



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년11월19일
 (11) 등록번호 10-1462020
 (24) 등록일자 2014년11월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01L 31/04 (2014.01) H01L 31/18 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0147665
 (22) 출원일자 2013년11월29일
 심사청구일자 2013년11월29일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2005539349 A
 JP2006501640 A
 KR101172534 B1
 KR101326140 B1

(73) 특허권자
 한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
 (72) 발명자
 석상일
 대전 유성구 가정로 65, 103동 407호 (신성동, 대
 림두레아파트)
 노준홍
 대전광역시 유성구 상대남로 26 (상대동, 도안신
 도시9블록 트리플시아파트) 905동 501호
 최용찬
 전라북도 전주시 완산구 모악로 4685 (평화동2
 가, 우미아파트) 101동 1010호
 (74) 대리인
 권오식, 박창희

전체 청구항 수 : 총 10 항

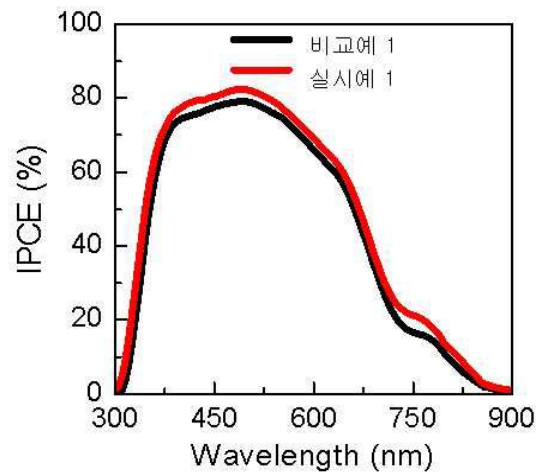
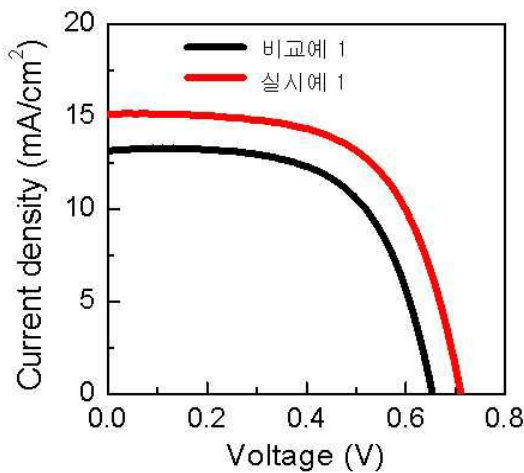
심사관 : 천대식

(54) 발명의 명칭 **칼코젠화합물 광흡수체 기반 고효율 무/유기 하이브리드 태양전지 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 무-유기 하이브리드 태양전지 제조에 관한 것으로, 보다 상세하게는 다공성 광전극에 용액법으로 형성된 칼코게나이트계 광흡수체의 표면을 칼코젠 함유 유기물을 코팅하여 열처리하는 방법으로, 결합이 치유된 광흡수체에 의해 현저하게 향상된 효율을 갖는 고효율 태양전지를 제조하는 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KK-1308-B0

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 산업기술연구회

연구사업명 기관고유사업

연구과제명 무/유기 이중소재의 다층구조-나노 융합에 의한 신개념 태양전지 원천기술 개발(KRICT 2020 PROJECT)

기 여 율 30/100

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2013.05.01 ~ 2013.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013032486

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 국제공동(협력)사업

연구과제명 나노구조 무/유기 하이브리드 소재를 이용한 고효율 태양전지 기술개발

기 여 율 40/100

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2013.04.01 ~ 2014.03.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013053220

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 원천기술개발사업

연구과제명 식물 양자 에너지 모방 광에너지 변환 기술

기 여 율 30/100

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2013.09.01 ~ 2014.08.31

특허청구의 범위

청구항 1

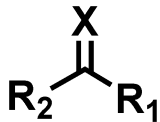
- a) 다공성 무기 전자 전달층(electron transporting layer)을 형성하는 단계;
 - b) 상기 다공성 무기 전자 전달층 표면에 광 흡수체인 금속 칼코젠화합물을 형성하는 단계;
 - c) 금속 칼코젠화합물이 형성된 다공성 무기 전자전달층에 칼코젠 함유 유기물이 용해된 용액을 도포하여 칼코젠 함유 유기물 코팅층을 형성하는 단계;
 - d) 상기 칼코젠 함유 유기물 코팅층을 열처리하는 단계; 및
 - e) 상기 다공성 무기 전자 전달층 상에 홀 전도성 유기물을 도포하여 정공 전달층(hole transporting layer)을 형성하는 단계;
- 를 포함하는 태양전지의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,
 상기 금속 칼코젠화합물 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 몰리브덴(Mo), 카드뮴(Cd), 갈륨(Ga), 인듐(In), 주석(Sn), 납(Pb), 안티모니(Sb) 및 비스무트(Bi) 군에서 하나 이상 선택된 금속의 칼코젠화합물인 태양전지의 제조방법

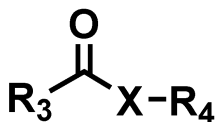
청구항 3

제 1항에 있어서,
 상기 칼코젠 함유 유기물은 하기 화학식 1 내지 3을 만족하는 물질에서 선택되는 태양전지의 제조방법.
 (화학식 1)



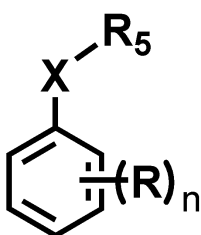
(화학식 1에서, X는 칼코젠 원소이며, R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로, -NR₁₁R₁₂, (C1-C20) 알킬, (C6-C20) 아릴 또는 (C6-C20)아르(C1-C20)알킬이며, R₁₁ 및 R₁₂는 서로 독립적으로 수소 또는 (C1-C20)알킬이다)

(화학식 2)



(화학식 2에서, X는 칼코젠 원소이며, R₃ 및 R₄는 서로 독립적으로, 수소 또는 (C1-C20)알킬이다)

(화학식 3)



(화학식 3에서, X는 칼코젠 원소이며, n은 1 내지 5의 정수이고, R은 서로 독립적으로, 수소, 할로겐, (C1-

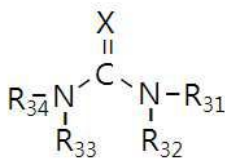
C20)알킬 또는 $\begin{matrix} -O \\ | \\ C=O \\ | \\ R_{21} \end{matrix}$ 이며, R₂₁은 (C1-C20) 알킬, (C6-C20) 아릴 또는 아미노이며, R₅는 수소 또는 (C1-C20)알킬이다)

청구항 4

제 3항에 있어서,

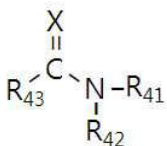
상기 칼코젠 함유 유기물은 하기 화학식 1-1 또는 하기 화학식 1-2를 만족하는 물질에서 선택되는 태양전지의 제조방법.

(화학식 1-1)



(화학식 1-1에서, X는 칼코젠 원소이며, R₃₁, R₃₂, R₃₃ 및 R₃₄는 서로 독립적으로, 수소 또는 (C1-C20)알킬이다)

(화학식 1-2)



(화학식 1-2에서, X는 칼코젠 원소이며, R₄₁ 및 R₄₂ 는 서로 독립적으로 수소 또는 (C1-C20)알킬이며, R₄₃은 (C1-C20)알킬이다)

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 용액의 칼코젠 함유 유기물의 농도는 10 내지 200mg/mL인 태양전지의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 열처리에 의해 상기 칼코젠 함유 유기물 코팅층을 열분해하는 태양전지의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 열처리는 불활성 분위기에서 150 내지 350℃에서 수행되는 태양전지의 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

b) 단계는 화학적 용액성장법(CBD; chemical bath deposition method); 및 연속적인 화학적 반응법(SILAR; Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction method);에서 하나 이상 선택된 방법으로 수행되는 태양전지의 제조방법.

