



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0055578
(43) 공개일자 2024년04월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H10K 30/00 (2023.01) H10K 30/80 (2023.01)
H10K 99/00 (2023.01)
(52) CPC특허분류
H10K 30/15 (2023.02)
H10K 30/40 (2023.02)
(21) 출원번호 10-2022-0136045
(22) 출원일자 2022년10월20일
심사청구일자 2022년10월20일

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
오세용
서울특별시 영등포구 신길로28길 25, 101동 2404호
김규민
경기도 안성시 고수 2로 70, 삼성그린코어 116동 2401
이세리
서울특별시 강동구 천중로 38가길 29, 보람빌라 101동 401호
(74) 대리인
이준혁

전체 청구항 수 : 총 13 항

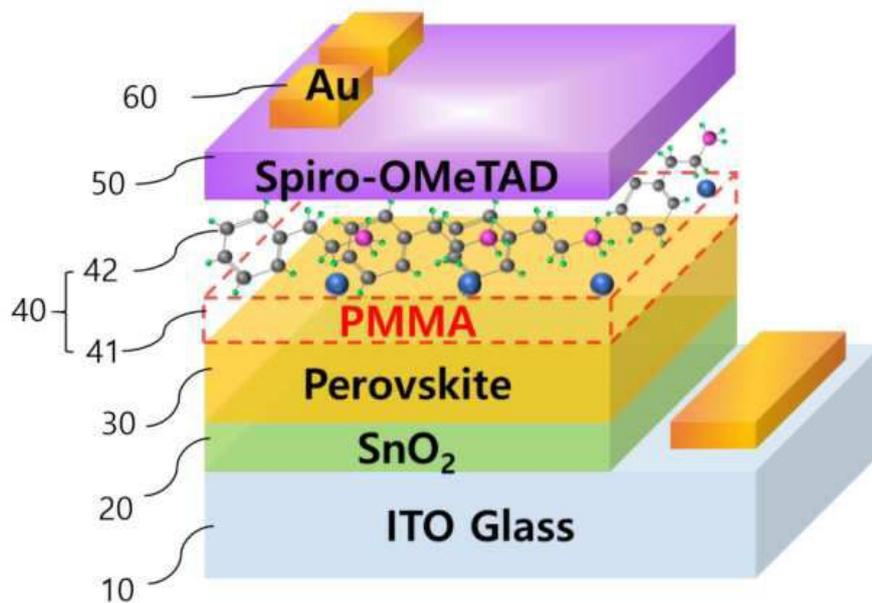
(54) 발명의 명칭 이중 삽입층을 구비하여 열안정성과 광전변환 효율을 높인 페로브스카이트 태양전지 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 쌍극자 모멘트 형성층을 광흡수층과 정공전달층 사이에 삽입하여 열화를 방지하면서도 광전효율과 안정성을 높인 페로브스카이트 태양전지를 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명의 페로브스카이트 태양전지는 광흡수층(PVK층)과 정공수송층 사이에 봉지층과 쌍극자 모멘트 형성층을 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



순차로 형성하여 높은 광전변환 효율과 동시에 장기안정성(초기 성능의 95% 광전변환효율을 유지)을 보여줄수 있다.

본 발명의 발명자들은 광흡수층과 정공수송층 사이에 쌍극자 모멘트 형성층(PEAX)이 삽입되는 경우 초기 성능이 높았음에도 불구하고 노화(aging) 또는 열(heat)에 의해 성능이 쉽게 저하되는 현상을 발견하였다. 본 발명은 광 흡수층(PVK층)과 쌍극자 모멘트 형성층 사이에 박막의 봉지층을 위치시켜 쌍극자 모멘트 형성층의 기능(쌍극자 모멘트 형성함으로서 초기 성능 향상)을 그대로 유지하면서 쌍극자 모멘트 형성층으로 인해 발생되었던 열화 등에 의한 성능 저하를 방지한 페로브스카이트 태양전지를 제공할 수 있다.

(52) CPC특허분류

- H10K 30/81 (2023.02)
- H10K 30/88 (2023.02)
- H10K 71/12 (2023.02)
- H10K 71/40 (2023.02)
- H10K 85/60 (2023.02)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711161059
과제번호	2020R1F1A1064026
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	양자점 소재를 사용한 고성능 투명 역구조 유기 포토디텍터의 개발에 관한 연구
기여율	1/2
과제수행기관명	서강대학교 산학협력단
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415180675
과제번호	20214000000500
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	에너지인력양성사업
연구과제명	녹색성장을 위한 CCUS 전문인력양성
기여율	1/2
과제수행기관명	사단법인 케이씨씨유에스 추진단
연구기간	2021.04.01 ~ 2025.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

제 1 전극;

제 1 전극 상에 형성된 전자수송층 ;

상기 전자수송층 상에 구비된 페로브스카이트 구조의 화합물을 포함하는 광흡수층;

상기 광흡수층 상에 구비된 삽입층;

상기 삽입층 상에 구비된 정공수송층; 및

상기 정공수송층 상에 구비된 제2 전극을 포함하고,

상기 삽입층은 상기 광흡수층 상에 적층된 봉지층(encapsulation layer) 및 상기 봉지층 상에 적층된 쌍극자 모멘트 형성층을 구비하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 태양전지.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 봉지층은 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA) 또는 폴리스타이렌(PS) 고분자층인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 태양전지.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 봉지층은 두께가 1~2nm인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 태양전지.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 쌍극자 모멘트 형성층은 PEABr, PEAI (Phenethylammonium iodide), PEACl(Phenethylammonium Chloride), FPEABr(2-(4-Florophenyl)ethylammonium bromide) 또는 CHMAI (Cyclohexylmethylammonium iodide)인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 태양전지.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 쌍극자 모멘트 형성층은 두께가 1~2nm인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 태양전지.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 쌍극자 모멘트 형성층은 80~120℃로 열처리된 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 태양전지.

