렌, PTCDA, PTCBI, BCP(bathocuproine), Bphen(4, 7-diphenyl-1,10-phenanthroline), TpPyPB 및 DPPS으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0069] 전자수송층(50)은, 1 nm 내지 100 nm; 1 nm 내지 90 nm; 1 nm 내지 50 nm; 1 nm 내지 20 nm 또는 5 nm 내지 10 nm 두께를 갖고, 상기 범위 내에 포함될 경우에, 광흡수층의 손상 방지를 위한 보호층 기능뿐만 아니라, 전자수송층으로의 기능을 수행할 수 있다.

[0070] 제2 전극층(60)은, 캐소드 또는 애노드 전극일 수 있고, 예를 들어, 투명 전도성, 반투명 전도성 물질 등을 포함할 수 있고, 예를 들어, 투명 전도성, 반투명 전도성 물질 등을 포함할 수 있고, 예를 들어, Co, Ir, Ta, Cr, Mn, Mo, Tc, W, Re, Fe, Sc, Ti, Ge, Sb, Al, Pt, Ni, Cu, Rh, Au, V, Nb, Ag, Pd, Zn, Ni, Si, Sn 및 Ru; 이들의 합금; 및 이들의 산화물;로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하고, 상기 산화물은, ITO, ZITO, ZIO, GIO, ZTO, FTO, AZO, GZO 등의 투명성 전도성 산화물(TCO) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 또한, 탄소나노튜브(CNT), 그래핀, 흑연 등의 탄소동소체, 및 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리티오펜(polythiophene), 폴리피롤(polypyrrole) 등과 같은 전도성 고분자 물질을 더 포함

할 수 있다. 제2 전극층(60)은, 10 nm 내지 200 nm; 또는 50 nm 내지 150 nm 두께를 가질 수 있다.

[0071] 본 발명은, 광전 소자의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 광전 소자의 제조방법은, 전하수송층으로 양이온성 및/또는 음이온성 공액고분자 전해질을 적용하여, 기존의 기존 소수성 전하수송층 상에 불완전한 페로브스카이트 광흡수층 형성 및 추가 표면개질층의 형성에 따른 복잡성을 해소할 뿐만 아니라, 아니라, 양이온성 및/또는 음이온성 공액고분자 전해질을 통해 젖음성이 뛰어난 이온성 작용기를 선택하여 페로브스카이트 박막의 대면적 용액공정이 가능하게 할 수 있다.

[0072] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제조방법은, 제1 전극층을 준비하는 단계; 제1 전극층 상에 정공수송층을 형성하는 단계; 정공수송층 상에 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광흡수층을 형성하는 단계; 광흡수층 상에 전자수송층을 형성하는 단계; 및 전자수송층 상에 제2 전극층을 형성하는 단계; 를 포함할 수 있다.

[0073] 본 발명의 일 예로, 상기 제1 전극을 준비하는 단계는, 상기 태양전지에서 언급한 제1 전극을 준비하고, 예를 들어, 기판 상에 전도성 물질층이 코팅된 기판 또는 기판 상에 스퍼터링, CVD, 증착, 용액 공정, 코팅, 프린팅 등을 이용하여 전도성 물질층을 형성할 수 있다.

[0074] 본 발명의 일 예로, 상기 정공수송층을 형성하는 단계는, 상기 태양전지에서 언급한 바와 같은, 공액고분자 전해질 전하수송층을 포함하도록 공액고분자 전해질을 상기 제1 전극층 상에 스퍼터링, CVD, 증착, 용액 공정 코팅, 프린팅 등을 이용하여 정공수송층을 형성할 수 있다. 예를 들어, 상기 공액고분자 전해질 전하수송층은, 공액고분자 전해질의 이온성 작용기의 농도, 이온성 작용기 구조, 공액고분자 구조 중 적어도 하나를 변화시켜, 접촉각(젖음성), 양친성 등을 조절하여, 안정적이고 고성능을 갖는 페로브스카이트 박막을 형성할 수 있다.

[0075] 상기 공액고분자 전해질 전하수송층은, 0.01 mg/l 내지 10 mg/l 농도의 공액고분자 전해질 용액에 의해 용액 공정을 이용할 수 있다. 상기 농도 범위를 적용하여 고효율 및 대면적의 페로브스카이트 박막을 형성할 수 있다.