청구항 9

제 1항에 있어서,

b) 단계 후, 광흡수체가 형성된 다공성 무기 전자전달층을 불활성 분위기에서 200 내지 400℃의 온도로 열처리 하는 단계가 더 수행되는 태양전지의 제조방법.

청구항 10

제 1항 내지 제 9항에서 선택된 어느 한 항의 제조방법으로 제조되는 태양전지.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 높은 효율을 가지며 안정성이 우수하고, 용액을 이용한 매우 단순한 제조공정의 적용이 가능하여, 기존에 알려진 실리콘 또는 화합물 반도체 기반 태양전지에 비교하여, 극히 낮은 생산단가를 가질 수 있는 무-유기 하이브리드 태양전지에 관한 것으로, 보다 상세하게, 광흡수체인 금속 칼코젠화합물의 결합능도를 현저하게 낮춰 극히 향상된 효율을 갖는 태양전지 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[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. 여기서 태양전지란 태양빛으로부터 광 에너지를 흡수하여 전자와 정공을 발생하는 광기전 효과를 이용하여 전류-전압을 생성하는 전지를 의미한다.

[0004] 현재 광에너지 변환효율이 20%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 금속 칼코젠화합물 기반의 태양전지는 고효율화를 위하여 매우 고순도로 정제한 소재가 필요하므로 원소재의 정제에 많은 에너지가 소비되고, 또한 원소재를 이용하여 단결정 혹은 박막화 하는 과정에 고가의 공정 장비가 요구되어 태양전지의 제조비용을 낮게 하는 데에는 한계가 있어 대규모적인 활용에 걸림돌이 되어왔다.

[0005] 이에 따라 태양전지를 저가로 제조하기 위해서는 태양전지에 핵심으로 사용되는 소재 혹은 제조 공정의 비용을 대폭 감소시킬 필요가 있으며, 금속 칼코젠화합물 기반 태양전지의 대안으로 저가의 소재와 공정으로 제조가 가능한 염료 감응형 태양전지와 유기태양전지가 활발히 연구되고 있다.

[0006] 염료 감응 태양전지의 작동원리는 다공성 광음극 표면에 화학적으로 흡착된 염료 분자가 태양 빛을 흡수하면 염료분자가 전자-홀 쌍을 생성하며, 전자는 다공성 광음극으로 사용된 반도체 산화물의 전도띠로 주입되어 투명 전도성막으로 전달되어 전류를 발생 시키게 된다. 염료 분자에 남아 있는 홀은 액체 혹은 고체형 전해질의 산화-환원 반응에 의한 홀전도 혹은 홀전도성 고분자에 의하여 광양극(photocathode)으로 전달되는 형태로 완전한 태양전지 회로를 구성하여 외부에 일(work)을 하게 된다.

[0007] 유기 태양전지(organic photovoltaic:OPV)는 전자주개(electron donor, D 또는 종종 hole acceptor로 불림) 특성과 전자받개(electron acceptor, A) 특성을 갖는 유기물들로 구성되어 있는 것을 특징으로 하고 있다. 유기분자로 이루어진 태양전지가 빛을 흡수하면 전자와 홀이 형성되는데 이것을 엑시톤(exciton)으로 불린다.

[0008] 엑시톤은 D-A 계면으로 이동하여 전하가 분리되고 전자는 억셉터(electron acceptor)로, 홀은 도너(electron donor)로 이동하여 광전류 발생하게 된다. 유기 태양전지에서 주로 사용되는 물질의 조합은 유기물(D)-풀러렌(A)계, 유기물(D)-유기물(A)계 그리고 유기물(D)-나노무기물(A)계 등이다.

[0009] 전자공여체에서 발생한 엑시톤이 통상 이동할 수 있는 거리는 10 nm 안팎으로 매우 짧기 때문에 광활성 유기 물질을 두껍게 쌓을 수 없기 때문에 광흡수도가 낮아 효율이 낮았지만, 최근에는 계면에서의 표면적을 증가시키는 소위 BHJ(bulk heterojunction) 개념의 도입과 넓은 범위의 태양광 흡수에 용이한 밴드갭이 작은 전자공여체(donor) 유기물의 개발과 함께 효율이 크게 증가하여 약 6.77%의 효율을가진 유기 태양전지가 보고되고 있다.

[0010] 본 출원인은 대한민국 등록특허 제1172534호를 통해, 저가이며 고효율이 가능한 염료감응형 태양전지(DSSC; dye sensitized solar cell)의 구조에 가시광선에서 근적외선 영역까지 넓은 대역의 태양에너지 흡수가 용이한 금속 칼코젠화합물 기반 박막형 태양전지(inorganic thin-film solar cell)의 장점과 용액 공정에 의하여 저가 제조가 가능한 유기 태양전지(organic solar cell)의 장점을 결합하여 높은 효율과 시간에 따른 안정성이 우수하고, 저가의 구성 물질과 저가 공정의 적용에 의한 저가의 태양전지 제조가 용이한 신규한 구조의 전고체상 이중 접합 태양전지를 제안한 바 있다.

[0011] 본 출원인은 제안한 전고체상 이중 접합 태양전지에 대한 연구를 심화한 결과, 무기반도체인 광흡수체의 결합에 의해 태양전지의 효율이 현저하게 감소함을 발견하고, 이러한 결합에 의한 효율 저하를 방지하고자 각고의 노력을 기울인 결과, 본 발명을 출원하기에 이르렀다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제1172534호

비특허문헌

[0013] (비특허문헌 0001) Nano Letters, vol 10, p. 2609-2612 (2010); Nano Letters, vol 11, 4789-4793 (2011)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명은 고 결정성 및 저 결함을 갖는 광흡수체가 제조됨으로써 매우 높은 광전 변환 효율을 갖는 태양전지의 제조방법 및 이러한 제조방법으로 제조되는 고효율 태양전지를 제공하는 것이다.

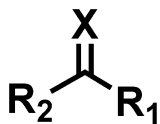
과제의 해결 수단

[0015] 본 발명에 따른 태양전지의 제조방법은 a) 다공성 무기 전자 전달층(electron transporting layer)을 형성하는 단계; b) 상기 다공성 무기 전자 전달층 표면에 광 흡수체인 금속 칼코젠화합물을 형성하는 단계; c) 금속 칼코젠화합물이 형성된 다공성 무기 전자전달층에 칼코젠 함유 유기물이 용해된 용액을 도포하여 칼코젠 함유 유기물 코팅층을 형성하는 단계; d) 상기 칼코젠 함유 유기물 코팅층을 열처리하는 단계; 및 e) 상기 다공성 무기 전자 전달층 상에 홀 전도성 유기물을 도포하여 정공 전달층(hole transporting layer)을 형성하는 단계;를 포함한다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지의 제조방법에 있어, 상기 금속 칼코젠화합물 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 몰리브덴(Mo), 카드뮴(Cd), 갈륨(Ga), 인듐(In), 주석(Sn), 납(Pb), 안티모니(Sb) 및 비스무트(Bi) 군에서 하나 이상 선택된 금속의 칼코젠화합물일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지의 제조방법에 있어, 상기 칼코젠 함유 유기물은 하기 화학식 1 내지 3을 만족하는 물질에서 선택될 수 있다.

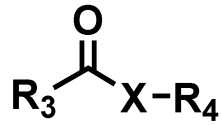
[0018] (화학식 1)



[0019] [0020] 화학식 1에서, X는 칼코젠 원소이며, R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로, -NR₁₁R₁₂, (C1-C20) 알킬, (C6-C20) 아릴 또는

(C6-C20)아릴(C1-C20)알킬이며, R₁₁ 및 R₁₂는 서로 독립적으로 수소 또는 (C1-C20)알킬이다.