청구항 7

제 1 전극 상에 전자수송층을 형성하는 단계 ;

상기 전자수송층 상에 페로브스카이트 구조의 화합물을 포함하는 광흡수층을 형성하는 단계 ;

상기 광흡수층 상에 삽입층을 적층하는 단계 ;

상기 삽입층 상에 정공수송층을 적층하는 단계 ; 및

상기 정공수송층 상에 제2 전극을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 삽입층 적층 단계는

상기 광흡수층 상에 봉지층을 적층하는 단계 및 상기 봉지층 상에 쌍극자 모멘트 형성층을 적층하는 단계를 구비하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 태양전지 제조방법.

청구항 8

제 7항에 있어서, 상기 봉지층 적층 단계는 절연 고분자를 용매에 용해하여 봉지층 용액을 제조하는 단계 및 상기 봉지층 용액을 상기 광흡수층 상에 코팅 및 열처리하는 단계를 포함하고,

상기 절연 고분자는 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA) 또는 폴리스타이렌(PS) 고분자층인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 태양전지 제조방법.

청구항 9

제 8항에 있어서, 상기 봉지층 적층 단계는 상기 봉지층을 상기 광흡수층 상에 1~2nm로 적층하는 단계인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 태양전지 제조방법.

청구항 10

제 8항에 있어서, 상기 봉지층 용액 제조단계는 상기 절연 고분자 용액의 농도를 20~100mM 범위로 조절하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 태양전지 제조방법.

청구항 11

제 7항에 있어서, 상기 쌍극자 모멘트 형성층을 적층하는 단계는 PEABr, PEAI(Phenethylammonium iodide), PEACl(Phenethylammonium Chloride), FPEABr(2-(4-Florophenyl)ethylammonium bromide) 또는 CHMAI(Cyclohexylmethylammonium iodide)를 용매에 넣어 쌍극자 모멘트 형성층 용액을 제조하는 단계, 상기 쌍극자 모멘트 형성층 용액을 상기 봉지층 상에 코팅하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 태양전지 제조방법.

청구항 12

제 11항에 있어서, 상기 쌍극자 모멘트 형성층을 적층하는 단계는 상기 쌍극자 모멘트 형성층 용액을 상기 봉지층 상에 1~2nm 두께로 코팅하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 태양전지 제조방법.

청구항 13

제 11항에 있어서, 상기 쌍극자 모멘트 형성층을 적층하는 단계는 코팅 후 상기 쌍극자 모멘트 형성층을 80~120℃로 열처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 태양전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이중 삽입층을 구비하여 열안정성과 광전변환 효율을 높인 페로브스카이트 태양전지 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 쌍극자 모멘트 형성층과 봉지층을 광흡수층과 정공전달층 사이에 삽입하여 열화를 방지하면서도 광전효율과 안정성을 높인 페로브스카이트 태양전지를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 화석 에너지의 고갈과 이의 사용에 의한 지구 환경적인 문제를 해결하기 위해 태양에너지, 풍력, 수력과 같은 재생 가능하며, 청정한 대체 에너지원에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0003] 이 중에서 태양 빛으로부터 직접 전기적 에너지를 변화시키는 태양전지에 대한 관심이 크게 증가하고 있다. 현재 광에너지 변환효율이 26%가 넘는 n-p 다이오드형 실리콘(Si) 단결정 기반 태양전지의 제조가 가능하여 실제 태양광 발전에 사용되고 있으며, 이보다 더 변환효율이 우수한 갈륨아세나이드(GaAs)와 같은 화합물 반도체를 이용한 태양전지도 있다. 그러나 이러한 무기 반도체 기반의 태양전지는 고효율화를 위하여 매우 고순도로 정제된 소재가 필요하므로 원소재의 정제에 많은 에너지가 소비되고, 또한 원소재를 이용하여 단결정 혹은 박막화하는 과정에 고가의 공정 장비가 요구되어 태양전지의 제조비용을 낮게 하는 데에는 한계가 있어 대규모적인 활용에 걸림돌이 되어왔다.