[0076] 본 발명의 일 예로, 상기 광흡수층을 형성하는 단계는, 상기 태양전지에서 언급한 바와 같이, 용액 공정, 코팅, 프린팅 등을 이용하여 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광흡수층을 형성하는 단계이며, 예를 들어, 상기 공액고분자 전해질 전하수송층 상에 페로브스카이트 화합물 또는 페로브스카이트 화합물 형성을 위한 전구체를 스핀 코팅할 수 있다. 상기 전구체 코팅 이후에 60 °C 이상; 또는 60 °C 내지 200 °C의 온도에서 가열하여 페로브스카이트 화합물을 포함하는 막을 형성할 수 있다.

[0077] 본 발명의 일 예로, 상기 전자수송층을 형성하는 단계는, 상기 태양전지에서 언급한 바와 같이, 상기 광흡수층 상에 스퍼터링, CVD, 증착, 코팅, 프린팅 등을 이용하여 전자수송층을 형성하는 단계이며, 바람직하게는 열증착에 의해 저차원 탄소계 물질층을 형성할 수 있다. 예를 들어, 0.1 Å/s 내지 1 Å/s의 증착속도 및 20 °C 내지 60 °C 온도 조건에서 열증착하여 저차원 탄소계 물질층을 형성할 수 있다.

[0078] 상기 제2 전극층을 형성하는 단계는, 상기 전자수송층 상에 스퍼터링, CVD, 증착, 용액 공정, 코팅, 프린팅 등을 이용하여 형성할 수 있다. 상기 제2 전극층을 형성하는 단계는, 고온 공정에 의해서 전극층을 형성하는 것으로, 예를 들어, 10 W 내지 200 W, 25 °C 내지 100 °C 온도 및 0 sccm 내지 100 sccm 산소유량 중 적어도 어느 하나의 공정 조건에서 스퍼터링 공정으로 전극층을 형성할 수 있다.

[0079] 상기 언급한 스퍼터링은, 이온-빔 스퍼터링(Ion-beam sputtering), 반응성 스퍼터링(Reactive sputtering), 이온 보조 증착(Ion-assisted deposition), HiTUS(High-target-utilization sputtering), HiPIMS(High-power impulse magnetron sputtering), 가스-흐름 스퍼터링(Gas flow sputtering), 플라즈마 스퍼터링(plasma sputtering) 등을 이용하고, 상기 증착은, CVD, 열증착(thermal evaporation), 플라즈마 증착(plasma sputtering), 전자빔 증착(e-beam evaporation), 원자층 증착(ALD) 등을 이용할 수 있다.

[0080] 상기 코팅은, 용액공정을 이용하고, 예를 들어, 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 딥 코팅, 잉크 젯 인쇄, 롤투롤 인쇄, 스크린 인쇄 등의 액상 용매를 사용하여 성막하는 공정을 의미할 수 있다.

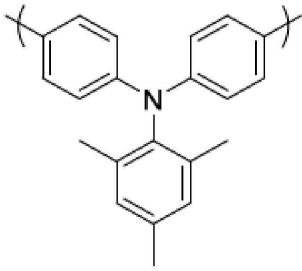
[0081] 실시예 1

[0082] (1) 접촉각(젖음성)

[0083] ITO 상에 각각 PTTA 및 TPAFS-TMA를 스핀 코팅하고 접촉각을 측정하였다. 그 결과는 도 3에 나타내었다.

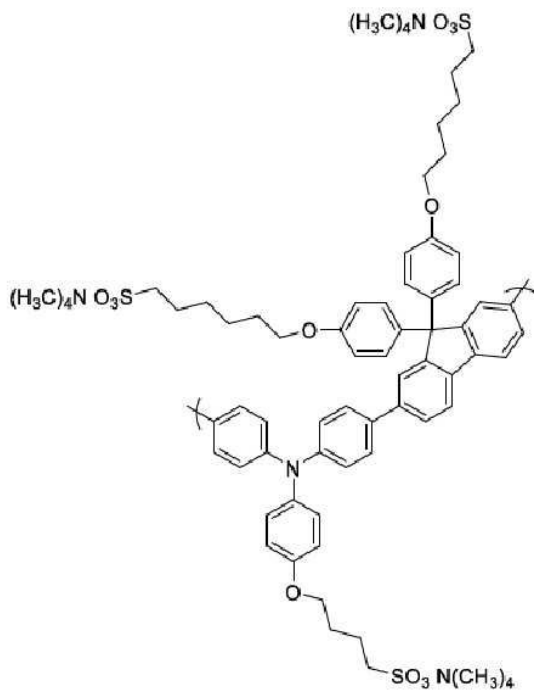
[0084] 도 3을 살펴보면, 소수성 공액고분자 기반 전하수송층(PTTA)을 적용할 경우에 젖음성이 낮고, 양친성 공액고분자 전해질 기반 전하수송층(TPAFS-TMA)박막의 적용 시 이온성 작용기에 의한 친수성 표면을 형성으로 젖음성이 좋은 것을 확인할 수 있다.