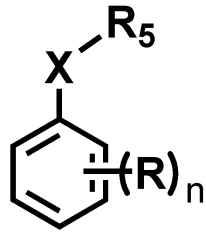
[0021] (화학식 2)



[0022]

[0023] 화학식 2에서, X는 칼코젠 원소이며, R₃ 및 R₄는 서로 독립적으로, 수소 또는 (C1-C20)알킬이다.

[0024] (화학식 3)



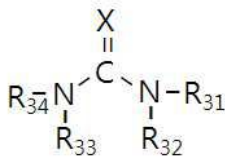
[0025]

[0026] 화학식 3에서, X는 칼코젠 원소이며, n은 1 내지 5의 정수이고, R은 서로 독립적으로, 수소, 할로젠, (C1-

C20)알킬 또는 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_{21}$ 이며, R₂₁은 (C1-C20) 알킬, (C6-C20) 아릴 또는 아미노이며, R₅는 수소 또는 (C1-C20)알킬이다.

[0027] 본 발명에 따른 태양전지의 제조방법에 있어, 상기 칼코젠 함유 유기물은 하기 화학식 1-1 또는 하기 화학식 1-2를 만족하는 물질에서 선택될 수 있다.

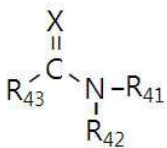
[0028] (화학식 1-1)



[0029]

[0030] 화학식 1-1에서, X는 칼코젠 원소이며, R₃₁, R₃₂, R₃₃ 및 R₃₄는 서로 독립적으로, 수소 또는 (C1-C20)알킬이다.

[0031] (화학식 1-2)



[0032]

[0033] 화학식 1-2에서, X는 칼코젠 원소이며, R₄₁ 및 R₄₂는 서로 독립적으로 수소 또는 (C1-C20)알킬이며, R₄₃은 (C1-C20)알킬이다.

[0034] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지의 제조방법에 있어, 상기 용액의 칼코젠 함유 유기물의 농도는 10 내지 200mg/mL일 수 있다.

[0035] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지의 제조방법에 있어, 상기 열처리에 의해 상기 칼코젠 함유 유기물 코팅층을 열분해할 수 있다.

[0036] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지의 제조방법에 있어, 상기 열처리는 불활성 분위기에서 150 내지 350℃에서 수행될 수 있다.

[0037] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지의 제조방법에 있어, a) 단계 전, 제1전극 상부에 금속산화물 박막을 형성

하는 단계; 및 e) 단계 후 상기 정공 전달층 상부로 제2전극을 형성하는 단계;가 더 수행될 수 있다.

[0038] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지의 제조방법에 있어, b) 단계는 화학적 용액성장법(CBD; chemical bath deposition method); 및 연속적인 화학적 반응법(SILAR; Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction method);에서 하나 이상 선택된 방법으로 수행될 수 있다.

[0039] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지의 제조방법에 있어, b) 단계 후, 광흡수체가 형성된 다공성 무기 전자전달층을 불활성 분위기에서 200 내지 400°C의 온도로 열처리 하는 단계가 더 수행될 수 있다.

[0040] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지의 제조방법에 있어, 상기 다공성 무기 전자전달층은 금속 산화물 입자를 포함하며, b) 단계 전, 상기 금속 산화물 입자의 금속 원소를 함유하는 금속 전구체 용해액에 상기 다공성 무기 전자전달층을 함침한 후 열처리하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0041] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지의 제조방법에 있어, 상기 c) 단계의 도포는 스핀코팅에 의해 수행될 수 있다.

[0042] 본 발명은 상술한 제조방법으로 제조되는 태양전지를 포함한다.

[0043] 본 발명에 따른 태양전지는 다공성 무기 전자 전달층; 상기 다공성 무기 전자 전달층 표면에 위치하며, 화학양론비를 만족하는 금속 칼코젠화합물을 포함하는 광흡수체; 및 상기 광흡수체가 위치하는 다공성 무기 전자 전달층의 기공을 채우며 상기 다공성 무기 전자 전달층을 덮는 유기 정공 전달층;을 포함한다.

발명의 효과

[0044] 본 발명에 따른 태양전지의 제조방법은 금속 칼코젠화합물 기반 광흡수체에 칼코젠 함유 유기물의 코팅층을 형성한 후, 열처리를 수행함으로써, 금속 칼코젠화합물에 존재하는 결함을 치유하여, 태양광을 흡수하여 생성된 광전자 및/또는 광정공의 재결합에 의한 소멸을 방지할 수 있음에 따라, 우수한 효율을 갖는 태양전지를 용액도포 및 열처리하는 극히 간단하고 용이한 방법으로 제조할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0045] 도 1은 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 태양전지의 전류-전압(I-V) 곡선 및 양자수율 차이를 측정 도시한 도면이며,

도 2는 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1의 방법으로 제조된 Sb₂S₃의 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 분석 결과를 도시한 도면이다

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0046] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 태양전지 제조방법을 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0047] 본 발명에 따른 태양전지의 제조방법은 a) 다공성 무기 전자 전달층(electron transporting layer)을 형성하는 단계; b) 상기 다공성 무기 전자 전달층 표면에 광 흡수체인 금속 칼코젠화합물을 형성하는 단계; c) 금속 칼코젠화합물이 형성된 다공성 무기 전자전달층에 칼코젠 함유 유기물이 용해된 용액을 도포하여 칼코젠 함유 유기물 코팅층을 형성하는 단계; d) 상기 칼코젠 함유 유기물 코팅층을 열처리하는 단계; 및 e) 상기 다공성 무기 전자 전달층 상에 홀 전도성 유기물을 도포하여 정공 전달층(hole transporting layer)을 형성하는 단계;를 포함한다.

[0048] 보다 구체적으로, 본 발명에 따른 태양전지의 제조방법은 제1전극 또는 투명 기판에 적층된 제1전극 상부로 다

공성 무기 전자 전달층을 형성하는 단계(전자전달층 형성단계); 상기 다공성 전자 전달층의 표면과 접하도록, 태양광을 흡수하여 광전자-광정공 쌍을 생성하는 무기 금속 칼코젠화합물인 광 흡수체를 형성하는 단계(광 흡수체 형성단계); 상기 금속 칼코젠화합물이 형성된 다공성 무기 전자전달층에 칼코젠 함유 유기물이 용해된 용액을 도포하여 칼코젠 함유 유기물 코팅층을 형성하는 단계(유기물 코팅단계); 상기 칼코젠 함유 유기물 코팅층을 열처리하는 단계(코팅층 열처리 단계); 상기 다공성 무기 전자 전달층 상에 홀 전도성 유기물을 도포하여 정공 전달층(hole transporting layer)을 형성하는 단계(정공전달층 형성단계); 및 상기 정공 전달층 상부로 제2전극을 형성하는 단계(대전극 형성단계)를 포함하여 수행될 수 있다.