- [0004] 또한, 전도성 고분자를 사용한 유기 태양전지의 경우 최대 18 % 대에 머물고 있다. (Best Research Cell Efficiencies provided by the National Renewable Energy Laboratory (NREL))
- [0005] 최근 페로브스카이트 태양전지(Perovskite solar cells (PSCs))는 고성능, 저비용, 공정의 단순화 등으로 큰 관심을 끌고 있다. 특히, methylammonium lead halides($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, $X=\text{Cl, Br, or I}$)를 기초로 한 PSCs 기술은 빠르게 진보해 왔고, 광전변환율이 몇 년 동안 4%에서 19.3%로 급격히 개선되었다.
- [0006] 그러나, 기존의 페로브스카이트 물질을 적용한 유-무기 복합 태양전지의 경우, 높은 효율에도 불구하고, 정공수송층에 적용되는 p형 도펀트 물질의 열적 안정성 및 p형 도펀트에 의한 광흡수층의 열화 문제로 인해 장기 구동 안정성이 저하되는 문제가 있다. 특히, p형 도펀트가 페로브스카이트 층으로 확산하여 반응하고 이로 인하여 페로브스카이트 층이 열화되는 문제가 있다. 소자의 온도가 높아지는 경우, 이러한 반응이 더욱 더 심화되어 소자의 고온 안정성에 심각한 문제를 야기한다.
- [0007] 이러한 문제를 해결하기 위해, 한국공개 10-2020-0034675호의 페로브스카이트 태양전지는 광흡수층 상에 위치하는 삽입층(삽입층은 CuSCN , CuI , CuBr , CuCl , CuPc 및 Cu doped NiO 중 1 종 이상을 포함함)을 구비하여 상온 및 고온에서 장기 안정성이 우수한 소자를 제공하고 있다. 상기 공개특허는 400시간 경과 후 초기 효율의 70%를 유지하여 고온에서 장기 안정성을 높이고 있으나, 무기 실리콘계 태양전지를 대체하기 위해서는 페로브스카이트 태양전지의 광전효율뿐만 아니라 고온에서 장기 안정성을 높여야 하는 개선 노력이 여전히 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은 광전효율뿐만 아니라 고온에서 장기안정성을 높인 페로브스카이트 태양전지를 제공하는 것이다.
- [0009] 본 발명은 보호막으로 사용되는 쌍극자 모멘트 형성층인 Phenethylamine (PEA) halides (X) 층 (PEAX층)이 페로브스카이트 (Perovskite (PVK)) 와의 화학적 반응으로 초래되는 열화를 PMMA 봉지층을 삽입하는 간단한 방법으로 방지함으로써 고성능 및 장기안정성을 지닌 페로브스카이트 태양전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 일구현예에서, 본 발명은
- [0011] 제 1 전극;
- [0012] 제 1 전극 상에 형성된 전자수송층 ;
- [0013] 상기 전자수송층 상에 구비된 페로브스카이트 구조의 화합물을 포함하는 광흡수층;
- [0014] 상기 광흡수층 상에 구비된 삽입층;
- [0015] 상기 삽입층 상에 구비된 정공수송층; 및
- [0016] 상기 정공수송층 상에 구비된 제2 전극을 포함하고,
- [0017] 상기 삽입층은 상기 광흡수층 상에 적층된 봉지층 및 상기 봉지층 상에 적층된 쌍극자 모멘트 형성층을 구비하는 페로브스카이트 태양전지에 관련된다.
- [0018] 다른 구현예에서, 본 발명은
- [0019] 제 1 전극 상에 전자수송층을 형성하는 단계 ;
- [0020] 상기 전자수송층 상에 페로브스카이트 구조의 화합물을 포함하는 광흡수층을 형성하는 단계 ;
- [0021] 상기 광흡수층 상에 삽입층을 적층하는 단계 ;
- [0022] 상기 삽입층 상에 정공수송층을 적층하는 단계 ; 및
- [0023] 상기 정공수송층 상에 제2 전극을 형성하는 단계를 포함하고,
- [0024] 상기 삽입층 적층 단계는
- [0025] 상기 광흡수층 상에 봉지층을 적층하는 단계 및 상기 봉지층 상에 쌍극자 모멘트 형성층을 적층하는 단계를 구

비하는 페로브스카이트 태양전지 제조방법에 관련된다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명의 페로브스카이트(PVK) 태양전지는 광흡수층(PVK층)과 정공수송층 사이에 봉지층과 쌍극자 모멘트 형성층을 순차로 형성하여 높은 광전변환 효율과 동시에 장기안정성(초기 성능의 95% 광전변환효율을 유지)을 보여 줄 수 있다.
- [0027] 본 발명의 발명자들은 광흡수층과 정공수송층 사이에 쌍극자 모멘트 형성층(PEAX층)이 삽입되는 경우 초기 성능이 높았음에도 불구하고 노화(aging) 또는 열(heat)에 의해 성능이 쉽게 저하되는 현상을 발견하였다. 본 발명은 광흡수층(PVK층)과 PEAX층 사이에 박막의 봉지층을 위치시켜 PEAX층의 기능(쌍극자 모멘트 형성함으로서 초기 성능 향상)을 그대로 유지하면서 PEAX과 광흡수층인 페로브스카이트의 반응으로 인해 발생되었던 열화 등에 의한 성능 저하를 방지한 페로브스카이트 태양전지를 제공할 수 있다.
- [0028] 또한 열처리(Heat-treatment)를 통해 디바이스의 광전효율과 안정성을 높일 수 있으므로 페로브스카이트 태양전지 상용화의 가능성을 확대할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 본 발명의 페로브스카이트 태양전지의 구조를 나타낸다.
 도 2는 비교예 1 소자와 비교예 2 소자의 전류밀도-전압 특성, 광전변환 효율 및 XRD 피크 변화를 나타낸 것이다.
 도 3은 비교예 1, 비교예 2, 실시예 1 소자에서의 XRD 피크 변화를 시간에 따라 나타낸 것이다.
 도 4 비교예와 실시예 소자의 전류밀도-전압 특성과 광전변환 효율을 나타낸 것이다.
 도 5는 비교예 2와 실시예 2의 소자 단면을 촬영한 SEM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 이하, 본 명세서를 상세히 설명한다.
- [0031] 본 명세서에 있어서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0032] 본 명세서에 있어서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접하여 있는 경우뿐만 아니라, 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0033] 도 1은 본 발명의 페로브스카이트 태양전지의 구조를 나타낸다. 도 1 을 참고하면, 본 발명의 페로브스카이트 태양전지는 제 1 전극(10), 전자수송층(20), 광흡수층(30), 삽입층(40), 정공수송층(50) 및 제 2 전극(60)을 포함한다.
- [0034] 상기 제 1 전극(10), 전자수송층(20), 광흡수층(30), 정공수송층(50) 및 제 2 전극(60)은 페로브스카이트 소자에 사용되는 공지된 전극이나 층일 수 있다.
- [0035] 상기 제 1 전극(10)은, 예를 들면, 유리 기판, 박막유리 기판 또는 플라스틱 기판에 형성될 수 있다. 상기 제 1 전극은 산화주석인듐(indium tin oxide, ITO), 불소함유 산화주석(fluorine doped tin oxide; FTO), 알루미늄이 도핑된 징크 옥사이드(aluminium doped zink oxide, AZO), IZO (indium zinc oxide), ZnO-Ga₂O₃, ZnOAl₂O₃ 및 ATO (antimonytin oxide) 등이 될 수 있다.
- [0036] 상기 제 1 전극을 기판 위에 형성하는 방법으로는 공지된 스퍼터링법, 침적법 등이 사용될 수 있다. ITO나 FTO를 스퍼터링 타겟(Sputtering Target)으로 가공하여, 글래스 기판에 스퍼터링을 하면, 투명한 도전막을 얻을 수 있다. 또는 ITO나 FTO를 용해하여 글래스판에 스프레이를 하거나, 글래스판을 용액에 침적시키는 방법으로 투명한 전극막을 얻을 수 있다.
- [0037] 상기 전자수송층(20)은, 예를 들면, 금속 산화물을 포함할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 금속 산화물은 구체적으로, Ti 산화물(TiO₂), Zn 산화물(ZnO), Sn 산화물(SnO₂), W 산화물, Nb 산화물, Mo 산화물, Mg 산화물, Zr 산화물, Sr 산화물, Yr 산화물, La 산화물, V 산화물, Al 산화물, Y 산화물, Sc 산화물, Sm 산화물,