[0085] (PTAA)



[0086]

[0087] (TPAFS-TMA)



[0088]

[0089] (2) 페로브스카이트 박막형성

[0090] ITO/PTTA 및 ITO/TPAFS-TMA 상에 각각 스핀 코팅으로 페로브스카이트 박막을 형성하였고, 각 샘플의 이미지는 도 4에 나타내었다. 도 4를 살펴보면, 양친성 공액고분자 전해질 기반 전하수송층(TPAFS-TMA)에 의한 용액 공정으로 균일한 페로브스카이트 박막이 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0091] 실시예 2: 페로브스카이트 태양전지의 제조

[0092] 도 1에 제시한 바와 같이, 기판 상에 투명전극, 정공수송층, 표면개질층, 광흡수층(페로브스카이트), 전자수송층 및 금속전극층을 순서대로 형성하였다. 각층의 구성은 표 1에 구체적으로 나타내었다.

[0093] 정공수송층으로는 PTAA 또는 TPAFS-TMA를 사용하고, 전자수송층으로 LiF(Lithium fluoride)를 사용하고, 투명전극으로 ITO 및 금속 전극으로 은(Ag)를 사용하였다. TPAFS-TMA 및 PTAA는 각각, 0.5mg/ml의 농도를 적용하였다. 전류밀도-전압 특성 (J-V characteristics) 및 에너지 변환 효율(PCE)을 측정하였으며, 그 결과는 각각 도 5 및 도 6에 나타내었다.

표 1

	태양전지 구성	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	H (%)
1	ITO / PTAA / (FAPbI ₃) _{0.83} (MAPbBr ₃) _{0.17} + CsI 5% / LiF / C ₆₀ / Ag_Backward Scan	20.03	1.10	70.05	15.44
1	ITO / PTAA / (FAPbI ₃) _{0.83} (MAPbBr ₃) _{0.17} + CsI 5% / LiF / C ₆₀ / Ag_Forward Scan	19.27	1.10	71.43	15.15
2	ITO / TPAFS-TMA / (FAPbI ₃) _{0.83} (MAPbBr ₃) _{0.17} + CsI 5% / LiF / C ₆₀ / Ag_Backward Scan	20.04	1.12	74.02	16.61
2	ITO / TPAFS-TMA / (FAPbI ₃) _{0.83} (MAPbBr ₃) _{0.17} + CsI 5% / LiF / C ₆₀ / Ag_Forward Scan	20.43	1.11	70.17	15.92

[0094]

[0095]

표 1, 표 2 및 도 5 내지 도 6을 살펴보면, 소자 1인 소수성 전하수송층인 PTAA 기반의 페로브스카이트 태양전지는 불균일한 소자 특성을 보이는데 반해 소자 2인 양친성 전하수송층인 TPAFS-TMA 기반의 페로브스카이트 태양전지는 균일한 소자 특성을 나타내고 있다. 또한, 공액고분자 전해질인 TPAFS-TMA 기반의 페로브스카이트 태양전지는 이온성 작용기에 의한 결점 부동태화로 향상된 효율을 보여준다.

[0096]