- [0049] 다공성 전자전달층은 다공성 금속산화물층일 수 있으며, 다공성 전자전달층 형성단계는 금속산화물 입자를 함유하는 슬러리를 도포한 후 열처리하여 다공성 전자 전달층을 형성하는 단계일 수 있다.
- [0050] 전자전달층 형성단계는 금속산화물 입자를 함유한 슬러리를 이용하며, 상기 슬러리의 도포는 스크린 프린팅(screen printing); 스핀코팅(Spin coating); 바-코팅(Bar coating); 그라비아-코팅(Gravure coating); 블레이드 코팅(Blade coating); 및 롤-코팅(Roll coating);에서 하나 이상 선택된 방법으로 수행될 수 있다.
- [0051] 상기 전자전달층을 이루는 상기 금속산화물 입자는 TiO_2 , SnO_2 , ZnO , WO_3 및 Nb_2O_5 에서 하나 이상 선택될 수 있으며, TiO_2 인 것이 보다 바람직하다.
- [0052] 전자전달층 형성단계에서 도포된 슬러리가 건조된 후 열처리되어 제조되는 상기 전자전달층의 비표면적이 10 내지 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 이 되도록, 상기 슬러리의 농도, 도포시 인가되는 압력, 슬러리에 함유되는 금속산화물 입자의 평균 크기, 슬러리에 함유되는 금속산화물 입자의 입도 분포, 열처리 온도 및 열처리 시간에서 선택된 하나 이상의 인자(factor)가 조절될 수 있다.
- [0053] 상기 전자전달층의 비표면적 및 열린 기공구조에 크게 영향을 미치는 인자는 금속산화물 입자의 평균 입자 크기와 전자전달층을 형성하기 위해 수행되는 열처리 온도이다. 바람직하게 상기 금속산화물 입자의 평균 입자 크기는 5 내지 100 nm인 것이 바람직하며, 상기 열처리는 공기 중에서 200 내지 550 °C로 수행되는 것이 바람직하다. 열처리 후, 유기물과 수화성(wettability)을 높이기 위해, 열처리된 전자전달층에 자외선 및 오존(UV/ozone)을 조사하는 단계가 더 수행될 수 있다.
- [0054] 상기 전자전달층 형성단계에서 도포된 슬러리가 건조된 후 열처리되어 제조되는 상기 전자 전달층의 두께가 0.1 내지 $5 \mu\text{m}$ 가 되도록, 상기 슬러리의 도포 두께를 조절하는 것이 바람직하다.
- [0055] 상기 전자전달층의 형성시, 상기 금속산화물의 금속 원소를 함유하는 금속 전구체 용해액에 다공성 전자전달층을 함침하는 전자전달층 후처리 단계가 더 수행되는 것이 바람직하다.
- [0056] 상기 전자전달층 후처리 단계의 금속 전구체는 금속 염화물, 금속 불화물 및 금속 요오드화물에서 하나 이상 선택되는 금속 할라이드인 것이 바람직하며, 상기 금속 전구체 용해액은 금속 전구체가 10 내지 40mM의 저농도로 용해된 액인 것이 바람직하다. 전자전달층 후처리 단계에서 상기 함침이 6 내지 18시간동안 수행된 후 기판을 분리 회수하는 것이 바람직하다.
- [0057] 상기 전자전달층 후처리 단계에서 금속 산화물 입자를 함유하는 슬러리를 도포한 후 열처리에 의해 제조되는 다공성 전자전달층을 매우 묽은 금속 전구체 용해액에 방치하면 시간이 증가함에 따라 상온에서도 가수 분해에 의해 매우 작은 금속 산화물 입자가 다공성 전자 전달층에 부착되어 생성된다.
- [0058] 이러한 후처리에 의해 생성된 매우 미세한 금속 산화물 입자들(후처리 입자)은 결함(defect)이 상대적으로 많은 다공성 전자 전달층의 입자와 입자 사이등에 존재하게 되어 다공성 구조를 갖는 전자 전달층의 전자 흐름을 좋게 하고 소멸을 방지하여 소자의 효율을 증가시키며, 또한 전자 전달층의 비표면적을 증가시켜 광흡수체의 부착량을 증가시킨다.
- [0059] 상기 전자전달층 후처리 단계에서 상기 금속전구체 용해액에의 함침이 수행된 후, 열처리가 수행될 수 있으며, 상기 금속전구체 용해액에의 함침 후 수행되는 열처리는 공기 중에서 200 내지 550 °C로 수행되는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게, 상기 후처리 이후 수행되는 열처리는 상기 전자전달층의 형성을 위한 열처리의 연장으로, 상기 열처리의 연장은 전자전달층의 형성을 위한 열처리를 중간에 멈추고 금속 전구체 용해액에 열처리된 전자전달층을 일정시간 함침한 후 분리 회수하고, 다시 전자전달층의 형성을 위한 열처리를 재개함을 의미한다.
- [0060] 상기 전자전달층 형성단계가 수행되기 전, 금속산화물의 박막을 상기 제1전극 상에 형성하는 단계(박막 형성단계)가 더 수행될 수 있다. 상기 박막 형성단계는 통상의 반도체 공정에서 사용되는 화학적 또는 물리적 증착에

의해 수행될 수 있으며, 분무 열분해법(SPM; spray pyrolysis method)에 의해 수행될 수 있다. 이때, 상기 금속 산화물 박막의 금속산화물은 상기 전자 전달층의 금속산화물과 동일한 물질인 것이 바람직하다.

[0061] 광흡수체 형성단계는 콜로이드 상의 나노입자 분산액의 도포(흡착에 의한 부착방법); 분무 열분해법(SPM; spray pyrolysis method); 화학적 용액성장법(CBD; chemical bath deposition method); 및 연속적인 화학적 반응법(SILAR; Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction method);에서 하나 이상 선택된 방법으로 수행될 수 있으나, 금속산화물 입자와 금속 칼코젠화합물간의 면 접촉을 용이하게 형성하며, 다공성의 전자 전달층 표면(기공에 의한 표면을 포함함)에 균일하게 분포하는 무기 나노입자를 형성하기 위해 화학적 용액성장법(CBD; chemical bath deposition method) 및 연속적인 화학적 반응법(SILAR; Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction method)에서 하나 이상 선택된 방법으로 수행되는 것이 보다 더 바람직하다.

[0062] 상기 금속 칼코젠화합물(광 흡수체)은 서로 분리된 다수개의 입자 또는 기공에 의한 표면을 포함한 상기 전자 전달층의 표면을 덮는 막 형상으로 제조될 수 있다. 막 형상의 상기 금속 칼코젠화합물(광 흡수체)은 상기 전자 전달층을 이루는 금속산화물 입자의 표면을 덮는 연속층 또는 불연속층의 막 형상일 수 있다.

[0063] 독립 분산된 섬(island) 형상의 금속 칼코젠화합물 또는 막 형상의 금속 칼코젠화합물과 같은 금속 칼코젠화합물의 형상의 용이 제어 측면에서도, b) 단계는 화학적 용액성장법(CBD; chemical bath deposition method) 및 연속적인 화학적 반응법(SILAR; Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction method)에서 하나 이상 선택된 방법으로 수행되는 것이 바람직하다.

[0064] SILAR의 경우, 금속 칼코젠화합물을 구성하는 각 원소의 전구체를 전구체별로 용해시켜 전구체용액을 제조한 후, 다공성 전자 전달층이 형성된 제1전극을 전구체용액별로 교대로 담근 후, 세척하는 공정을 단위공정으로 하여 상기 단위공정의 반복 횟수를 조절하여 각각이 섬(island) 형태로 금속산화물 입자 표면에 부착된 금속 칼코젠화합물 또는 금속산화물 입자 표면에 막을 형성하는 금속 칼코젠화합물을 제조할 수 있다. 전구체로 염화물, 요오드화물, 불화물, 질화물, 유기물 또는 무기물이 사용될 수 있다. 비한정적인 일 예로, 금속 칼코젠화합물이 Sb_2S_3 인 경우, Sb의 전구체로 Sb_2O_3 를 타르타르산(tartaric acid)과 같은 착물 형성제에 녹이어서 사용할 수 있으며, S의 전구체로 $Na_2S_2O_3$ 를 사용할 수 있다.