Ga 산화물, SrTi 산화물 및 이들의 복합물 중에서 1 또는 2 이상 선택된 것일 수 있다.

- [0038] 상기 전자수송층(20)은 금속산화물 용액을 스펀코팅으로 상기 전극 위에 형성될 수 있다.
- [0039] 상기 전자수송층(20)의 두께는 10~60nm 일 수 있다.
- [0040] 본 발명의 광흡수층(30)은 공지된 페로브스카이트 광흡수층이 제한없이 사용될 수 있다. 예를 들면, 페로브스카이트 전구체 용액은 메틸암모늄아이오다이드(Methylammonium iodide (MAI))와 염화납(PbCl₂)을 무수 디메틸포름아미드에 용해시킨 것일 수 있다. 페로브스카이트 전구체 용액은 페로브스카이트 구조의 유기-금속할로겐화합물을 제조할 수 있는 전구체 용액일 수 있다.
- [0041] 상기 페로브스카이트 구조의 유기-금속할로겐화합물은 하기 화학식 1로 나타낼 수 있다.
- [0042] [화학식 1]
- [0043] (R1-NH₃)MX
- [0044] 상기 식에서 R1은 C1-C24의 알킬, C3-C20의 시클로알킬 또는 C6-C20의 아릴이고, M은 Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Cr²⁺, Pd²⁺, Cd²⁺, Ge²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺ 및 Yb²⁺에서 하나 또는 둘 이상 선택된 금속 이온이며, X는 I⁻, Br⁻ 및 Cl⁻에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 할로젠 이온이다.
- [0045] 상기 광흡수층의 두께는 400~700nm 일 수 있다.
- [0046] 상기 광흡수층은 상기 페로브스카이트 전구체 용액을 상기 전자수송층 상에 스펀코팅하여 형성될 수 있다.
- [0047] 상기 정공수송층(50)은 터셔리부틸피리딘(tertiary butyl pyridine, tBP), 리튬비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(Lithium Bis(Trifluoro methanesulfonyl)Imide, Li(TFSi)), 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(4-스티렌설포네이트)(PEDOT:PSS), 2,2',7,7'-테트라키스[N,N-디(4-메톡시페닐)아미노]-9,9'-스피로비플루오렌(2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene, (Spiro-OMeTAD)) 등을 사용할 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0048] 상기 정공수송층의 두께는 100nm 내지 300nm일 수 있다.
- [0049] 상기 정공수송층은 위의 정공수송층 물질이 용해된 전구체 용액을 상기 삽입층 위에 스펀코팅하여 형성될 수 있다.
- [0050] 상기 제 2 전극(60)은 알루미늄(Al); 은(Ag), 금(Au), 백금(Pt) 등일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 제 2 전극은 공지된 진공열증착법을 이용하여 상기 정공수송층 상에 형성될 수 있다.
- [0051] 도 1을 참고하면, 본 발명의 삽입층(40)은 광흡수층과 정공수송층 사이에 삽입되고, 두 개의 층으로 구성된다.
- [0052] 상기 삽입층은 상기 광흡수층 상에 적층된 봉지층(41) 및 상기 봉지층 상에 적층된 쌍극자 모멘트 형성층(42)으로 형성된다.
- [0053] 상기 봉지층(41)은 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA) 또는 폴리스타이렌(PS) 고분자층일 수 있다.
- [0054] 상기 봉지층은 두께가 1~2 nm일 수 있다. 두께가 2 nm를 초과하면, 전하가 터널링(Tunneling)을 통해 다른 층으로 이동하는 데에 방해가 되어 전기적 성능이 저하되는 문제가 있다.
- [0055] 봉지층은 저유전율 고분자 막으로 투명성, 광열화 저항성, 광안정성을 지녀야 한다.
- [0056] 상기 쌍극자 모멘트 형성층(42)은 PEABr, PEAI(Phenethylammonium iodide), PEACl (Phenethylammonium Chloride), FPEABr(2-(4-Fluorophenyl)ethylammonium bromide) 또는 CHMAI (Cyclohexylmethylammonium iodide)일 수 있다.
- [0057] 상기 쌍극자 모멘트 형성층은 두께가 1~2nm일 수 있다.
- [0058] 상기 쌍극자 모멘트 형성층은 80~120℃로 열처리될 수 있으나(후술하는 실시예 2에서 H-PEABr 참고), 열처리되지 않고(후술하는 실시예 1에서의 PEABr 참고) 사용될 수 있다. 상술하면, 상기 쌍극자 모멘트 형성층은 열처리 없이도 PMMA 봉지층 위에 올려질 경우, 디바이스의 성능과 안정성 모두 우수하다. 다만, 쌍극자 모멘트 형성층이 열처리된 경우에는 쌍극자 모멘트 배열이 (열처리 되지 않은 경우보다) 더욱 향상되어 가장 높은 광전효율과 안정성을 제공할 수 있다.