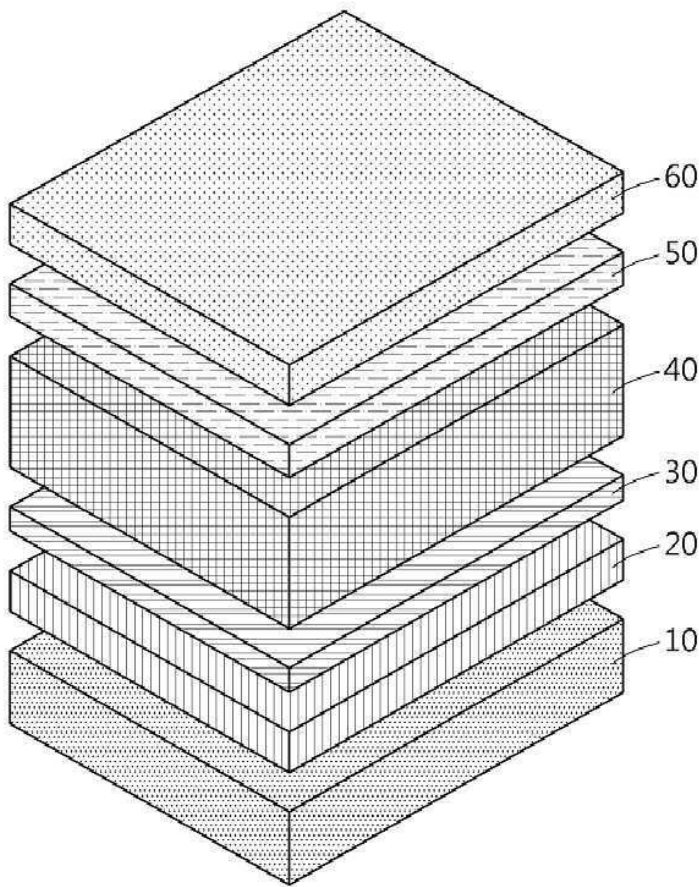
본 발명은, 공액고분자 전해질의 이온성 작용기를 통한 페로브스카이트 결점 부동태화로 기존 전하수송층 대비 페로브스카이트 태양전지 효율을 향상시키고, 양친성의 공액고분자 전해질을 전하수송층으로 이용하여 용액 공정으로 대면적의 균일한 페로브스카이트 박막을 형성할 수 있다.

[0097]

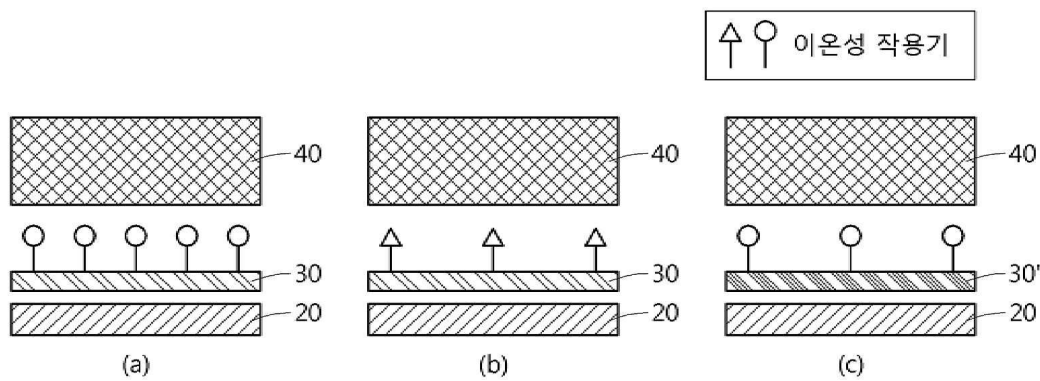
이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

도면

도면1



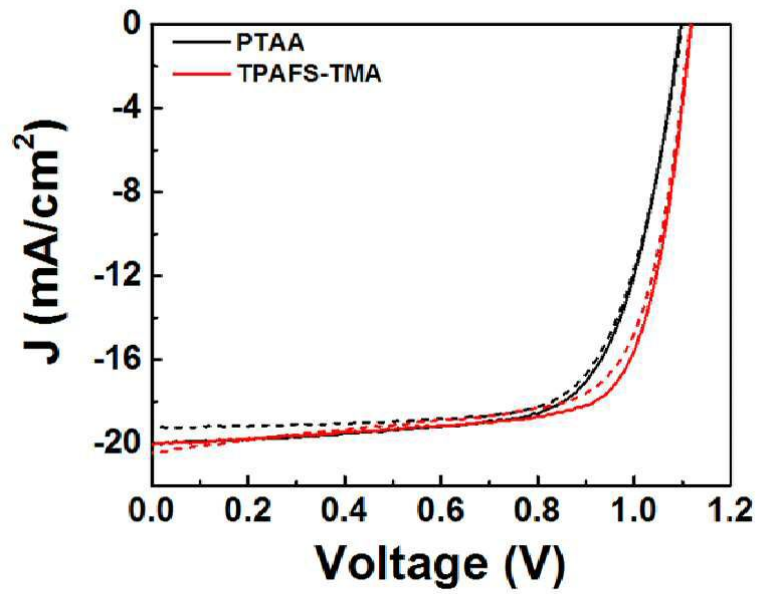
도면2



도면3



도면4



도면5