[0065] CBD의 경우, 금속 칼코젠화합물을 구성하는 각 원소의 전구체를 전구체별로 용해시켜 전구체용액을 제조한 후, 각 전구체 용액을 혼합하여 혼합 용액을 제조하고 다공성 전자 전달층이 형성된 제1전극을 혼합 용액에 함침시켜 광 흡수체를 제조할 수 있다. 이때, 상기 혼합 용액의 전구체 농도 또는 혼합 용액에의 함침 시간을 조절하여 각각이 섬(island) 형태로 금속산화물 입자 표면에 부착된 금속 칼코젠화합물 또는 금속산화물 입자 표면에 막을 형성하는 금속 칼코젠화합물을 제조할 수 있다. 전구체로 염화물, 요오드화물, 불화물, 질화물, 유기물 또는 무기물이 사용될 수 있다. 비한정적인 일 예로, 금속 칼코젠화합물이 Sb_2S_3 인 경우, Sb의 전구체로 Sb의 염화물을 사용하며, S의 전구체로 황함유 유기물 또는 황함유 무기물을 사용할 수 있으며, 비 한정적인 일 예로, 황함유 무기물로 $Na_2S_2O_3$ 를 사용할 수 있다. 상기 CBD는 10°C 이하에서 수행되는 것이 바람직하다.

[0066] 광흡수층 형성단계에서 제조되는 상기 금속 칼코젠화합물은 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 몰리브덴(Mo), 카드뮴(Cd), 갈륨(Ga), 인듐(In), 주석(Sn), 납(Pb), 안티모니(Sb) 및 비스무트(Bi) 군에서 하나 이상 선택된 금속의 칼코젠화합물일 수 있다. 구체적으로, 금속 칼코젠화합물은 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 몰리브덴(Mo), 카드뮴(Cd), 갈륨(Ga), 인듐(In), 주석(Sn), 납(Pb), 안티모니(Sb) 및 비스무트(Bi) 군에서 하나 이상 선택된 금속의 황화물, 셀레늄화물, 텔루륨화물, 이들의 혼합물 또는 이들의 고용체일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 금속 칼코젠화합물은 CdS , $CdSe$, $CdTe$, PbS , $PbSe$, Bi_2S_3 , Bi_2Se_3 , InP , Sb_2S_3 , Sb_2Se_3 , $SnS_x(1 \leq x \leq 2)$, NiS , CoS , $FeS_y(1 \leq y \leq 2)$, In_2S_3 , MoS , $MoSe$ 및 이들의 합금에서 하나 이상 선택된 것일 수 있다.

[0067] 금속 칼코젠화합물을 독립된 섬 형태의 입자로 제조하는 경우 입자의 평균 직경은 0.5nm 내지 10nm인 것이 바람직하며, 금속 칼코젠화합물을 불연속층 또는 연속층의 막 형태로 제조하는 경우 평균 직경이 0.5nm 내지 10nm인 입자(grain)들로 이루어진 0.5nm 내지 20nm 두께의 막인 것이 바람직하다.

[0068] 광흡수체 형성단계가 수행된 후, 유기물 코팅층 형성단계 전, 다공성 전자전달층 표면(기공에 의한 표면을 포함함)에 형성된 금속 칼코젠화합물의 결정성을 높이기 위한 열처리가 더 수행될 수 있다. 이러한 열처리는 결정성을 향상시키면서도 금속 칼코젠화합물의 산화를 억제하는 측면에서, 비활성 분위기에서 200 내지 400°C의 온도로 1분 내지 30분 동안 수행될 수 있다.

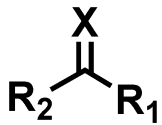
[0069] 이후, 유기물 코팅층 형성단계 및 코팅층 열처리 단계가 수행될 수 있다. 금속 칼코젠화합물의 구성원소인 칼코젠 원소는 휘발성이 매우 높아, 광흡수체 형성단계에서 화학양론비 대비 칼코젠 원소가 부족한 상태인 칼코젠 부족(chalcogen deficiency) 금속 칼코젠화합물이 형성될 수 있다. 또한, 광흡수체의 결정성을 향상시키기 위한 후속 열처리시에도, 칼코젠 원소의 휘발에 의해 칼코젠 원소가 부족한 금속 칼코젠화합물이 형성될 수 있으며, 산소와 같은 이종 원소에 의한 결함이 형성될 수 있다. 금속 칼코젠화합물에 존재하는 결함은 에너지 밴드갭 사이에 위치하는 결함 준위(결함에 의한 에너지 레벨)를 생성할 수 있으며, 이러한 결함 준위는 태양광을 흡수하여 생성된 광전자 및/또는 광정공의 재결합에 의한 소멸을 야기할 수 있다. 이에 따라, 유기물 코팅층 형성단계 및 코팅층 열처리 단계를 통해, 금속 칼코젠화합물의 결함을 제거함으로써, 태양전지 효율을 향상시킬 수 있다.

[0070] 상술한 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법으로 제조되는 태양전지는 다공성 무기 전자 전달층의 표면(기공을 포함한 표면)에 나노 내지 양자점 크기의 금속 칼코젠화합물이 형성되며, 금속 칼코젠화합물이 형성된 다공성 무기 전자 전달층의 기공을 정공전달물질이 채우는 구조를 가짐에 따라, 열린 기공구조를 훼손시키거나 막지 않으면서도 칼코젠 소스를 열린 기공 내부로 균질하고 균일하게 공급하는 것이 매우 중요하다. 또한, 칼코젠 소스 공급에 의해 칼코젠 입자와 같은 이상(second phase)의 형성 또한 방지할 수 있어야 한다.

[0071] 이러한 측면에서, 칼코젠 소스로, 칼코젠 함유 유기물을 사용하며, 칼코젠 함유 유기물이 용해된 용액(유기물 용액)을 금속 칼코젠화합물이 형성된 다공성 무기 전자 전달층에 도포하여 칼코젠 함유 유기물 코팅층을 형성하여 칼코젠 소스로 사용함으로써, 열린 기공구조의 훼손을 방지하고 칼코젠 원소를 균일하고 균질하게 공급할 수 있으며, 칼코젠 함유 유기물 코팅층을 이용하여 칼코젠 원소를 금속 칼코젠화합물에 공급함에 따라 칼코젠 입자와 같은 이상 생성을 효과적으로 방지할 수 있다.

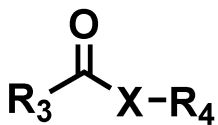
[0072] 상세하게, 금속 칼코젠화합물이 형성된 다공성 무기 전자전달층에 유기물을 도포하여 칼코젠 함유 유기물 코팅층을 형성하는 단계에서, 칼코젠 함유 유기물은 하기 화학식 1, 하기 화학식 2 또는 하기 화학식 3을 만족하는 물질에서 선택될 수 있다.

[0073] (화학식 1)



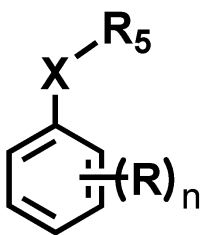
[0074] 화학식 1에서, X는 칼코젠 원소이며, R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로, -NR₁R₁₂, (C1-C20) 알킬, (C6-C20) 아릴 또는 (C6-C20)아르(C1-C20)알킬이며, R₁₁ 및 R₁₂는 서로 독립적으로 수소 또는 (C1-C20)알킬이다. 이때, X는 S 또는 Se일 수 있다.

[0075] (화학식 2)

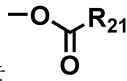


[0076] 화학식 2에서, X는 칼코젠 원소이며, R₃ 및 R₄는 서로 독립적으로, 수소 또는 (C1-C20)알킬이다. 이때, X는 S 또는 Se일 수 있다.

[0077] (화학식 3)



[0078] 화학식 3에서, X는 칼코젠 원소이며, n은 1 내지 5의 정수이고, R은 서로 독립적으로, 수소, 할로젠, (C1-

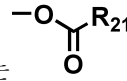


C20)알킬 또는 $\begin{array}{c} \text{---O} \\ | \\ \text{C} \\ || \\ \text{O} \end{array} \text{R}_{21}$ 이며, R₂₁은 (C1-C20) 알킬, (C6-C20) 아릴 또는 아미노이며, R₅는 수소 또는 (C1-C20)알킬이다. 이때, X는 S 또는 Se일 수 있다.