- [0059] 상기 쌍극자 모멘트 형성층(42)이 (상기 봉지층(41) 없이) 직접 광흡수층(30) 상에 코팅되어 사용되는 경우, 광 흡수층-정공수송층 구조의 소자 대비 광흡수층-쌍극자 모멘트 형성층(42)-정공수송층 구조의 소자가 상대적으로 높은 공기(air)중/전기적 안정성 외에도 높은 개방전압(open circuit voltage, Voc) 및 충전율(fill factor, FF)이 일반적으로 보고되어 왔다.
- [0060] 좀 더 상세하게는, 상기 쌍극자 모멘트 형성층(예를 들면, PEAX층)은 페로브스카이트와 정공수송층 사이에서 특정한 방향으로 정렬된 쌍극자를 제공하여 (쌍극자 모멘트 형성층 없는 경우 대비) 광흡수층과 정공수송층 각각의 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)간의 차이를 줄여주어 상대적으로 높은 개방전압, 높은 광전효율 등의 성능을 제공하는 것으로 알려져 있다.
- [0061] 하지만, 후술하는 비교예 2((Perovskite/PEAX/Spiro-OMeTAD 형태로 구성)에서와 같이, 광흡수층-쌍극자 모멘트 형성층(42)-정공수송층 구조의 소자는 초기 성능이 높았음에도 불구하고 페로브스카이트 태양전지의 광전변환 효율(power conversion efficiency, PCE)이 노화(aging) 또는 열(heat)에 의해 쉽게 저하되는 현상이 있었다.
- [0062] 본 발명의 발명자들은 쌍극자 모멘트 형성층(42)(PEAX)과 관련된 문제를 해결하기 위해 쌍극자 모멘트 형성층(PEAX)이 구비된 페로브스카이트가 노화 또는 열에 의해 열화 되는 메커니즘을 조사했다. X선 회절 분석법(X-ray diffraction, XRD, 자외선 광전자 분광법(ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS) 및 켈빈 프로브 힘 현미경(Kelvin probe force microscopy, KPFM) 분석법을 통해, 열 및 노화에 의한 디바이스의 열화가 쌍극자 모멘트 형성층(PEAX)에 의해 형성된 쌍극자(dipole) 모멘트의 손실 때문임을 확인할 수 있었다. 후술하는 도 3a를 참고하면, X선 회절 분석 결과, aging과 heating 처리한 샘플의 경우, 그렇지 않은 샘플보다 회절 피크가 오른쪽에 위치하는 것을 통해, 페로브스카이트 격자의 수축이 나타났음을 확인하였다.
- [0063] 상기 봉지층(41)은 상기 광흡수층(30)과 상기 쌍극자 모멘트 형성층(42) 사이에 위치하고, 즉, 상기 쌍극자 모멘트 형성층(42)이 직접적으로 상기 광흡수층과 접촉되는 것을 차단할 수 있다.
- [0064] 후술하는 실시예 1, 2(Perovskite/PMMA/PEAX/Spiro-OMeTAD 형태로 구성)에서와 같이, 광흡수층(30)-봉지층(41)-쌍극자 모멘트 형성층(42)-정공수송층(50) 구조의 소자는 상기 봉지층(41)이 광흡수층(30)과 상기 쌍극자 모멘트 형성층(42) 사이의 계면을 차단함으로써 쌍극자 모멘트 형성층(PEAX)의 열화 조건에서도 쌍극자들의 정렬을 보존하고, 결과적으로 쌍극자 모멘트 형성층의 기능(쌍극자 모멘트를 형성함으로써 초기 성능 향상)을 그대로 유지하면서 쌍극자 모멘트 형성층으로 인해 발생되었던 열화 등에 의한 성능 저하를 방지할 수 있다.
- [0066] 다른 양상에서, 본 발명의 페로브스카이트 제조방법은
- [0067] 제 1 전극 상에 전자수송층을 형성하는 단계 ;
- [0068] 상기 전자수송층 상에 페로브스카이트 구조의 화합물을 포함하는 광흡수층을 형성하는 단계 ;
- [0069] 상기 광흡수층 상에 삽입층을 적층하는 단계 ;
- [0070] 상기 삽입층 상에 정공수송층을 적층하는 단계 ; 및
- [0071] 상기 정공수송층 상에 제2 전극을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0072] 제 1 전극 형성 단계, 전자수송층 형성 단계, 광흡수층 형성 단계, 정공수송층 형성 단계 및 제 2 전극 형성 단계는 앞에서 상술한 도 1의 페로브스카이트 태양전지의 내용을 참고할 수 있다.
- [0073] 상기 삽입층 적층 단계는
- [0074] 상기 광흡수층 상에 봉지층을 적층하는 단계 및 상기 봉지층 상에 쌍극자 모멘트 형성층을 적층하는 단계를 구비할 수 있다.
- [0075] 상기 봉지층 적층 단계는 절연 고분자를 용매에 용해하여 봉지층 용액을 제조하는 단계 및 상기 봉지층 용액을 상기 광흡수층 상에 코팅 및 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0076] 상기 용매는 CB(Chlorobenzene), Toluene, IPA(Isopropyl alcohol) 등일 수 있다.
- [0077] 상기 절연 고분자는 폴리메타크릴산 메틸(PMMA) 또는 폴리스타이렌(PS) 고분자일 수 있다.
- [0078] 상기 봉지층 적층 단계는 상기 봉지층을 상기 광흡수층 상에 1~2nm로 적층하는 단계일 수 있다.

- [0079] 상기 봉지층 용액 제조단계는 절연 고분자 용액의 농도를 20~100mM 범위로 조절할 수 있다.
- [0080] 상기 고분자 농도가 함유된 봉지층의 두께가 2nm를 초과하는 경우 정공전달 이동을 제한하게 되어 광전효율이 떨어지는 문제가 발생할 수 있다.
- [0081] 상기 쌍극자 모멘트 형성층 적층단계는 PEABr, PEAI(Phenethylammonium iodide), PEACl (Phenethylammonium Chloride), FPEABr(2-(4-Florophenyl)ethylammonium bromide), CHMAI (Cyclohexylmethylammonium iodide)중 어느 하나를 용매에 넣어 쌍극자 모멘트 형성층 용액을 제조하는 단계, 상기 쌍극자 모멘트 형성층 용액을 상기 봉지층 상에 코팅하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0082] 상기 용매는 이소프로필알코올(IPA)일 수 있다.
- [0083] 상기 쌍극자 모멘트 형성층 용액의 농도가 5mM~20mM 범위일 수 있다.
- [0084] 상기 쌍극자 모멘트 형성층을 적층하는 단계는 상기 쌍극자 모멘트 형성층 용액을 상기 봉지층 상에 1~2nm 두께로 코팅할 수 있다.
- [0085] 상기 쌍극자 모멘트 형성층을 적층하는 단계는 코팅 후 상기 쌍극자 모멘트 형성층을 80~120℃로 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0086]
- [0087] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명이 이들 예로만 한정되는 것은 아니다.
- [0089] 실시예 1, 2
- [0090] 실시예 1의 소자는 ITO/SnO₂ /perovskite/PMMA/PEABr/Spiro-OMeTAD/Au, 실시예 2의 ITO/SnO₂ /perovskite/PMMA/H-PEABr/Spiro-OMeTAD/Au 구조로 소자를 제조하였다(도 1 참고). H-PEABr은 PMMA 상에 코팅된 PEABr를 10분, 100℃로 열처리한 경우이다.
- [0091] 먼저, ITO/glass 기판을 증류수, 아세톤과 이소프로판올로 세척하였다. 이어서, SnO₂ 나노입자 수용액(0.2~0.3 wt%)을 ITO 기판위에 스핀코팅하고, 30분 동안 150℃로 열처리하였다.
- [0092] 메틸암모늄브로마이드(Methylammonium Br(MABr) 0.2M, 요도화납(PbI₂) 1.25M, FAI 1M을 디메틸포름아마이드와 DMSO(3:1 부피비)의 공용매에 혼합하고, 여기에 40 μL의 세슘아이오다이드(cesium iodide(CsI) trace metals basis) 용액(1.5 M CsI in DMSO)을 첨가하여 페로브스카이트 전구체 용액(Cs_{0.05}(FA_{0.83}MA_{0.17})_{0.95}Pb(I_{0.95}Br_{0.05})₃)을 제조하였다.
- [0093] 위에서 제조된 PVK(페로브스카이트) 전구체 용액을 SnO₂ 층 상에 스핀코팅하였다. 스핀코팅이 종료되기 전에 150 μL의 CB(클로로벤젠)를 PVK 전구체 용액에 추가로 떨어뜨려 주었다. 30분 동안 120℃로 열처리하였다.
- [0094] 이어서, PMMA 용액(20mM, 용매는 CB임)을 PVK 층 위에 스핀코팅하고, 5분 80℃로 열처리하였다.
- [0095] PEABr 용액을 PMMA층 상에 스핀코팅한 후 열처리없이 건조시켰다(실시예 1), 한편, PEABr 용액을 PMMA층 상에 스핀코팅한 후 열처리하였다(10분, 100℃)(실시예 2). 여기서 PEABr 용액은 용매 IPA에 5mM이 되도록 PEABr를 넣어 혼합하여 제조하였다.
- [0096] 다음으로, Spiro-OMeTAD 전구체 용액을 시린지 필터(PTFE, 0.45 μm)로 필터링 후 PEABr 층 위에 스핀코팅하였다. Spiro-OMeTAD 전구체 용액은 72.3 mg의 Spiro-OMeTAD, 26.8 μL의 Li-TFSI 저장용액(340 mg Li-TFSI in 1 ml acetonitrile), 28.8 μL의 tBP와 1 ml의 CB를 혼합하여 제조되었다.
- [0097] 마지막으로, Au 전극을 100nm 두께로 Spiro-OMeTAD 층위에 열증착하였다.
- [0099] 비교예 1, 2
- [0100] 비교예 1의 소자는 ITO/SnO₂ /perovskite/Spiro-OMeTAD/Au, 비교예 2의 소자는 ITO/SnO₂ /perovskite/PEABr/Spiro-OMeTAD/Au 구조로 소자를 제조하였다.
- [0101] 비교예 1의 소자는 PMMA층과 PEABr 층을 모두 적층하지 않았고, 비교예 2의 소자는 PMMA층을 적층하지 않는 것