[0082] 화학식 1 내지 3에서, R₁, R₂, R₃, R₄ 또는 R₅의 알킬은 하이드록시 알킬을 포함하며, 하이드록시 알킬은 알킬의 수소가 하이드록시로 치환된 것을 의미할 수 있으며, 그 말단이 하이드록시로 치환된 것을 의미할 수 있다.

[0083] 구체적으로, 화학식 1 내지 3을 만족하는 칼코젠 함유 유기물의 코팅층은 열처리를 통해 금속 칼코젠화합물에 칼코젠 원소를 공급하며 열분해되어 제거될 수 있다.

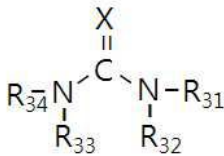
[0084] 미세 기공이 존재하는 전자 전달층에도 용이하고 균일하게 코팅층이 형성될 수 있고, 나노 내지 양자점 크기의 금속 칼코젠화합물의 성장이 방지되는 저온에서 효과적으로 열분해되어 제거 가능하며, 전자 전달층의 기공 구조를 훼손하지 않을 수 있도록, 화학식 1에서 R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로, -NR₁₁R₁₂, (C1-C10) 알킬, (C6-C10) 아릴 또는 (C6-C12)아르(C1-C10)알킬인 것이 좋고, R₁₁ 및 R₁₂는 서로 독립적으로 수소 또는 (C1-C10)알킬인 것이 좋으며, 보다 좋게는, 화학식 1에서 R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로, -NR₁₁R₁₂ 또는 (C1-C5) 알킬이고, R₁₁ 및 R₁₂는 서로 독립적으로 수소 또는 (C1-C5)알킬이다. 또한 상술한 이유로, 화학식 2에서 R₃ 및 R₄는 서로 독립적으로, 수소 또는 (C1-C5)알킬인 것이 좋다. 또한 상술한 이유로, 화학식 3에서 n은 1 내지 3의 정수이고,



R은 서로 독립적으로, 수소, 할로젠, (C1-C5)알킬 또는 $\begin{array}{c} \text{---O} \\ | \\ \text{C} \\ || \\ \text{O} \end{array} \text{R}_{21}$ 이며, R₂₁은 (C1-C5) 알킬 또는 아미노이며, R₅는 수소 또는 (C1-C6)알킬인 것이 좋다.

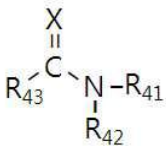
[0085] 더욱 좋게는, 칼코젠 함유 유기물은 하기 화학식 1-1 또는 하기 화학식 1-2를 만족하는 물질에서 선택될 수 있다.

[0086] (화학식 1-1)



[0087] 화학식 2에서, X는 칼코젠 원소이며, R₃₁, R₃₂, R₃₃ 및 R₃₄는 서로 독립적으로, 수소 또는 (C1-C20)알킬이고, 좋게는 R₃₁, R₃₂, R₃₃ 및 R₃₄는 서로 독립적으로, 수소 또는 (C1-C10)알킬일 수 있고, 보다 좋게는 R₃₁, R₃₂, R₃₃ 및 R₃₄는 서로 독립적으로, 수소 또는 (C1-C5)알킬일 수 있다. 이때, X는 S 또는 Se일 수 있다.

[0089] (화학식 1-2)



[0090] 화학식 3에서, X는 칼코젠 원소이며, R₄₁ 및 R₄₂는 서로 독립적으로 수소 또는 (C1-C20)알킬이며, R₄₃은 (C1-C20)알킬이고, 좋게는 R₄₁ 및 R₄₂는 서로 독립적으로 수소 또는 (C1-C10)알킬이며, R₄₃은 (C1-C10)알킬일 수 있고, 보다 좋게는, R₄₁ 및 R₄₂는 서로 독립적으로 수소 또는 (C1-C5)알킬이며, R₄₃은 (C1-C5)알킬일 수 있다. 이때, X는 S 또는 Se일 수 있다.

[0092] 구체적으로, 칼코젠 함유 유기물은 화학식 1 내지 3을 만족하며, 녹는점(melting point)이 100 내지 200℃인 물질일 수 있다. 100 내지 200℃의 낮은 녹는 점을 갖는 칼코젠 함유 유기물은 매우 낮은 온도에서 칼코젠 함유 유기물의 열분해가 발생하여, 열처리 후 잔류하는 유기물에 의한 기공 막힘이나 유기물에 의한 오염을 방지하는데 보다 효과적이다.

- [0093] 실질적이며 비 한정적인 일 예로, 칼코젠 함유 유기물은 티오아세트아미드 (thioacetamide), 티오우레아 (thiourea), 티오아세트에시드(thioacetic acid), 티오펜올(thiophenol), 셀레노우레아(selenourea, 1,1-Dimethyl-2-selenourea) 셀레노 아세트아마이드 (seleno acetamide, 2-[2-fluoro-4-[(5-hydroxypentyl)seleno]phenoxy]-)에서 하나 또는 둘 이상 선택된 물질을 포함할 수 있다.
- [0094] 본 발명에 따른 태양전지의 제조방법에 있어, 유기물 용액의 칼코젠 함유 유기물의 농도는 10 내지 200mg/mL일 수 있다. 유기물 용액은 10 내지 200mg/mL의 고농도의 칼코젠 함유 유기물을 함유할 수 있는데, 이에 의해 연속막 형태의 코팅층을 안정적으로 형성할 수 있으며, 코팅층의 열처리시, 금속 칼코젠화합물에 충분한 양의 칼코젠 원소를 공급할 수 있다.
- [0095] 유기물 용액의 용매는 칼코젠 함유 유기물을 용해하며 전자 전달층 물질과 화학적으로 반응하지 않는 용매이면 사용할 수 있다. 구체적인 일 예로, 유기물 용액의 용매는 비수계 극성 유기 용매일 수 있으며, 비 한정적인 일 예로, 용매는 감마-부티로락톤, 포름아마이드, 다이메틸포름아마이드, 다이포름아마이드, 아세트나이트릴, 테트라하이드로푸란, 다이메틸설폭사이드, 아세톤, α -터피네올, β -터피네올, 다이하이드로 터피네올, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 클로로벤젠 (chlorobenzene), 1,2-디클로로벤젠(1,2-dichlorobenzene), 클로로포름(chloroform), 아세토니트릴(acetonitrile), 디메틸 아세트아미드 (dimethylacetamide; DMAc), 디메틸 설폭사이드(dimethyl sulfoxise; DMSO), 메틸 에틸 케톤(methyl ethyl ketone), 메틸 n-프로필 케톤(methyl n-propyl ketone), N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone; NMP), 프로필렌 카보네이트(propylene carbornate), 니트로메탄(nitromethane), 설포란(sulforane), 에틸렌글리콜(ethylene glycol) 및 헥사메틸포스포아미드(hexamethylphosphoramide; HMP)에서 하나 또는 둘 이상 선택된 것일 수 있다.
- [0096] 다공 구조를 갖는 다공성 무기 전자 전달층의 구조를 고려할 때, 대면적에도 균일한 코팅층이 형성되도록 칼코젠 함유 유기물이 용해된 용액의 도포는 스핀 코팅을 통해 이루어지는 것이 바람직하지만, 균일한 도포가 가능한 어떠한 방법을 사용하여도 무방하며, 본 발명이 유기물 용액의 도포 방법에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0097] 다공성 무기 전자 전달층의 기공률 및 두께를 고려하여 스핀 코팅의 조건은 적절히 조절될 수 있으나, 상술한 바와 같이 0.1 내지 5 μ m의 두께를 가지며 비표면적이 10 내지 100 m²/g인 전자 전달층의 경우, 보다 용이하게 다공성 무기 전자 전달층의 열린 기공 표면에 칼코젠 함유 유기물 코팅층을 형성시키기 위해, 낮은 rpm에서 높은 rpm으로 순차적으로 rpm이 증가하도록 스핀코팅이 이루어질 수 있다. 구체적이며 비 한정적인 일 예로, 스핀 코팅은 300 내지 600 rpm의 저rpm 코팅이 수행된 후, 800 내지 1200rpm 및 1800 내지 2500rpm의 순으로 순차적으로 수행될 수 있다. 스핀 코팅시 전자 전달층에 스며들지 못한 유기물 용액은 외부로 배출됨에 따라, 전자 전달층 표면을 충분히 적실 수 있는 유기물 용액이 도포되면 무방함은 물론이다.
- [0098] 유기물 용액을 도포하여, 금속 칼코젠화합물이 형성된 전자 전달층에 유기물 코팅층을 형성한 후, 열처리가 수행될 수 있는데, 열처리에 의해 상기 칼코젠 함유 유기물 코팅층이 열분해될 수 있다. 칼코젠 함유 유기물 코팅층을 효과적으로 열분해 시키며 칼코젠 원소의 공급을 통해 칼코젠 부족 상태의 금속 칼코젠화합물의 칼코젠 부족에 의한 결함을 치유함과 동시에, 나노 내지 양자점 크기의 금속 칼코젠화합물의 입자 크기 변화를 방지하기 위해, 유기물 코팅층의 열처리는 불활성 분위기(헬륨, 네온, 아르곤 및 질소에서 하나 이상 선택된 기체의 분위기)에서 150 내지 350 $^{\circ}$ C의 온도로 수행될 수 있다.
- [0099] 정공전달층 형성단계는 상기 다공성 전자전달층에 존재하는 공극을 채우고 다공성 전자 전달층의 상부를 덮도록 홀 전도성 유기물을 함유하는 용액을 함침하는 단계이다. 상기 함침은 스핀 코팅에 의해 수행되는 것이 바람직하다. 상기 전자 전달층의 최 상부를 기준으로 상기 전자 전달층을 덮은 홀 전도성 유기물의 두께는 30nm 내지 200nm인 것이 바람직하다.
- [0100] 상기 홀 전도성 유기물은 홀을 전도하며 유기 태양전지 분야에서 통상적으로 사용하는 단분자 내지 고분자 유기물이면 무방하며, 총계는 티오펜계, 파라페닐렌비닐렌계, 카바졸계 및 트리페닐아민계에서 고분자 유기물에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다. 이때, 금속 칼코젠화합물과의 에너지 매칭 측면에서 티오펜계가 보다 바람직하다.
- [0101] 상세하게, 상기 홀 전도성 유기물은 P3HT(poly[3-hexylthiophene]), MDMO-PPV(poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)]-1,4-phenylene vinylene), MEH-PPV(poly[2-methoxy -5-(2''-ethylhexyloxy)-p-phenylene vinylene]), P3OT(poly(3-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-di-p-