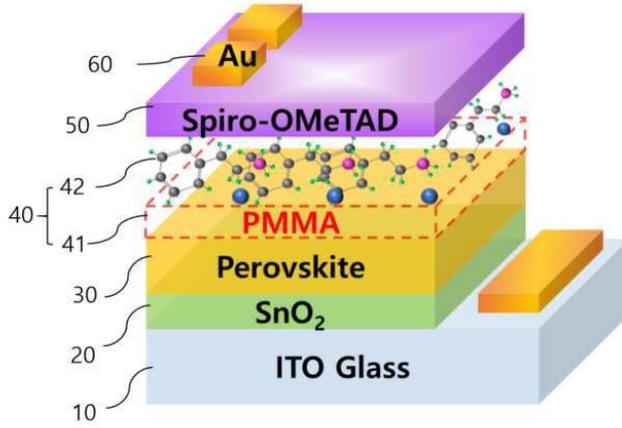
(PEABr 층은 적층)을 제외하고 실시예 1의 소자와 동일한 방법으로 제조되었다.

- [0103] 도 2(a)는 비교예 1 소자와 비교예 2 소자의 시간에 따른 전류밀도-전압 특성을 측정한 것이고, 도 2(b)는 비교예 1 소자와 비교예 2 소자의 시간에 따른 광전변환 효율을 나타낸 것이고, 도 2(c)는 비교예 1 소자와 비교예 2 소자의 XRD 피크 변화를 나타낸 것이다.
- [0104] 도 2(a), 2(b)를 참고하면, 비교예 2의 소자(PVK/PEABr)는 초기 성능은 높으나 시간이 지날수록 성능이 점점 감소하였다. 즉, PEABr을 사용하는 경우 소자가 노화될수록 성능이 감소함을 확인할 수 있다.
- [0105] 도 2(c)를 참고하면, 비교예 1(PEABr이 없음)의 소자에서는 시간이 지나도 XRD 피크 위치에 변화가 없다. 그러나 PVK위에 PEABr이 있는 비교예 2의 경우, 피크 위치가 오른쪽으로 이동된 것이 관찰되었으며, 이를 통해 비교예 2의 경우에는 PVK와 PEABr이 반응한 결과로 perovskite의 격자 사이츠가 감소하였음을 알 수 있다.
- [0106] 도 3은 비교예 1, 비교예 2, 실시예 1 소자에서의 XRD 피크 변화를 시간에 따라 나타낸 것이다.
- [0107] 도 3(a)를 참고하면, PVK와 PEABr 사이에 PMMA가 존재하는 실시예 1은 시간 경과와 상관없이 XRD 피크의 위치가 PEABr 단독 피크 위치와 정확히 일치하였다. 이를 통해 PVK와 PEABr이 시간이 지나도 반응하지 않고, 그대로 유지 되었음을 확인할 수 있었다.
- [0108] 반면, 비교예 2의 소자(PVK/PEABr과 aging된 PVK/PEABr (PVK/A-PEABr)은 새로운 위치(5.25도, 5.27도)에서 XRD 피크가 발생하였다.
- [0109] 새로운 위치에 발생된 피크는 PVK, PEABr 각각의 XRD spectra와 공통적인 부분이 없다는 점으로 미뤄보아, PVK와 PEABr이 반응하여 새롭게 형성된 피크임을 알 수 있다. 도 3a는 PVK와 PEABr이 직접적으로 닿아 있을 경우, Aging과 Heating에 의해 격자 수축이 일어났음을 보여주는 데이터이다.
- [0110] 도 3(b)를 참고하면, 실시예 1의 소자(PVK위에 PMMA가 존재하는 경우), 첫째날 (하늘색 선) 부터 15일 후, 그리고 30일째에도 PVK의 자체적인 XRD 피크 위치에서 벗어나지 않고 동일한 피크 위치를 유지하고 있었다. 그러나 비교예 2(PVK위에 PMMA없이 PEABr이 직접적으로 접촉하는 구조임) 소자의 XRD 피크는 시간이 지날수록 오른쪽으로 shift 되는 것을 알 수 있다.
- [0111] 하지만 15일과 30일에 측정된 위치는 비슷한 것으로 보아 반응이 거의 종결되었음을 알 수 있다.
- [0112] 도 3을 참고하면, 실시예 1에 사용된 PMMA는 소자가 aging 되더라도 PVK와 PEABr사이의 반응을 장기간 동안 방지하는 효과가 있었으나, 비교예 2(PVK와 PEABr이 직접적으로 접촉)의 경우에는 시간이 흐를수록 반응(PVK와 PEABr 사이의 반응임)이 일어나며, 그 기간은 대략 15일 정도임을 추측할 수 있다.
- [0113] 도 4(a)는 비교예 2(PEABr), 비교예 2 참고(H-PEABr), 실시예 1(PMMA/PEABr), 실시예 2(PMMA/H-PEABr) 소자의 전류밀도-전압 특성을 측정한 것이고, 도 4(b)는 비교예 2(PEABr), 비교예 2 참고(H-PEABr), 실시예 1(PMMA/PEABr), 실시예 2(PMMA/H-PEABr) 소자의 시간에 따른 광전변환 효율을 나타낸 것이다.
- [0114] 도 4를 참고하면, 비교예 2 소자는 PEABr and PVK 사이의 빠른 반응으로 인해 PVK/H-PEABr는 가장 낮은 Voc and PCE를 보여준다. 실시예 1의 소자는 비교예 2 소자 대비 우수한 성능을 보여주고, 실시예 2는 21.63%의 매우 우수한 PCE를 보여주었다.
- [0115] 또한, 비교예 2(PVK/H-PEABr)는 초기 성능 대비 (시간에 따른) 매우 낮은 광전효율을 보여주었으나, 실시예 2의 소자는 720시간 경과 후에도 초기 성능 대비 95%의 광전효율을 유지하였다.
- [0116] 도 5는 비교예 2와 실시예 2의 소자 단면을 촬영한 SEM 이미지이다. 도 5를 참고하면, 비교예 2 소자의 노화된 (aging)(b) PVK층의 모폴로지가 초기(a) 모폴로지와 상당한 차이가 관찰되었다. 노화된 PVK층은 내부에 상당한 vacancies가 생겼으며, 이것은 PVK와 PEABr 사이의 반응에 따른 degradation으로 추측된다. 반면, 실시예 2 소자는 시간 경과에도 불구하고 노화된(aging)(d) PVK층의 모폴로지가 초기(c) 모폴로지와 차이가 거의 없음을 확인할 수 있다.
- [0118] 지금까지 본 발명의 구체적인 실시예들을 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본질적인 특성에 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는

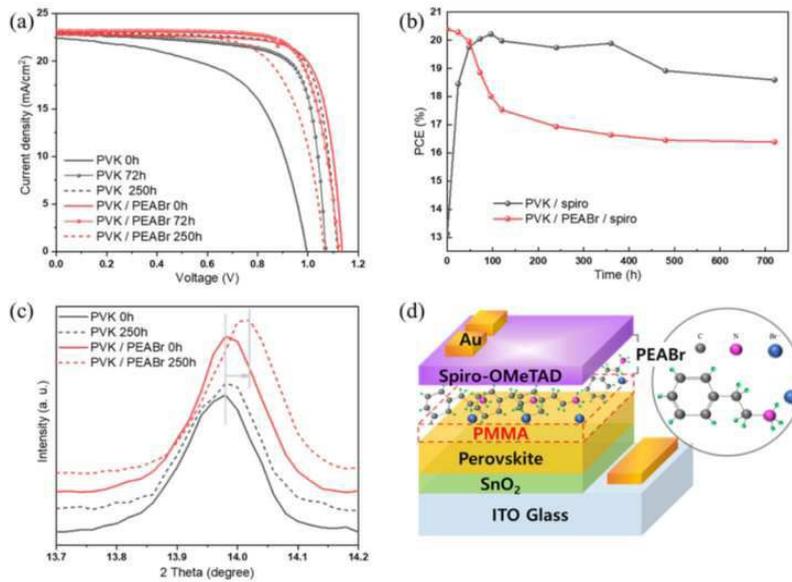
모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

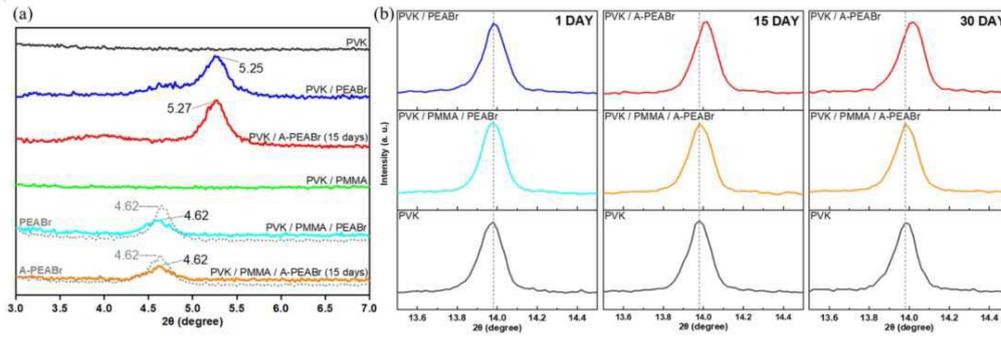
도면1



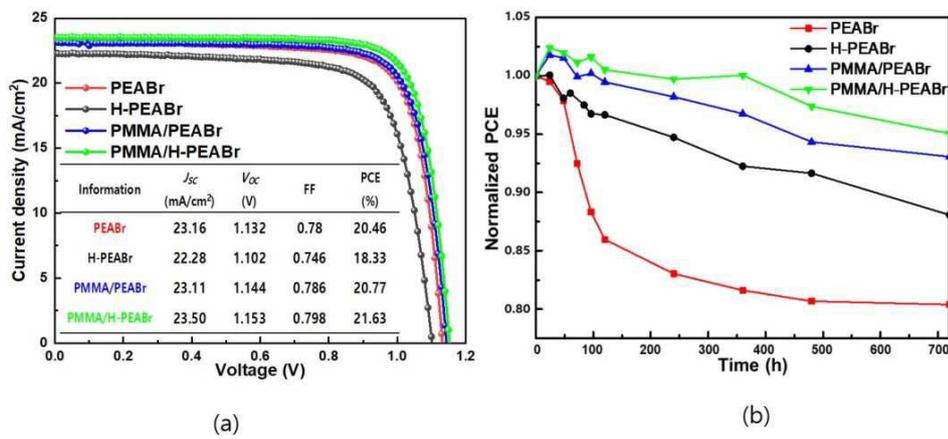
도면2



도면3



도면4



도면5