methoxyphenyl amine)-9,9,9'-spirobi fluorine)), CuSCN, CuI, PCPDTBT(Poly[2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl[4,4-bis(2-ethylhexyl-4H-cyclopenta [2,1-b:3,4-b']dithiophene-2,6-diyl]], Si-PCPDTBT(poly[(4,4'-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzothiadiazole)-4,7-diyl]), PBDTTPD(poly[(4,8-diethylhexyloxy) benzo([1,2-b:4,5-b']dithiophene)-2,6-diyl)-alt-((5-octylthieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione)-1,3-diyl)), PFDTBT(poly[2,7-(9-(2-ethylhexyl)-9-hexyl-fluorene)-alt-5,5-(4',7',-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]), PFO-DBT(poly[2,7-.9,9-(dioctyl-fluorene)-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]), PSiFDTBT(poly[(2,7-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-octylonyl)-9H-carbazole-2,7-diyl] -2,5-thiophenediyl -2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl-2,5-thiophenediyl]), PFB(poly(9,9'-dioctylfluorene-co-bis(N,N'-(4-butylphenyl))bis(N,N'-phenyl-1,4-phenylene)diamine), F8BT(poly(9,9'-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole), PEDOT (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)), PEDOT:PSS poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate), PTAA (poly(triarylamine)), Poly(4-butylphenyl-diphenyl-amine) 및 이들의 공중합체에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.

[0102] 이때, 정공전달층은 제 2전극과 정공전달층간의 결합력 및/또는 에너지 매칭을 향상시키는 측면에서 서로 다른 홀 전도성 유기물의 적층된 구조를 가질 수 있음은 물론이다.

[0103] 정공전달층 형성을 위해 사용되는 용매는 홀 전도성 유기물이 용해되며, 금속 칼코젠화합물 및 전자전달층의 물질과 화학적으로 반응하지 않는 용매이면 무방하다. 일 예로, 정공전달층 형성을 위해 사용되는 용매는 무극성 용매일 수 있으며, 실질적인 일 예로, 톨루엔(toluene), 클로로폼(chloroform), 클로로벤젠(chlorobenzene), 다이클로로벤젠(dichlorobenzene), 애니솔(anisole), 자일렌(xylene) 및 6 내지 14의 탄소수를 가지는 탄화수소계 용매로부터 하나 또는 둘 이상 선택되는 용매일 수 있다.

[0104] 제2전극은 전자 전달층 하부에 위치하는 제1전극의 대전극으로 태양전지 분야에서 통상적으로 사용되는 금속 전극이면 무방하다. 실질적인 일 예로, 제2전극은 금, 은, 백금, 팔라듐, 구리, 알루미늄, 탄소, 황화코발트, 황화구리, 산화니켈 및 이들의 복합물에서 하나 이상 선택된 물질일 수 있다. 제2전극은 물리적 증착(physical vapor deposition), 화학적 증착(chemical vapor deposition) 또는 열 증착(thermal evaporation)에 의해 제조될 수 있다.

[0105] 이하, 태양전지의 실 제조예를 상술하나, 이는 본 발명의 전반적인 이해를 돕기 위해 제시한 일 예시에 불과할 뿐이며, 본 발명이 제시된 실시예에 의해 한정되어 해석될 수 없음은 물론이다.

[0106] (실시예 1)

[0107] 불소 함유 산화주석(제1 전극)이 코팅된 유리 기판(FTO; F-doped SnO₂, 8 ohms/sq, Pilkington, 이하 FTO 기판)을 25 x 25 mm 크기로 절단한 후, 끝 부분을 예칭하여 부분적으로 FTO를 제거 하였다.

[0108] 절단 및 부분 예칭된 FTO 기판 위에 재결합방지막으로서 약 50 nm 두께의 치밀한 구조의 TiO₂ 박막을 분무 열분해법으로 제조하였다.

[0109] 평균 입자크기 60 nm의 TiO₂ 분말(TiO₂ 기준으로 1 중량%가 용해된 titanium perocomplex 수용액을 250℃에서 12시간 수열처리하여 제조)에 에틸 셀룰로오스(ethyl cellulose)가 10 중량 %로 에틸알콜에 용해된 에틸 셀룰로오스 용액을 TiO₂ 1g당 5 ml 첨가하고, 테르피놀(terpinol)을 TiO₂ 1 g당 5 g 첨가하여 혼합한 후, 에틸 알콜을 감압 증류법으로 제거하여 TiO₂ 페이스트를 제조하였다.

[0110] 약 50 nm 두께의 치밀한 구조의 TiO₂ 박막이 코팅된 FTO 기판 위에, 상기의 방법으로 제조한 TiO₂ 페이스트를 스크린 프린팅으로 코팅하고 500 ℃에서 2 시간 동안 열처리하여 두께가 약 1 um 인 다공성 박막을 제조하였다. 기판의 온도가 상온으로 떨어진 후에, 기판에 잔류할 수도 있는 페이스트에 사용한 유기물 잔존물과 기판의 수화성(wettability)을 높이기 위해, 약 5분간 자외선/오존(UV/ozone) 처리를 하였다. 그 후, 60 ℃로 유지된 40 mM TiCl₄수용액에 기판을 담근 후 약 1시간 동안 담근 후, 탈이온수와 에탄올로 세척 및 건조하고 다시 500 ℃

에서 30분 동안 열처리를 진행하였다.

- [0111] 제조된 다공성 TiO₂ 박막(다공성 무기 전자 전달층)속으로 Sb₂S₃ 광흡수체를 부착하기 위하여, 2.5 mL의 아세톤에 SbCl₃(Aldrich 제품) 0.65g을 첨가하여 용해한 제1전구체 용액과 25 mL의 이온교환수에 Na₂S₂O₃(Aldrich) 3.95g을 녹인 제2 전구체 용액을 혼합한 후 다시 72.5 mL의 이온교환수를 첨가하고 균일한 혼합 용액을 제조하였다. 다공성 TiO₂ 박막(다공성 무기 전자 전달층)이 형성된 기판을 제조된 혼합 용액에 침시킴으로써, 5 °C 이하의 온도에서 2시간동안 방치하는 화학적 용액성장법(Chemical bath deposition)으로 비정질 Sb₂S₃ 광흡수체를 형성하였다. 형성된 Sb₂S₃는 Ar 분위기에서 300 °C에서 5분 동안 열처리를 진행하였다.
- [0112] 광흡수체가 형성된 다공성 전자전달층 상에 유기황화합물(organosulfur compounds)인 티오아세트아미드(thioacetamide, Aldrich)를 N,N-디메틸포름아마이드(N,N-Dimethylformamide, DMF, Aldrich)에 100 mg/mL 농도로 녹인 유기물 용액을 2000 rpm 100 초 동안 스핀코팅하여, 유기물 코팅층을 형성하였다.
- [0113] 스핀 코팅 후, Ar 분위기 300 °C에서 5분 동안 열처리 하여, 용액성장법(Chemical bath deposition)으로 다공성 전자전달층의 표면에 생성된 Sb₂S₃의 표면 처리를 수행하였다. 티오아세트아미드 용액을 도포한 후, 이를 열분해하는 표면 처리를 통해 생성된 Sb₂S₃에 대하여 XPS로 조성을 분석한 결과 Sb, S를 제외한 즉 O와 같은 결합을 형성할 수 있는 다른 원소는 발견할 수 없었다(도 2의 TA treatment 참고).
- [0114] 상기 표면처리된 광흡수체가 형성된 다공성 전자 전달층 상에 홀전도성 유기 고분자 물질인 PCPDTBT [Poly(2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene)-alt-4,7(2,1,3-benzothioadiazole)), 1-material]를 1,2-디클로로벤젠(1,2-dichlorobenzene)에 5 mg/mL 농도로 녹인 용액을 2000 rpm 100초의 조건으로 스핀 코팅하여, 다공성 전자 전달층 내부 기공을 PCPDTBT로 채우고, 다공성 전자 전달층 상부가 PCPDTBT로 덮이도록 하였다. 이후, 다시 PEDOT:PSS [poly(3,4-ethylenedioxythiophene)poly(styrenesulfonate)]를 PCPDTBT와 같은 스핀코팅 조건으로 증착하였다. 스핀코팅 후, 정공 전달층의 상부에 고진공 (5 x 10⁻⁶ torr 이하)의 열증착기 (thermal evaporator)로 Au 를 진공증착하여, 두께가 약 90 nm 의 Au 전극을 형성하였다. 전극 증착 후, 120 °C Ar 분위기에서 30분 동안 열처리 하여 태양전지를 제조하였다.
- [0115] (실시예 2)
- [0116] 실시예 1에서, 광흡수체가 형성된 다공성 전자전달층을 제조한 후, 광흡수체의 표면 처리를 위해, 유기황화합물(organosulfur compounds)로 티오우레아(thiourea, Aldrich)를 N,N-디메틸포름아마이드(N,N-Dimethylformamide, DMF, Aldrich)에 100 mg/mL 농도로 녹인 유기물 용액을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 태양전지를 제조하였다. 티오우레아 용액을 도포한 후, 이를 열분해하는 표면 처리를 통해 생성된 Sb₂S₃에 대하여 XPS로 조성을 분석한 결과 Sb, S를 제외한 즉 O와 같은 결합을 형성할 수 있는 다른 원소는 발견할 수 없었다(도 2 TO treatment 참고).
- [0117] (비교예)
- [0118] 광흡수체가 형성된 다공성 전자전달층을 제조한 후, 티오아세트아미드를 이용하여 표면처리를 하지 않고, 바로 정공 전달층을 형성한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 비교 대상 태양전지를 제조하였다. 본 비교예의 방법으로 제조한 Sb₂S₃에 대하여 XPS로 조성을 분석한 결과 Sb, S 외에 O와 같은 결합을 형성할 수 있는 원소가 다량 함유되어 있음이 확인하였다(도 2 NO treatment 참고).
- [0119] 상기 실시예1, 실시예 2 및 비교예로 제조된 태양전지의 전류-전압 특성을 측정하기 위해, 인공태양장치(ORIEL class A solar simulator, Newport, model 91195A)와 소스-미터(source-meter, Kethley, model 2420)를 사용하였으며, EQE(external quantum efficiency)는 300W 제논 램프(Xenon lamp, Newport), 분광기(monochromator, Newport cornerstone 260)) 및 멀티-미터(multi-meter, Kethley model 2002)를 사용하여 측정하였으며, 실시예 1 및 비교예의 전지 특성을 도 1에 도시하였다.
- [0120] 모든 측정치는 동일하게 제조된 4개의 소자를 소자별로 5회씩 측정한 후 이를 평균한 값을 사용하였다.

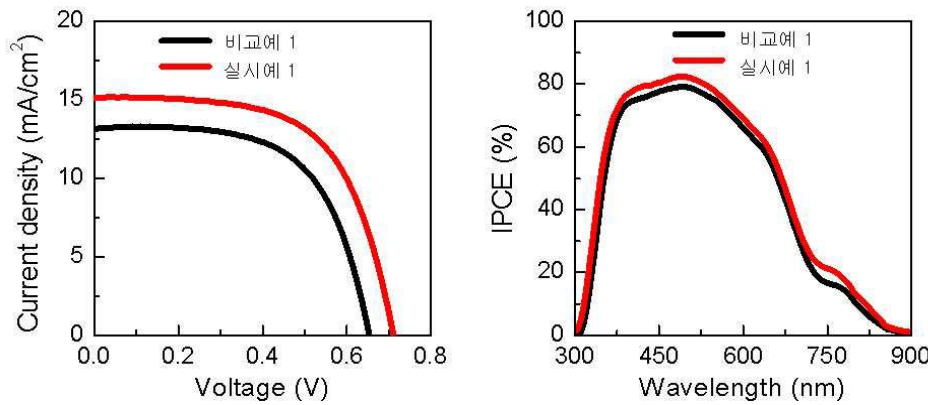
[0121] 실시예 1 과 실시예 2에서 제조된 태양 전지는 유사한 전류-전압 특성을 가지며, $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 의 광량에서 7% 이상의 변환 효율(energy conversion efficiency)을 가지며, 광량의 크기에 관계없이 변환 효율(energy conversion efficiency)이 일정함 확인하였으며, 비교예에서 제조된 태양전지의 변환 효율은 6% 이하로 그 효율이 낮았다.

[0122] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[0123] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2

